

Technical University of Denmark



Tjæremålinger på tottrinsforgasser uge 47 - 1999 Afprøvning af SPA-metoden

Brandt, Peder; Henriksen, Ulrik Birk; Hindsgaul, Claus

Publication date:
2001

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Brandt, P., Henriksen, U. B., & Hindsgaul, C. (2001). Tjæremålinger på tottrinsforgasser uge 47 - 1999: Afprøvning af SPA-metoden. Lyngby: DTU Mekanik. (MEK-ET-ES; Nr. 2001-02).

DTU Library Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Danmarks Tekniske Universitet
Institut for Maskin, Energi og Konstruktion

DTU



MEK-ET-ES 2001-02
ISBN 87-7475-245-6

TJÆREMÅLINGER PÅ TOTRINSFORGASSER UGE 47 - 1999.

AFPRØVNING AF SPA-METODEN

Danmarks Tekniske Universitet
Institut for Maskin, Energi og Konstruktion
April 2001

Peder Brandt, Brandt Development
Ulrik Henriksen, MEK DTU
Claus Hindsgaul, MEK DTU

INDLEDNING

Følgende er en beskrivelse af tjæremålinger foretaget under forsøg med 100 kW tottrins-forgasseren på DTU uge 47 '99 [J. D. Bentzen et al 2001]. Tre metoder blev anvendt til tjærebestemmelse herunder den svenske udviklede SPA-metode (Solid-Phase Adsorption [C. Brage et al 1997]).

