

# Pyrolyse af CCA -imprægneret træ

Steen Vestervang & Nanna Dreyer Nørholm

Kommunekemi A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

FORORD	5
SAMMENDRAG	7
SUMMARY	9
INDLEDNING	11
1.1 FORMÅL	11
1.2 BAGGRUND	11
2 ANLÆGSKONSTRUKTION OG FORSØGSMETODE	13
2.1 PYROLYSEANLÆGGET	13
<b>2.1.1 Konstruktion</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2 Indkøring af anlæg (forsøg 1-9)</b>	<b>15</b>
2.2 FORSØGSMETODE (FORSØG 10-14)	16
<b>2.2.1 Forsøgsdesign</b>	<b>16</b>
3 RESULTATER	21
3.1 PYROLYSEFORSØGENE	21
<b>3.1.1 Visuel bedømmelse af koksen</b>	<b>21</b>
<b>3.1.2 Indhold i pyrolysegassen</b>	<b>21</b>
<b>3.1.3 Indhold i koksen</b>	<b>22</b>
3.2 EFTERBEHANDLING AF KOKSEN	23
<b>3.2.1 Undersøgelser udført af DTU-BYG</b>	<b>23</b>
<b>3.2.2 Undersøgelser udført af Kommunekemi</b>	<b>23</b>
4 DISKUSSION OG KONKLUSIONER	27
4.1 PYROLYSEFORSØGENE	27
4.2 EFTERBEHANDLING AF KOKSEN	28
4.3 KONKLUSIONER	28



# Forord

Denne rapport beskriver resultaterne af projektet "Pyrolyse af CCA-impregneret træ samt oparbejdning af metaller fra koksrest". Projektet er delvist finansieret af midler fra Udviklingsordningen under Program for renere produkter m.v.

Projektet er udført i perioden 2000 - 2004 af Kommunekemi a/s ved maskiningeniør Nanna Dreyer Nørholm, maskiningeniør Tage Madsen og cand. scient. Steen Vestervang. Endvidere har ingeniørpraktikant Stinna Kjær medvirket ved en del af projektet.

Endelig har Danmarks Tekniske Universitet ved Lisbeth M. Ottosen og Anne J. Pedersen gennemført undersøgelser af koksen efter pyrolyse af træet.

Projektet har været fulgt af en følgegruppe bestående af:  
Tonny Christensen (formand), Miljøstyrelsen  
Michael Nørgård, Collstrop - Dansk Træimpregnering A/S  
Peter Harder, Arbejdstilsynet  
Ole Kristensen, Kommunekemi a/s  
Steen Vestervang, Kommunekemi a/s



# Sammendrag

Formålet med projektet har været at undersøge og udvikle en behandlingsteknik til CCA-imprægneret affaldstræ ved hjælp af lavtemperatur-pyrolyse, således at energiindholdet i træet nyttiggøres og metallerne oparbejdes.

CCA-imprægneret træ indeholder tungmetallerne kobber, chrom og arsen. Kobber og chrom er dels giftige tungmetaller i miljøet dels vigtige ressourcer, som bør genvindes. Arsen er giftigt i miljøet, men har ikke betydning som ressource i dag, da det generelt er forbudt at anvende. Arsen bør derfor stabiliseres og deponeres sikkert.

Mængden af CCA-imprægneret træ til bortskaffelse forventes i regeringens affaldsstrategi 2005-2008 at stige til omkring 100.000 tons pr. år i 2010.

Kommunekemi a/s har udviklet en metode til forgasning af CCA-imprægneret affaldstræ. Ved metoden dannes der en gas, der indeholder ca. 80 % af det arsen der er i træet, mens den resterende del sammen med kobber og chrom bliver i den uorganiske restaske. De 80 % arsen kan renses fra gassen, men det ville være ønskeligt hvis en fordampning af arsen til gassen helt kunne undgås.

Laboratorieforsøg udført i udlandet indikerede, at det ved lavtemperatur-pyrolyse skulle være muligt at tilbageholde alle metallerne i den koks der bliver tilbage ved en pyrolyse. Pyrolyse er en opvarmning uden ilt, hvorved træet omsættes til koks (trækul), tjære og gas. En stor del af energimængden fra træet findes derfor i koksen, og det er nødvendigt efterfølgende at adskille metaller og koks, således at koksen kan anvendes i anlæg uden særlige foranstaltninger til røggasrensning.

## Pilotanlæg til lavtemperatur-pyrolyse

I nærværende projekt er udviklet og afprøvet et pilotanlæg til kontinuerlig pyrolyse af træflis ved ca. 300 °C. Anlægget består af et ø300 mm reaktionskammer, der opvarmes ved hjælp af gennemstrømning med varmt nitrogen. I starten blev anvendt varm røggas, men dette viste sig at være for svært at styre. Pyrolysatoren er forsynet med et lufttæt fødesystem til træflis og udtagssystem til koks, således at det er muligt at indføde træflis og udtage koks kontinuert under drift. Den dannede gas ledes til et scrubbersystem, og herefter til Kommunekemi's forbrændingsanlæg.

Anlægget er forsynet med en række temperaturfølere i reaktoren og andre steder i systemet. Desuden måles og logges gassens indhold af O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO og CO<sub>2</sub> direkte i en gasanalyser, og der er etableret prøvetagningsudstyr til gasprøver i afgangsrøret fra pyrolysatoren. Desuden er indsat et type S Pitot-rør i afgangsrøret, således at gasflowet kan beregnes.

Der er udtaget gasprøver, hvor gassens indhold af metaller er opsamlet i vaskeflasker, hvor indholdet efterfølgende er analyseret for Cu, Cr og As, og på basis heraf er gassens indhold af disse metaller beregnet.

Efter en del udviklingsarbejde, er det lykkedes at konstruere et pilotanlæg der kontinuert kan pyrolysere CCA-imprægneret træflis ved lav temperatur.

