

JAHRESBERICHT 1997

Über die Arbeiten gemäss Auftrag: 15'696 / 55 229

Titel des Projekts: Einfluss von Schwermetallen und Chlor auf die Vergasung von Altholz und ähnlichen Abfällen.

Zusammenfassung:

Ziel des Projektes ist die Abklärung der Einflüsse von Fremdstoffen auf die Produktzusammensetzung (Gase, Teere und Asche) von Wirbelschichtvergasern.

Im Wirbelschichtvergaser des PSI wurde ein Standardbrennstoff als Referenz für Versuche zum Einfluss von Fremdstoffen evaluiert. Die Analysemethode der Teere wurde von 20 auf 42 Komponenten erweitert.

Das Betriebsverhalten der Anlage wurde mit einem faktoriellen Versuchsplan untersucht, wobei 6 Betriebsparameter gleichzeitig untersucht wurden: Betttemperatur, Temperaturgradient im Freiraum, Luftzahl, Brennstoffeuchte, Bettpartikelgrösse und Betthöhe. Diese Versuche sind noch nicht vollständig abgeschlossen.

Es wurden erste erfolgreiche Versuche mit Altholz (aufbereitet im Zementwerk Rekingen der HCB) durchgeführt. Diese Versuche zeigen, dass die Vergasung von Altholz zu einem Gas mit einem höheren H_2 zu CO Verhältnis und einem geringeren Teergehalt führt als die Vergasung des naturbelassenen Referenzbrennstoffs.

Dauer des Projekts: 1.1.1997 - 31.12.1998

Beitragsempfänger: Dr. S. Stucki, Sektion Stoffkreisläufe, Paul Scherrer Institut

Berichterstatter: L. C. de Sousa
Adresse: Paul Scherrer Institut
Sektion Stoffkreisläufe
OLGA/215
CH-5232 - Villigen PSI
Telephon: +41 56 310 40 60
Telefax: +41 56 310 21 99
e-mail: desousa@psi.ch

1. Projektziele 1997

Ziel des Projektes ist es, die Einflüsse von Fremdstoffen wie Schwermetalle und Chlor auf die Gaszusammensetzung von Wirbelschichtvergäsern qualitativ und quantitativ zu erfassen. Diese Fremdstoffe werden in Altholz und Kunststoffabfällen nachgewiesen und deren Einfluss auf die Vergasungschemie ist wenig untersucht. Wir wollen die Vergasung dieser Brennstoffe unter reproduzierbaren und kontrollierten Prozessbedingungen untersuchen und mit dem Vergasungsverhalten von unbelastetem Holz unter den gleichen Bedingungen vergleichen. Durch ein besseres Verständnis der ablaufenden Chemie sollen prozessintegrierte Optimierungsmöglichkeiten abgeklärt werden. Die Ergebnisse sollen einen Beitrag zur optimalen energetischen Nutzung von Abfällen liefern.

Unsere Ziele in 1997 waren:

- Einen unbelasteten Standardbrennstoff zu finden.
- Die Anlage mit diesem Standardbrennstoff zu charakterisieren und die wichtigsten Parameter für die Vergasung herauszufinden.
- Die Vergasung von Altholz unter Veränderung der wichtigsten Variablen zu untersuchen.
- Erste Versuche mit Holz/Kunststoff-Gemischen durchzuführen.
- Die Analysemethode für Teere zu erweitern und mit einer anderen Messmethode zu vergleichen, sowie eine Methode zu entwickeln, um leichte Kohlenwasserstoffe im Gas zu erfassen.