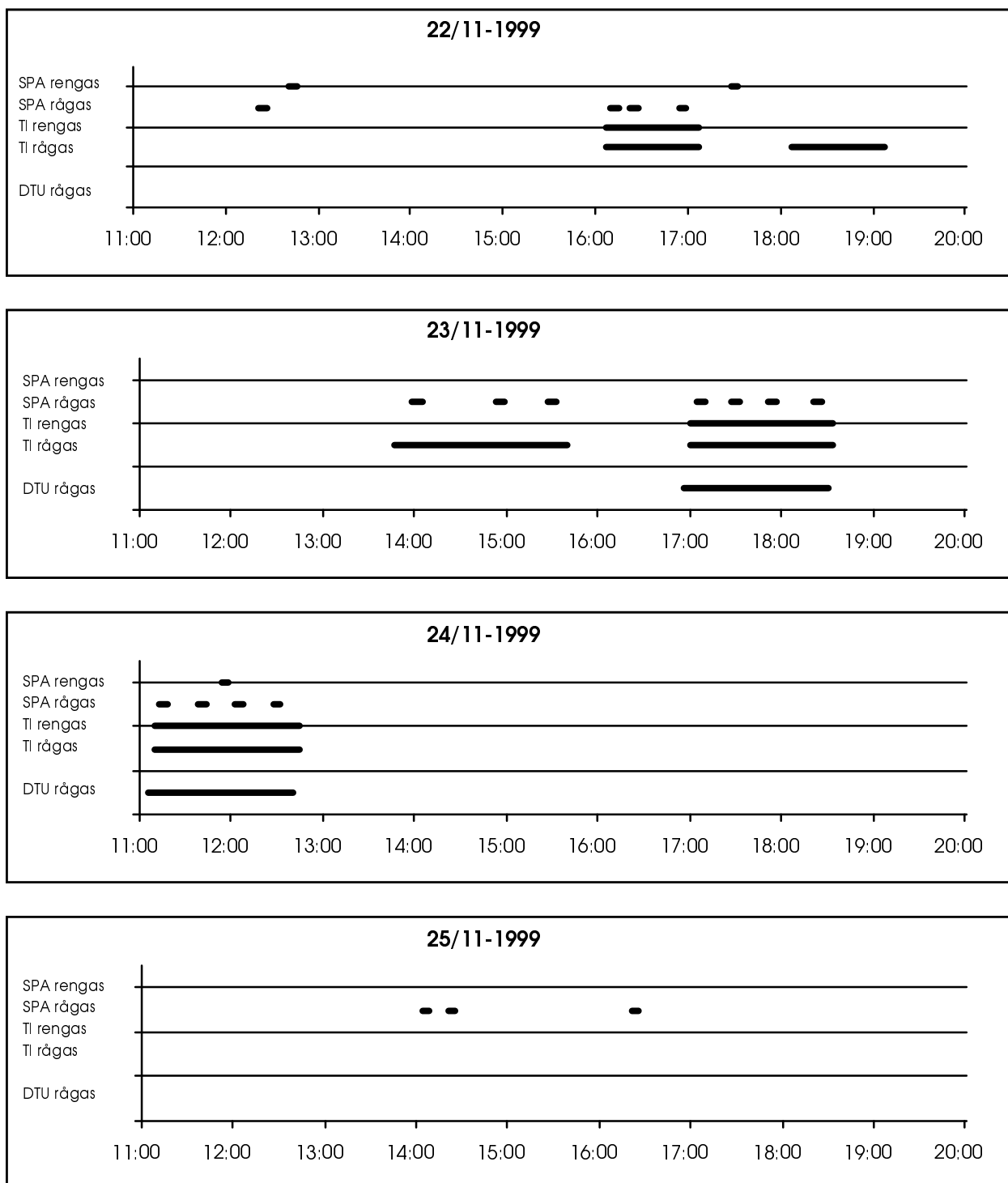
BAGGRUND

Der var tre formål med måleserierne :

1. Gentagelse af parallelmålinger mellem DTU-metoden og Teknologisk Institut-metoden (TI-metoden) som opfølgning på parallelmålinger under forsøget uge 37 '98 hvor der var stor afvigelse på måleresultaterne. [J.D. Bentzen et al 1999]
2. Parallelmåling til kontrol af den svenske SPA-tjæremålemetode, der er et godt bud på en nem, hurtig, billig og rimelig præcis metode til medstrømsforgassere. Teknologisk Institut deltog for at SPA-metoden blev holdt op mod to andre metoder.
3. Bestemmelse af tjærerindhold i gas før og efter gasrensning. Afprøvning af forskellige filterløsninger til gasrensning var hovedformålet med 100 kW forsøget.

UDFØRTE MÅLINGER

Der er udført målinger i den varme rågas og i den kolde rensede gas. Målingerne i rågassen er ved DTU-metoden og Teknologisk Institut-metoden (TI-metoden) udtaget i rørstrengen hvor gassen kommer ud af forgasseren. SPA-prøverne er udtaget i rørstrækningen efter cyklonen, hvor temperaturen på gassen er lavere (ca. 315 °C). Målingerne i den rensede gas er taget efter blæseren og har dermed passeret posefilteret og patronfilteret. Sampletider for udførte målinger er vist i figur 1.



Figur 1. Sampleperioder for de tre anvendte metoder i hhv. rågas og rengas

TJÆREMÅLEMETODER

DTU-metoden og TI-metoden er begge metoder hvor en gasprøven suges gennem en vandkølet svaler og et filter. For at få tilpas stor prøve er sampletiden ved måling på gas med lavt tjæreindhold sat til 90 til 120 minutter. Efter sampling renses udstyret med et opløsningsmiddel og filteret ekstraheres. Metoderne adskiller sig fra hinanden ved anvendt filtermateriale og opløsningsmiddel,

hvor der ved TI-metoden anvendes XAD-2 filter og dichlormethan/acetone, benyttes der ved DTU-metoden et filter der er kombineret af PUF og bomuldsvist, og som opløsningsmiddel anvendes der kun acetone. For mere uddybende beskrivelse af disse metoder henvises der til appendiks 1 for TI-metoden og [BPU-Arbejdsnotat 5-98] for DTU-metoden.

Den svenske SPA-metode er en hurtig og billig metode til bestemmelse af gassens indhold af lette tjærekomponenter fra benzen (molvægt 78) til coronen (molvægt 300). En fordel ved SPA-metoden er den korte sampletid som under forsøget var ca. 5 minutter. Det er dermed muligt at bestemme tjæreindholdet i gassen under dynamiske driftbetingelser.