De efterfølgende forsøg med CCA-imprægneret træ viste at kun 1-5 % af træets arsen findes i gassen. For kobber er det under 1 % og for chrom under 0,5 %.

Efterbehandling af koksen

Den dannede koks er undersøgt ved forskellige metoder:

DTU-BYG har undersøgt om elektrodialyse kunne anvendes til at adskille koks og metaller, men det var kun muligt ved denne metode at ekstrahere 28 % kobber og 2 % chrom. For arsen var resultaterne ikke entydige.

I samme forbindelse har DTU-BYG undersøgt koksen ved elektronmikroskopi, og undersøgt mulighederne for kemisk ekstraktion. Ved den kemiske ekstraktion var effektiviteten for kobber og arsen højst 30 % mens den for chrom højst var 10 %.

Kommunekemi har undersøgt mulighederne for adskillelse af metaller og koks i en cyklon, men dette viste sig ikke muligt med den anvendte type cyklon. Ligeledes var det heller ikke muligt at adskille metaller og koks ved sedimentation i væske.

Konklusioner

- Det er lykkedes at udvikle og konstruere et pilotanlæg til lavtemperatur-pyrolyse af CCA-imprægneret træ.
- Ved pyrolysen er muligt at tilbageholde over 95 % af træets indhold af arsen i koksen.
- Det har ikke været muligt at eftervise en metode, hvorved metaller og koks kan adskilles effektivt.



# Summary

The purpose of the project was to investigate and develop a treatment technique for CCA-pressure-treated wood by means of low-temperature pyrolysis to secure the recovery of the energy content of the wood and processing of the metals.

CCA-pressure-treated wood contains the heavy metals copper, chromium and arsenic. Copper and chromium are toxic to the environment and also important resources, that should be recycled. Arsenic is toxic to the environment, but is of no importance as a resource today, as its use has been banned. Arsenic must be stabilized and disposed of in a safe way.

According to the waste strategy of the government in Denmark for 2005-2008, the quantity of CCA-pressure-treated wood for disposal is expected to rise to approximately 100,000 tonnes annually in 2010.

Kommunekemi a/s has developed a method for gasification of CCA-pressure-treated wood. During the method a gas is generated, containing approximately 80% of the arsenic in the wood, while the rest of the arsenic together with copper and chromium remain in the inorganic residual ashes. The 80% arsenic can be removed from the gas, but it would be preferred to completely avoid evaporation of the arsenic into the gas.

Laboratory tests, carried out abroad, indicated that by low-temperature pyrolysis it should be possible to retain all the metals in the coke left from pyrolysis. Pyrolysis is a process of heating without oxygen. During the process the wood is transformed into coke (charcoal), tar and gas. A great part of the amount of energy from the wood is retained in the coke, and it is necessary to separate the metals and coke to make the coke suitable for use in plants without specific measures for flue gas cleaning.

**Pilot plants for low-temperature pyrolysis**

In the present project a pilot plant for continuous pyrolysis of chipwood at approximately 300 °C was developed and tested. The plant consists of a ø300 mm reaction chamber, that is heated by the flow of hot nitrogen. At the beginning we used hot flue gas, but it proved too difficult to control. The pyrolysator is provided with a hermetic feeding system for chipwood and outlet system for coke to make it possible to feed in chipwood and take out coke continuously during operation. The gas generated is led into a scrubber system and then into Kommunekemi's incineration plant.

The plant is provided with a number of temperature sensors in the reactor and at other places in the system. In addition the contents of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in the gas are measured and logged directly into a gas analyser. Sampling equipment for gas tests was installed in the exhaust outlet from the pyrolysator. A type S Pitot tube was also installed in the exhaust outlet to calculate the gas flow.

Samples of the gas were taken and the contents of metals in the gas were collected in gas washing bottles and subsequently analysed as regards to Cu,

Cr, and As. Based on the analyses the contents of these specific metals in the gas were calculated.

After a great deal of development work, we succeeded in constructing a pilot plant for continuously pyrolysating CCA-pressure-treated wood at low temperature.

The subsequent tests with CCA-pressure-treated wood showed that only 1-5% of the arsenic in the wood exists in the gas. As regards copper, this is less than 1% and for chromium less than 0.5%.

Finishing treatment of the coke

The coke generated was examined by different methods:

DTU-BYG investigated, if electro-dialysis could be used to separate coke and metals, but it was only possible to extract 28% copper and 2% chromium by this method. For arsenic the results were not precise.

In the same connection DTU-BYG examined the coke by electron microscopy and also investigated the possibilities for chemical extraction. In the chemical extraction the efficiency for copper and arsenic was not more than 30% and for chromium it was not more than 10%.

Kommunekemi investigated the possibilities to separate metals and coke in a cyclone, but it was not possible with the type of cyclone used. Neither was it possible to separate metals and coke by sedimentation in liquids.

Conclusions

- We succeeded in developing and constructing a pilot plant for low-temperature pyrolysis of CCA-pressure-treated wood.
- By pyrolysis it is possible to retain more than 95% of the contents of arsenic in the wood in the coke.
- It has not been possible to demonstrate a method to separate metals and coke.

# Indledning

## 1.1 Formål

Det har været projektets formål at undersøge og udvikle en behandlingsteknik til CCA-imprægneret affaldstræ ved hjælp af lavtemperatur-pyrolyse, således at energiindholdet i træet nyttiggøres og metallerne oparbejdes.

## 1.2 Baggrund

I Regeringens affaldsstrategi 2005-2008 skønnes det, at der siden 60'erne er ophobet ca. 4 mio. tons imprægneret træ, og at der i 2010 er behov for bortskaffelse af omkring 100.000 tons imprægneret træ.

CCA-midler, der indeholder kobber, chrom og arsen, har frem til 1989 været det dominerende middel til trykimprægnering, og den akkumulerede mængde CCA-træ skønnes til ca. 1,7 mio. tons (Arbejdsrapport nr. 57/1997). Regnes med et gennemsnitligt indhold i træet af kobber på 0,2 %, chrom på 0,3% og arsen på 0,4% er i CCA-imprægneret træ akkumuleret 3.400 tons kobber, 5.100 tons chrom og 6.900 tons arsen.