2. 1997 Durchgeführte Arbeiten und Resultate

2.1 Auswahl eines Standardbrennstoffs

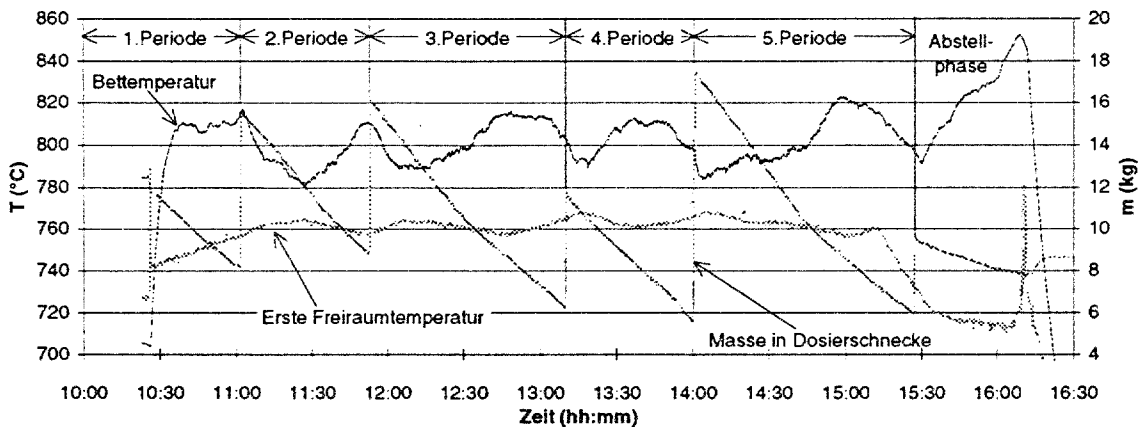
Um den Referenzfall naturbelassenes Holz zu untersuchen, ist ein gut definierter Standardbrennstoff nötig. Dieser Brennstoff sollte folgende Kriterien erfüllen:

- 1) konstante Zusammensetzung bezüglich Holzsorte.
- 2) definierte und reproduzierbare Korngrößenverteilung, welche in unserer Anlage problemlos förderbar ist.
- 3) Verfügbarkeit des Materials.

Die Kriterien sollen sicherstellen, dass auftretende Unterschiede bei der Vergasung des Standardbrennstoffs eindeutig auf Änderungen der Versuchsparameter der Anlage zurückzuführen sind und nicht auf Unterschiede in der Zusammensetzung des Brennstoffes. Erste Vergasungsversuche wurden mit einem Sägeriabfall durchgeführt, über dessen Zusammensetzung vom Produzenten keine Angaben gemacht werden konnten. Auf Anregung der Begleitgruppe wurde dann ein sortenreines Sägemehl aus 100% reiner Buche eingesetzt (Produktionsabfall der Firma Lamello). Dieses Sägemehl („Lamello“) wäre bezüglich Konstanz der Zusammensetzung ideal, verursachte jedoch wegen dessen breiter Korngrößenverteilung Problemen mit der Förderung und eignet sich deshalb nicht als Standard. Das Material enthält sowohl sehr feinen Schleifstaub wie auch grobe Holzsplitter.

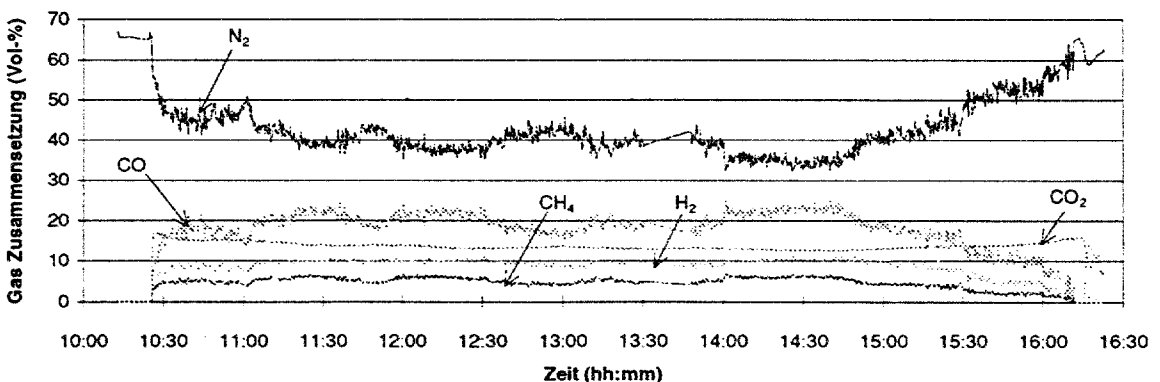
Der Brennstoff Lamello verursacht Verstopfungen im Fördersystem, welche häufig zu vorzeitigen Versuchsabbrüchen führte. Figur 1 zeigt die Bett-Temperatur sowie die Gewichtsabnahme der

