VÄRMEFORSK

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

# Minskning av kväveoxid vid torvförbränning

Göran Blomqvist
Göran Eklund

BRÄNSLETEKNIK 224

Projekt B4-445. Minskning av kväveoxid vid torvförbränning.

Göran Blomqvist, Göran Eklund

Nikolas Berge

HUVUDINNEHÅLL

Arbetet består av experimentell studie av kväveavgivning vid snabb pyrolys av torv och en litteraturstudie av kvävets halter och förekomstformer i torv samt aktuella förbränningserfarenheter.

Pyrolysexperimenten antyder att torv från olika platser visar likartade förbränningskinetiska data och kvävemissioner och att den utgör ett mycket enhetligt bränsle. Litteraturstudien anger likartade bindningsformer. Olikheterna i förbränningsresultat kan orsakas av olika fysikalisk form etc och anläggningsegenskaper. Ytterligare undersökningar i större skala är nödvändiga för att verifiera resultaten från pyrolysen.

SUMMARY

The work is divided into two parts:

- an experimental study of the release of nitrogen compounds during flash pyrolysis of peat
- a literature study of the content and chemical bonding of nitrogen in peat, and also of peat combustion experience.

The pyrolysis experiments were performed with a Pyrola pyrolyzer capable of attaining a rate of temperature rise of 100 000 K $s^{-1}$. The pyrolyzer was equipped with two detectors during these experiments:

- a FID (flame ionization detector) for measurement of combustible volatile matter
- a NPD (nitrogen phosphorous detector) for determination of nitrogen bound to carbon (mainly HCN).

The following conclusions can be drawn from the work carried out:

1 Peat samples from different bags show a marked similarity in important combustion parameters. The data indicate that peat might be regarded as a uniform fuel from a chemical and thermodynamic stand-point. More research is however needed to be able to make a definitive statement.

2 Differences observed when burning peat at different installations are mainly due to plant-specific conditions as well as peat properties like water content, physical structure of sod peat, and inorganic constituents of peat.

3 Properties of peat char must be investigated. Nitrogen content is of particular interest.

4 Theoretically staged combustion of peat should reduce $NO_x$ emission. This has to be verified by practical combustion experiments.

5 The combustion process for large peat sods must be studied further.

6 Information regarding $NO_x$ reduction when burning peat and biomass is very scarce.

7 At least 30-50% of the nitrogen content of peat is bound as amino acids either in the form of high-molecular proteins or bound to liquids or equivalent.

8 The chemical form of the non-amino acid nitrogen is not known. Probably much of it is bound in condensed heterocyclic-aromatic ring structures. This is the most common form in bituminous coals. An increased degree of humification may increase the importance of ring structures.

9 The knowledge of nitrogen contents of Swedish peat is satisfactory.

Key words: peat, nitrogen, flash pyrolysis, amino acids, $NO_x$ emission, staged combustion.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING


1 INLEDNING 7

2 MEKANISMERNA FÖR BILDNING OCH SÖNDERFALL AV $NO_x$ 9
2.1 Allmänt 9
2.2 Termisk $NO_x$ 9
2.3 Bränsle-$NO_x$ 10
2.3.1 Allmän överblick 10
2.3.2 Pyrolys 11
2.3.3 Förbränning av flyktiga komponenter 13
2.3.4 Kväve i charen. Reduktion av NO i kontakt med char 14
2.4 Prompt $NO_x$ 15

3 KVÄVEHALTER I TORV 21

4 TORVBILDNING OCH KVÄVE I TORV 28
4.1 Relationen mellan torv och kol 28
4.2 Torvens uppbyggnad 29
4.2.1 Växtmaterialets kemiska uppbyggnad 29
4.2.2 Mekanismer för torvbildning 30
4.3 Kväve i humus 32
4.3.1 Uppdelning av torvkväve i olika fraktioner 33
4.3.2 Aminosyror 34
4.4 Mängd och fördelning av aminosyror i torv 35
4.5 Icke aminosyrebundet kväve 36

5 KVÄVETS BINDNINGSFORMER I KOL OCH LIGNITER 43
5.1 Kvävets bindningsformer i kol 43
5.2 Kväve i lignit 43

5.3 Kvävebindningens inverkan på $NO_x$-emissionen 44

6 $NO_x$-BILDNING VID PULVERELDNING AV TORV 47
6.1 Allmänt 47
6.2 Grundläggande studier 47
6.2.1 Stegvis förbränning 47
6.2.2 Inverkan av bränsle 48
6.2.3 Rökgasåterföring 49
6.3 Finska erfarenheter 49

7 $NO_x$-BILDNING VID ROSTELDNING 51
7.1 Allmänt 51
7.2 Grundläggande studier 51
7.3 Mätningar i svenska anläggningar 52
7.3.1 Anläggningar 52
7.3.2 Kväveoxidemissioner 53
7.4 Mätningar i finska anläggningar 53
7.5 Slutsatser 53

8 $NO_x$-EMISSION VID ELDNING I FLUIDBÄDD 58
8.1 Allmänt 58
8.2 Grundläggande studier 58
8.3 Mätningar i svenska anläggningar 59
8.3.1 Anläggningar 60
8.3.2 Kväveoxidemissioner 60
8.4 Mätningar i finska anläggningar 61
8.5 Slutsatser 61

9 FLASH-PYROLYS AV TORV OCH KOL 68
9.1 Teori 69
9.2 Experimentella resultat 71
9.3 Slutsatser 74
9.3.1 Torv 74
9.3.2 Kol 75
9.4 Sammanfattande tolkning av experimentella resultat 75

10 FORTSATTA INSATSER 86

10.1 Jämförande undersökningar i fall-tubsugn av kväveoxidbildningen vid förbränning av olika slags torv och av kol 86

10.2 Genomförande av förbrännings-försök i vertikalugn 86

10.3 Pyrolys och förbränning av stycketorv 87

SLUTSATSER OCH DISKUSSION 89

# 1 INLEDNING

Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning (SVTF) har av Studsvik Energiteknik AB beställt

- Projekt B4-445 Minskning av kväveoxid vid torvförbränning.

Specifikation:

Framtagning av underlag för att ge förutsättningar för kontroll och reduktion av emission av kväveoxider vid användning av i Sverige aktuella förbränningsmetoder för torv.

Arbetet omfattade följande deluppgifter:

- sammanställning av tillgängliga uppgifter om kvävets bindningsformer i kol och brunkol. Inledande experimentella insatser.
- genomgång av tillgängliga uppgifter beträffande kvävets bindningsformer i torv.
- värdering av metoder för bestämning av kvävets bindningsformer i torv och i kemiska fraktioner av torv.
- genomgång av uppgifter om kvävehalt i torv, som kommit fram inom THM-arbetet, samt av andra data som kan ge indikationer om val av torv för undersökning.
- pyrolysstudier av torv och kol med analytisk flash-pyrolysteknik.

Nedan följer en kort presentation av vårt arbete.

Kapitel 4 utgör en genomgång av vad som är känt om kvävets bindningsformer i torv och möjligheterna att genom olika separationsförfaranden isolera de olika kvävehaltiga beståndsdelarna. I samband med detta har det klarlagts att man inom ramen

för STEVs torvavvattningsprojekt i Umeå har inlett arbeten för att undersöka aminosyrafördelningen i torv.

Kapitel 3 ger en översikt av kvävehalterna i svensk torv. Sammanställningen har tagits fram av Dag Fredriksson och medarbetare och är baserat på SGUs material. Endast redaktionella förändringar har gjorts i ursprungstexten.

Kapitel 5 behandlar kvävets bindningsformer i kol inklusive brunkol. Framställningen är i huvudsak baserad på KHM-material.

Kapitel 9 Ger resultaten av de experimentella insatserna med snabbpyrolys av torv.

Följande kapitel baseras på mera allmänt material, som i stor utsträckning togs fram under förberedelserna till STEVs $NO_x$-program våren 1985 av Göran Blomqvist, Göran Eklund och Niklas Berge på Studsvik.

Kapitel 2 behandlar den grundläggande kemin bakom $NO_x$-bildning och $NO_x$-minskning.

Kapitel 6 behandlar pulvereldning.

Kapitel 7 behandlar rosteldning.

Kapitel 8 behandlar eldning i fluidbädd.

# 2 MEKANISMERNA FÖR BILDNING OCH SÖNDERFALL AV $NO_x$

## 2.1 Allmänt

Kväveoxider, i huvudsak NO, bildas vid förbränning

- genom reaktion mellan luftens syre och kväve (termisk $NO_x$)
- genom oxidation av det kväve, som ingår i bränslet (bränsle-$NO_x$)
- genom en reaktion mellan luftens kväve och kolväteradikaler i flamman.

Redan bildade kväveoxider kan överföras till molekylärt kväve genom

- homogen reaktion mellan NO och andra kvävehaltiga specier ($NH_2$)
- heterogen reaktion mellan NO och kolåterstoden vid förbränning (char) eller förgasning (sot)
- heterogen sönderdelning av NO på aska och andra fria partiklar
- heterogen reaktion mellan NO och CO.

## 2.2 Termisk $NO_x$

Kväve och syre kan förena sig direkt enligt den s k Zeldovitch-reaktionen (2.1), som senare kompletterats med den utvidgade Zeldovitch-reaktionen (2.2):

$$N_2 + O \rightarrow NO + N \quad (1)$$

$$N + O_2 \rightarrow NO + O \quad (2)$$

$$OH + N \rightarrow NO + H \quad (3)$$

Reaktion (1) har aktiveringsenergin 317 kJ/mol

(2.3) och är hastighetsbestämmande. Man har visat (2.4) att NO-koncentrationen ökar snabbt vid stigande temperatur och kan skrivas

$$(NO) = k_1 t \cdot e^{(-k_2/T)} (N_2)(O_2)^{1/2} t \qquad (4)$$

Eftersom $N_2$-koncentrationen i allmänhet inte nämnvärt kan påverkas ger detta följande möjligheter att reducera bildningen av termisk $NO_x$

- minskning av temperaturen, speciellt maximitemperaturen
- minskning av uppehållstiden vid hög temperatur
- minskning av syrehalten.

Termisk $NO_x$ har den största betydelsen vid eldning med fattiga och kvävefria bränslen som naturgas och raffinerad olja, där förbränningstemperaturen ofta är hög (>2000 K). Vid pulvereldning med kol kan emissionen av termisk $NO_x$ uppgå till 15-20% av den totala $NO_x$-emissionen (2.5). För annan koleldning i fluidbädd (2.6) och rosteldning (2.7) liksom eldning av torv (2.8) och biomassa är temperaturen så låg att andelen termisk $NO_x$ är liten.

## 2.3 Bränsle-$NO_x$

### 2.3.1 Allmän överblick

För bränsle, som innehåller kemiskt bundet kväve (kol, torv, tung olja och biomassa) uppkommer den dominerande delen av $NO_x$-emissionen genom oxidation av kvävet i bränslet. Man kan konstatera en viss ökning av $NO_x$-emissionerna med N-halten vid exempelvis pulvereldning av kol, men denna ökning är inte linjär med kvävehalten

utan sker långsammare. Bildningen och sönderfallet av $NO_x$ ett mycket komplicerat förlopp (2.9). De ingående delreaktioner, som leder fram till bildning och reduktion av NO, är ej i detalj kända. De flesta reaktionerna är emellertid kvantkemiskt beräknade. De globala förloppen är tillräckligt väl kända för att tillåta modellering och prediktering av NO-bildningen med godtagbar precision.

De parametrar, som styr bildning av NO, är upphettningshastighet, syrepotential, uppehållstid, temperatur och bränslets kemiska och fysikaliska egenskaper. Den relativa betydelsen av de olika parametrarna varierar med olika förbränningsanordningar och olika bränslen. Nedan följer en kortfattad genomgång av de processer som leder till bildning och destruktion av NO i en kolpulvereldad anläggning. I valda delar är genomgången tillämplig på alla typer av förbränningsanordningar och alla bränslen.

### 2.3.2 Pyrolys

Det första steget, pyrolysen, innebär att kolpartiklar upphettas till en temperatur på 1000-2000$^{o}$C med en hastighet av storleksordningen flera tiotusental grader i sekunden. Den exakta sammansättningen av de flyktiga komponenterna och mängden beror på kolsort, speciellt inkolningsgraden. De lätta pyrolysprodukterna innehåller i de flesta fall endast små mängder kväve. Huvuddelen av den andel av kvävet som avges under pyrolysen finns i tjäran. I tjäran är kväve i allmänhet bundet i pyridinliknande strukturer och till liten del i aminogrupper. Vid den sekundära pyrolysen av tjäran avges kväve huvudsakligen som HCN och i mindre utsträck-

ning som $NH_i$ (i=1,2,3). Kolet och vätet i tjäran avges dels som kolväten och kolväteradikaler, dels som sot.

Under det snabba pyrolysförloppet är förhållandena runt kolpartikeln i allmänhet relativt oberoende av den omgivande gasen eftersom förbränningsförloppet är långsammare än gasbildningsförloppet. De Soete (2.10) angav att en katalytisk sönderdelning av HCN på de bildade sotpartiklarna är en viktig faktor för nedbrytning av bränslekväve till molekylärt kväve, som verkar i ett tidigt skede av förbränningsprocessen. Den alstrade sotmängden kan uppgå till 30% av det brända kolets vikt (2.11).

Den andel av kolet som avges i form av flyktiga beståndsdelar vid pulverförbränning är väsentligt större än den halt flyktiga beståndsdelar, som mäts vid konventionell kolanalys enligt ISO eller ASTM. Wendt (2.12) anger formeln

$$L(T) = \frac{0.4861 \times VM + 3545 \exp\left(-\frac{20460}{RT}\right)}{1 + 3545 \exp\left(-\frac{20460}{RT}\right)} \%$$

för den andel av kolet, som kommer att förflyktigas vid temperaturen T K. VM är här den flykthalt, som bestäms med ASTM-metoden.

Den andel av det totala kväveinnehållet, som kommer att innehållas i flykten, varierar dels med sluttemperaturen, dels med sammansättningen hos det kol, som undersöks.

### 2.3.3 Förbränning av flyktiga komponenter

Som angivits ovan kommer den viktigaste kväveinnehållande flyktprodukten att vara HCN; mindre mängder $NH_i$ (i=1,2,3) anses också kunna bildas. Med utgångspunkt från grundläggande studier av ett betydande antal forskare anger Glass et al (2.13) mekanismerna för förbränning av de kväveinnehållande specierna i flykten. Man anser att huvuddragen i denna reaktionskedja nu är bevisade.

Man har exempelvis följande reaktioner (2.14, 2.15):

$$HCN + OH \rightarrow HNCO + H$$
$$HNCO + H \rightarrow .... NH_i \quad (i=0,1,2,3)$$

Det primärt bildade $NH_i$ oxideras med OH eller $O_2$ till NO. NO kan i sin tur reagera med $NH_i$ till molekylärt $N_2$ exempelvis enligt

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$$

Dessa är sannolikt huvudreaktionerna. Man tror dessutom att NO kan reagera med kolväteradikaler, som alltid finns i stort överskott (flera tiopotenser mer) i förhållande till NO i reducerande flammor

$$CH_3 + NO \rightarrow HCN + H_2O$$

Den praktiskt viktiga informationen här är att såväl NO som $NH_i$ måste vara närvarande för att man ska få bildning av molekylärt kväve. Om det inte finns NO för att förbruka poolen av $NH_i$ kommer dessa ämnen (plus en del HCN) att försvinna med avgaserna från den reducerande förbränningen. De kommer att förbrännas till NO

i det andra steg där man måste arbeta i en oxiderande miljö för att få ordentlig utbränning av kolet.

### 2.3.4 Kväve i charen. Reduktion av NO i kontakt med char

Bildning av kväveoxider av det kväve, som ingår i charen, är sannolikt av heterogen natur. Man anser att inbyggda kväveatomer i kolskelettet oxideras samtidigt med dessa, vilket innebär att C/N-förhållandet kommer att bli konstant (2.10).(1)

Endast en förhållandevis liten del av den vid charförbränning primärt bildade kväveoxiden kommer att emitteras i denna form, medan resten överförs till $N_2$ via en serie heterogena reaktioner på charens yta inklusive de interna porernas yta. Mekanismerna för denna reaktion framgår av Figur 2.3. Vid den direkta omvandlingen reagerar NO med kol bundet i matrisen under bildning av $N_2$. Reaktionen gynnas vid samtidig närvaro av $H_2$ och/eller CO. Reaktionshastigheten varierar med flera tiopotenser från kol till kol; dessutom varierar reaktionshastighetens temperaturberoende starkt. Detta innebär att man bör vara försiktig när man gör extrapolationer från kol till kol för denna process.

Vid sidan av den direkta produkten förekommer också en indirekt bildning av $NH_3$ vid närvaro av en vätekälla. Ammoniaken kan sedan reagera vidare enligt Figur 2.3 under bildning av $N_2$. Denna reaktion katalyseras också av aska. Den är

---

(1) Ett besläktat och dåligt undersökt problem, som tas upp av Glass (2.13), är omvandlingen av de kväveföreningar, som finns i det sot som bildas vid tjärans sekundära pyrolys.