Kobber og chrom er dels giftige tungmetaller i miljøet dels vigtige ressourcer som bør genvindes. Arsen er giftigt i miljøet, men har i dag ikke nogen stor betydning som ressource, da eksempelvis brugen til trykimprægneret træ i dag er forbudt i Danmark.

Siden april 2001 har alt imprægneret træ skulle bortskaffes ved deponering, bortset fra kreosotimprægneret træ, der kan forbrændes i godkendte anlæg. Ved deponering opnås der ikke udnyttelse af den energi der er i træet, ligesom metalressourcerne mistes.

Kommunekemi a/s har udviklet en metode hvor CCA-imprægneret træ behandles ved forgasning. Forgasning er en forbrænding ved ilt-underskud, og herved dannes der en brændbar gas samt forskellige tjæreprodukter. Herudover dannes en uorganisk aske. Forsøg har vist at praktisk taget 100 % af kobber og chrom findes i asken. Anderledes forholder der sig med arsen, der fordeler sig med ca. 80 % i gassen/tjæren og ca. 20% i asken.

Den producerede gas kan efter rensning anvendes i en gasturbine eller gasmotor til produktion af el og varme. Ligeledes kan energiindholdet i tjæren efter rensning udnyttes. Det har vist sig at fjernelse af arsenet fra gassen og tjæren er mulig, men forholdsvis besværlig.

Kommunekemi blev under arbejdet med forgasningsprocessen opmærksom på en alternativ metode. Metoden virkede lovende, og der blev derfor gennemført nogle indledende forsøg i en mindre forsøgsreaktor konstrueret til formålet.

Princippet i metoden er at træflis pyrolyseres ved ca. 300 °C. Pyrolyse er en opvarmning uden ilt, og herved vil træet omsættes til trækul. På grund af den lave temperatur skulle metallerne inklusive arsen blive tilbage i trækullene. Undersøgelser i udlandet viser endvidere, at metallerne efter pyrolysen samler sig i agglomerater, og efter en knusning skulle det ved hjælp af vægtfyldeforskellen være muligt at separere koks og metaller. Herved opnås en ren koks der kan anvendes som brændsel og en metalfraktion, der efter fjernelse af arsen kan oparbejdes.

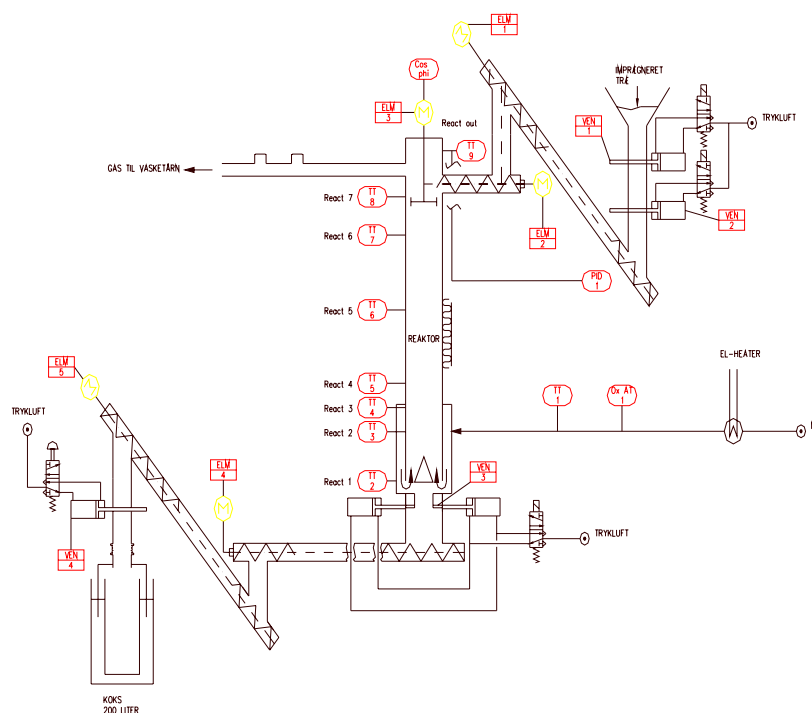
På baggrund af de lovende resultater fra de indledende forsøg blev det besluttet at gennemføre en række forsøg i større skala. Nærværende rapport beskriver resultaterne af disse forsøg.

## 2 Anlægskonstruktion og forsøgsmetode

### 2.1 Pyrolyseanlægget

#### 2.1.1 Konstruktion

Pyrolyseanlægget er opbygget i Kommunekemis Viden- og Afprøvningscenter med et lodretstående Ø 300 mm reaktorkammer, hvor træflis tilføres i toppen, og færdigbehandlet materiale udtages i bunden. Opvarmningen sker ved at der indblæses varmt inert gas i bunden af reaktoren. Pyrolysegassen, der udvikles under processen, ledes sammen med den indblæste inerte gas til et scrubberanlæg, hvor den renses og køles, og ledes videre til Kommunekemis forbrændingsanlæg FIV, hvor den afbrændes ved høj temperatur.