Dosiervorrichtung für einen geglückten Versuch mit Lamello. Der Brennstoff wird in unserer Anlage quasi-kontinuierlich dosiert. Die Sägezahnform der Gewichtsabnahmekurve ergibt sich aus den Wiederauffüllen des Brennstoffbehälters der Dosierschnecke. Nach dem Auffüllen wird solange Sägemehl gefördert, bis der Behälter leer ist. Während der gesamten Versuchsdauer wurde die Dosierschnecke mit konstanter Drehzahl betrieben. Die Gewichtsabnahmekurve zeigt deutlich, dass in keiner der 5 Dosierperioden eine konstante Dosierrate erzielt werden konnte. Weiter ist die daraus resultierende, stark schwankende Betttemperatur zu erkennen. Am Anfang einer jeden Dosierperiode ist eine deutliche Abnahme, gegen Ende eine Zunahme der Temperatur im Bett zu erkennen. Die Temperaturschwankungen lagen im Bereich von etwa $\pm 20^\circ\text{C}$.



Figur 1: Reaktordaten aus Versuch 970408.

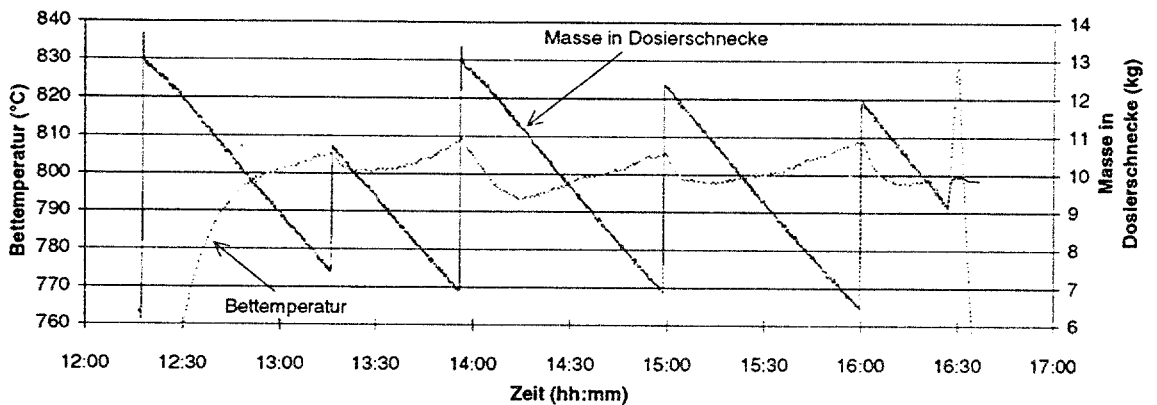
Auch die gemessene Gaszusammensetzung (Figur 2) zeigt deutlich, dass der Vergaser nicht im stationären Zustand war. Aus unseren Beobachtungen schliessen wir, dass eine Verdichtung des Brennstoffes beim Wiederauffüllen der Dosierschnecke stattfand. Auch neigt Lamello stark zur Klassierung, also zur Trennung nach Korngrösse, was die gegenläufigen Temperaturtrends zwischen Bett und der darüberliegenden Temperaturmessstelle erklären kann. Lamello ist als Standard nicht geeignet.