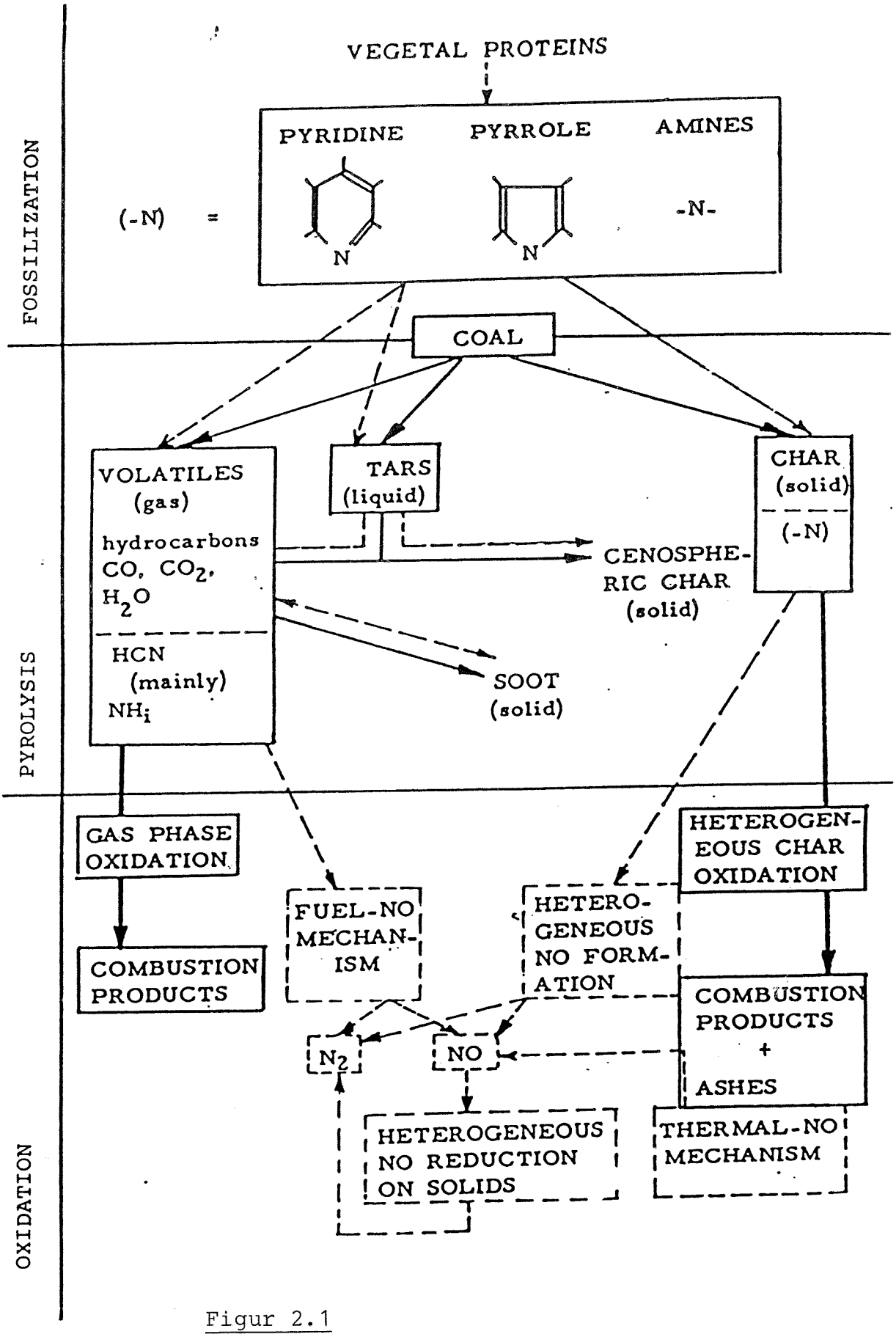
sannolikt viktig för direkta nedbrytningar av primärt bildade HCN på sot i pyrolysens inledningsskede. De heterogena reaktionerna är inte begränsade till det kväve, som frigörs vid oxidation av char. Char och aska katalyserar också andra heterogena reaktioner som innebär ett överförande av NO till $N_2$. Den viktigaste av dessa är reaktionen mellan CO och NO, som vid närvaro av lämpliga ytor ger $CO_2+N_2$.

## 2.4 Prompt $NO_x$

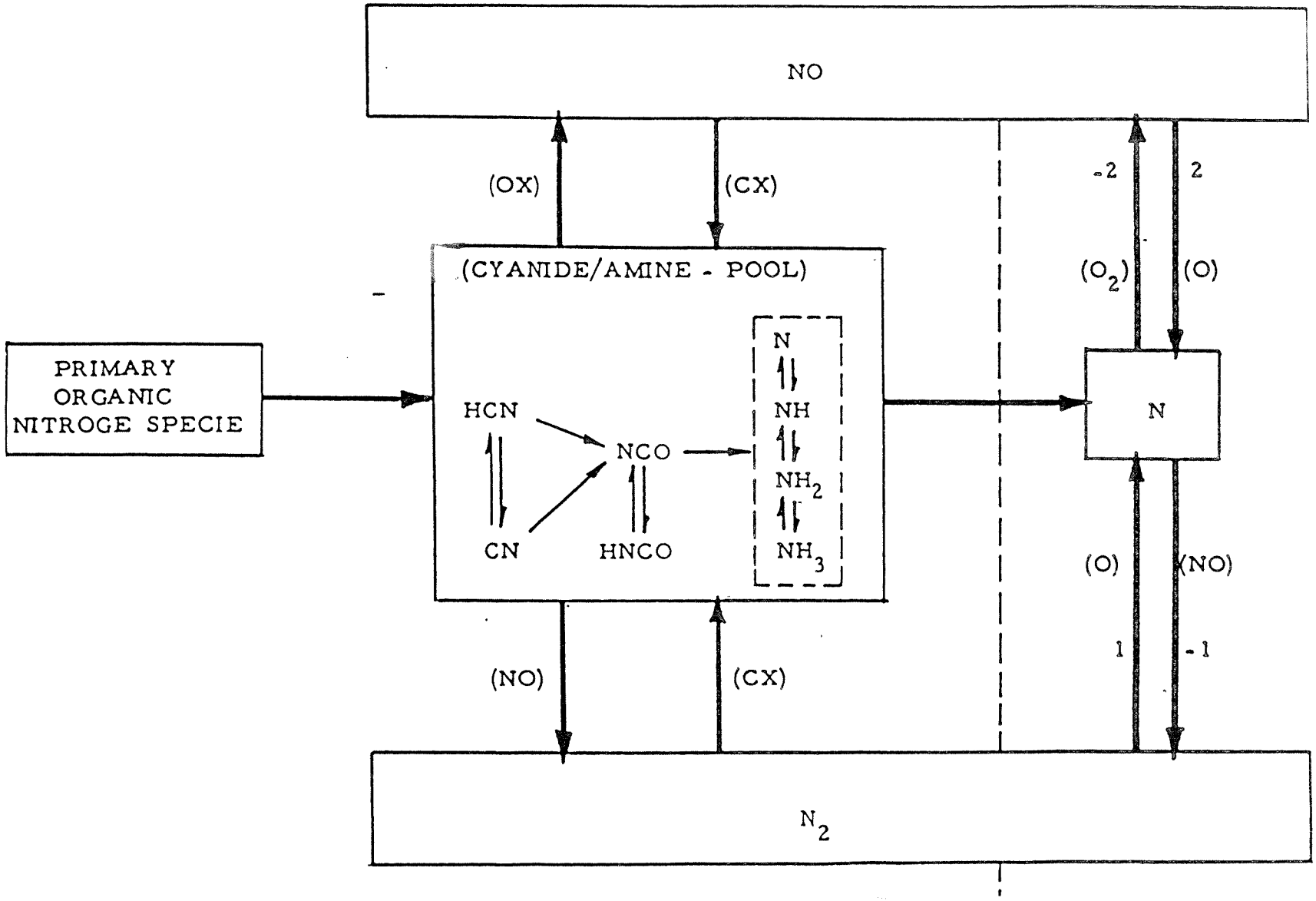
De reaktiva kolvätradikaler, som bildas vid högtemperaturpyrolysen, kan reagera med kvävgas exempelvis enligt

$$CH + N_2 \rightarrow N + HCN \xrightarrow{O_2} NO$$

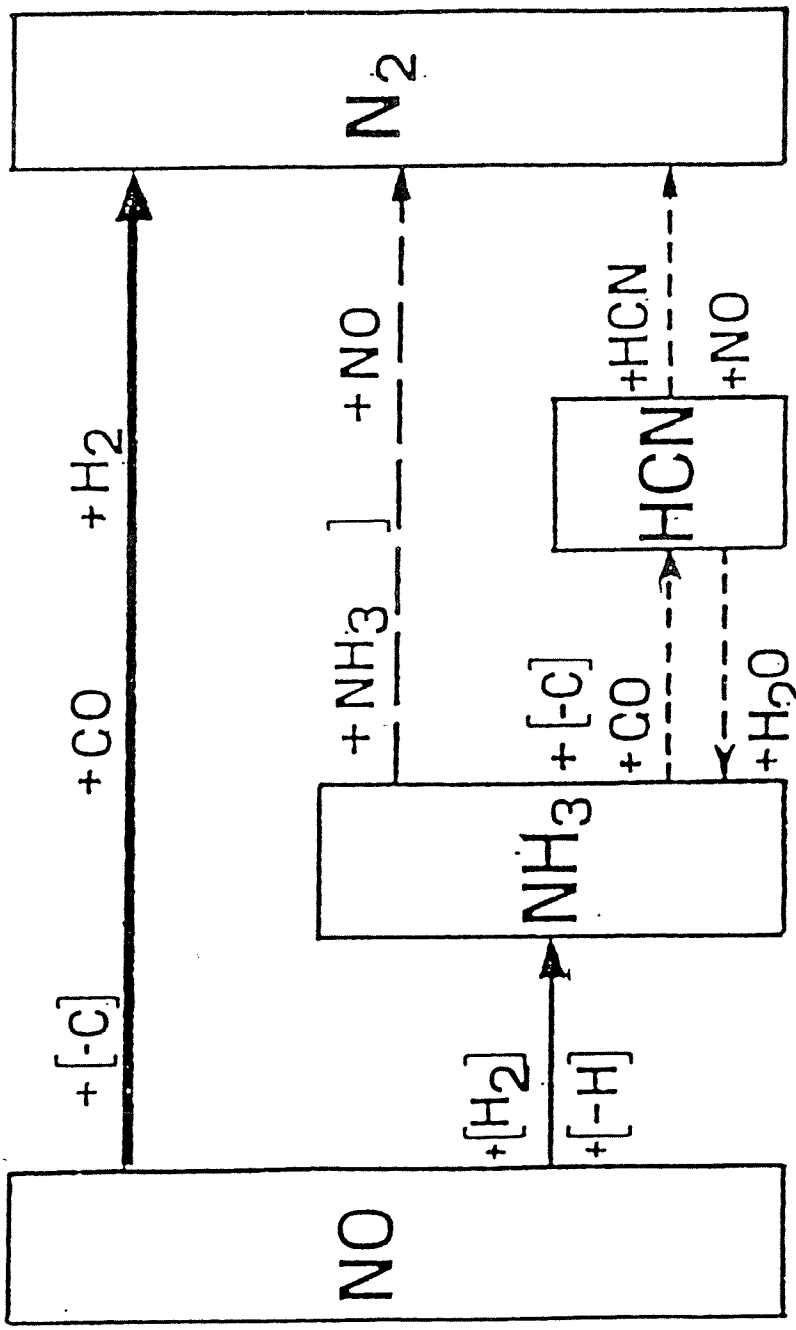
Denna reaktion har en mycket lägre aktiveringsenergi än bildningen av termisk $NO_x$ och brukar därför anges som en särskild bildningsmekanism för $NO_x$.


VEGETAL PROTEINS
PYRIDINE
PYRROLE
AMINES
(-N) =
-N-
N
N
FOSSILIZATION
COAL
VOLATILES
(gas)
hydrocarbons
CO, $CO_2$,
$H_2O$
HCN
(mainly)
$NH_i$
TARS
(liquid)
CHAR
(solid)
(-N)
CENOSPHE-
RIC CHAR
(solid)
SOOT
(solid)
PYROLYSIS
GAS PHASE
OXIDATION
COMBUSTION
PRODUCTS
FUEL-NO
MECHAN-
ISM
HETERO-
GENEOUS
NO FORM-
ATION
HETEROGEN-
EOUS CHAR
OXIDATION
COMBUSTION
PRODUCTS
+
ASHES
$N_2$
NO
HETEROGENEOUS
NO REDUCTION
ON SOLIDS
THERMAL-NO
MECHANISM
OXIDATION

Figur 2.1


NO
(OX)
(CX)
-2
2
(CYANIDE/AMINE - POOL)
$(O_2)$
(O)
PRIMARY
ORGANIC
NITROGE SPECIE
N
HCN
NCO
NH
$NH_2$
N
CN
HNCO
$NH_3$
(O)
(NO)
1
-1
(NO)
(CX)
$N_2$

Figur 2.2




Figur 2.3

REFERENSER


2.1 ZELDOWICH, Y A, SUDOVNIKOV, P Y, FRANK-KAMENESKII, D A
Oxidation of nitrogen in combustion. Translated by M Shelef, Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1947).

2.2 BOWMAN, C T, SEERY, D J
Investigation of NO formation kinetics in combustion processes: The methane-oxygen, nitrogen reactions. In "Emissions from continuous combustion systems", W Cornelius and W G Agnew, Eds, Plenum Press, N Y 1972.

2.3 LIM, K J, MILLIGAN, R J, LIPS, H I, CASELDINI, C, MERRILL, R S, MASON, H B
$NO_x$ combustion modification: $NO_x$ formation mechanism and principles of control.
In "Emission control technology for industrial boilers", Energy technology review No 62, Noyes Data Corporation, N J 1981.

2.4 MACKINNON, D J
Nitric oxide formation at high temperature.
J Air Poll Contr Assoc 24 (3), 1974.

2.5 PERSHING, D W, WENDT, J O L
Pulverized coal combustion: The influence of flame temperature and coal composition on thermal and fuel $NO_x$.
Sixteenth Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, 1976.

2.6 HAMPARTSOUMIAN, E, GIBBS, B M
$NO_x$ formation and reduction in fluidized bed combustors.
J Inst Energy 1984, 402-410.

2.7 STARLEY, G P, BRADSKAW, F W, CARRELL, C S, PERSHING, D W
The influence of bed-region stoichiometry on nitric oxide formation in fixed bed coal combustion.
Comb Flame 59, 197-211 (1985).

2.8 Förbränning av torvbränslen.
Statens Energiverk 1985:2.

2.9 SONG, Y H, POHL, J H, BEER, J M, SAROFIM, A F
Nitric oxide formation during pulverized coal combustion.
Comb Sci Techn 28, 31-39 (1982).

2.10 DE SOETE, G G
Aspects chimiques de la combustion du charbon pulverisée.
Revue de l'Institut français du petrole 37 (4), 503-530 (1982).

2.11 UBHAYAKOV, S K, STIEKLEV, D B, VON ROSENBERG, C W Jr, CANNON, R E
Rapid devolatilization of pulverized coal on hot combustion gases.
Sixteenth Symp (International) on Combustion, the Combustion Institute, 1976.

2.12 WENDT, J O L
Fundamental coal combustion mechanisms and pollutant formation in furances.
Proc Energy Combust Sci 6, 201-22 (1980).

2.13 GLASS, J W, WENDT, J O L
Advanced staged combustion configurations for pulverized coal.
Fuel nitrogen conversion during fuel rich combustion of pulverized coal and char.
Topical Report No 1, DOE/ET/15184-1152 (1981).

2.14 FENIMORE, C P
Formation of nitric oxide in pre-mixed hydrocarbon flames.
Thirteenth Symp (International) on Combustion, the Combustion Institute (1973).

2.15 HAYNES, B S
Reactions of ammonia and nitric oxide in the burnt gases of fuel-rich hydrocrbon-air flames.
Comb Flame 28, 81 (1977).

# 3 KVÄVEHALTER I TORV

Detta kapitel utgör en redigering av Fredriksson D, Ek J, Tammela P-T "Svavel, kväve och spårmetaller i svenska torvmarker", p 37-41, STEVs projektrapport TORV-85/10.

Kvävehalter varierar med torvslag, dvs växtsammansättningen och humifieringsgraden.

En sammanställning av kvävehalter (Kjeldahlkväve beräknat på askfri torrsubstans) visar att för vitmosstorven ökar kvävehalten ca 0.06% för varje grads ökning av humifieringsgraden.

Vitmosstorven har entydigt lägre kvävehalter än övriga torvslag. Högst kvävehalter har starrtorv. Starrtorv liksom övriga kärrtorvslag visar ingen ökning med torvens humifieringsgrad, detta beror troligen på att bilden störs av inblandningar av växtdelar med i sig varierande kväveinnehåll, Figur 3.1.

Materialet är sammanställt från SGUs linjeinventering i södra och mellersta Sverige (631 prover), samt en särskild torvrekognosering utförd i Norrland av Carl Larsson, SGU, 1950-51 (185 prover). Provtagningen ger en relativt god representation av olika torvslag och torvmarkstyper. Några analyser (7 prover) är från Vattenfalls Vindel-undersökningar. Detta prov är analyserade på totalkväve med Carlo Erba CHN-analysator, men de faller väl in i bilden och det är inte troligt avv Kjeldahl-kväve ger lägre halter av någon praktisk betydelse i detta sammanhang.

Sammanställning av materialet visas i Tabell 3.1.

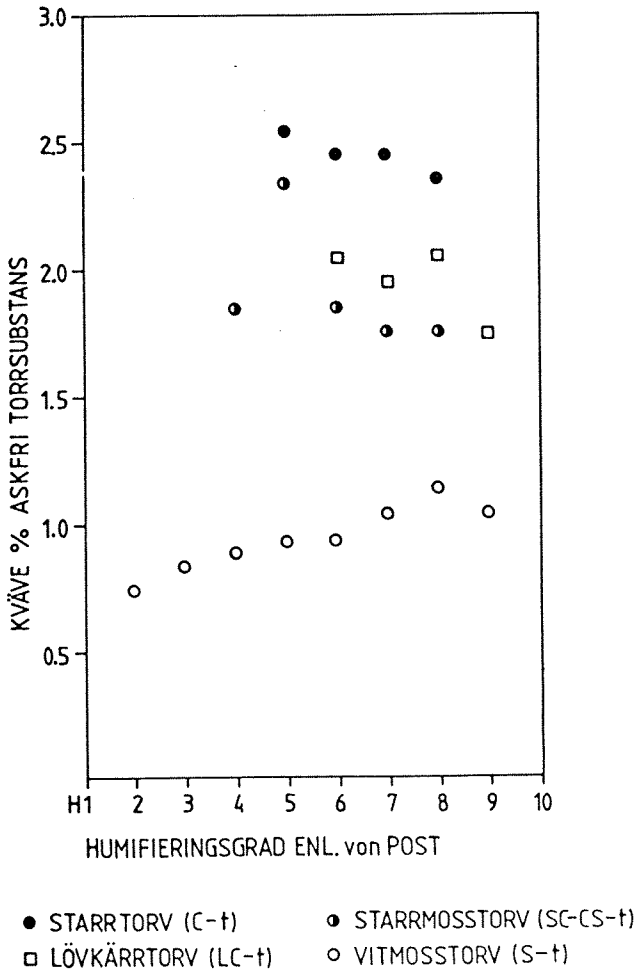
Fördelning av kvävehalterna i vitmosstorv, Figur 3.2, starrtorv, Figur 3.3, och lövkärrtorv, Figur 3.4, visas nedan.