Figur 2.1 PI-diagram af pyrolytator

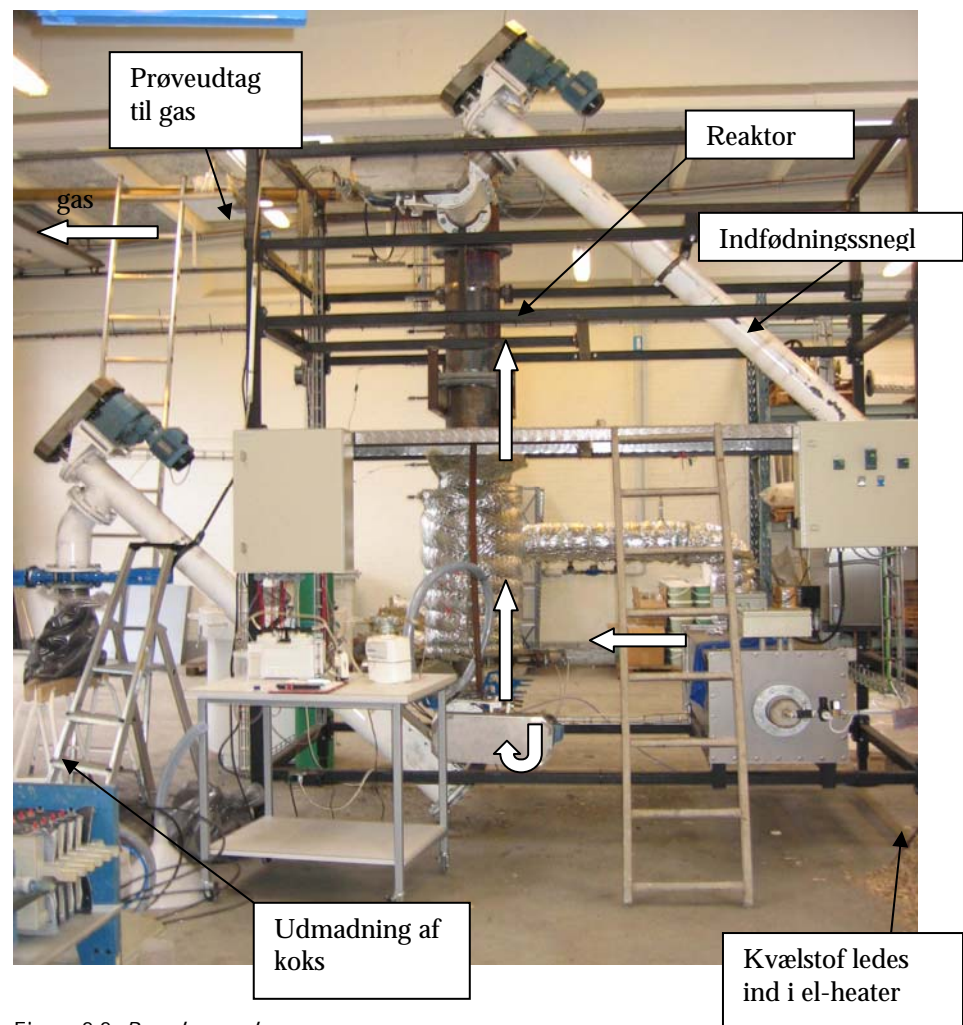
Oprindeligt blev inertgassen produceret ved afbrænding af fyringsgasolie i et brændkammer. Det viste sig, at det var vanskeligt at holde iltprocenten nede på et tilstrækkeligt lavt niveau, hvilket bevirkede, at det var umuligt at kontrollere pyrolyseprocessen i reaktoren. Derfor blev det besluttet at erstatte røggassen fra brændkammeret med kvælstof opvarmet i en elektrisk heater.

Reaktoren er opbygget i moduler, således at det er let at foretage ønskede ombygninger. For at undgå at der trænger luft ind i systemet, er der etableret sluser til at lede træflisen ind og ud af systemet,

Pyrolysatoren er udført med et fødesystem bestående af en transportsnegl og en indfødningsnegl, som fører materialet frem til reaktorens top samt med et system til udtagning af behandlet materiale fra reaktorens bund. Sidstnævnte består af et udtagsmodul, en udtrækssnegl og en transportsnegl, der afleverer materialet i en stålromle.

I toppen af reaktoren er der monteret en niveau-switch til regulering af flisindfyringen.

Reaktoren er i hele sin højde forsynet med termoelementer til måling af temperaturen.



Figur 2.2 Pyrolyseanlæg

Der er etableret dataopsamlingsudstyr til registrering af temperaturerne i anlægget, af pyrolysegassens sammensætning og af N<sub>2</sub>-flowet.

De opsamlede data er løbende blev vist på en monitor, og er brugt som styringsparametre under forsøgene.

### 2.1.2 Indkøring af anlæg (forsøg 1-9)

Der måtte mange justeringer og deciderede ombygninger til, før det var muligt at pyrolysere træflisen under de konditioner, der oprindeligt var planlagt.

De væsentligste problemer opstod omkring opretholdelsen af en tilstrækkelig lav iltprocent i systemet:

- Det var ikke muligt at opretholde et konstant tryk i afsugningsledningen pga. varierende trykforhold i forbrændingsanlæg FIV. Iltprocenten i inertgassen blev øjeblikkeligt påvirket af variationerne, hvilket betød at trykket hele tiden skulle overvåges og justeres ind.
- Der blev bygget en speciel ventil, der ved nedlukning skulle sikre at der ikke kunne komme ilt ind i reaktoren via inertgasledningen.
- Der blev skiftet dyse i gasoliebrænderen for at reducere mængden af inertgas – og dermed overskudsluft – der skulle ledes igennem træflisen.
- Efter at have gennemført forsøg med anlægget, hvor det til stadighed ikke var muligt at kontrollere pyrolyseprocessen, blev det besluttet, at skifte inertgas-system fra fremstilling af røggas i gasoliebrænderen til et system hvor N<sub>2</sub> blev opvarmet i en el-heater. Der blev etableret en N<sub>2</sub>-ledning fra Kommunekemis centrale N<sub>2</sub> forsyning samt indkøbt og installeret en el-heater med tilhørende styring.

Der var også problemer med håndteringen af træflisen og koksen:

- Det viste sig, at det var nødvendigt at sigte træflisen forud for pyrolysen, fordi trykfaldet over reaktoren steg voldsomt når temperaturen nåede op omkring 100 °C.
- Udmadningen måtte demonteres et par gange bl.a. for at få tilpasset skrubeskinneerne, men også fordi den ikke var i stand til at køre flis ud, der ikke var pyrolyseret. Da det ikke var muligt at pyrolysere materialet nederst i reaktoren, pga. for stor afkøling, blev der fyldt Leca-nødder i bunden forud for påfyldning af flis.
- Niveauswitchen, der i første omgang var blevet monteret, måtte skiftes ud, fordi den ikke var følsom nok.