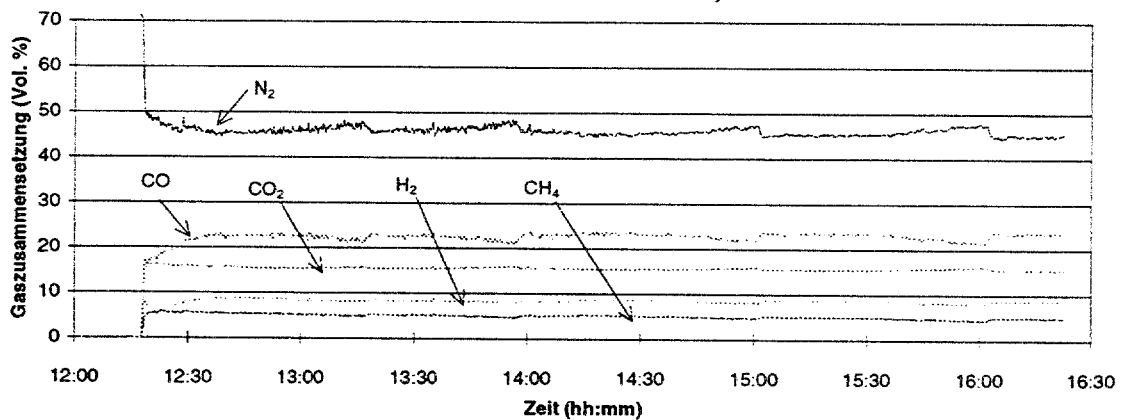
Figur 2: Gaszusammensetzung für Versuch 970408.

Als Alternative zu Lamello wurde ein nahezu sortenreines (90% Fichten oder Tannenholz), rindenfreies Sägemehl aus einer Sägerei aus der Region untersucht. In Figur 3 ist die Bett-Temperatur und die Gewichtsabnahmekurve für einen Versuch mit diesen Holz dargestellt. Das Material kann mit konstanter Rate gefördert werden. Die Betttemperatur schwankt um lediglich $\pm 5^\circ\text{C}$, was beim betrachteten Temperaturniveau als konstant angesehen werden kann. Die Gaszusammensetzung für diesen Versuch ist in Figur 4 zu finden. Die

Korngrößenverteilung dieses Brennstoffes ist in Figur 5 wiedergegeben. Der Brennstoff ist zudem in ausreichenden Mengen verfügbar (es fallen etwa 60m³ Sägemehl pro Woche an).



Figur 3: Gewichtsabnahme und Bettemperatur für Versuch 970627.



Figur 4: Gaszusammensetzung für Versuch 970627.

2.2 Vergleichende Versuche Altholz/naturl belassenes Holz

Die Vergasung von aufbereitetem Altholz aus dem Zementwerk Rekingen wurde in je 2 Versuchen mit identischen Bedingungen mit unserem naturl belassenen Standardbrennstoff („NB-Holz“) verglichen. Die gewählten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Variable	Wert
Bettemperatur T	800°C
Temperaturgradient im Freiraum γ	0°C
Luftzahl ϕ	0.3
Brennstofffeuchte ζ	5 %
Bettpartikelgrösse $d_{p,Bed}$	0.4 mm
Bethöhe	0.213m

Tabelle 1: Versuchsbedingungen für vergleichende Versuche Altholz/NB-Holz

Die Brennstofffeuchte wurde durch Trocknung des NB-Sägemehls auf etwa den gleichen Wert wie Altholz eingestellt. Die Elementaranalyse beider Brennstoffe ist in Tabelle 2, die Siebanalyse der Brennstoffe in Figur 4 gegeben.