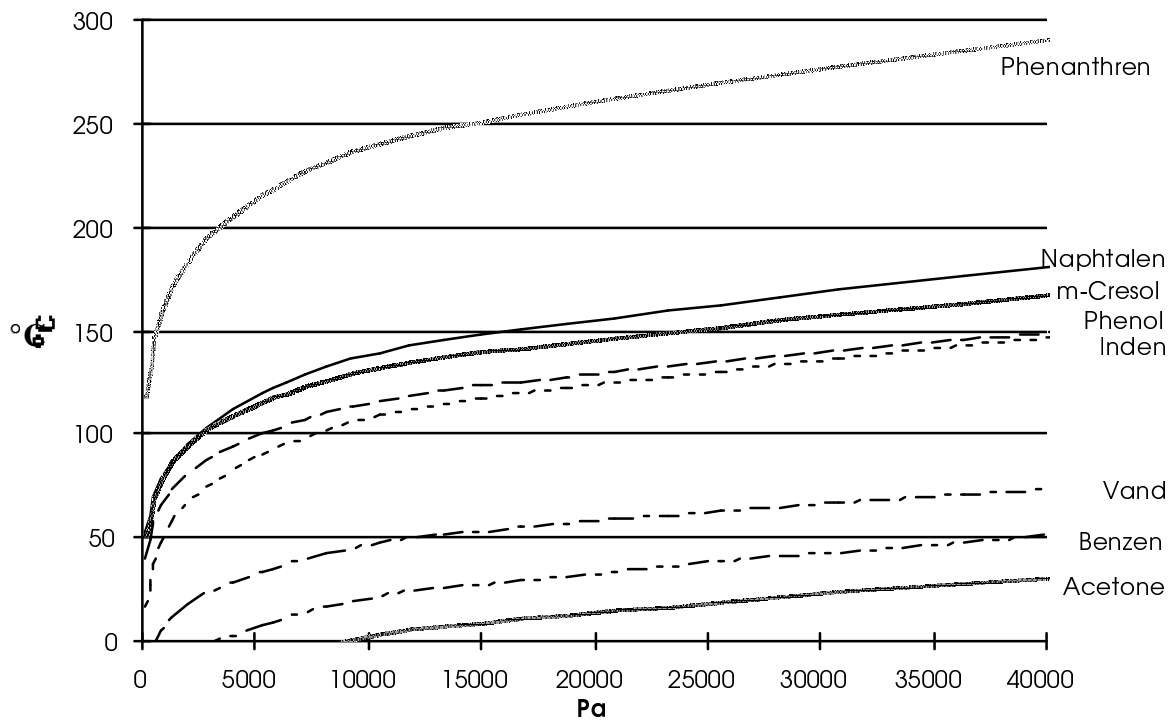
Anvendelse af Solid-Phase Adsorption (SPA) til tjærebestemmelse er udviklet på KTH i Stockholm, men prøveholder med adsorptionsmedie er kommercielt tilgængeligt. Ved forsøget blev anvendt 3 mL prøveholdere fra Supelco med 500 mg aminopropyl adsorptionsmedie (varenummer 57014). En 500 ml gasprøve blev suges gennem prøveholderen der herefter blev plomberet og sendt til analyse hos KTH. Ved analysen ekstraheres prøveholderens indhold med to forskellige opløsningsmidler således, at prøven deles i phenolholdige komponenter og aromatiske komponenter. De to prøvefraktioner analyseres efterfølgende med GC/FID.

Metoden er på KTH anvendt til bestemmelse af tjærekomponentkoncentrationer på mellem 50 – 10000 mg/Nm³, og dermed kalibreret ind til et noget højere tjæreindhold end der blev målt på under dette forsøg. For at sænke måleområdet blev der udtaget en gasprøve på 500 ml i stedet for den normale på 100 ml, og GC/FID analysen blev kørt i ”splitless mode” i stedet for med en ”split ratio 1:85”. Disse tiltag gjorde at der kom målelige resultater ved analysen, men der viste sig problemer med høje blindværdier der stammer fra adsorptionsmediet og det anvendte opløsningsmiddel. Ved kommende målinger er det derfor vigtigt, at anvende opløsningsmiddel af god kvalitet samt ekstraherer prøveholderne inden sampling. KTH har ikke verificeret GC/FID analysemetoden i ”splitless mode” og tager derfor forbehold for nøjagtigheden af resultaterne. Resultater fra SPA-metoden vist i det følgende er derfor behæftet med nogen usikkerhed, men indikerer potentialet for metoden til bestemmelse af lave værdier for tjæreindhold i forgasningsgas.

Ved udtagning af en SPA-måling blev der monteret en nål på indløbet af prøveholderen og en slange på udløbet. Slangen var forbunden til en slangepumpe som var justeret ind til et volumenflow på 100 mL pr. minut. Det udsugede volumen blev registreret ved at fortrænge vand i et vandfyldt måleglas.