## 2.2 Forsøgsmetode (forsøg 10-14)

Forsøg nr. 1 - 9 har været brugt i forbindelse med indkøring af forsøgsanlægget. Herefter blev inertgassen skiftet ud fra røggas fra gasolieforbrænding til el-opvarmet  $N_2$  og anlægget har kørt stabilt, og der er ikke foretaget flere konstruktive ændringer. Ved undersøgelsen er derfor kun forsøg nr. 10 - 14 lagt til grund.

Forsøgene er gennemført ved at pyrolysere flis fra det CCA-imprægnerede træ i en reaktor, hvor gassen fra reaktoren er analyseret for Cu, Cr og As. Koksen er ligeledes blevet analyseret for Cu, Cr og As.

### 2.2.1 Forsøgsdesign

#### 2.2.1.1 Den anvendte træflis

Til forsøgene har været anvendt neddelte CCA-imprægneret træ, der stammer fra el-master fra Fåborg Elforsyning. Det er ikke muligt at sige hvilke koncentrationer af CCA-imprægneringsmidler, der er brugt til de pågældende master.

El-masterne er blevet hugget til flis i efteråret 2000 i forbindelse med projektet 'Oparbejdning af restprodukter fra forgasning af imprægneret træ'. Flis hugningen er blevet foretaget på en Peterson Pacific HC 2400 af firmaet Dansk Træflis.

Forud for pyrolysen er små stykker flis fjernet ved en sigtning igennem en hønsetræds-sigte med huller på ca. 30 x 40 mm



Figur 2.3 Træflis efter sigtning



Analysen af den anvendte træflis er vist i tabel 1.

Arsen	Kobber	Chrom	Aske
mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	% af TS
690	330	1.100	16,5

Tabel 1 Indhold i den anvendte træflis. Tørstofindholdet er bestemt til 91 %

### 2.2.1.2 Pyrolyseforsøgene - Fremgangsmåde

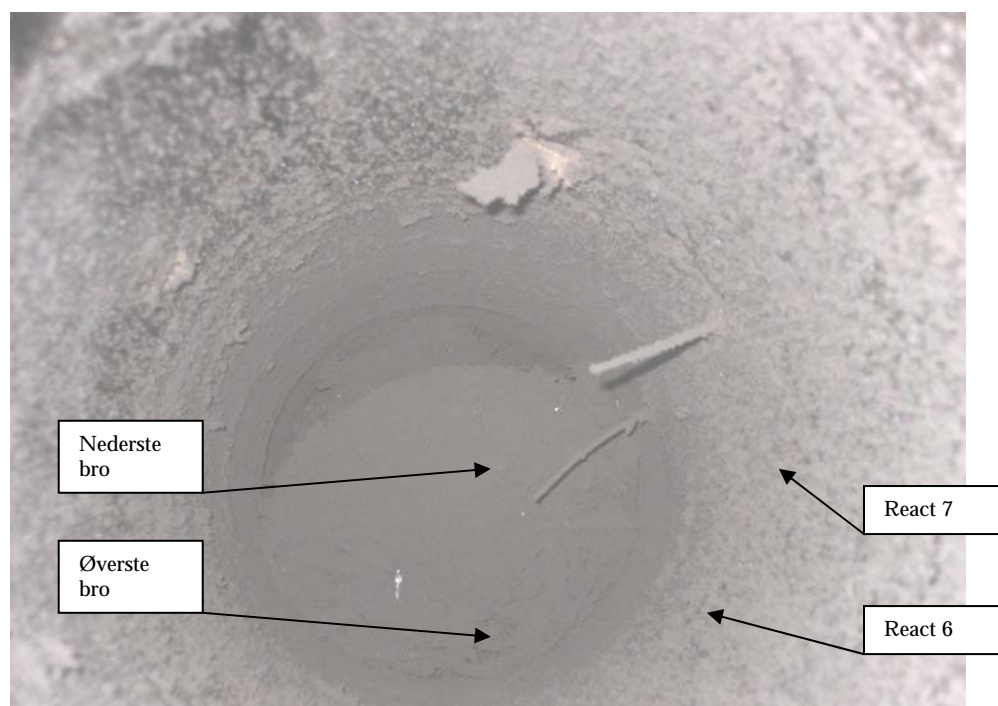
Forsøg 10-12 er kørt som batchkørsler og forsøg 13-14 som kontinuerede kørsler.

De enkelte delforsøg er gennemført ved at fylde træflis i reaktoren, i de første 3 forsøg så pyrolysezone var dækket, og i de sidste 2 forsøg op til niveauswitchen.

Herefter er pyrolysezone opvarmet til ca. 330 °C med varm N<sub>2</sub>. Afsugningen gennem scrubbersystemet er reguleret, således at O<sub>2</sub>-indholdet i røggassen var under 0,5 %.

Ved de kontinuerede kørsler blev flisen indfyret via indfødningsneglene, når niveauswitchen kaldte på materiale. Udmadningen kørte stort set hele tiden, og ved forsøg 14 var indfyringen også kontinueret det meste af tiden. I forsøg 11, 12 og 13 dannede der sig broer i flisen. Det betød i forsøg 13, at det ikke lykkedes at få processen op at køre med kontinuer indfyring af flis.

I forsøgene blev det sikret at alle områder i pyrolysezone mindst havde været 300 °C varm i minimum ½ time. Ved forsøgsafslutningen blev heateren slukket, og gennemstrømningen af N<sub>2</sub> fortsatte, indtil temperaturen i reaktoren var under 100 °C.



Figur 2.4 Brodannelse i pyrolysereaktor i forsøg 21

### 2.2.1.3 Registreringer og målinger

Temperaturmålinger:

Temperaturen er målt flere steder i systemet, og er løbende registreret ved hjælp af datalogger, således at temperaturforløbet kan følges. I reaktionszonen er nederst målt for hver 5 cm, mens der øverst er målt for hver 10 cm. Der er målt ca. 4 cm inde i reaktoren.