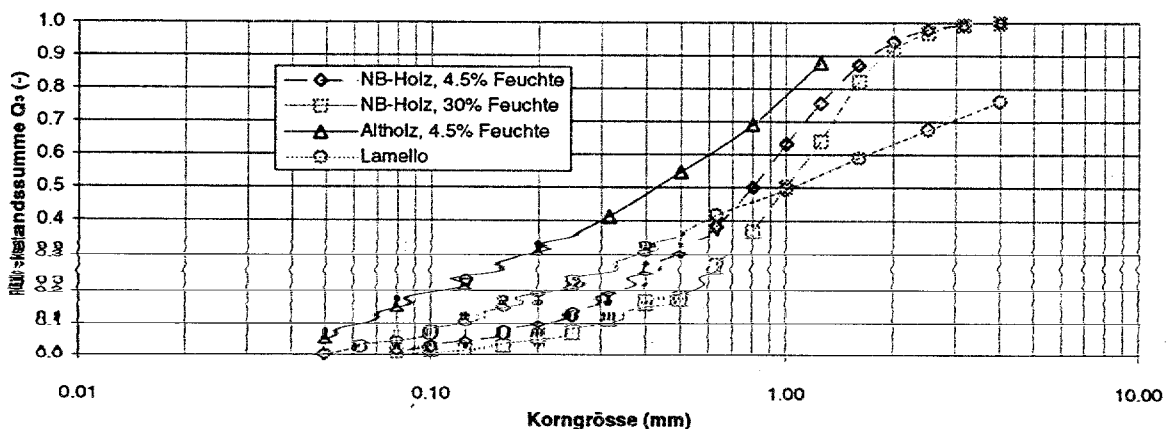
Element	Brennstoff		Einheiten (Basis)
	NB-Holz	Altholz	
C	50.64	51.80	Massen-% (daf)
H	6.46	6.54	Massen-% (daf)
N	0.06	0.84	Massen-% (daf)
O	42.82	40.71	Massen-% (daf)
S	0.02	0.12	Massen-% (daf)
Cl	<50	1410	mg/kg (roh)
Asche	0.31	7.46	Massen-% (roh)
H ₂ O	6.55*)	4.64	Massen-% (roh)
H/C Verhältnis	1.520	1.505	mol/mol **)

Tabelle 2: Elementaranalyse der Brennstoffe, Mittelwerte aus zwei Analysen.

*) Analysenfeuchte. Die Brennstofffeuchte kann zwischen 0 und 30% variiert werden.

**) Brennstofffeuchte nicht mitgerechnet.

Das Altholz liess sich ohne nennenswerte Probleme mit unserem Fördersystem in den Reaktor einbringen (Schwankung der Förderrate $\pm 5\%$). Die mittlere gemessene Gaszusammensetzung aller vier Versuche ist in Tabelle 3 gegeben. Obwohl das H/C-Verhältnis beider Brennstoffe gleich ist (s. Tabelle 2), ist im Produkt eine auf Kosten von CO und CH₄ erhöhte H₂ Konzentration feststellbar. Die Erklärung für diesen Effekt ist noch nicht klar. Mögliche Brennstoffparameter sind: der Fremdstoffanteil, ein Alterungseffekt (Altholz ist tatsächlich "alt" und hat geringeren Anteil leichtflüchtiger Holzubestandteile) oder, eher unwahrscheinlich, die abweichende Korngrößenverteilung.



Figur 4: Korngrößenverteilung von Lamello-Sägemehl, Altholz und standard NB-Holz bei unterschiedlichen Feuchtegehalten.

Obwohl der Kohlenstoffgehalt der Asche bei den Versuchen mit Altholz geringer ist als bei NB-Holz, ergibt die Bilanzierung (vgl. Tabelle 4), dass gesamthaft die Kohlenstoffkonversion bei NB-Holz vollständiger ist als bei Altholz. Der tiefere Umsatz zu Gas beim Altholz kann nur zum Teil durch den brennstoffbedingten, höheren Aschefluss aus dem Reaktor erklärt werden.

Konzentration (Volumen %, trocken, inertfrei)	Brennstoff / Experiment			
	NB Holz 970626	NB Holz 970627	Altholz 970703	Altholz 970707
CO ₂	29.8	30.4	32.8	30.5
CO	44.0	43.8	39.6	41.9
H ₂	16.4	16.1	18.8	19.2
CH ₄	9.9	9.8	8.7	8.5
H ₂ /CO Verhältnis	0.323	0.366	0.475	0.458

Tabelle 3: Mittlere Gaszusammensetzung der vergleichenden Versuche.