Beräknat på torrsubstans inklusive aska blir kvävehalterna i olika torvslag och oberoende av humifieringsgrad följande:

| | $N_{50}$ (MD) % | $N_{10}$ % | $N_{90}$ % | Antagen askhalt % |
|---|---|---|---|---|
| Vitmosstorv | 0.85 | 0.59 | 1.53 | 2.0 |
| Lövkärrtorv | 1.86 | 1.18 | 2.78 | 6.0 |
| Starrtorv | 2.22 | 1.52 | 2.88 | 7.0 |

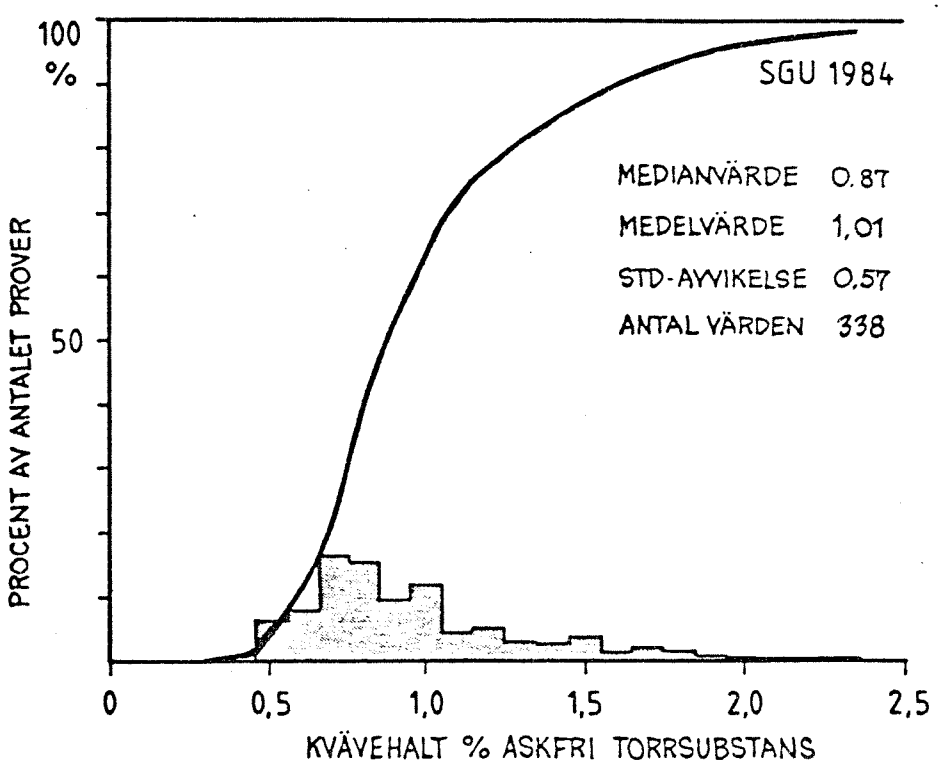
$N_{10}$ är den kvävehalt för vilken 10% av uppmätta värden ligger under angivet värde.

De torvslag, som är lämpliga för bränsletorvproduktion, har således högre kvävehalt än vitmosstorv. Förekomster av humifierad vitmosstorv, som är lämpad till förbränning, är begränsad till södra Sveriges högmosseområden och i någon mån centrala Jämtland. I det senare fallet förekommer mossetorven ofta som öar i myrar, som kan ha förhöjda svavelhalter och därför orsaka försurande utsläpp av andra anledningar.



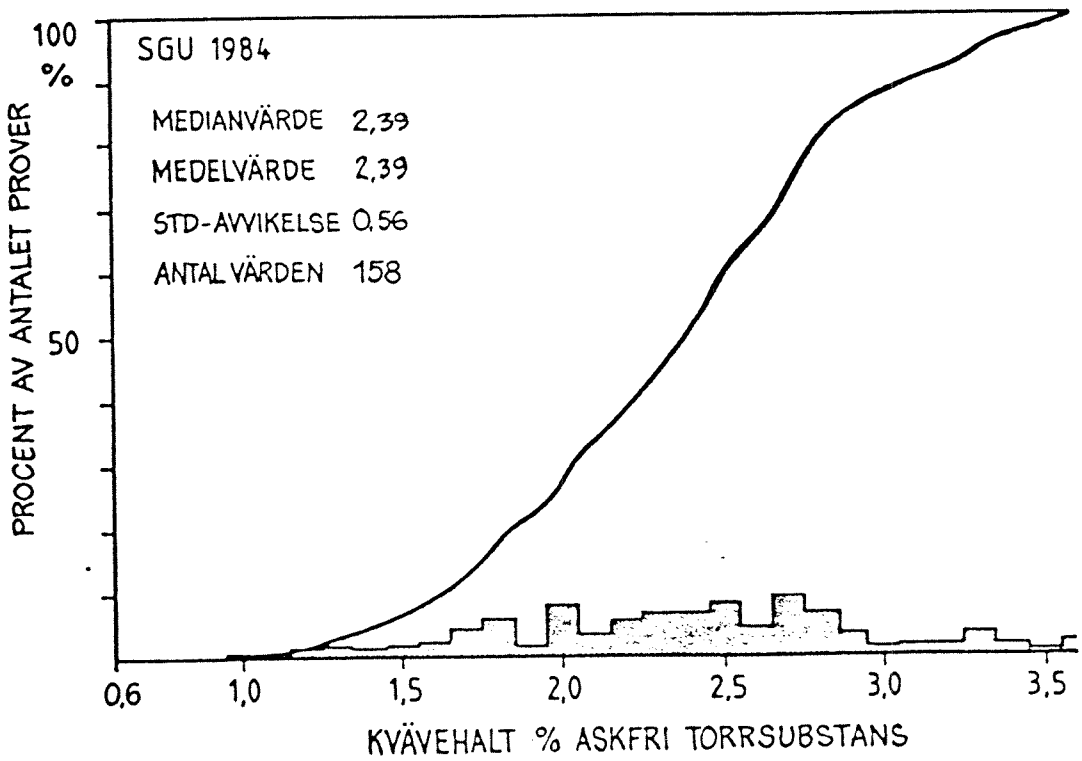

Figur 3.1

Kvävehalter (Kjeldahl-kväve) i förhållande till torvslag och humifieringsgrad.



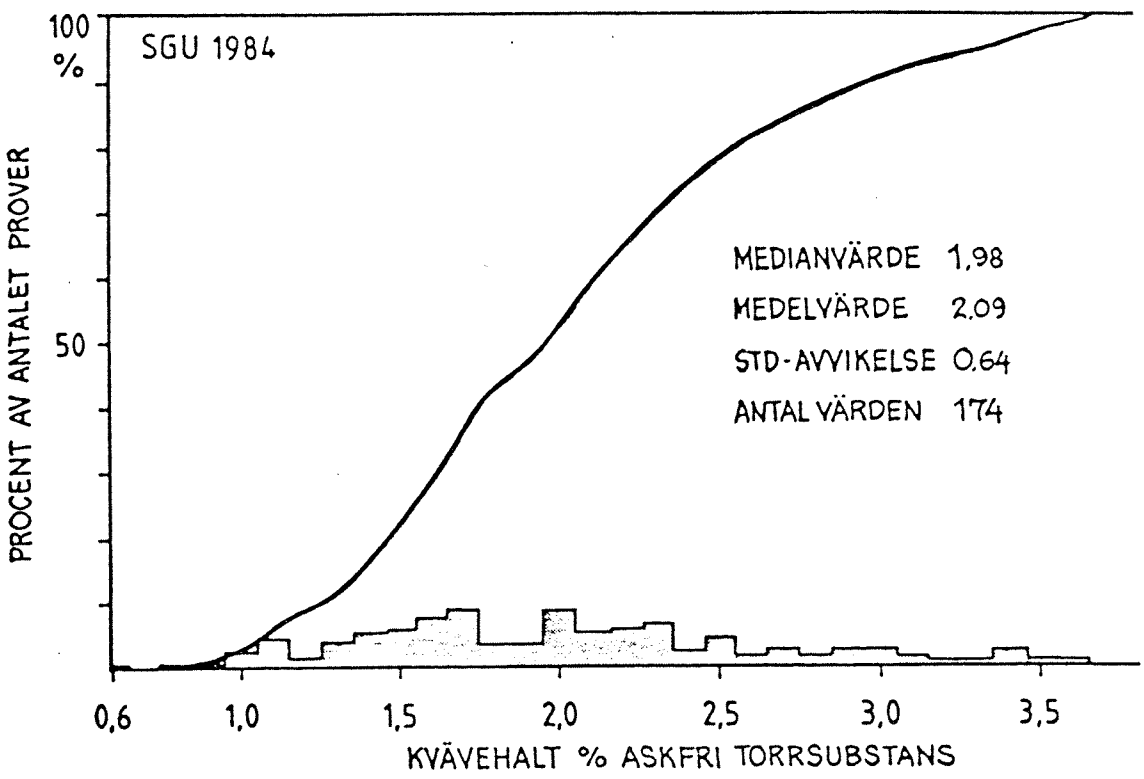

Figur 3.2

Kvävehalter (Kjeldahl) i vitmosstorv från hela Sverige.




Figur 3.3

Kvävehalter (Kjeldahl) i starrtorv från hela Sverige.




Figur 3.4

Kvävehalter (Kjeldahl) i lövkärrtorv från hela Sverige.

| Torvslag | Symbol | Antalet prover södra Sverige (S) norra Sverige (N) | | N % (waf) | Antalet prover/humifieringsgrad enligt von Post | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 |
| Vitmossetorv | S | S | 329 | S | 4 | 52 | 80 | 50 | 30 | 34 | 29 | 31 | 19 | |
| | | N | 9 | N | - | - | - | - | - | 6 | - | 3 | - | |
| | | | | min max | 0,5-1,1 | 0,5-1,7 | 0,5-2,3 | 0,4-2,2 | 0,4-1,8 | 0,6-2,4 | 0,7-2,1 | 0,5-2,1 | 0,6-1,6 | |
| | | | | MD | 0,80 | 0,75 | 0,85 | 0,90 | 0,95 | 0,95 | 1,05 | 1,15 | 1,05 | |
| Skogsmossetorv | LS | S | 22 | S | - | - | 1 | 3 | 2 | - | 2 | 7 | 7 | |
| | | N | 2 | N | - | - | - | - | - | - | - | 2 | - | |
| | | | | min max | - | - | - | 1,7-2,2 | 1,5-1,8 | - | 1,0-1,4 | 0,8-2,1 | 0,8-1,6 | |
| | | | | MD | - | - | (1,65) | 1,95 | (1,65) | - | (1,30) | 1,55 | 1,15 | |
| Starrmosstorv | CS, SC | S | 38 | S | - | - | 2 | 8 | 11 | 8 | 3 | 4 | 2 | |
| | | N | 65 | N | - | - | - | 7 | 18 | 21 | 7 | 12 | - | |
| | | | | min max | - | - | 0,9-1,6 | 0,9-2,7 | 1,2-3,4 | 1,2-3,1 | 1,2-2,7 | 1,0-3,1 | 0,4-1,4 | |
| | | | | MD | | | (1,25) | 1,85 | 2,35 | 1,85 | 1,75 | 1,75 | (0,90) | |
| Lövkärrtorv | LC | S | 166 | S | - | 1 | 1 | 1 | 6 | 17 | 30 | 63 | 42 | |
| | | N | 8 | N | - | - | - | - | - | - | 2 | 4 | 2 | |
| | | | | min max | - | - | - | 1,1-3,0 | 0,6-2,6 | 0,6-3,6 | 1,1-4,0 | 0,8-4,2 | 0,9-3,4 | 1,3 |
| | | | | MD | (2,95) | (1,95) | (3,55) | (3,5) | 2,45 | 2,05 | 1,95 | 2,05 | 1,75 | 2, |
| Starrtorv | C | S | 60 | S | - | 2 | 7 | 5 | 14 | 6 | 12 | 13 | 1 | |
| | | N | 98 | N | - | - | 1 | 5 | 49 | 26 | 10 | 7 | - | |
| | | | | min max | - | 1,3-2,3 | 1,3-2,4 | 1,4-3,4 | 1,0-4,0 | 1,2-4,2 | 1,4-3,4 | 1,2-3,3 | - | |
| | | | | MD | - | (1,80) | 1,80 | 2,30 | 2,55 | 2,45 | 2,45 | 2,35 | (1,55) | |
| Fnragmitestorv (phr) | PR | S | 11 | S | - | 1 | - | 1 | 1 | 4 | - | 2 | 2 | |
| | | N | 1 | N | - | - | - | - | 1 | - | - | - | - | |
| | | | | min max | | - | - | - | 1,4-2,6 | 1,4-2,6 | - | 1,9-2,0 | 1,8-1,9 | |
| | | | | MD | | (1,85) | - | (2,65) | (2,0) | 1,90 | - | (1,95) | (1,85) | |
| Brunmosstorv | B | S | 5 | S | - | 2 | 1 | 1 | - | - | - | 1 | - | |
| | | N | 2 | N | - | - | 1 | - | - | - | - | 1 | - | |
| | | | | min max | - | 0,9-1,4 | 1,2-2,1 | - | - | - | - | 1,3-2,3 | - | |
| | | | | MD | - | (1,15) | (1,65) | (1,95) | - | - | | (1,80) | - | |
| Totala Antalet prover | 815 | södra Sverige | S | 631 | Antalet prover: S/N per HvP | | 4/- | 58/- | 92/2 | 69/12 | 64/68 | 69/53 | 76/19 | 12/29 | 73/2 | 5/- |
| | | norra Sverige | N | 185 | Summa prover per HvP | | 4 | 58 | 94 | 81 | 132 | 122 | 95 | 150 | 75 | |

södra Sverige (S)
norra Sverige (N)

Tabell 3.1

Kvävehalter enligt linjeinventeringen samt Norrlands-rekognoseringen 1950-51 (opubl).

# 4 TORVBILDNING OCH KVÄVE I TORV

Nedanstående framställning är i stor utsträckning baserad på relevanta delar av ref 4.1 och 4.2.

## 4.1 Relationen mellan torv och kol

Torv är den första länken i kedjan torv-brunkol-bituminöst kol-antracit. Torvbildningen innebär att de normala nedbrytningsprocesserna avbryts eller bromsas genom att tillträdet till luftens syre förhindras genom nedsänkning under vattenytan. Ett stort antal växter kan delta i torvbildningen. Det viktigaste kravet är att växterna måste tåla våta miljöer.

Huvuddelen av torvförekomsterna finns idag i kalla och tempererade områden. Dessa torvtyper, som finns i Skandinavien, Finland, Sovjetunionen och Kanada, har bildats efter den senaste istiden. Den har vitmossa (sphagnum), bladmossor (bryales), starrarter (carex) och ofta inblandning av ved som karakteristiska drag. Det finns också torvbildning i tropiska områden. Denna sker delvis i salina miljöer, delvis också i sötvatten. Karaktärsväxterna (mangroveträd, näckrosor) är andra än i den arktiska och tempererade zonen, och torvbildningen karakteriseras av att såväl produktionen av biomassa som dess nedbrytning sker snabbt med en övervikt för bildningsprocesserna. Detta innebär att man endast återfinner de mest resistenta delarna av den ursprungliga förnan i torven medan resten har brutits ned. De tropiska torvlagren kan uppnå betydande mäktigheter och har eller kan få intresse för bränsleförsörjningen i vissa u-länder med stora torvförekomster som Jamaica. Den tropiska torv, som bildats i saltvatten, innehåller också ett förstadium till pyritbildning i kol genom reduktion av sulfater i havs-

vattnet. Den har därför ett betydande intresse inom kolgeologin.

## 4.2 Torvens uppbyggnad

### 4.2.1 Växtmaterialets kemiska uppbyggnad

Man kan ge en grov bild av växternas uppbyggnad genom att ange typen av de makromolekyler, som svarar för huvuddelen av deras biomassa. Dessa är:

- kolhydrater
- lignin och ligninartade ämnen
- äggviteämnen och andra peptider
- klorofyll, alkaloider o d

Makromolekylerna av kolhydrattyp karakteriseras av antalet och arten av de enkla sockermolekyler, som ingår i dem. Medan högre växter har hexoser som dominerande byggstenar förekommer bland kryptogamerna också pentoser.

Lignin bildar den vedartade substansen i träd och buskar. Likartade produkter med något varierande sammansättning ingår också i örter samt de mossor, som utgör viktiga komponenter i många torvförekomster.

Figur 4.1 ger en översiktsbild av lignin från gran. Liksom vid alla strukturformler av sammansättningen av komplexa organiska strukturer ger den endast en uppfattning av vanliga byggstenar och hur dessa är sammanfogade. Exakta kemiska formler för naturliga polymerer kan i allmänhet inte ställas upp.

Den dominerande delen av kvävet i växterna är bundet i proteiner.

I växtmaterialet finns utom i proteinerna kväve också i form av komplexa föreningar som klorofyll, alkaloider o d. I dessa ämnen finns kvävet i allmänhet bundet i aromatiska ringstrukturer. Dessa har en väsentligt större stabilitet än peptidbindningen i äggviteämnen.

### 4.2.2 Mekanismer för torvbildning

Torv är en jordart, där organiskt material i större eller mindre utsträckning har undergått biologiska och kemiska nedbrytningsprocesser till humus. Nedbrytningsgraden kallas humifieringsgrad och anges i Sverige i allmänhet efter von Posts skala från 1 till 10, där H1 representerar oförmultnad och H10 nästan helt omvandlad substans utan synlig växtstruktur. I Finland och Sovjetunionen används den s k GOST-metoden, en koagulerings- och siktningsmetod, där nedbrytningen mäts i procent. Denna metod är till skillnad från von Posts skala användbar också för industriell torv. Finska Torvindustriförbundet har tagit fram ett samband mellan von Posts humifieringsgrad och GOST-värdet, som framgår av Figur 4.2. Skalan är rent empirisk. Som framgår av figuren finns det en signifikant skillnad mellan Torvindustriförbundets värden och de som har tagits fram vid VTT (4.3).

#### 4.2.2.1 Mekanismer för humusbildning

De mekanismer, som ger upphov till humusbildning, är ungefär desamma i jord och i torv. Däremot kan det föreligga betydande skillnader beträffande vilken eller vilka av de tänkbara mekanismerna som dominerar. Som framgår av nedanstående spelar aminoföreningar en roll vid samtliga de angivna mekanismerna.

Nedanstående framställning bygger på kapitel 8 i ref 4.1. För en fylligare framställning hänvisas till denna referens och däri angivna hänvisningar.

Man brukar anse att det finns fyra olika mekanismer för bildning av humus. De illustreras av de fyra olika reaktionsvägar, som är illustrerade i Figur 4.3. De kan beskrivas enligt följande:

1. Reaktionsväg 1 innebär att reducerade sockerarter reagerar med aminosyror under bildning av brunfärgade kvävehaltiga polymerer utan inverkan av enzymer. Denna teori erinrar om Maillard-reaktionen, som uppkommer vid dehydratisering av vissa födoämnen.

   Ett möjligt schema för reaktionsväg 1 visas i Figur 4.4.

2. Reaktionsväg 2 innebär liksom väg 3 att kinoner polymeriseras till makromolekyler. Skillnaden mot föregående fall är att de polyfenoler, varav kinonerna primärt bildas, syntetiseras ur främst cellulosa genom inverkan av enzymer. Se Figur 4.5.

3. I reaktionsväg 3 i Figur 4.5 spelar lignin fortfarande en viktig roll vid humussyntesen men på ett annorlunda sätt. Här bildas kinon genom inverkan av mikroorganismer följd av enzyminverkan. Kinonerna polymeriseras till makromolekyler med eller utan inverkan av aminoföreningar.

4. Enligt den klassiska teorin angrips ligninet ofullständigt av mikroorganismer, och återstoden kommer att byggas in i humus. Lignin är enligt många forskare (4.4) motståndskraftigt mot angrepp av bakterier medan det däremot kan angripas av vissa svampar. Detsamma gäller förmodligen de ligninliknande substanser som ingår i vitmossa. En översiktsformel över lignin har givits i Figur 4.1. Man anser att man får oxidation under bildning av karboxylgrupper -COOH och kondensation med proteiner och aminosyror. En ytterligare sönderdelning av de bildade humussyrorna till fulvosyror kan ske.