Flowmålinger:

N<sub>2</sub>-flowet er målt på forsyningsledningen og er løbende registreret ved hjælp af datalogger.

Flowet af pyrolysegas er bestemt ved hjælp af et pitotrør (type S), hvor trykdifferensen mellem det totale og statiske tryk registreres. Ved hjælp af gastemperaturen, der er målt umiddelbart før pitotrøret, gassammensætningen, vandindholdet, rørdiameteren samt barometertrykket, kan flowet herefter bestemmes.

Bestemmelse af gassens vandindhold:

Pyrolysegassens vandindhold er bestemt ved gravimetrisk at måle mængden af kondenseret vand i vaskeflaskerne og det efterfølgende tørrerør.

Bestemmelse af gasser:

I afgangsrøret fra scrubberen er kontinuert udtaget gasprøver, der efter tørring er analyseret i SATGAS 700 gasanalysator fra FLS Airloq A/S. Prøverne er analyseret for O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO og CO<sub>2</sub>, og resultaterne er løbende blevet opsamlet ved hjælp af datalogger.

Bestemmelse af Cu, Cr og As i pyrolysegas:

Der er udtaget gasprøver i afgangsrøret fra pyrolysatoren. Prøverne er udtaget gennem en glassonde med munding i centrum af afgangsrøret. Prøverne er søgt udtaget så isokinetisk, som det praktisk har været muligt.

Der er fulgt fremgangsmåden beskrevet i Miljøstyrelsens anbefalede metode MEL-08a, der omhandler bestemmelse af koncentrationer af spormetaller i strømmende gas.

Dog er der ikke anvendt et støvfilter før vaskeflaskerne, ligesom forbindelsen på ca. 10 cm mellem sonde og vaskeflaske ikke har været eksternt opvarmet, men i stedet isoleret. Efter forsøget er indersiden af sonden rensed, og væsken er opsamlet.

Prøverne er ved hjælp af en vakuumpumpe udtaget med et konstant flow på omkring 0,5 liter/minut, og boblet igennem to serieforbundne vaskeflasker med en absorptionsvæske af HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Efter vaskeflaskerne er gassen tørret, og flowet er kontrolleret ved hjælp af et flowmeter, mens det samlede gasvolumen er målt i gasmåler. Endvidere er gastemperaturen målt ved gasmåleren.

Efter prøvetagningen er vaskeflasker og sonde omhyggeligt skyllet igennem med en opløsning af HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, og opløsningerne er analyseret for As, Cu og Cr ved atomabsorption på Kommunekemis laboratorium.

Ved hjælp af indholdet af metaller i vaskeflaskerne og de registrerede parametre, kan metalindholdet i pyrolysegassen bestemmes.

Bestemmelse af trykdifferens over pyrolysereaktoren:  
Trykdifferensen over reaktionszonen i pyrolysereaktoren er løbende aflæst ved hjælp af U-rørsmanometer.

#### ***2.2.1.4 Efterbehandling af koksen***

BYG-DTU på Danmarks Tekniske Universitet har udført forskellige undersøgelser af den koks, der er dannet ved pyrolysen:

1. Karakterisering af koksen ved hjælp af Scanning Elektron Mikroskopi og røntgen-analyse, SEM/EDX.
2. Muligheder for kemisk ekstraktion af metaller
3. Muligheder for elektrokemisk ekstraktion af metaller

Kommunekemi har derudover undersøgt mulighederne for at adskille metaller og koks ved hjælp af knusning og efterfølgende adskillelse i en cyklon.



# 3 Resultater

## 3.1 Pyrolyseforsøgene

### 3.1.1 Visuel bedømmelse af koksen

Efter pyrolysen er den dannede koks bedømt visuelt for at undersøge om pyrolysen er forløbet fuldstændig. Der kunne ikke konstateres upyrolyseret træ i koksen, og koksen var sort og lignede ganske almindelig trækul.

### 3.1.2 Indhold i pyrolysegassen

#### 3.1.2.1 Gasser

Under forsøgene er brugt en nitrogenmængde på 40 Nm<sup>3</sup>/time til opvarmning af træflisen. Efter pyrolysen er den totale gasmængde (Nitrogen + pyrolysegas) målt ved hjælp af et Pitotrør og gassens indhold af CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> og O<sub>2</sub> er målt. På baggrund heraf kan den producerede mængde pyrolysegas og dennes indhold af CO, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub> beregnes.

Resultaterne fremgår af tabel 2.

Forsøg nr.	Pyrolysegas Nm <sup>3</sup> /time	Indhold i pyrolysegas %	
13	3-9	CO	2-8
		CO <sub>2</sub>	4-13
		H <sub>2</sub>	0-2
14a	7-12	CO	3-5
		CO <sub>2</sub>	4-7
		H <sub>2</sub>	ca. 1
14b	12-18	CO	2-3
		CO <sub>2</sub>	3-5
		H <sub>2</sub>	ca. 1

Tabel 2 *Produceret mængde pyrolysegas og dennes indhold af CO, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>*

Det ses af tabel 2, at pyrolysegassens indhold af CO ligger mellem 2-8 %, CO<sub>2</sub> ligger mellem 3-13 % og H<sub>2</sub> ligger mellem 0-2 %.

#### 3.1.2.2 Metaller

Ved hjælp af den målte gasmængde og dennes indhold af metaller kan den mængde metaller der via gassen er fjernet fra træet beregnes. Resultaterne heraf fremgår af tabel 3.