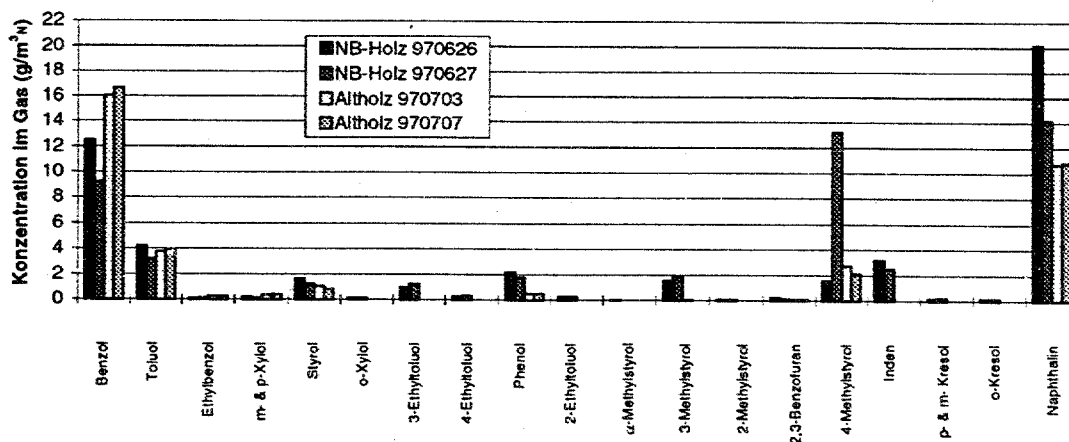
	Brennstoff / Experiment			
	NB Holz 970626	NB Holz 970627	Altholz 970703	Altholz 970707
C-Umsatz (%)	97.2	98.6	88.5	89.1
C-Gehalt der Asche (%)	79.5	85.1	28.5	31.7
Aschefluss (g/h)	9.1	10.1	404.6	339.4
C-Verlust durch Asche (%)	0.3	0.3	4.4	3.8

Tabelle 4: Asche- und Kohlenstoffumsatzdaten.

Die Teergehalte wurden mit unserer erweiterten Teeranalytik bestimmt. Diese Methode erlaubt uns, die 42 Komponenten in Tabelle 5 sowohl qualitativ wie auch quantitativ zu erfassen. Figur 5 zeigt den gaschromatographisch bestimmten Gehalt im Gas einzelner Komponenten für alle vier Versuche. Diese Graphik belegt die gute Reproduzierbarkeit unserer Messungen. Die gemessenen Gehalte der einzelnen Komponenten sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur.

Komponente	Siedepunkt (°C)	Retentionszeit (min)	Komponente	Siedepunkt (°C)	Retentionszeit (min)
Benzol	80.1	10.264	2-Methylnaphthalin	241.2	32.401
Toluol	111.0	14.139	Biphenyl	255.9	32.904
Ethylbenzol	136.0	17.896	1-Methylnaphthalin	240.3	34.633
p- und m-Xylol	138.4 bzw. 139.1	18.209	Dimethylnaphthaline	35.376 - 35.870	
Styrol	145.0	19.017	Acenaphthylen	265.75	36.639
o-Xylol	144.4	19.126	Acenaphthen	279.0	37.521
3-Ethyltoluol		21.653	Dibenzofuran	287.0	38.277
4-Ethyltoluol		21.716	Fluoren	298.0	39.913
Phenol	181.8	22.009	Phenanthren	340.0	44.43
2-Ethyltoluol		22.342	Anthracen	340.0	44.645
α-Methylstyrol	165.4	22.36	Fluoranthren	ca. 375	50.113
3-Methylstyrol		22.815	Pyren	393.0	51.162
2-Methylstyrol		22.887	Benzo(a)anthracen		56.879
2,3-Benzofuran	174.0	22.935	Chrysen	448.0	57.106
4-Methylstyrol		24.615	Benzo(b)fluoranthren		63.064
Inden	182.6	24.651	Benzo(k)fluoranthren	480.0	63.224
o-Kresol	191.0	25.232	Benzo(a)pyten	495.0	65.316
p- und m-Kresol	201.9 bzw. 202.2	25.274	Perylen	(subl) 350-400	66.007
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Interner Standard)	207.0	28.449	Indeno(1,2,3-cd)pyren		75.744
Naphthalin	217.7	29.183	Dibenzo(a,h)anthracen		76.089
			Benzo(ghi)perylene	>500	78.692