Placering af sampleportet til SPA-målingerne var et kompromis mellem at tjærekomponenterne skulle være på dampform samtidig med at det silicone-septum som nålen skulle skydes ind gennem ved sampling ikke måtte blive for varmt. En placering efter cyklonen blev fundet egnet. Temperaturen ved sampleporten blev målt løbende under forsøget og lå med en middelværdi på 315 °C og et minimum på 290 °C. Dog var temperaturen lavere under de tre SPA-samlinger d. 25/11 hvor middel temperaturen lå på 280 °C og med et minimum på 240 °C. Nedenstående figur 2 viser

kogepunktet for udvalgte tjærekompnenter, og det kan ses, at selv for tunge komponenter som phenantrern skal man op på en betydelig volumenandel for at gassen bliver mættet ved de temperaturer der var under samplingerne.



Figur 2. Kogepunkt for udvalgte tjærekompnenter som funktion af partialtrykket.

TJÆREINDHOLD I GAS

Et af hovedformålene ved måleserierne var en sammenligning af de tre metoder. Der er derfor kørt parallelmålinger d. 23/11 og d. 24/11 hvor der blev foretaget sammenlignelige målinger. Forgasseren har kørt med normal driftstilstand hvor forholdet mellem tilført træflis på tør basis og tilført vanddamp incl. det i brændslet har været 1:1. Driftstilstanden har dermed været den samme som ved tjæremålingerne under forsøget i uge 37 – 1998. Resultaterne af målingerne er vist i nedenstående tabel 1 og 2.

23 nov. 1999 Tjæreindhold i gas (mg/Nm³)

Sample nr.	DTU-1	DTI-7	SPA-12	SPA-13	SPA-14	SPA-15	Middelværdi for SPA 12-15
Sample tid	16:56- 18:30	17:00- 18:33	17:04- 17:10	17:27- 17:33	17:51- 17:56	18:21- 18:26	
Komponenter							
Phenol	0,0028						
Naphtalen	3,0	3,4					
Phenathern	0,06	0,03					
Pyren	0,003	<0,03					
Total GC		5,0	12,4	7	18	9,8	11,8
Total gravimetrisk		25,1					

Tabel 1. Tjæreindhold i rågas målt med de tre metoder ved første parallelmåling.

24 nov. 1999 Tjæreindhold i gas (mg/Nm³)

Sample nr.	DTU-2	DTI-9	SPA-16	SPA-17	SPA-19	SPA-20	Middelværdi for SPA 16-20
Sample tid	11:05- 12:40	11:10- 12:44	11:13- 11:18	11:38- 11:44	12:02- 12:08	12:27- 12:32	
Komponenter							
Phenol	0,07						
Naphtalen	6,1	9,0					
Phenathern	0,12	0,28					
Pyren	0,006	<0,03					
Total GC		24,6	8,8	7	4,6	9,4	7,5
Total gravimetrisk		25,4					