Forsøg nr.		Konc. i gas mg/Nm <sup>3</sup>	Fordampet fra træflis %
13	As	8,3	3,7-4,3
	Cu	<0,6	<0,7
	Cr	<0,9	<0,3
14a	As	2,7	1,3-1,5
	Cu	<0,7	<0,8
	Cr	<1,2	<0,4
14b	As	4,4	2,4-2,7
	Cu	<0,3	<0,4
	Cr	0,5	0,2

Tabel 3 Gassens indhold af metaller samt den procentvise afdampning set i forhold til det oprindelige indhold i træet

Af tabel 3 fremgår det, at mellem 1,3 og 4,3 % af arsenet genfindes i gassen i forhold til metalindholdet i træflisen før pyrolysen. Med andre ord er det kun denne mængde der fordampes fra træet under pyrolysen. For kobber er det mindre end 0,8 % og for chrom er det under 0,4 %.

### 3.1.3 Indhold i koksen

Efter pyrolysen udgør koksen vægtmæssigt 31,8 % af den foreliggende vægt af træet.

Tørstofindholdet i træet er bestemt til 91 % og koksen udgør således 34,9 % af træets tørstofindhold.

Efter pyrolysen er koksen analyseret for indhold af As, Cu og Cr. Resultaterne fremgår af tabel 4.

	Mængde kg TS	Arsen mg/kg TS	Kobber mg/kg TS	Chrom mg/kg TS
Træflis	115,2	690	330	1.100
Koks	40,2	1.400	600	2.500

Tabel 4 Metalindhold i den anvendte træflis og i koksen efter pyrolyse. Resultaterne for koksen er gennemsnit af 3 analyser.

Det ses at træets vægt ved omdannelse til koks reduceres til ca. 1/3, mens metalindholdet i koksen rundt regnet fordobles i koksen.

## 3.2 Efterbehandling af koksen

### 3.2.1 Undersøgelser udført af DTU-BYG

Til de undersøgelser som DTU-BYG har gennemført er anvendt koks fra de indledende forsøg i forbindelse med konstruktion og modifikation af pyrolyseanlægget. Koksen kan derfor afvige fra den koks der er fremstillet efter at anlægget var færdigkonstrueret. Det vurderes dog ikke at der er afgørende forskel på koksen fremstillet under indkøringsperioden og efter indkøringsperioden.

#### **3.2.1.1 SEM/EDX-undersøgelser**

Ved hjælp af scanning elektron mikroskopi (SEM) og røntgenanalyse (EDX) har DTU-BYG undersøgt koksen. Disse undersøgelser viste, at ikke alle kokspartikler indeholdt Cu, Cr eller As, hvilket underbygger at ikke alt det anvendte træ har været imprægneret. I flere partikler blev Cu, Cr eller As identificeret. As og Cr blev ofte identificeret i partikler sammen mens Cu blev fundet i partikler for sig selv. I imprægneret træ vil As ofte være bundet til Cr, mens det meste Cu ligger for sig selv bundet til ligning og cellulose. Det ser ud til at disse bindingsforhold stadig i høj grad er gældende i koksen.

Langs kanten af nogle af koksstykkerne kan det ses at træstrukturen er nedbrudt og der ses mange små korn. Analyse af kornene viser at de indeholder en del As og P, der er udfældet efter at have været på dampform.

De observerede metalpartikler ligger i størrelsesordenen fra ca. 1 til 5  $\mu\text{m}$ .

#### **3.2.1.2 Kemisk ekstraktion af metaller**

DTU-BYG har gennemført forsøg med kemisk ekstraktion af metallerne. Ved benyttelse af  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{HNO}_3$ . Den største ekstraktion fundet ved pH under 1, hvor ekstraktionen var: As 15-30 %, Cu 12-30%, Cr 2-10%. Der var ikke forskel på effektiviteten af henholdsvis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{HNO}_3$ .

Der er desuden undersøgt ekstraktionseffektiviteten ved anvendelse af oxalsyre. 2,5 % oxalsyre gav ved pH ca. 2,5 følgende ekstraktionsprocenter: As 14 %, Cu 5 % og Cr 10 %.

#### **3.2.1.3 Elektrodialytisk behandling**

DTU-BYG har gennemført forsøg med ekstraktion af metallerne ved hjælp af elektrodialyse, hvor koksen blev behandlet med postevand og påtrykt en elektrisk spænding.

Med hensyn til As var resultaterne ikke entydige, idet de viste højere indhold af As i koksen efter elektrodialysen. For Cr blev fundet en ekstraktion på 2 % mens den for Cu var 28 %.

### 3.2.2 Undersøgelser udført af Kommunekemi

Der er udført forsøg med adskillelse af koks og metaller i cyklon og i væske.

Til forsøgene er anvendt koks neddelt i kuglemølle. Herefter var partikelstørrelsesfordelingen som det fremgår af tabel 5.

Partikelstørrelse ( $\mu\text{m}$ )	Vægt-%
> 1.000	0,2
500 – 1.000	3,7
250 – 500	17,3
125 – 250	41,3
63 – 125	30,8
38 – 63	6,2
25 – 38	0,5
< 25	0,0

Tabel 5 Partikelstørrelsesfordeling for den koks der er anvendt til separationsforsøg.

### 3.2.2.1 Adskillelse af koks og metaller i cyklon

Efter en række indledende forsøg med en primitiv cyklon, blev gennemført forsøg med en laboratoriecyklon udlånt af Teknologisk Institut.

Princippet i cyklonen er, at partikler separeres efter vægt, idet de tungeste partikler vil falde ned i bunden af cyklonen, mens de letteste vil suges ud gennem cyklonen. Det kunne derfor forventes at kokspartikler med metaller, der er de tungeste, kan udtages gennem bunden, mens kokspartikler uden metal fortsætter gennem cyklonen.

Der er lavet forsøg ved 5 forskellige flowhastigheder, og efter hvert forsøg er lavet en massebalance, for hvor meget kulstøv der er faldet til bunds i cyklonen, og hvor meget der er suget gennem cyklonen.

Resultaterne fremgår af tabel 6.