Figur 4.6 beskriver mera i detalj nedbrytningen av lignin enligt den klassiska teorin.

Det är svårt att avgöra vilken av de angivna huvudreaktionerna som är den dominerande i varje särskilt fall. I de flesta aeroba nedbrytningar verkar det sannolikt att reaktionsvägarna 2 och 3 kommer att dominera. Den nedbrytning, som sker i torven efter dräneringen, kan mycket väl vara av denna typ. I mycket våta miljöer, där mikrobiell aktivitet är ringa, kan reaktionsväg 4 dominera. När man har stora temperaturvariationer liksom stora variationer i vattentillförseln också socker-amino-reaktionen sannolik (4.1).

Som framgår av nedanstående diskussion verkar det möjligt att bedöma torvens bildningsmekanism med utgångspunkt från de aminosyror, som kan frigöras vid nedbrytning av humus. Dessa data talar för att det skulle vara möjligt att avläsa nedbrytningsprocessens art ur fördelningen av ingående aminosyror.

## 4.3 Kväve i humus

Majoriteten av de undersökningar, som gjorts av kvävets förekomstformer i humus, härrör från studier av jord som innehåller en mycket mindre andel organiskt material än torv och som utsatts för aeroba betingelser under lång tid. Torv har däremot fram till den tidpunkt, då mossen börjar utdikas, skyddats för inverkan av de aeroba sönderfallsprocesserna. I samband med utdikning och följande processer (fräsning eller tillverkning av stycketorv, lagring i stack) kommer emellertid sönderfallsprocesserna igång, vilket bl a visas av de ganska stora viktsförluster (10-20%), som uppkommer vid stacklagring av torv.

### 4.3.1 Uppdelning av torvkväve i olika fraktioner

Torv och andra humusprodukter uppdelas i fraktioner genom hydrolys med stark syra, i allmänhet saltsyra. Betingelserna är inte standardiserade, vilket gör att resultat erhållna från olika forskare kan vara svåra att jämföra med varandra. De faktorer, som varierar, är:

- syrans koncentration (3 eller 6 N)
- hydrolystemperatur
- hydrolystid (12-24 timmar)
- förbehandling.

Man får följande fraktionsuppdelning:

- icke hydrolyserbart kväve
- ammoniak-kväve
- aminosyra-kväve
- icke identifierat hydrolyserbart.

Det icke hydrolyserbara kvävet utgör ofta en ganska stor andel av det totala kvävet (upp till 35% i humus, ofta mindre i organiska jordar som torv). Med ammoniak-kväve avses den andel av det hydrolyserbara kvävet, som kan vattenångdestilleras med MgO. Aminosyrakvävet är den andel av kvävet i hydrolysatet, som kan bestämmas med ninhydrin. Det icke identifierade hydrolyserbara kvävet anses till en ganska stor del bestå av sådana kvävegrupper i aminosyror som ej påverkas av ninhydrinreaktionen. Till dessa räknas kvävehaltiga grupper, som inte sitter i alfaställning till karboxylgruppen. Dessa grupper anses utgöra 30-50% av den okända hydrolyserbara fraktionen.

Hydrolys av humus medför risker för artefakter på grund av bireaktioner. En sådan artefakt är att

vissa aminosyror i den ursprungliga jorden kommer att brytas ned vid hydrolysen och uppträda som ammoniakkväve i hydrolysatet istället för aminosyrakväve. Flera olika aminosyror är instabila vid sådana reaktionsbetingelser, som föreligger under hydrolysen. Ett exempel är tryptofan, som praktiskt taget helt bryts ned.

Fördelningen av de olika fraktionerna varierar mycket mellan olika jordar. Det verkar som om torv innehåller en större andel aminosyror i förhållande till ammoniakkväve än andra jordar.

### 4.3.2 Aminosyror

Aminosyror utgör byggstenar i de växtproteiner, som är den viktigaste källan till kväve i torv och andra jordarter. Huvuddelen av aminosyrorna är bundna i peptider och s k aminosocker, medan halterna fria syror är låga i torv. Huvuddelen av de aminosyror, som man kan påvisa i hydrolysatet från torv är identiska med de aminosyror, som finns i de ursprungliga växternas äggviteämnen. Förutom dessa aminosyror finns några, som är kända som resultat av mikrobiell verksamhet. Dessa har syntetiserats av de bakterier och svampar, som medverkat vid den organiska substansens nedbrytning. Dessa aminosyror förekommer inte i de växter, som från början givit upphov till torven och de har följaktligen bildats genom en sekundär process.

#### 4.3.2.1 Bestämning av aminosyror

Bestämningen av aminosyror sker numera praktiskt taget uteslutande med kromatografiska metoder. De viktigaste metoderna är här jonbytarkromatografi och HPLC (högtrycksvätskekromatografi). Man har tagit fram automatiska analysutrustningar för bestämning av aminosyror, som finns kommersiellt

tillgängliga. Också gaskromatografiska metoder har använts i vissa tillämpningar.

Man kan generellt säga att identifiering av de förekommande aminosyrorna idag inte är något problem. Däremot ger en god bestämning av de enskilda aminosyrornas halter i torv och humus fortfarande upphov till svårigheter. Detta sammanhänger som nämnts bl a med att hydrolysen kan leda till sönderfall av en del av de aminosyror, som finns i den ursprungliga torven, ofullständig extraktion och eventuellt ofullständig separation av de ingående aminosyrorna. Förbehandlingen, speciellt avsaltningen av aminosyrablandningen, tycks kunna leda till totalförlust av enstaka aminosyror.

## 4.4 Mängd och fördelning av aminosyror i torv

Aminosyrafraktionen innehåller de aminosyror, som kan hydrolyseras med 20% HCl, och utgör 5.7-10.3% av torvens organiska massa. Kväveinnehållet i dessa aminosyror utgör 28-58% av torvens totala kväveinnehåll. Siffrorna, som tagits fram av Rakovskii och Pal'min (4.5), baseras på studier av rysk torv av olika botanisk sammansättning och olika humifieringsgrad. Som framgår av vad som har sagts tidigare är detta en underskattning av den faktiska halten av aminosyror i torven, eftersom vissa aminosyror sönderdelas av hydrolysförfarandet.

Enligt de ryska forskarna (4.5, 4.6, 4.7), som citerats av Given och Dickinson, är aminosyrorna desamma som fanns i de växter, som ursprungligen byggt upp torven, och de förekommer i samma proportioner som i ursprungsmaterialet. De aminosyror, som är karakteristiska för mikroorga-

nismernas cellväggar har inte påvisats i nämnvärd mängd vid studierna av rysk torv. Detta antyder att mikrobiell aktivitet spelat en förhållandevis liten roll vid nedbrytningen.

Denna slutsats har ifrågasatts av Kurbatov (4.8), som anser att en huvuddel av sönderdelningsprodukterna består av rester av mikroorganismer. Hans slutsats kan möjligen sammanställas med uppfattningen att praktiskt taget all nedbrytning av torvsubstans i myren sker i samband med torra perioder, då vattnet delvis sjunker undan och tillåter inverkan av aeroba mikroorganismer. Detta är orsaken till att man ofta har lager av höghumifierad torv som omges av lager av lägre humifierad torv.

Till skillnad från de ryska undersökningarna visar studier av amerikansk sydstatstorv en aminosyrasammansättning, som är starkt påverkad av mikrobiell aktivitet (4.2). Man kan identifiera ett betydande antal aminosyror, som är karakteristiska för bakteriernas cellväggar. Då dessa torvsorter är helt olika de vi har i Sverige syns de ha ett mera begränsat intresse.

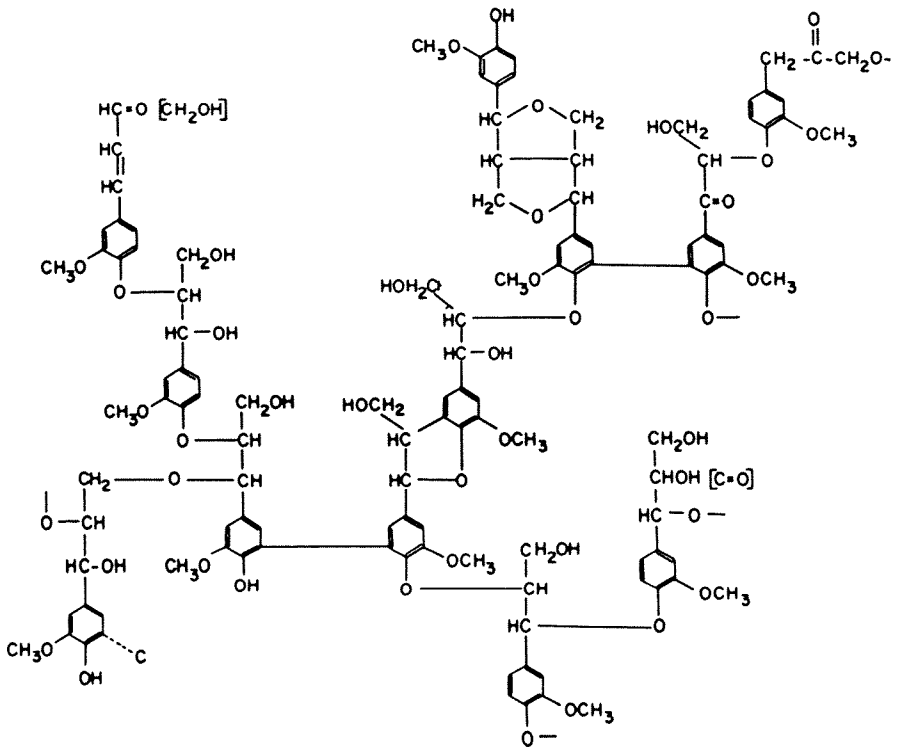
## 4.5 Icke aminosyrebundet kväve

Kunskaperna om den del av kvävet i torv, som inte frigörs vid hydrolys med 20% HCl, är rätt begränsad. En del består av kväve i aminosyror, som är bundna vid humus med så starka bindningar att den vanliga hydrolysmetoden inte är tillräcklig för att bryta bindningarna. Alkalisk hydrolys av restprodukterna från saltsyrahydrolysen frigör aminosyror bundna vid aromatiska grupper (4.1). Det är också ibland möjligt att öka utbytet av aminosyrafraktionen genom en andra hydrolys med saltsyra plus väteperoxid. Detta visar liksom

vissa infrarödspektroskopi-data att en icke oväsentlig del av det icke hydrolyserbara kvävet föreligger i form av stabila peptidkomplex med aminosyror.

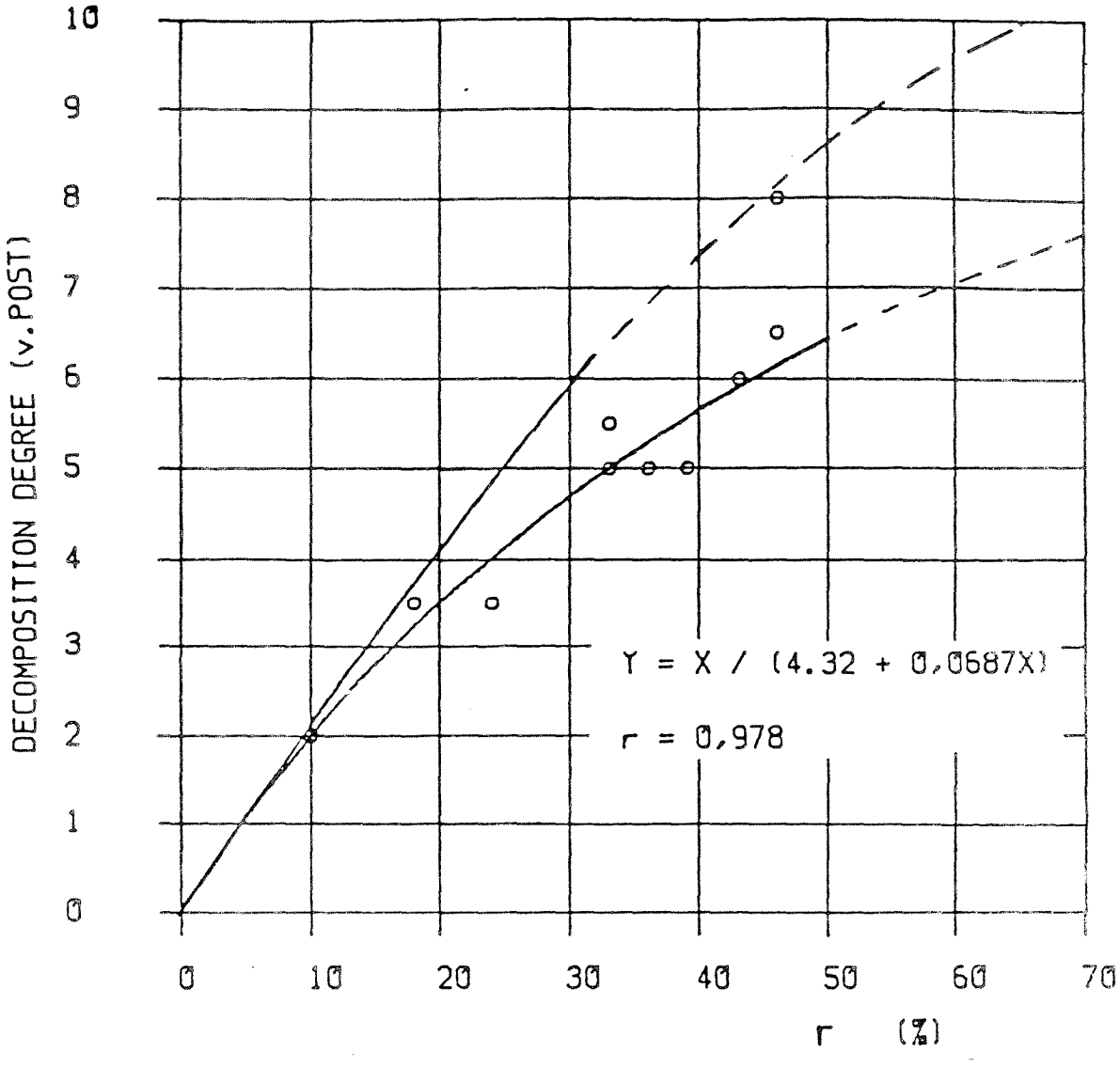
Man måste dock konstatera att en betydande del av kvävet finns i okända strukturer. Stevenson föreslår följande fem möjligheter:

1. som fria aminogrupper ($-NH_2$)
2. som öppna kedjor (-NH-, -N=)
3. som del i en heterocyklisk ring som -NH- i indol eller pyrrol eller -N= i pyridin
4. som en del i en brygga mellan kinon-grupper
5. som en aminosyra bunden till en aromatisk ring på ett sådant sätt att syran inte frigörs vid hydrolys.



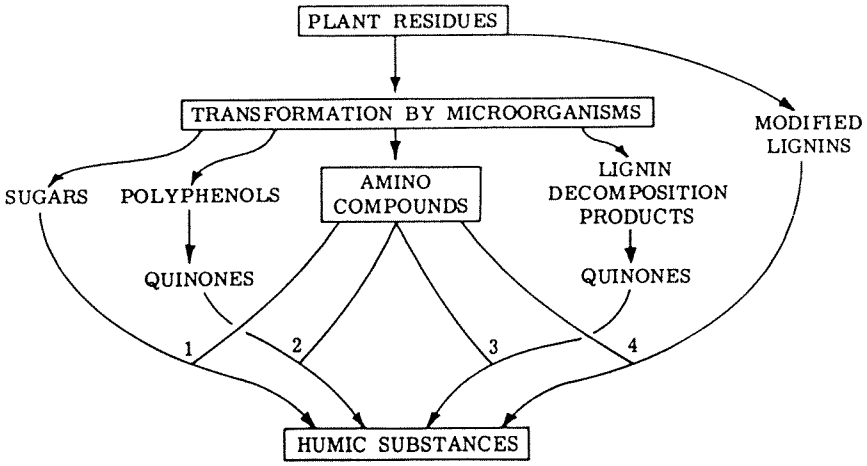
Figur 4.1

Schematisk bild av lignin från gran (4.9).



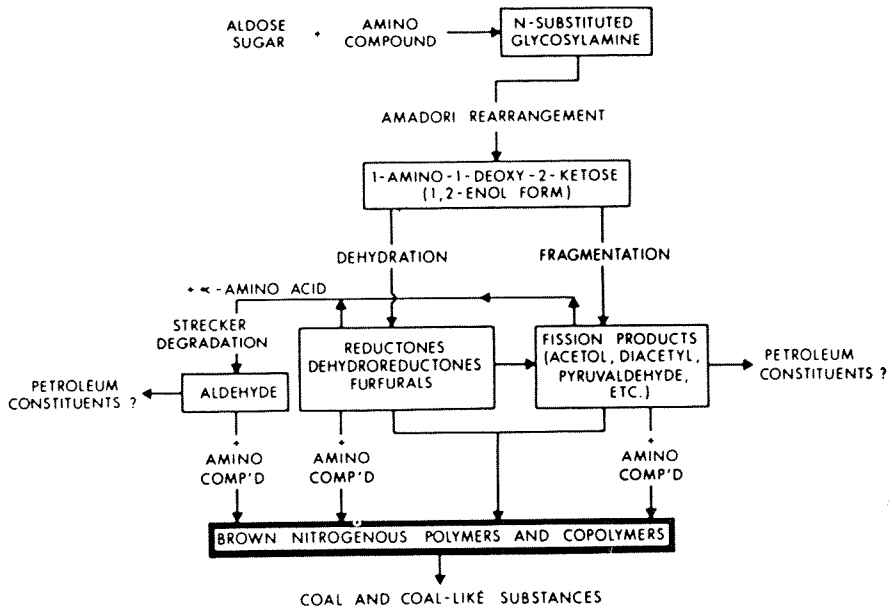

Figur 4.2

Jämförelse av torvens humifieringsgrader. 1. Används av Torvindustriförbundet. 2. VVTs bränsle- och smörjmedelslaboratorium (4.3).



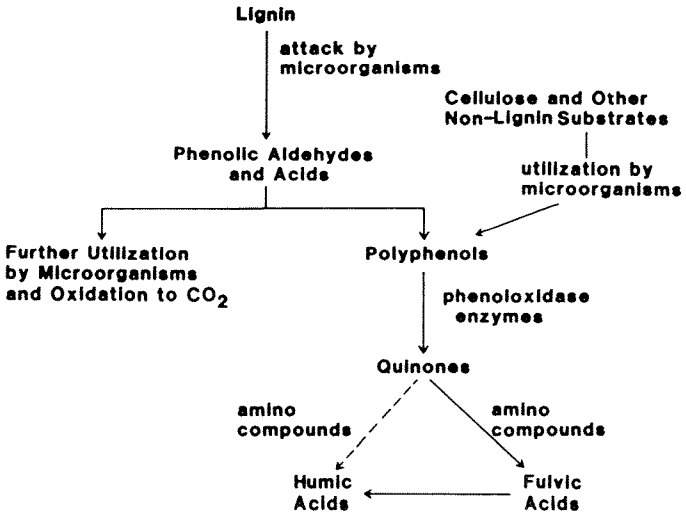

Figur 4.3

Mekanismerna för bildning av humusämnen. Aminoföreningar som producerats av mikroorganismer kan reagera enligt fyra olika reaktionsvägar (4.1).