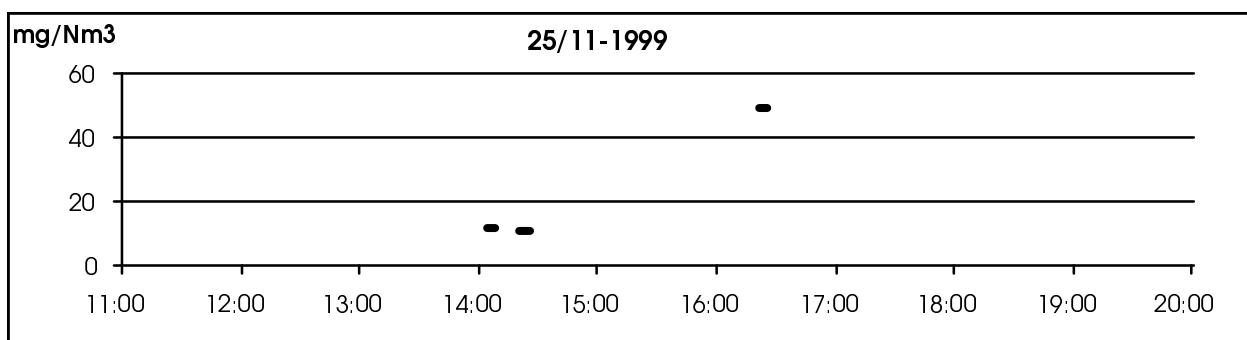
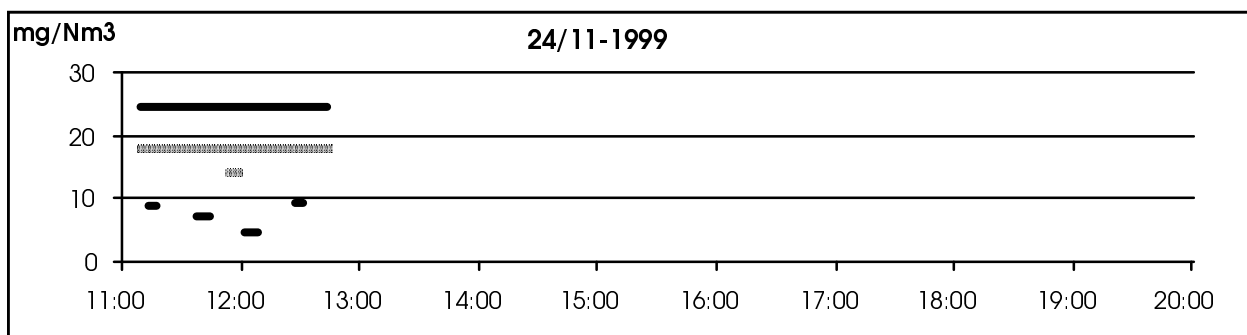
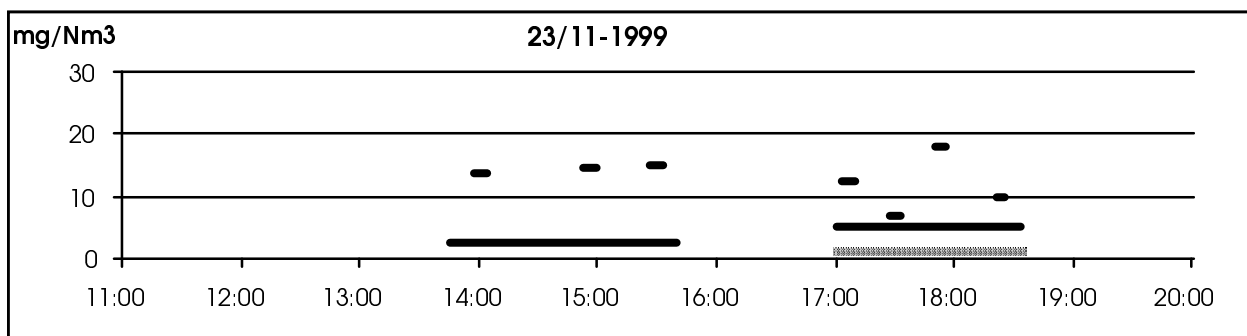
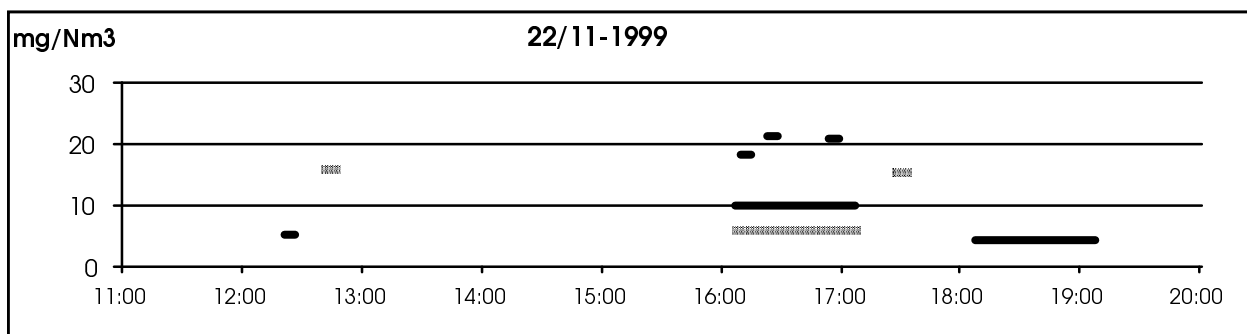
Tabel 2. Tjæreindhold i rågas målt med de tre metoder ved anden parallelmåling.

På grund af de lave tjæreindhold er der ikke bestemt total GC-værdier for DTU-målingerne. Målingerne viser at der er en del variation i resultaterne fra de tre metoder. Ved sammenligning af enkeltkomponenter bestemt ved GC-analyse mellem DTU-målingerne og TI-målingerne er der rimelig god overensstemmelse, og vidner om overensstemmelse i både sampling og analyse. Forholdet mellem "Total GC" og "Total gravimetrisk" for TI-metoden er 1:5 d. 23/11 og 1:1 d. 24/11. Dette vidner om unøjagtighed. Ved at tage udgangspunkt i tendenserne for indholdet af naphtalen de to måledage må det formodes at GC-målingerne er mest rigtige og at de gravimetrisk bestemte tjæreindhold skulle have været lavere d. 23/11 eller højere d. 24/11.