Flow l/min	Masse ind gram	Masse ud, bund gram	Masse ud, top gram	% i bund
10	7,36	6,93	0,43	94
30	7,74	7,32	0,42	95
50	8,97	8,59	0,23	96
80	7,19	6,87	0,12	96
100	6,53	6,27	0,26	96

Tabel 6 Resultater af forsøg med cyklon. Tabellen viser fordelingen af kokspartikler ved forskellige flowhastigheder. Massen ud gennem toppen er beregnet ud fra massen ind og massen ud gennem bunden.

Det fremgår af tabel 6, at 94-96 % af kokspartiklerne ender i bunden af cyklonen uanset flowhastighed.

Der er ikke lavet analyser af den koks der er udtaget gennem bunden, da det på baggrund af mængden ikke forventes, at den vil adskille sig nævneværdigt fra den koks der føres ind.

### 3.2.2.2 Adskillelse af koks og metaller i væske

Der er gennemført en række sedimentationsforsøg i vand med de knuste kokspartikler, idet kokspartikler med metaller vil have højere vægtfylde, og derfor falde hurtigere i vand, forudsat at de har samme form.



5 gram neddelte kokspartikler blev tilsat 2 liter vand i en skilletragt.

Det kunne iagttages at enkelte partikler faldt meget hurtigere end de øvrige partikler. Efter henstand til næste dag blev der udtaget tre prøver fra bunden af de nedsunkne kokspartikler, der hver især blev analyseret for arsen, kobber og chrom. Resultaterne fremgår af tabel 7.

	<b>Arsen</b>	<b>Kobber</b>	<b>Chrom</b>	<b>Partikelstørrelse</b>
1. udtag	840	550	2.100	Større
2. udtag	1.000	640	2.600	Større + fine
3. udtag	1.100	690	2.900	Meget fine

Tabel 7 Resultater af forsøg med sedimentation i vand. Analyseresultater af forskellige udtag fra bunden. 1. udtag er nederst.

Der ses af resultaterne en tendens til at der er stigende metalindhold op gennem de bundfældede kokspartikler. Dette er en modsat tendens end den der var forventet.



# 4 Diskussion og konklusioner

## 4.1 Pyrolyseforsøgene

Under projektet er det lykkedes at udvikle og konstruere et anlæg, der er egnet til kontinuer lavtemperatur pyrolyse af CCA-træflis.

Vanskelighederne under konstruktionsarbejdet har primært bestået i styre og kontrollere pyrolyseprocessen ved anvendelse af varm røggas til opvarmningen, og i problemer med ind- og udmadningen af træflisen og koksen. Styringsproblemerne blev løst ved at skifte fra røggas til nitrogen, der blev opvarmet ved hjælp en el-heater. Udmadningsproblemerne blev løst ved at foretage forskellige modifikationer af udmadningssystemet.

Resultaterne viser at det er muligt at pyrolysere CCA-træflis ved lav temperatur, og derved nedbring fordampningen af arsen til et minimum. Der blev under forsøgene registreret en fordampning af arsen på højst 4,3 % af det indhold der er i træflisen. For kobber og chrom var fordampningen højst henholdsvis 0,8 og 0,4 %.

Det målte og beregnede indhold af CO, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub> i den producerede gas virker umiddelbart lavt i forhold til, hvad der normalt ses ved pyrolyse af træ. Den målte mængde pyrolysegas består imidlertid dels af de her målte uorganiske gasser dels af flygtige organiske tjærekomponenter. Ved pyrolyse ved lav temperatur viser litteraturen, at de flygtige tjærekomponenter udgør en forholdsvis større andel i gassen i forhold til pyrolyse ved 600-800 °C. Dette betyder, at ved temperaturer omkring 300 °C udgør de uorganiske gasser kun en mindre del. Opvarmningsraten spiller også en rolle, idet en langsom opvarmning giver en større tjæreandel. Ved den her anvendte temperatur og opvarmningsrate virker det målte indhold af uorganiske gasser derfor realistisk.

Træflisens vægt reduceres ved omdannelse til koks til ca. 1/3, mens analyser af metallerne i træet og i koksen viser at metalindholdet i forhold til vægten kun fordobles. Det skulle forventes at metalindholdet ved reduktion af vægten med 1/3 og ved ingen fordampning af metallerne skulle tredobles. Det forventes ikke at den mindre mængde metaller end forventet er udtryk for en fordampning af metallerne, da det er helt usandsynligt at kobber og chrom skulle fordampe ved de temperaturer, der er tale om her. Afvigelsen skyldes nok snarere variation i den træflis, der anvendes til forsøgene, idet det er uhyre vanskeligt at fremstille en homogen træflis.

Ses på forholdet mellem metallerne i træflisen og i koksen, ses at forholdet er ens, hvilket viser at der ikke sker fordampning af arsen fra træflisen under pyrolysen.

## 4.2 Efterbehandling af koksen

Pyrolyseforsøgene viser at det er muligt at pyrolysere træflisen, så praktisk taget alle metaller tilbageholdes i koksen. Imidlertid er det efterfølgende nødvendigt at adskille metallerne fra koksen, således at koksens brændværdi kan udnyttes i anlæg uden særlige røggasrensningsforanstaltninger.

Under forsøgene med syreekstraktion og elektrodialytisk behandling samt forsøgene med adskillelse i cyklon og ved væskesedimentation har det ikke været muligt at påvise en effektiv adskillelse af metaller og koks.

Både ved syreekstraktionen og ved elektrodialyse blev der fundet en meget lav ekstraktion af chrom. Dette viser, at chrom er hårdt bundet i koksen, hvilket også er set i aske fra forgasning af CCA-imprægneret træ.

For at pyrolysemetoden er egnet til behandling af CCA-imprægneret træ kræver det udvikling af en egnet metode til adskillelse af metaller og koks.

## 4.3 Konklusioner

- Det er lykkedes at udvikle og konstruere et pilotanlæg til lavtemperatur-pyrolyse af CCA-imprægneret træ.
- Ved pyrolysen er det muligt at tilbageholde over 95 % af træets indhold af arsen i koksen.
- Det har ikke været muligt at eftervise en metode, hvorved metaller og koks kan adskilles effektivt.