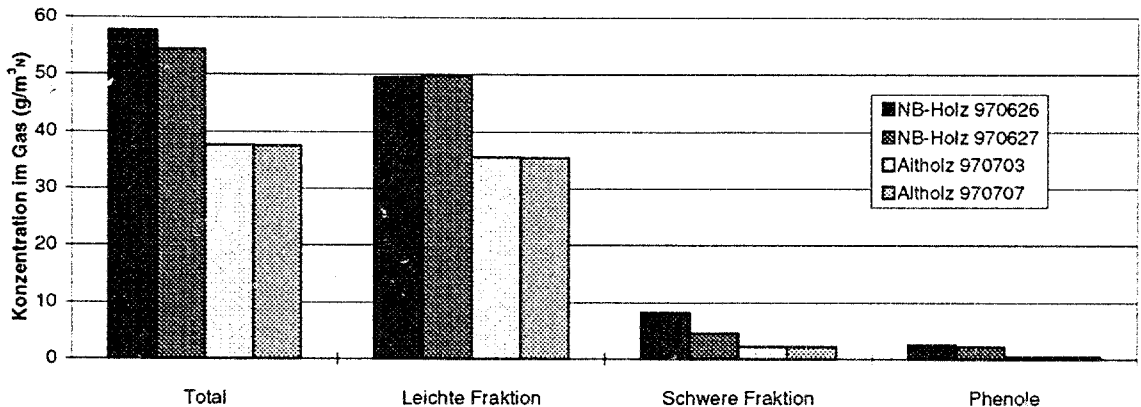
Tabelle 5: Identifizierte Komponenten in der PSI-Teeranalytik, sortiert nach Retentionszeit der GC-Methode.



Figur 5: Konzentration der Teerkomponenten im Gas: Benzol bis Naphthalin.

Figur 6 zeigt den gesamten Teergehalt aller vier Versuche. Eine deutlich kleinere Teermenge wird beim Vergasen von Altholz gemessen. Besonders die Menge der problematischen hochmolekularen Verbindungen

(grösser als Naphthalin) unterscheidet sich um einen Faktor 3. Dieses Resultat zeigt, dass der Einsatz von Altholz in der Vergasung im Vergleich zu NB-Holz weniger problematisch sein könnte.



Figur 6: Teergehalte in den vier vergleichenden Versuchen. (Leichte Fraktion: Benzol bis Naphthalin; Schwere Fraktion: 2-Methylnaphthalin bis Dibenzo(ghi)perylen; Phenole: Phenol und Kresole)

2.3 Test der Anlage mit faktoriellem Versuchsplan

Um die relative Bedeutung von Betriebsvariablen auf die Produktzusammensetzung bei der Vergasung eines definierten Brennstoffs zu ermitteln wurde die Methode der faktoriellen Versuchsplanung gewählt. Die Methode erlaubt es, für 6 unabhängig einstellbare Variablen mit lediglich 16 Experimenten sowohl den Einfluss jeder einzelnen Variable als auch von Kombinationen zweier Variablen auf das Ergebnis zu erfassen. Die Variablen und deren Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Es wird erwartet, dass die Analyse des durchgeführten Versuchsplans erlauben wird, die signifikanten Parameter zu identifizieren und dass nachfolgende Versuche mit anderen Brennstoffen sich auf diese wesentlichen Parameter werden beschränken können.

Zum Zeitpunkt der Berichterstattung sind noch nicht alle Versuche des Versuchsplans durchgeführt worden. Als vorläufige Ergebnisse lassen sich festhalten: der Temperaturgradient im Freiraum hat keinen signifikanten Einfluss auf die Gaszusammensetzung; der Teergehalt der Gase steigt mit zunehmender Brennstoff-Feuchte an.