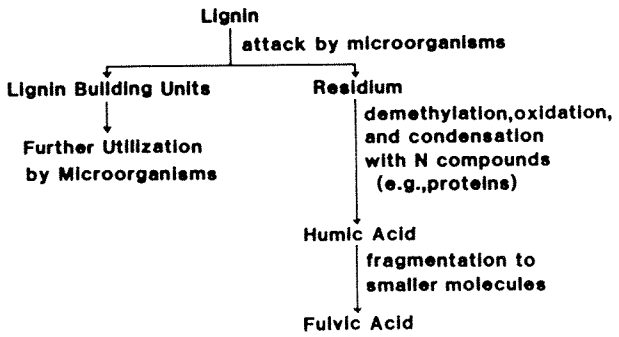

Figur 4.4

Bildning av fossilt material genom reaktion mellan reducerande sockerarter och aminoföreningar (4.1).




Figur 4.5

Schematisk bild av polyfenolteorin för humusbildning (4.1).




Figur 4.6

Schematisk bild av ligninteorin för humusbildning (4.1).

REFERENSER


4.1 STEVENSON, F J
Ch 3 and 8 in "Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions".
Wiley-Interscience, NY 1982. ISBN 0-471-09299-1.

4.2 GIVEN, P H, DICKINSON, C H
Biochemistry and microbiology of peats.
Ch 4 in "Soil biochemistry", Vol 3, Paul, E A, McLaren, A D (eds).

4.3 MOILANEN, A, NIEMINEN, M RANTA, J
Frästorvens förbränningstekniska egenskaper. Delrapport 1 till "NE 1460 76 SVEFIN TORV: Egenskaper och testningsmetoder för energitorv". (Blomqvist, G, Fredriksson, D, Thun, R, eds.)

4.4 BLOMQVIST, G, FREDRIKSSON, D, THUN, R
Torvbildning. Kap 2 i NE 1460 76 SVEFIN TORV.

4.5 RAKOVSKII, V E, PAL'MIN, I A
Torf Prom, 42, 23 (1965). Chem Abstr A63, 17082 (1965).

4.6 RAKOVSKII, V E, PAL'MIN, I A
Tr Kalininsk Torf Inst No 13, 87 (1963). Chem Abstr 61, 10508 (1964).

4.7 PAL'MIN, I A, RAKOVSKII, V E
Tr Kalininsk Trof Inst No 13, 96 (1963). Chem Abstr 61, 15293 (1964).

4.8 KURBATOV, I M
Second Internat Peat Congr (Leningrad, 1963). (R A Robertson, ed.) Vol 1, p 133. Her Majesty's Stationary Office, Edinburgh (1968).

4.9 PEARL, I A
Lignin chemistry.
Chem Eng News, July 6 Issue, 81-92.

# 5 KVÄVETS BINDNINGSFORMER I KOL OCH LIGNITER

## 5.1 Kvävets bindningsformer i kol

Praktiskt taget allt kväve i kol är organiskt bundet. Detta medför att man inte kan hoppas rena kolet från kväve med någon form av kemisk eller mekanisk kolrening.

Det är betydligt svårare att mera i detalj identifiera hur kväve är bundet i kol än i torv (se kapitel 4). Man kan genom oxidativ nedbrytning isolera kväve innehållande aromatiska molekyler, som ingår i kolets organiska struktur. Man har också visat vid pyrolysförsök att man har två olika typer av bundet kväve, av vilka den ena ger ett maximum i kväveemissionen vid 900$^{o}$C och den andra vid 1200$^{o}$K. Genom modellförsök kan man tillskriva emissionen vid det lägre maximum till alifatiskt bundet kväve och det vid den högre temperaturen till aromatiskt bundet kväve. Andelen alifatiskt bundet kväve är högre för lågt inkolat kol som brunkol (5.1, 5.2). De aromatiska grupperna består av bl a pyridin- och pyrrolringar, medan de alifatiska utgörs av amino- och amidgrupper.

Med utgångspunkt från denna och andra undersökningar har man tagit fram förslag till medelstrukturer för kol. En av dessa visas i Figur 5.1 med exempel på alifatiskt och aromatiskt bundet kväve.

## 5.2 Kväve i lignit

Lignit intar i många avseenden en mellanposition mellan torv och stenkol. De alifatiskt bundna kväveinnehållande grupperna ökar i relativ

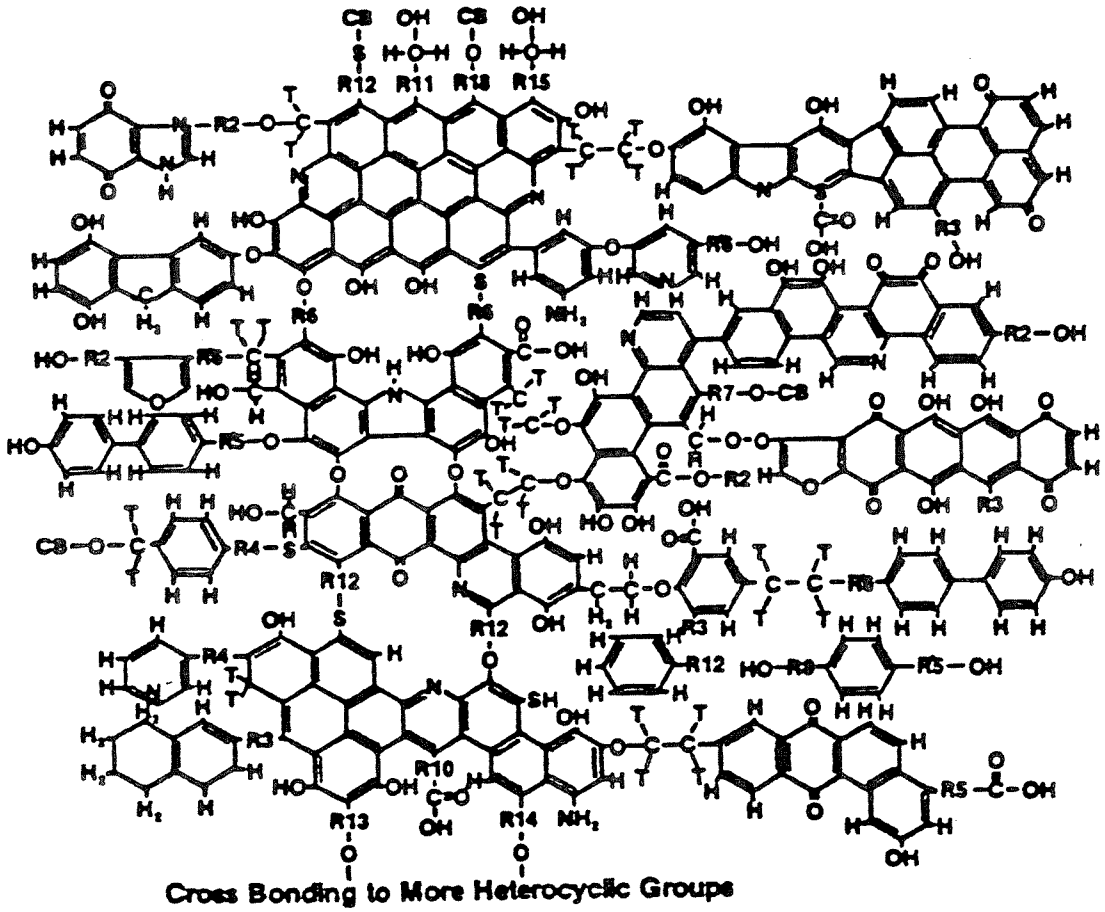
betydelse. Man kan också på samma sätt som i torv frigöra aminosyror genom en behandling motsvarande den för torv.

## 5.3 Kvävebindningens inverkan på $NO_x$-emissionen

Undersökningar av förbränaning av gasformiga och flytande bränslen anger att $NO_x$-emissionen är oberoende av kvävets bindningsform i bränslet (5.3). Detta kopplat till erfarenheten att halten flykt är den dominerande parametern vid bestämning av $NO_x$-emissionen (5.3) leder till uppfattningen att den andel av kvävet som kan drivas av som flykt är av stor betydelse. Den del, som är bundet i stora aromatiska komplex kommer endast att lämna ett mindre bidrag (konversionsfaktor £20%). Till detta kommer att andelar aromatiskt respektive alifatiskt kväve samvarierar med inkolningsgraden så att låg inkolningsgrad motsvarar hög flykthalt och hög andel alifatiskt kväve. Detta innebär för lågrankkol

- vid förbränning med överskottsluft kommer en stor del av kvävet att ge $NO_x$
- vid stegvis förbränning (ett luftunderskott i första steget följt av ett oxiderande sidosteg) kan man arrangera förbränningen så att en stor del av kväet i kolet överförs till kvävgas.

Detta innebär att kvävets förekomstformer i fasta bränslen har betydelse för andelen flyktkväve och att bindningsformerna samvarierar med bränsledata, som styr förbränningsförloppet.




Kasper, 1981.

Figur 5.1

Typisk kolmolekyl (5.4).

REFERENSER

5.1 BEAM, D J et al
Environmental consequences of increased coal utilization in Sweden.
Draft final report May 22, 1981, to Studsvik Energiteknik AB by Battelle Columbus Laboratories, Columbus, Ohio.

5.2 KLEIN, J, JÜNTGEN, H
Studies on the emissions of elemental nitrogen from coals of different rank and its release under geochemical conditions.
Advances in Organic Geochemistry, 647 (1971).

5.3 SONG, Y H, BLAIR, D W, SIMINSKI, V J, BARTOK, W
Conversion of fixed nitrogen to $N_2$ in rich combustion.
Eighteenth Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, 1981.

5.4 KASPER, S
Coal conversion chemistry, see it on common terms.
Industrial Research and Development 23, 164 (1981).

# 6 $NO_x$-BILDNING VID PULVERELDNING AV TORV

## 6.1 Allmänt

$NO_x$-emissionerna vid pulvereldning motsvarar vid kol 30-50% av den kvävemängd, som finns i bränslet. Detta innebär inte att den registrerade $NO_x$-kvantiteten uteslutande härrör från det kväve som finns i bränslet; vid pulvereldning uppnås ofta sådana temperaturer att bildning av termisk $NO_x$ blir möjligt (se kapitel 2). Detta gäller speciellt kol; enligt finska erfarenheter (6.2) är termisk $NO_x$ möjlig också vid torvförbränning.

Relativt knapphändiga uppgifter föreligger om $NO_x$-emissionerna vid torveldning. SNV (6.1) anger 100-250 ppm vid vanlig pulvereldning och 250-575 vid cykloneldning, som ger högre förbränningstemperaturer. THMs undersökningar omfattar inga torvpulvereldade anläggningar. VTTs undersökning (6.2) omfattar däremot en jämförelse mellan två kolpulvereldade och två torvpulvereldade anläggningar.

## 6.2 Grundläggande studier

### 6.2.1 Stegvis förbränning

För att kunna minska de höga emissionerna av $NO_x$ från en pulverflamma som brinner i överskottsluft (luftfaktor >1) kan man dels genomföra någon form av rökgasrening, dels genomföra modifikationer av förbränningsmekanismen. Detta senare innebär att man låter den primära förbränningen ske understökiometriskt, varigenom en del av bränslekvävet omvandlas till kvävgas. Tillräckligt med luft tillsätts sedan för att man ska få ett tillräckligt lokalt luftöverskott för en god utbränning.

Principerna för stegvis förbränning utnyttjas för konstruktion av speciella låg-$NO_x$-brännare men används också i form av over fire air (OFA), dvs sekundärluft från luftportar placerade över en brännare med bränslerik blandning.

### 6.2.2 Inverkan av bränsle

Huvuddelen av studierna av stegvis förbränning har utförts med kol, och vi har inte kunnat finna någon undersökning där man använt stegvis förbränning av torv. Vissa undersökningar finns dock, där man jämför bituminöst kol med ligniter vid understökiometrisk förbränning. Chen et al (6.3) har visat

- hög flykthalt ger låg $NO_x$-emission
- låg inkolningsgrad gör att en stor del av värmen utvecklas i det första (understökiometriska) steget. Den kan då kylas bort i detta steg, och man får en sval sekundärflamma med liten $NO_x$-emission.
- kvävehaltens inverkan är tveksam för kol.

Dessa data skulle antyda att stegvis förbränning skulle vara ett effektivt sätt att minska $NO_x$-emissionen vid pulvereldning av torv. Man kan också observera (6.4) att kombinationen låg-$NO_x$-brännare och OFA ger en något större reduktion av $NO_x$ (65-70%) för subbituminösa kol än för bituminösa kol (60-70%).

### 6.2.3 Rökgasåterföring

Det bör påpekas att hög flykthalt ger höga $NO_x$-emissioner om hela förbränningsförloppet sker i oxiderande miljö.

Speciellt vid förbränning av bränslen med hög flykthalt kan också andra metoder än direkt stegvis förbränning vara effektiva bara de sänker syrgasöverskottet. En sådan metod är rökgasåterföring, som kan inntebära att man använder rökgaserna som transportmedium för bränslet.

## 6.3 Finska erfarenheter

Den finska studien (6.2) omfattar två kraftvärmeverk på respektive 60 MW värme/30 MW el (D) och 120 MW värme/65 MW el (E). I båda anläggningarna används olja som hjälpbränsle, i D med 50% och i E med 7-12%. Förbränningstemperaturen ligger vid 1100-1200$^{o}$C, varför andelen termisk $NO_x$ är liten.

De uppmätta $NO_x$-emissionerna är i anläggning D ca 150 mg $NO_x$/MJ och i anläggning E ca 120 mg $NO_x$/MJ. Dessa värden ligger avsevärt under de nivåer som man har vid koleldning (ca 300 mg $NO_x$/MJ vid finska jämförelseanläggningar. En möjlig förklaring är rökgasåterföring eftersom bränslet transporteras med rökgaser.

I den finska undersökningen ingick också en cykloneldad anläggning för torv. Denna gav de högsta $NO_x$-utsläppen (ca 350 mg/MJ).

REFERENSER

6.1 Miljöeffekter vid ved- och torvförbränning.
SNV PM 1708, augusti 1983.

6.2 POHJOLA, V, HAHKALA, M, HÄSÄNEN, E
Studie av utsläppen från kol-, torv- och oljeeldade värmekraftverk.
VTT Forskningsrapport 231 (1985).

6.3 CHEN, S L, PERSHING, D W, HEAP, M P
$NO_x$ formation from different coal types in a bench scale reactor under excess air and staged combustion conditions.
SVF-rapport nr 129 (1981).

6.4 LISAVSKAS, R A, SNODGRASS, R J, JOHNSON, S A, ESKINAZI, D
Experimental investigation of retrofit low $NO_x$ combustion systems.
Paper presented at the 1985 Joint Symposium on Stationary Combustion, May 6-9, 1985.

# 7 $NO_x$-BILDNING VID ROSTELDNING

## 7.1 Allmänt

För eldning av stycketorv är pannor med fasta eller rörliga rostar vid sidan av fluidbäddpannor de vanligaste installationerna. Studier av flera rosteldade anläggningar ingick såväl i det svenska THM-projektet 1984 som i de undersökningar, som genomfördes av VTT 1980-83 (7.1).

Uppskattningar av SNV (7.2) anger sannolika emissioner på 100-300 mg/MJ för rosteldning av torv.

## 7.2 Grundläggande studier

Grundläggande undersökningar av mekanismen för $NO_x$-bildning och $NO_x$-reduktion i torveldade anläggningar verkar inte föreligga.

För kol i fasta bäddar har Starley et al (7.3) undersökt inverkan av stegvis förbränning (tillförsel av en del av förbränningsluften ovanför bädden; OFA = over fire air). På detta sätt får man understökiometriska förhållanden i bädden. Man har dragit följande slutsatser:

- Det är möjligt att sänka bränslekvävets övergång till NO från 12 till 4% genom att använda stegvis förbränning (SR = 0.66). NO-emissionen är en lineär funktion av SR.
- Stegvis förbränning i system med fast bädd påverkar bildningen av NO främst genom att kvävet överförs till reducerande former, som inte lätt överförs till NO vid slutförbränningen.
- Den viktigaste mekanismen för minskning av NO i bädden är homogen reduktion av NO till kvävgas med kolvätefragment.

Stokereldning utgör ett mellanting mellan suspensionseldning och eldning på fast rost. $NO_x$-emissionerna vid eldning av kol med luftöverskott är här större (12-20% av ingående bränslekväve) än vid fasta rostar.

Det är möjligt att reducera $NO_x$-emissionerna med ca 50% genom kombination av stegvis förbränning med OFA och en minskning av andelen fina partiklar i kolet (7.4). Försök har gjorts med kol och biobränsle med likartade relativa begränsningar av emissionerna (7.5). Det bör noteras, att den relativa andel av bränslekvävet, som emitteras som $NO_x$, är mycket större för biobränslen än för kol.

## 7.3 Mätningar i svenska anläggningar

I samband med THM genomfördes mätningar på tre rosteldade anläggningar. För en av anläggningarna (Vuollerim) gjordes körningar med två bränslen med mycket skiljaktiga kvävehalter. För de övriga två användes lokalt tillgänglig torv. Varierande bränslesammansättning gör det svårt att separera anläggningsberoende och bränsleberoende faktorer. I samtliga anläggningar användes stycketorv.

Bränsleanalyserna finns i Tabell 7.1 (7.6).

### 7.3.1 Anläggningar

B. Rost 0.5 MW termiskt i Vuollerim. Rostersteg uppdelade i fasta och rörliga sektioner. Primärluft tillförs individuellt till rosterstegen, sekundärluft genom portar ovanför rosten.

E. Rost 5.5 MW termiskt i Surahammar. Snedrost med torkzon (fast rost), förbränningszoner (rörlig rost), slutförbränning (fast rost). Primärluft tillförs under och sekundärluft ovanför rosten.

F. Rost 30 MW termiskt i Umeå. Inblandning trädbränsle 10%. 4-stegs rörlig rost följd av fast slutförbränningsrost.

### 7.3.2 Kväveoxidemissioner

Kväveoxidemissionerna från de olika pannorna framgår av Tabell 7.2, som tagits fram ur (7.6). Värdena avser emissionerna vid drift utan kalktillsats. Resultaten från provningarna med kalktillsats är likartade.

Det framgår av tabellen att $NO_x$-utsläppen för samtliga pannor ligger inom intervallet 5-10% av den kvävemängd, som finns i bränslet.