SPA-målingerne viser ikke samme tendens til højere tjæreindhold i gassen d. 24/11 end den 23/11 som de to andre metoder gør, men ligger pænt tæt på GC-analysenværdierne fra TI-metoden, når usikkerheden ved analysen tages med i betragtning. Metoden syntes derfor stadig egnet til bestemmelse af lave tjæreindhold i forgasningsgas, men mangler den nødvendige verificering.

Udover de to dage hvor der blev foretaget parallelmålinger er der taget tjæreprøver under hele forsøgsperioden med SPA-metoden og TI-metoden. Der er ligeledes målt tjæreindhold i rengassen efter posefilter og patronfilter. Forgasserens driftstilstand er varieret under forsøgsperioden. Under målingerne d. 22/11 har forgasseren kørt med "tør forgasning" hvor der ikke har været tilført vanddamp til processen og brændslet har været tørt. Under målingerne d. 23/11 og 24/11 har forgasseren som sagt kørt med normal driftstilstand, og under målingerne d. 25/11 har forgasseren kørt med lave forvarmningstemperaturer på de indgående massestrømme. For yderligere beskrivelse af driftstilstandene henvises der til arbejdsnotatet "Forsøgsforløb".

Målte værdier for SPA- metoden og TI-metoden er vist for hele forsøgsperioden i nedenstående figur 2. Værdier målt i rågassen er vist med sort og værdier i rengassen er vist med grå.



Figur 2. Tjæreindhold i produceret gas bestemt med SPA-metoden (korte streger) og bestemt som total GC for TI-metoden (lange streger). Sorte streger er tjæreindholdet i rågassen og grå streger er tjæreindholdet i den rensede gas efter posefilteret.

KONKLUSION

Der er foretaget målinger med tre tjæremålemetoder under forsøget med 100 kW-forgasseren uge 47-1999. Sammenligning af resultaterne fra GC-analyserne viser god overensstemmelse mellem den på DTU anvendte tjæremålemetode og metoden anvendt af Teknologisk Institut (TI-metoden). De lave tjæreindhold i gassen har dog givet nogen variation i de målte værdier, bl.a. er der ikke samstemmende tendenser i resultaterne fra TI-metoden når værdier for "total GC" sammenlignes med værdierne "total gravimetrisk" for den samme sampling. SPA-målingerne var behæftet med en del usikkerhed pga. høje blindværdier, men viste i grove træk samme værdier som målt med TI-metoden. Det kan derfor anbefales at arbejde videre med metoden. Den nemme sampling og prøvebehandling levede helt op til forventningerne.

Under normal driftstilstand på forgasseren viste målingerne et tjæreindhold i gassen på 25 mg/Nm³ eller mindre, hvilket kan betegnes som meget tilfredsstillende.

REFERENCER

Brage, C et al 1997

"Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation". Brage, Claes Qizhuang, Yu Guanxing og Chen Sjoström, Krister. Fuel Vol.76 Issue.2 1997 s137-142.

J.D. Bentzen et al 1999

"Optimering af 100 kW tottrinsforgasningsanlæg på DTU – Resultater fra forsøg i uge 37 1998". Jens Dall Bentzen, Peder Brandt, Benny Gøbel, Claus Hindsgaul Hansen og Ulrik Henriksen. Institut for Energiteknik, DTU, August 1999. ET-ES 99-02

J.D. Bentzen et al 2001

"Tottrinsforgasning, uge 47 1999 - Forsøgsforløb, kondensat, tryktab over koksbed". Jens Dall Bentzen, Peder Brandt, Claus Hindsgaul, Jesper Ahrenfeldt, Ulrik Henriksen, Felicia Fock og Benny Gøbel. Institut for Maskin, Energi og Konstruktion, april 2001. ET-ES 01-02. ISBN 87-7475-242-1.

BPU-Arbejdsnotat 5-98

Forsøg med 100 kW forgasser – uge 37. "Tjærenedbrydning og overfladeareal af koks". Peder Brandt, Brandt-Produkt&Udvikling for Institut for Energiteknik, DTU. Marts 1999.

MEK-ET-ES 2001-02
ISBN 87-7475-245-6