Variable	Bezeichnung im Versuchsplan	Niveau/Wert			Bemerkung
		-1	0	+1	
Bettemperatur T (°C)	X ₁	700	800	900	$\gamma = T_{\text{Top}} - T_{\text{Bet}}$
Temperaturgradient im Freiraum γ (°C)	X ₂	0	-50	-100	
Luftzahl ϕ (-)	X ₃	0.2	0.3	0.4	$\zeta = m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{Roh}}$
Brennstofffeuchte ζ (%)	X ₄	0	15	30	
Bettpartikelgrösse d _{p,Bed} (mm)	X ₅	0.4	0.7	1	D = 0.213m
Bethöhe H als H/D (-)	X ₆	1	2	3	

Tabelle 6: Variablen für den faktoriellen Versuchsentswurf.

3. Zusammenarbeit/Kontakte

Zusammen mit den Herren Ph. Hasler (VERENUM) und Ph. Morf (LTNT-ETH) wurde an der PSI-Anlage eine Messung des Partikelgehalts durchgeführt. Diese Messung im Rohgas vor den Zyklon ergab einen Partikelgehalt von 10.1 g/m³_N. Dieses Resultat legt nahe, dass der Zyklon in unserer Anlage lediglich 18% der Partikel abscheiden kann. Die Messung zeigte weiter, dass sehr feine Partikel im Gas vorhanden sind, was zum

Teil den tiefen Abscheidegrad erklärt. Auch wurde festgestellt, dass die Partikel, welche in einem Kaskadenimpaktor bei 270°C abgeschieden wurden, recht stark mit Teere beladen waren.

Anlässlich des IEA Symposiums "IC engines for LCV-gas from biomass gasifiers" wurde unsere Anlage von den Teilnehmern besichtigt. Der Echo war sehr positiv. Aus den dabei geknüpften Kontakten könnte sich im nächsten Jahr eine internationale Zusammenarbeit ergeben.

An der "3rd Biomass Conference of the Americas" wurden unsere ersten Ergebnisse präsentiert und verschiedene Kontakte sowohl in Europa wie auch in Amerika verstärkt und neu geknüpft.

Im Rahmen der "Global Alliance for Sustainability" der drei Hochschulen University of Tokyo (UT), MIT und ETH, wurde zusammen mit einer Gruppe an der UT ein Antrag für eine Vorstudie mit dem Thema „Biomass and waste as renewable fuels for processes and transportation“ eingereicht. Das Ziel dieser Vorstudie ist die Identifikation von Forschungsschwerpunkten für die Verbesserung der Umsetzbarkeit von Vergasungsverfahren.

Die Zementindustrie hat grundsätzliches Interesse an Vergasungstechnologie für die Nutzung von Altholz und ähnlichen Brennstoffen als Alternativbrennstoffe, insbesondere an der Fragestellung der Transferkoeffizienten von Schwermetallen. Kontakte mit HCB wurden geknüpft.

4. Transfer in die Praxis

Die bisher vorliegenden Ergebnisse wurden noch nicht in die Praxis transferiert

5. Perspektiven für 1998

Anfangs Jahr werden die Versuche mit NB-Holz nach dem faktoriellen Versuchsplan abgeschlossen sein. Die Experimente mit Altholz nach einem reduzierten Versuchsplan sind als nächstes vorgesehen. Versuche mit Holz/Kunststoffgemischen werden dann gegen Mitte des Jahres die erste Phase des Projekts abschliessen.

Ueber die Weiterführung der Phase 2 wird dann gemeinsam mit der Begleitgruppe entschieden.

6. Publikationen 1997

ENET - Nr. 0655225

L. C. de Sousa and S. Stucki, "Gasification of Urban Waste Wood in a Fluidized Bed Reactor", Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas, August 24-29 1997, Montréal, Canada, Vol. 1, pp. 447-452.

L. C. de Sousa, H. Nonaka, T. Marti, M. Leutwiler and S. Stucki, "Urban Waste Wood as Gasification Fuel", PSI Jahresbericht 1997, Annex V