De $NO_x$-mätningar, som gjorts inom ramen för THM, antyder en ökning av kväveoxidemissionen med stigande kvävehalt i bränslet. Detta framgår av Figur 7.1

## 7.4 Mätningar i finska anläggningar

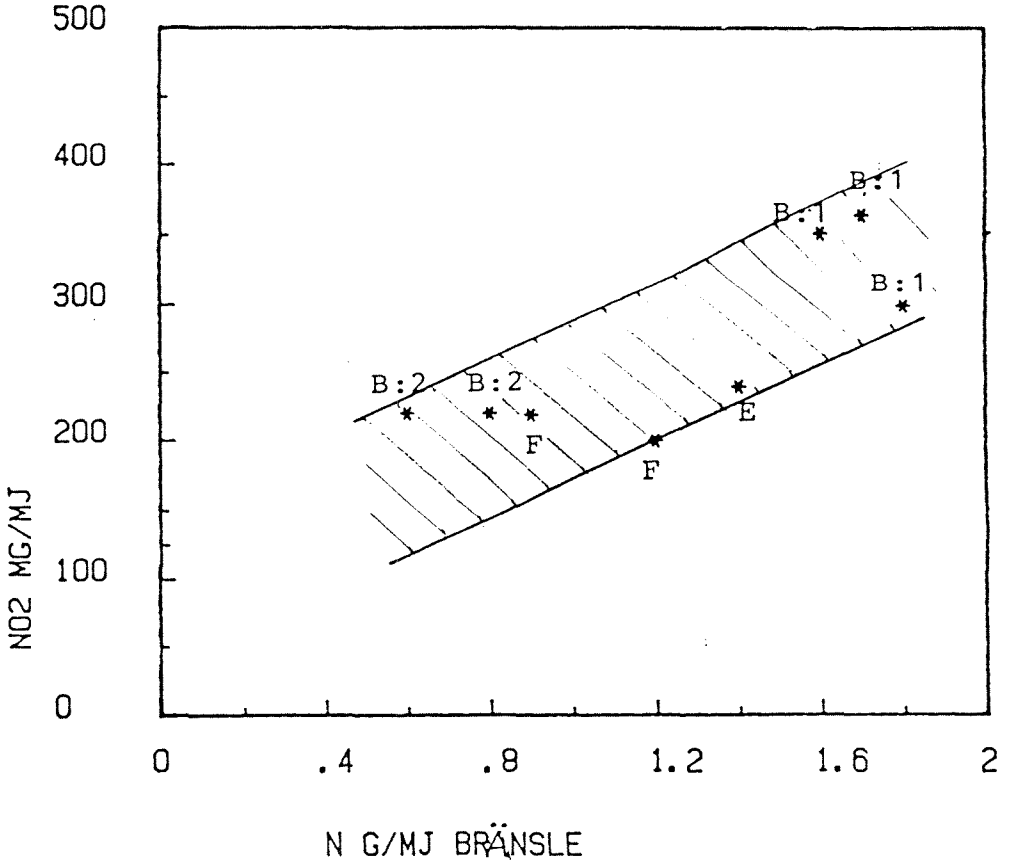
Den refererade finska undersökningen (7.1) innefattade en rosteldad anläggning. Den hade en termisk effekt på 35 MW och eldades med stycketorv. Torven uppges innehålla 1.7% N. Luftfaktorn är 1.3 och 70% av luften blåses genom rosten.

Kväveemissionerna var vid fullast ca 100 mg/MJ och vid halvlast ca 20% lägre.

## 7.5 Slutsatser

Erfarenheterna från THM anger att man kan uppnå emissionsnivåer på 0.20-0.36 g/MJ vid rosteldning av torv. Data antyder att $NO_x$-emissionen ökar med stigande kvävehalt i bränslet. Den undersökta finska anläggningen ger små emissioner som är lägre än de bästa svenska resultaten trots förhållandevis hög halt kväve i bränslet. Orsaken

till denna effekt måste uppenbart undersökas noggrannare. En möjlig förklaring skulle kunna vara fördelningen mellan primär- och sekundärluft i den finska anläggningen.




Figur 7.1

$NO_x$-utsläpp som funktion av bränslekväve för rostpannorna (7.6).

Tabell 7.1

| Anläggning | | B1 | B2 | E | F |
|---|---|---|---|---|---|
| H(eff) | MJ/kg | 7.1 | 7.3 | 9.0 | 9.3 |
| H(cal) | MJ/kg | 8.9 | 9.1 | 10.6 | 11.1 |
| Fukt | % | 58.4 | 57.4 | 49.8 | 48.2 |
| Aska | % | 2.8 | 0.7 | 2.7 | 2.4 |
| C | % | 21.8 | 23.4 | 26.7 | 27.6 |
| H | % | 7.6 | 8.4 | 8.0 | 8.3 |
| N | % | 1.7 | 0.5 | 1.2 | 1.0 |
| S(tot) | % | 0.14 | 0.10 | 0.14 | 0.15 |
| Cl | % | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.02 |

Tabell 7.2

$NO_x$-utsläpp och bränslekväve.

| Anläggning | | B1 | B2 | E | F |
|---|---|---|---|---|---|
| Bränsle | g/MJ | 1.7 | 0.8 | 1.4 | 1.2 |
| som $NO_2$ | g/MJ | 5.5 | 2.5 | 4.6 | 3.8 |
| $NO_x$-utsläpp som $NO_2$ | g/MJ | 0.36 | 0.22 | 0.24 | 0.22 |
| $NO_x$-utsläpp som andel av bränslekväve | % | 7 | 9 | 5 | 6 |

REFERENSER

7.1 POHJOLA, V, HAHKALA, M, HÄSÄNEN, E
Studie av utsläpp från kol-, torv- och oljeeldade värmekraftverk.
VTT Forskningsrapport 231 (1985).

7.2 Miljöeffekter vid ved- och torvförbränning.
SNV PM 1708 (augusti 1983).

7.3 STARLEY, G P, BRADSHAW, F W, CARRELL, S C, PERSHING, D W, MAKTIN, G B
The influence of bed-ratio stoichiometry on nitric acid formation in fixed bed coal combustion.
Comb Flame 59, 197-211 (1985).

7.4 STARLEY, G P, SLAUGHTER, D D, MUNRO, J M, BRADSHAW, F W, SILCOX, G, PERSHING, D W
Formation and control of pollutant emissions during stoker-fired coal combustion.
Proceedings of the 1982 Joint Symposium on Stationary Combustion $NO_x$ Control, EPRI-CS-3182, Vol 2, mom 39.

7.5 MUNRO, J M, BRADSHAW, F W, PERSHING, D W
Control of pollutant emissions from coal and wood combustion in spreader stoker systems.

7.6 BERGSTRÖM, J, BJÖRNER, B, ÖHRSTRÖM, T
Emissioner vid torveldning.
MKS-85/22 inom THM.

# 8 $NO_x$-EMISSION VID ELDNING I FLUIDBÄDD

## 8.1 Allmänt

Eldning av fasta bränslen i fluidbäddar har vunnit ökat insteg under de senaste åren. I Sverige och Finland förekommer fluidbäddar för torveldning upp till ca 80 MW. I de undersökningar av bl a $NO_x$-emissionen, som i Sverige genomfördes i samband med THM 1984 och i Finland av Statens Tekniska Forskningscentral (VTT) 1980-83 har emissionerna vid ett antal torveldade anläggningar med såväl bubblande som cirkulerande fluidbädd undersökts. Också internationellt har eldning av fasta bränslen i fluidbädd undersökts. Vid 1985 Joint Symposium on Stationary Combustion $NO_x$ Control i Boston behandlades eldning i fluidbädd endast i ett föredrag, som dock angav låga $NO_x$-emissioner i såväl bubblande som cirkulerande bädd.

## 8.2 Grundläggande studier

Den enda moderna grundläggande undersökningen av $NO_x$-emissionerna vid förbränning av torv syns ha utförts av Hapartsoumian (8.1) med en modell av en bubblande fluidbädd. Förutom torv eldades också kol. Syftet med studien var att avgöra:

- om flykthalten och/eller halten bränslekväve kan vara användbara som mått på den sannolika $NO_x$-emissionen vid eldning i fluidbädd
- inverkan av bäddtemperaturen på $NO_x$-bildningen
- inverkan av överskottsluft och inmatningssätt för bränslet på emissionen av $NO_x$.

Mekanismerna för $NO_x$-bildning och $NO_x$-reduktion framgår av kapitel 2. Vid eldning i fluidiserad bädd gäller:

- På grund av den låga temperaturen bildas endast obetydliga kvantiteter termisk $NO_x$.
- Flykthalten har stor inverkan på kvävets överföring till $NO_x$. Som framgår av Figur 8.1 har torv med 64% flykt en hälften så stor $NO_x$-bildning som kol med samma kvävehalt och flykthalten 40%. Resultat inom THM (8.2) visar emellertid högre $NO_x$-emissioner från torveldning än från koleldning vid samma anläggning. En möjlig förklaring anges vara torvens högre kvävehalt.
- Bäddtemperaturen har rätt liten inverkan på $NO_x$-emissionerna vid förbränning av torv på grund av att all flykt avges redan vid 750°C (8.1). För kol har man dock en betydande ökning av $NO_x$-emissionen vid stigande temperatur (Figur 8.2). Detta stöds också av studier vid Chalmers (8.3). Resultaten från de senare körningarna visas i Figur 8.3
- $NO_x$ kan dels bildas vid förbränning av flyktiga beståndsdelar, dels vid förbränning av char. För torv, som har en mycket hög avgivning av flyktiga beståndsdelar, är huvuddelen av $NO_x$-bildningen baserad på flyktförbränning.
- $NO_x$ kan förstöras såväl genom reaktion med flyktiga beståndsdelar som med char. Vid torv bedöms reduktionen av $NO_x$ nästan uteslutande ske med de flyktiga beståndsdelarna. Torvchar spelar en liten roll.
- $NO_x$-emissionerna ökar med stigande syreöverskott (Figur 8.1). Detta gäller för såväl torv som kol.

## 8.3 Mätningar i svenska anläggningar

I samband med THM genomfördes mätningar på två cirkulerande och två bubblande fluidbäddar. Man använde bränslen från varierande källor, vilket gör det svårt att separera anläggningsberoende

och bränsleberoende faktorer. I samtliga anläggningar användes stycketorv.

Bränsleanalyserna finns i Tabell 8.1 (8.4).

### 8.3.1 Anläggningar

A. Cirkulerande bädd i Studsvik med en termisk effekt på 2.5 MW. Primärluft, bränsle och bäddmaterial matas in i bottendelen. Sekundär- och tertiärluft kan tillföras.

C. Cirkulerande bädd i Avesta med en termisk effekt på 15 MW. Primärluft tillförs i botten och sekundärluft via två register på eldstadsväggarna. Detta möjliggör tvåstegsförbränning.

D. Bubblande fluidbädd vid Chalmers i Göteborg på 10 MW. Sekundärluft tillförs genom dysor i eldstadsväggen.

G. Bubblande fluidbädd i Sandviken på 15 MW av samma typ som Chalmers.

### 8.3.2 Kväveoxidemissioner

Kväveoxidemissionerna från de olika pannorna framgår av Tabell 8.2, som tagits fram ur (8.4). Värdena avser emissionerna vid drift utan kalktillsats. Resultaten från provningar med kalktillsats är likartade. Det framgår av tabellen att $NO_x$-utsläppen för samtliga pannor utgör högst 5% av den kvävemängd, som finns i bränslet.

Eftersom kvävehalterna har varit så lika i de bränslen, som eldats i de olika bäddarna, går det inte att dra några slutsatser beträffande kvävehaltens inverkan på $NO_x$-emissionen i fluidbäddar. Man anser sig ha konstaterat en ökning av $NO_x$-emissionen med stigande luftöverskott. Jämförelse mellan $NO_x$-emissionerna från olika pannor antyder också att en förhöjning av temperaturen leder till ökade $NO_x$-emissioner (Figur 8.4). Bäddtem-

peraturen för A1 anges till 850°C och för D till 790°C.

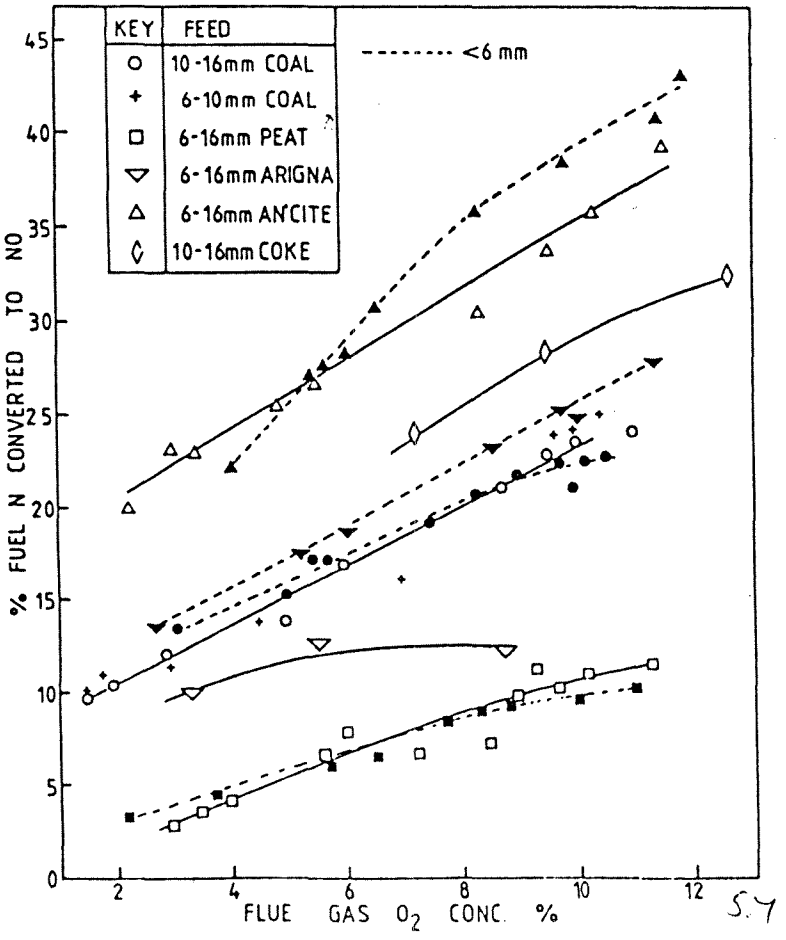
## 8.4 Mätningar i finska anläggningar

Bland de undersökta finska anläggningarna (8.5) ingick endast en, nämligen en cirkulerande anläggning med 60 MW termisk/20 MW el. Pannan eldas med frästorv innehållande ca 1.7% kväve med tillsats av mindre kvantiteter lätt brännolja. Emissionerna är ca 0.12 g $NO_x$/MJ vid full last och 0.08 g/MJ vid halv last. Emissionen faller väl in i mönstret från de svenska anläggningarna.

## 8.5 Slutsatser

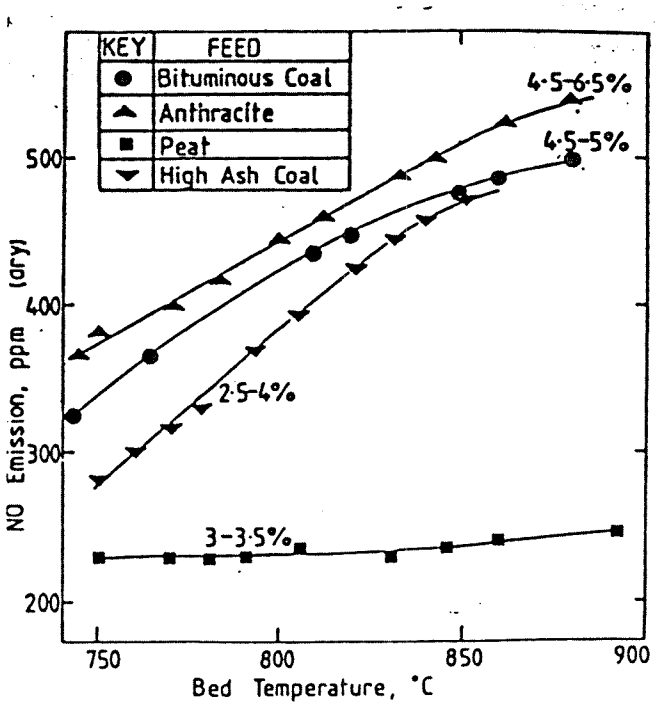
Erfarenheterna från THM anger att man kan uppnå emissionsnivåer på 0.06-0.15 g/MJ vid eldning av fluidbäddar. Den undersökta finska anläggningen faller väl in i denna bild.

Emissionerna av $NO_x$ stiger med luftöverskott. Uppgifterna om inverkan av flykthalt och kvävehalter i bränslet är motstridiga. Erfarenheter redovisade för bubblande fluidbäddar med kol antyder att $NO_x$-utsläppen kan sänkas genom tillsats av sekundärluft (och eventuellt en del av bränslet) ovanför bädden.



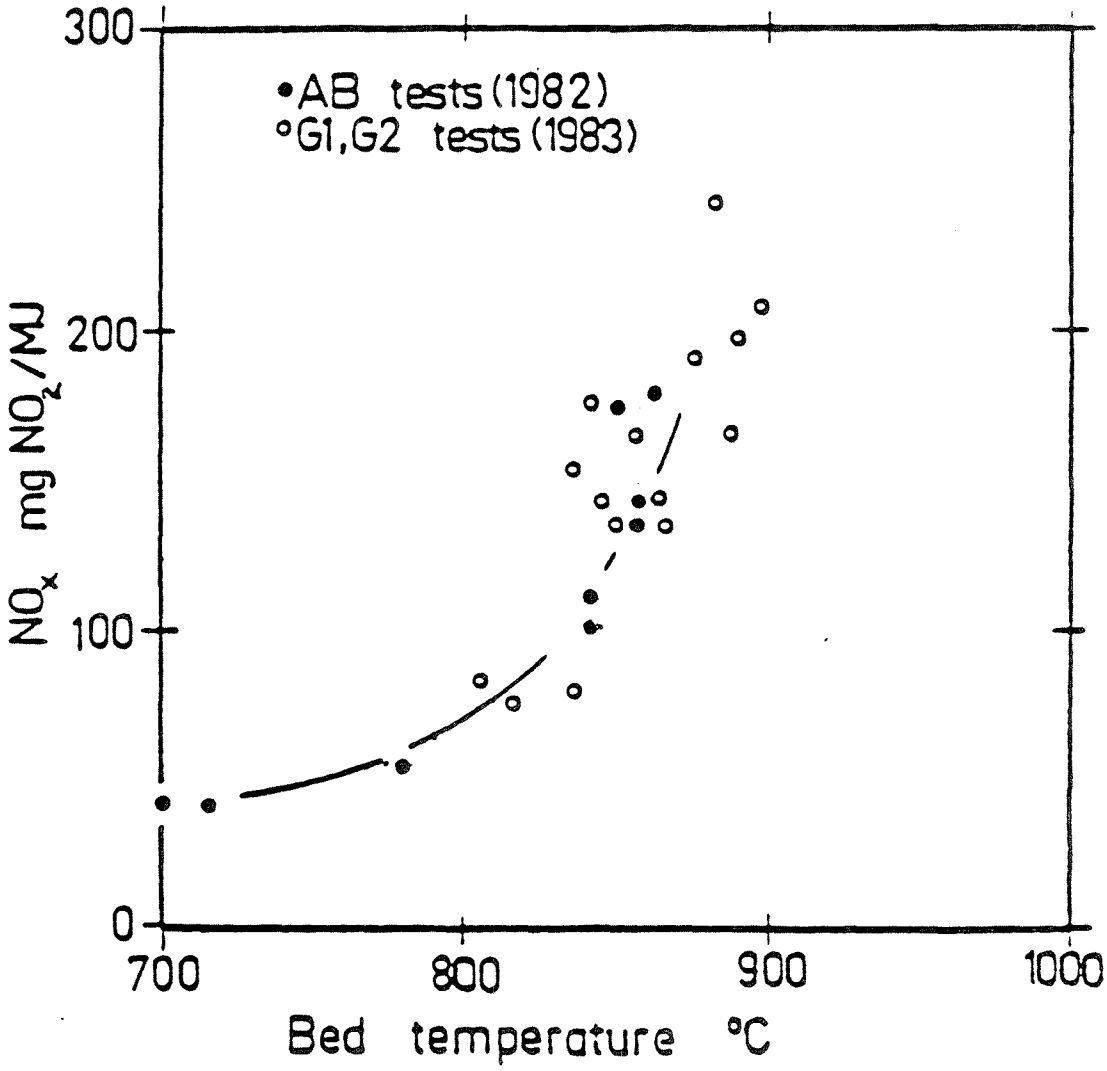

Figur 8.1

NO-emissionen som funktion av syrehalten för olika bränslen vid 800-850°C (8.1).



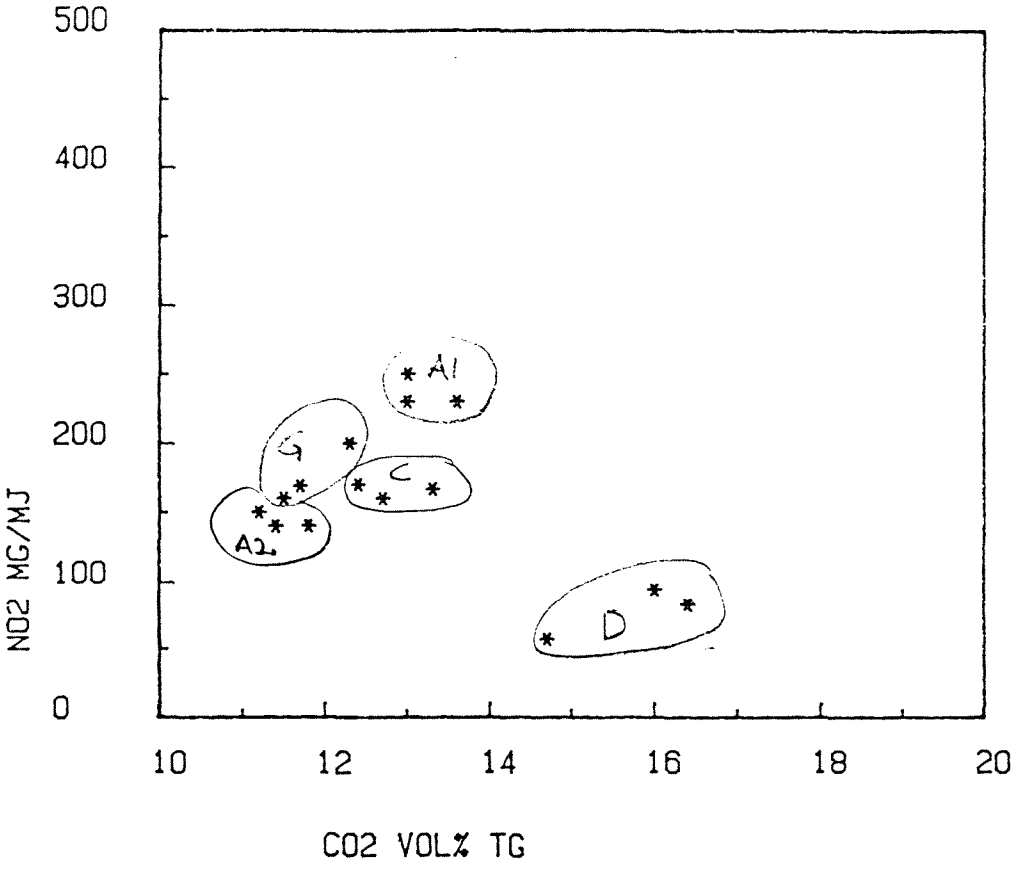

Figur 8.2

NO-emissionen som funktion av temperaturen (8.1).




Figur 8.3

Inverkan av bäddtemperaturen på kväveoxidutsläppen. Luftfaktorn konstant 1.3 (8.3).




Figur 8.4

$NO_x$-utsläpp som funktion av $CO_2$-halt (8.4).

Tabell 8.1

Analys av torvbränsle. Medelvärden. Resultaten angivna på eldat bränsle (ur 8.4).

| Anläggning | | A1 | A2 | C | D | G |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H(eff) | MJ/kg | 8.5 | 11.4 | 10.3 | 8.8 | 9.7 |
| H(cal) | MJ/kg | 10.3 | 13.0 | 12.0 | 10.5 | 11.4 |
| Fukt | % | 51.5 | 37.6 | 43.4 | 49.5 | 48.2 |
| Aska | % | 2.5 | 3.4 | 2.8 | 2.9 | 2.7 |
| C | % | 25.7 | 31.8 | 29.7 | 26.7 | 28.2 |
| H | % | 8.3 | 7.5 | 7.7 | 8.0 | 8.2 |
| N | % | 1.2 | 1.5 | 1.4 | 1.1 | 1.2 |
| S(tot) | % | 0.13 | 0.15 | 0.16 | 0.22 | 0.13 |
| Cl | % | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |

Tabell 8.2

$NO_x$-utsläpp och bränslekväve.

| Anläggning | | A1 | A2 | C | D | G |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Bränsle | g/MJ | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 1.2 |
| som $NO_2$ | g/MJ | 4.6 | 4.3 | 4.3 | 3.9 | 4.15 |
| $NO_x$-utsläpp som $NO_2$ | g/MJ | 0.23 | 0.14 | 0.17 | 0.06 | 0.17 |
| $NO_x$-utsläpp som andel av bränslekväve | % | 5 | 3 | 4 | 1 | 4.1 |

REFERENSER

8.1 HAMPARTSOUMIAN, E, GIBBS, B M
$NO_x$ formation and reduction in fluidized bed combustors.
J Inst Energy 1984, p 402-10.

8.2 LECKNER, B, ÅMAND, L-E
Emissioner vid förbränning av torv i fluidiserad bädd - en sammanfattning av försök på Chalmers.
Rapport A85-141 (1985).

8.3 LECKNER, B
Minskning av utsläpp av svavel- och kväveoxider från pannor med fluidiserad bädd.
STEVs projektledarkonferens, Stockholm 21-22 maj, 1985.

8.4 BERGSTRÖM, J, BJÖRNER, B, ÖHRSTRÖM, T
Emissioner vid torveldning.
MKS-85/22 inom THM-2.

8.5 POHJOLA, V, HAHKALA, M, HÄSÄNEN, E
Studie av utsläppen från kol-, torv- och oljeeldade värmekraftverk.
VTT Forskningsrapport 231 (1985).

# 9 FLASH-PYROLYS AV TORV OCH KOL

I kapitel 2 ges en kortfattad beskrivning av de reaktioner som leder fram till bildning av kväveoxider. Av denna framställning framgår att bränsle-kvävet är den viktigaste källan till $NO_x$ vid förbränning av fasta bränslen.

Den kvantitativt viktigaste omvandlingen av bränsle-kväve till $NO_x$ sker vid förbränning av flyktiga kväveinnehållande komponenter. Vid förbränning av char reduceras omkring 60% av bränsle-kvävet till $N_2$ utan att några förbränningstekniska åtgärder behöver vidtas.

Den andel av det totala kväveinnehållet som avgår som flyktiga beståndsdelar beror av upphettningshastighet, sluttemperatur samt bränslets kemiska och fysikaliska egenskaper. Kvantitativ information om avgång av flyktiga kväveinnehållande föreningar har hittills saknats.

Solomon et al (9.1, 9.2, 9.3) har studerat bildning av flyktiga kväveföreningar vid pyrolys av kol och delat in dessa i tre kategorier: "ammonia", "HCN loose", och "HCN-tight". De redovisade Arrhenius-parametrarna kan användas för att beräkna det ungefärliga temperaturintervallet under vilket de tre typerna bränsle-kväve förflyktigas. HCN-tight avges vid mycket hög temperatur och förbränns därför tillsammans med charen. Detta är konsistent med observationen att omkring 50% av kvävet avges från charen.

Förbättringar av förbränningsteknologin har gjort det möjligt att påverka omvandlingen av den del av bränsle-kvävet som ingår i de avdrivna flyktiga komponenterna och som förbränns i gasfas. Däremot kan vi inte styra den del av kvävet som

oxideras i charen. Vissa bränslen, som torv och biomassa, innehåller mycket litet char. För dessa bränslen avges kvävet i huvudsak som flyktiga föreningar.

## 9.1 Teori

Av reaktionsschemat på sidan 14 framgår att avgång och förbränning av kväve- och kolinnehållande flykt behöver vara samtidig för att effektiv reduktion av NO ska vara möjlig.

Det finns tre möjligheter:

1. den kväveinnehållande flykten avges tidigare än den kolinnehållande flykten
2. kväve- och kolflykten avges samtidigt
3. kväveflykten avges senare än kolflykten.

Fall 2) är lättast att reglera. Förbränningen måste styras så att flykten avges under substökiometriska förhållanden. Fall 3) kan regleras genom att utsträcka den reducerande zonen så att alla flyktiga kväveföreningar avges under substökiometriska förhållanden.

Fall 1) verkar vara hopplöst. Det är inte möjligt att reglera oxidation av kväveflykten eftersom denna kommer att befinna sig i en syrerik atmosfär. En lösning vore att finna en mekanism att flytta avgången av kväveflykten in i samma temperaturintervall som kolflykten. Om nu en sådan mekanism verkligen existerar.

Lyckligtvis finns en sådan mekanism!

Man har visat att avgång av flyktiga beståndsdelar från kol följer första ordningens icke-

isoterma kinetik (9.3, 9.6, 9.7). Ekvationen visas nedan:

$$dV/dT = k_0/m \times e^{-E/RT} \times V_0 \times e^{-k_o x I(T)/m}$$

där

| | |
|---|---|
| $dV/dT$ | är hastigheten varmed flykten avgår vid temperaturen T |
| $k_o$ | är frekvensfaktorn i Arrhenius-sambandet |
| m | är upphettningshastigheten i Kelvin per minut |
| E | är aktiveringsenergin i Arrhenius-sambandet |
| R | är gaskonstanten |
| T | är temperaturen i Kelvin |
| $V_0$ | är totala mängden flyktiga komponenter som kan bildas och $I(T)=RT^2/Exe^{-E/RT}$ |

En enkel matematisk analys av uttrycket visar att det både vid höga och låga temperaturer går mot noll. Uttrycket går alltså igenom ett maximum vid någon temperatur. Denna temperatur bestäms av värdena på $k_o$, E och m. Vid höga upphettningshastigheter förskjuts avgången av flyktiga föreningar mot högre temperatur och breddas över ett större temperaturintervall. Den integrerade ytan under kurvan har värdet $1xV_0$, dvs lika med den totala mängden flyktiga komponenter.

Om Arrhenius-parametrarna för den kväveinnehållande och den kolinnehållande (brännbara) flykten är lika eller nästa lika gäller fall 2) ovan för alla temperaturer och upphettningshastigheter.

Är Arrhenius-parametrarna för den kväveinnehållande och den brännbara flykten signifikant olika

är det principiellt möjligt att tvinga de båda typerna av flykt att avgå samtidigt genom att reglera upphettningshastigheten. Enkla modellberäkningar visar att en komponent med låg frekvensfaktor är mer känslig för ändringar i temperaturgradienten än en med hög frekvensfaktor. I verkligheten har vi naturligtvis fall då det inte är praktiskt möjligt att åstadkomma den nödvändiga ändringen av temperaturgradienten.

## 9.2 Experimentella resultat

Arrhenius-parametrarna för avgång av brännbar samt kväveinnehållande flykt för ett antal fasta bränslen har bestämts med flash-pyrolys.

Metoden har tidigare beskrivits i (9.8, 9.9, 9.10).

I föreliggande arbete har metoden utvecklats genom att splitta effluenten från pyrolyskammaren till två detektorer för simultan bestämning av både brännbara, flyktiga föreningar och kväveinnehållande föreningar. Den ena detektorn är en flamjonisationsdetektor (FID) för detektion av brännbar flykt. Den andra är en alkaliflamjonisationsdetektor (NPD) för bestämning av kväveinnehållande flykt.

Hittills har NPD-signalen inte kunnat kalibreras. Därför är mängden kväveinnehållande flykt, $V_0$, okänd. Arrhenius-parametrarna påverkas inte av detta utan kan användas för att beräkna dV/dT-kurvor för avgång av kväveflykt. Ytan under kurvan är inte känd uttryckt i $g/g bränsle. Detta påverkar emellertid inte kurvans form.

Pyrolys med simultan bestämning av brännbar respektive kväveinnehållande flykt har utförts på

tre torvprover och som referens på några kolsorter.

Arrhenius-parametrarna för FID- och NPD-detektion samt $V^0$ för FID-bestämningen visas i Tabell 1.

Tabell 9.1

| Bränsle | $e_{log}$ pre exp | $E_{akt}$ kJ/mol | $V_0$ counts |
|---|---|---|---|
| Toftmossen FID | 8.46 | -29.4 | 5891 |
| Toftmossen NPD | 6.37 | -20.7 | - |
| Palloneva FID | 8.25 | -27.3 | 6037 |
| Palloneva NPD | 6.60 | -20.9 | - |
| Kuruneva FID | 8.56 | -29.9 | 5880 |
| Kuruneva NPD | 6.83 | -22.2 | - |
| Australiskt kol FID | 10.56 | -50.0 | 2250 |
| Austr NPD hög temp | 11.11 | -78.3 | - |
| Austr NPD låg temp | 5.34 | -16.7 | - |
| Polskt kol FID | 12.23 | -64.5 | 5000 |
| Polskt NPD hög temp | 10.87 | -77.0 | - |
| Polskt NPD låg temp | 4.31 | -9.4 | - |
| Antracit FID | 12.6 | -74.8 | 500 |
| Antracit NPD hög temp | 13.4 | -102.6 | - |
| Antracit NPD låg temp | 13.0 | -72.9 | - |

Värdena för de olika torvslagen är mycket lika. Vi kan inte hitta någon statistiskt signifikant skillnad mellan dem. Detta är emellertid i överensstämmelse med resultat från traditionella metoder att karakterisera torvs bränsleegenskaper. Proximate analys av torv uppvisar i allmänhet föga korrelation med humifieringsgrad eller torvsammansättning. Den mest påtagliga korrelationen är att värmevärdet för starrtorv i allmänhet är något högre än för vitmosstorv räknad på askfri substans. Om man tar med att starrtorv

innehåller mer aska än vitmosstorv blir värmevärdet för torr substans ungefär detsamma. I själva verket tycks medelvärdet ge en bättre beskrivning av torvens bränsleegenskaper. Den mest signifikanta skillnaden är vatteninnehållet. Därför redovisas endast ett Arrhenius-diagram för FID, Figur 9.1, ett Arrhenius-diagram NPD, Figur 9.2, och dV/dT-kurvor, Figur 9.3 och 9.4, för en svensk stycketorv.

Arrhenius-diagram för avgång av kväveflykt i kol skiljer sig markant från motsvarande för brännbar flykt. Vi kan iaktta två populationer med olika lutningar, en lågtemperaturkurvan under 1000 K och en högtemperaturkurva över 1100 K. Som nämnts ovan anger Solomon (9.3) tre sorters kväveflykt i kol. En av dessa, "HCN-tight", avges vid så hög temperatur att vi inte kan uppnå den i vår pyrolysutrustning. Våra data är därför konsistenta med Solomons.

De tre kolen uppför sig något olika. Arrhenius-diagram för flyktkväve för de tre kolen redovisas i Figurerna 9.5, 9.6 och 9.7. dV/dT-kurvor vid två olika upphettningshastigher, 500 K/min och 120 000 K/min, visas för de tre kolen i Figurerna 9.8, 9.9, 9.10, 9.11, 9.12 och 9.13. Upphettningshastigheten för bränslet vid rostförbränning antas vara i storleksordningen 500 K/min medan motsvarande vid pulverförbränning är >120 000 K/min.

## 9.3 Slutsatser

De experimentella resultaten ovan visar att kväveinnehållande flyktkomponenter kan bestämmas med flash-pyrolys simultant med bestämning av brännbara flyktiga beståndsdelar.

Arrhenius-diagrammen för avgång av kväveflykt uppvisar ett linjärt samband. Detta visar att vi kan använda temperatursambandet för avgång av kväveflykt för att beräkna Arrhenius-parametrarna.

Vid modellering av flyktavgång med första ordningens icke-isoterma kinetik gör man flera intressanta iakttagelser. Torv och kol skiljer sig varför de nedan behandlas var för sig.

### 9.3.1 Torv

Figur 9.3 och 9.4 visar flyktavgångskurvor för kväveinnehållande föreningar vid två olika upphettningshastigheter. För att tillåta jämförelse är kväveflykten uppskalad med en faktor 100. Det är uppenbart att den kväveinnehållande flykten och den brännbara flykten avgår samtidigt vid låga upphettningshastigheter. Det är ett klart fall 2). Detta överensstämmer väl med rapporter från Finland, som visar att rostförbränning av torv endast ger upphov till låga $NO_x$-emissioner. Svenska resultat från THM har dock givit delvis motsägande resultat. Mekanismerna vid rosteldning är komplicerade och måste utredas ytterligare (mom 10.3).

Simulering av höga upphettningshastigheter typiska för pulverförbränning visar att den brännbara flykten avges till stor del före den kväveinnehållande flykten. Detta kan vara en förklaring till att förbränning av torv i pulver-

eldade anläggningar ger upphov till förhållandevis höga $NO_x$-emissioner.

En kvalitativ tolkning av våra resultat antyder att låga $NO_x$-emissioner vid pulvereldning av torv kräver att utbränning av flykten är så gott som fullständig i den substökiometriska zonen.

### 9.3.2 Kol

Mönstret för kol skiljer sig från torv på flera sätt. Vid 500 K/min tycks kol uppföra sig som en blandning av fall 1) och 3). Vid ökande rank förflyttas lågtemperatur kväveflykten in i temperaturfönstret för avgång av brännbar flykt. Antracit är ett klart fall 3).

Vid 120 000 K/min breddas flyktavgångsprofilerna och den brännbara flykten avges delvis vid samma temperatur som kväveflykten. Vi har fortfarande ett fall 3), men temperaturen är så hög att vi kan anta att kväveflykten till stor del kommer att avges från charen.

Den upphettningshastighet vi valt är ca 10 ggr lägre än gasens upphettningshastighet vid pulverförbränning. Upphettningshastigheten inne i partiklarna är lägre (9.11, 9.12).

## 9.4 Sammanfattande tolkning av experimentella resultat

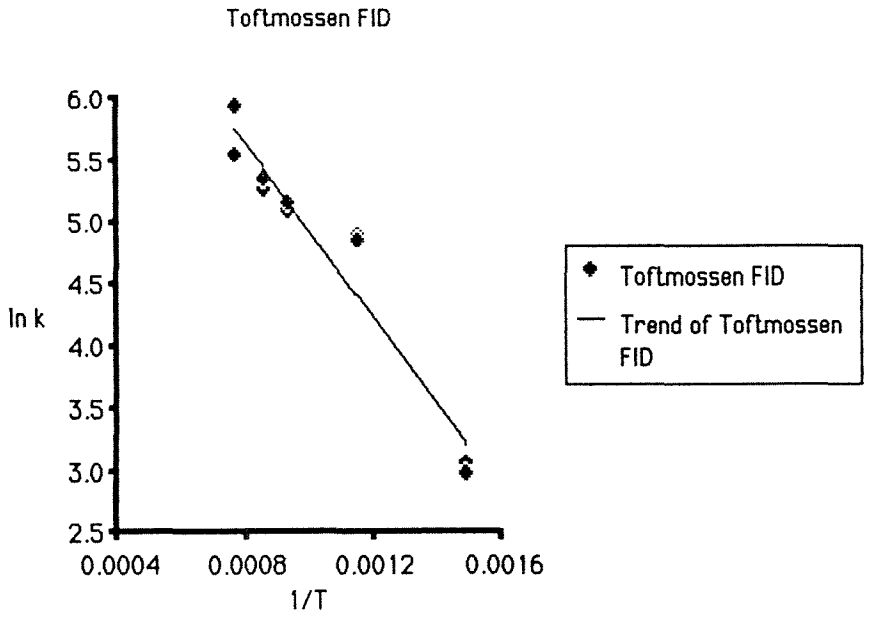
Vid eldning av torv förbränns den största delen av bränslekvävet i gasfas. Man kan därför förvänta sig att bränslekvävets omvandling till $NO_x$ vid tillräcklig tillgång till syre är större för torv än för kol. Avgången av kväveflykt och brännbar flykt är emellertid, till skillnad från kol, helt simultan vid långsamma upphettningshastigheter. Även under icke-låg-$NO_x$-betingelser

bör därför en stor del av de initiellt bildade kväveoxiderna reduceras till nitrogen.

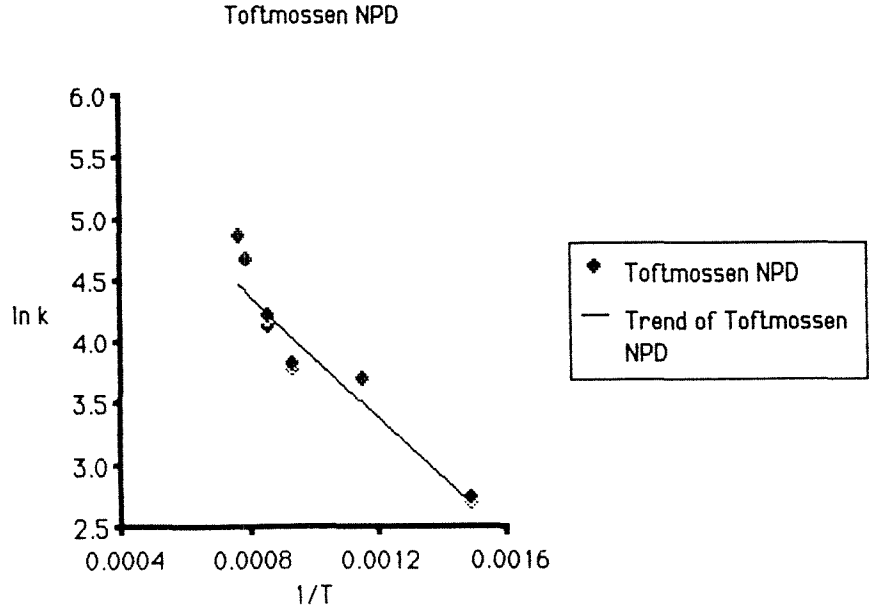
Vid normal pulverförbränning avges inte kväveinnehållande och brännbar flykt helt simultant. Därtill avges även kväveflykten nästan helt inom det temperaturintervall som är aktuellt vid pulverförbränning. Man kan därför förvänta sig att emissionen av $NO_x$ är större vid pulvereldning än vid rosteldning.

Vid låg-$NO_x$-förbränning av torv i pulvereldade anläggningar behöver man ha en mera fullständig omvandling av bränslet i den substökiometriska zonen är för kol.

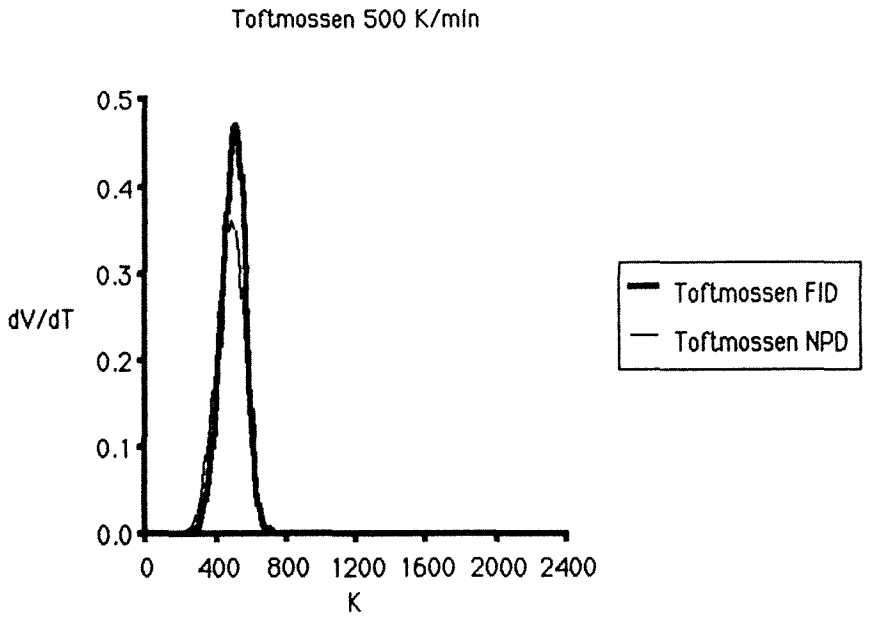
Det bör observeras, att den detektor, som användes för detektering av kvävehaltiga föreningar kommer att bestämma kväve bundet till kol (cyanid, aminer etc) men att den inte är känslig för ren ammoniak. För en total förståelse av de mekanismer som leder till $NO_x$-reduktion är det därför nödvändigt att också genomföra experiment i laboratorieskala (mom 10.3).



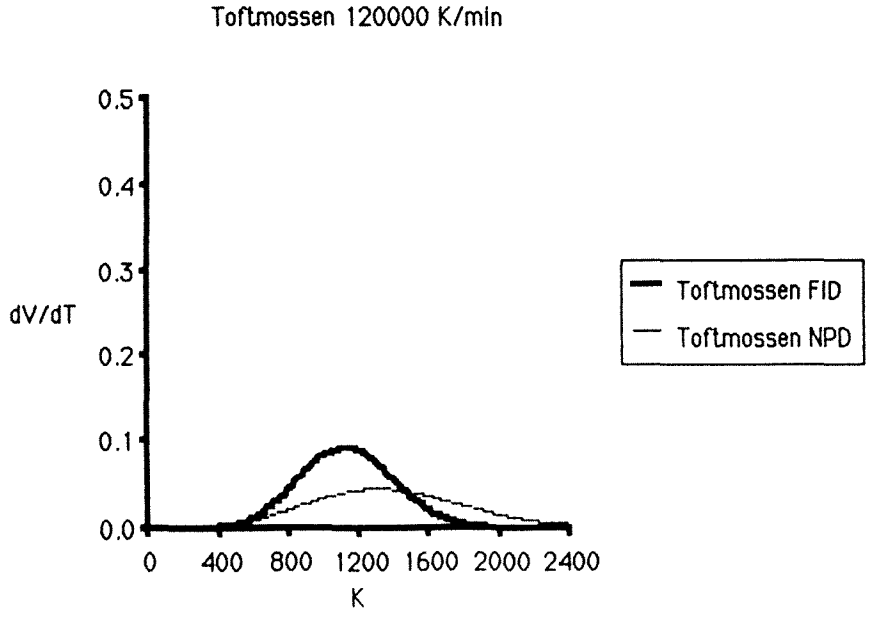

Figur 9.1



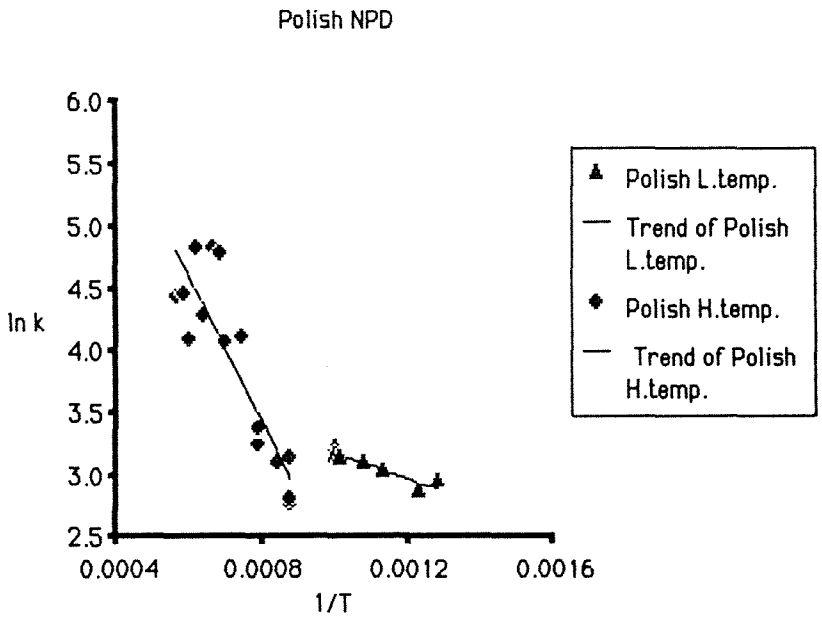

Figur 9.2



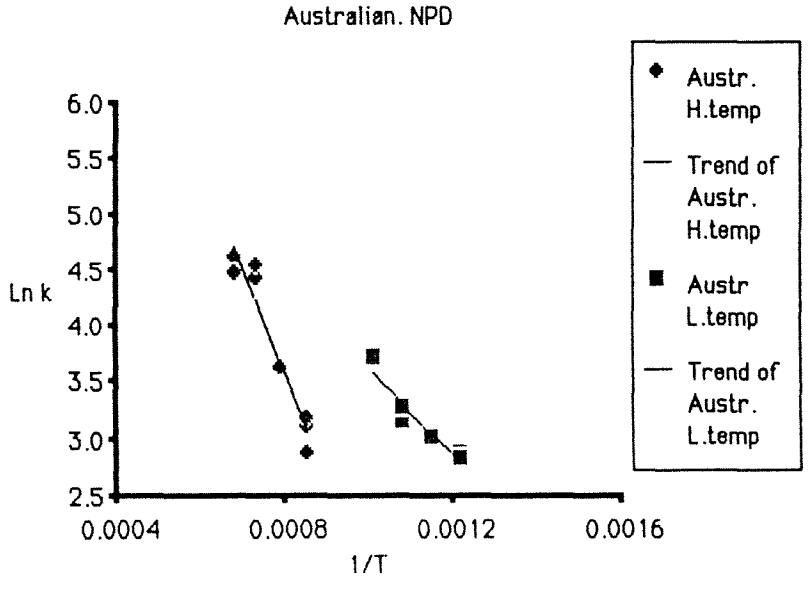

Figur 9.3



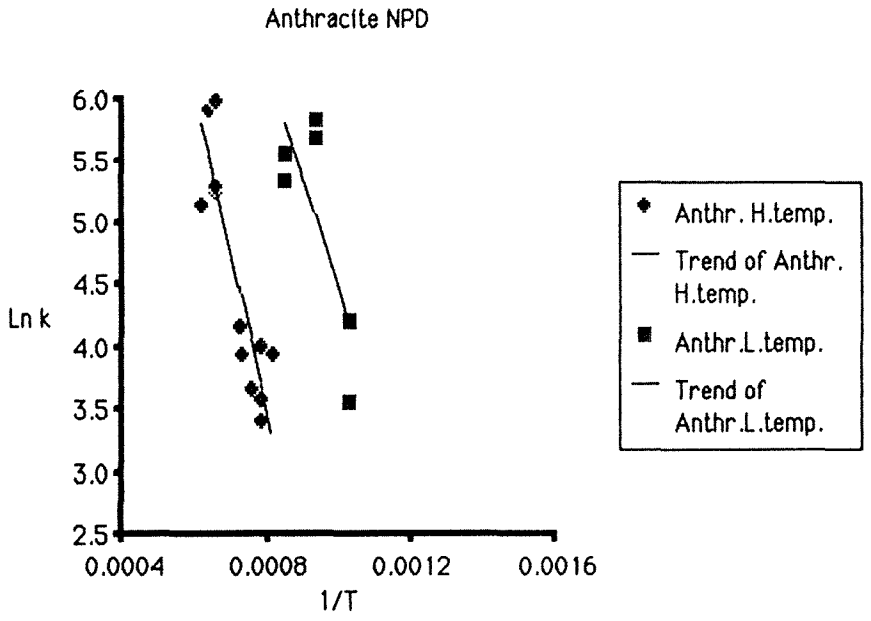

Figur 9.4



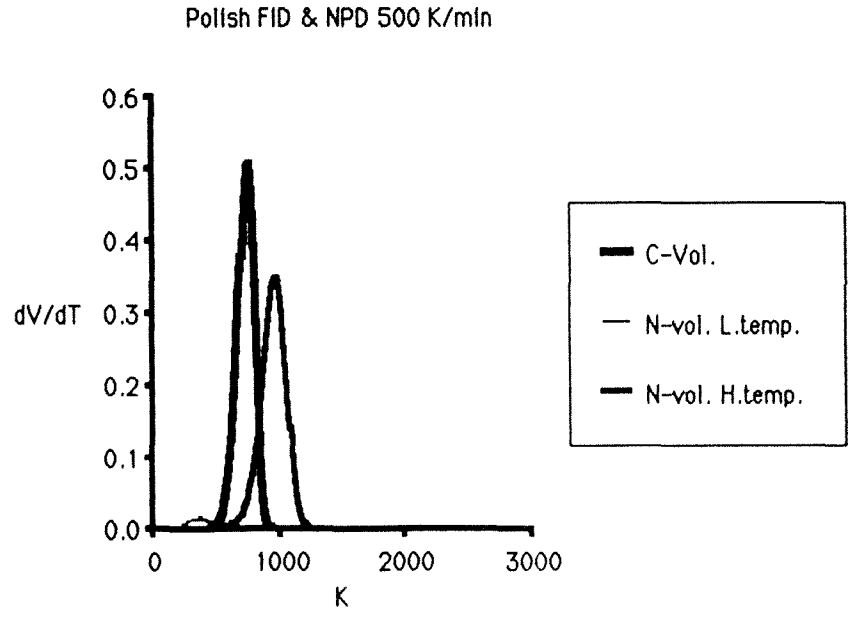

Figur 9.5



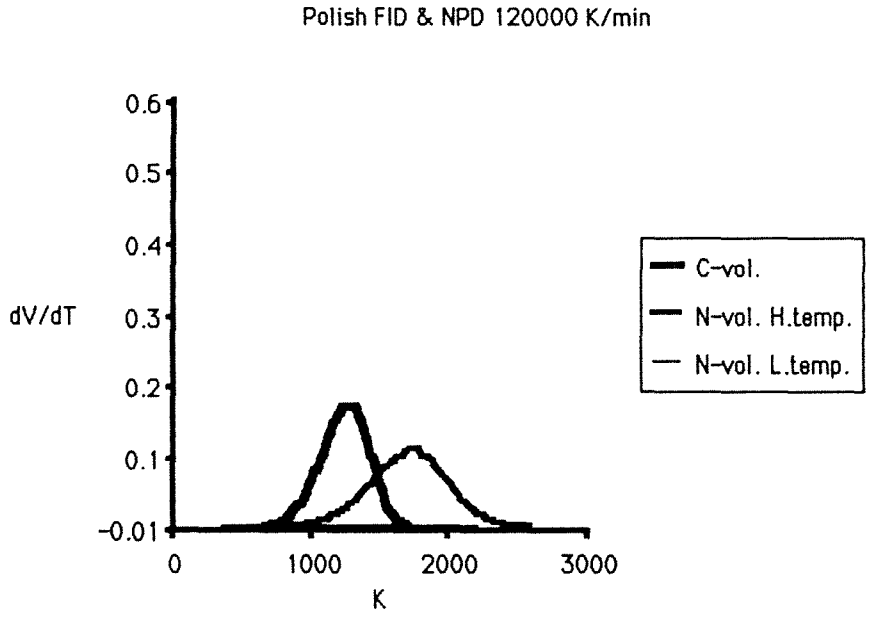

Figur 9.6



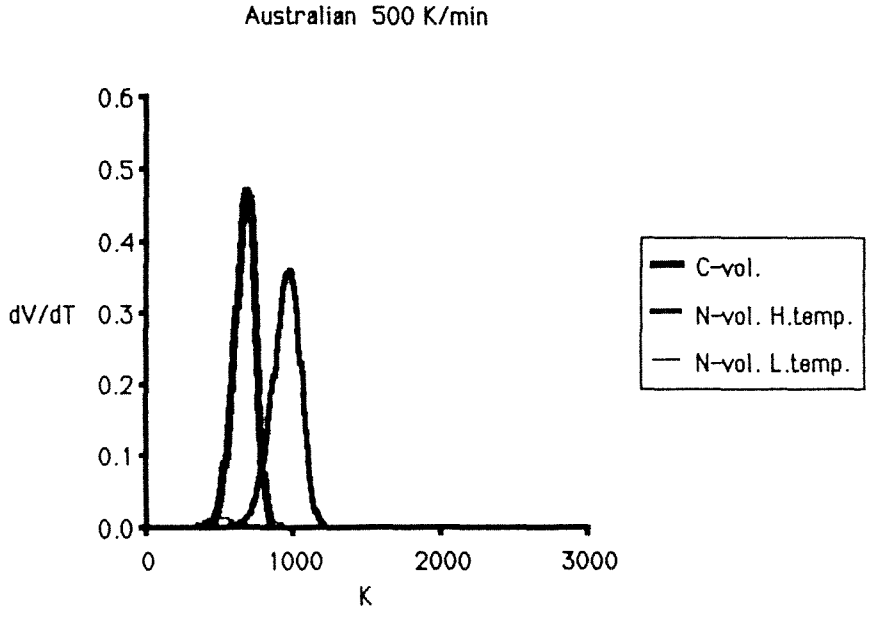

Figur 9.7



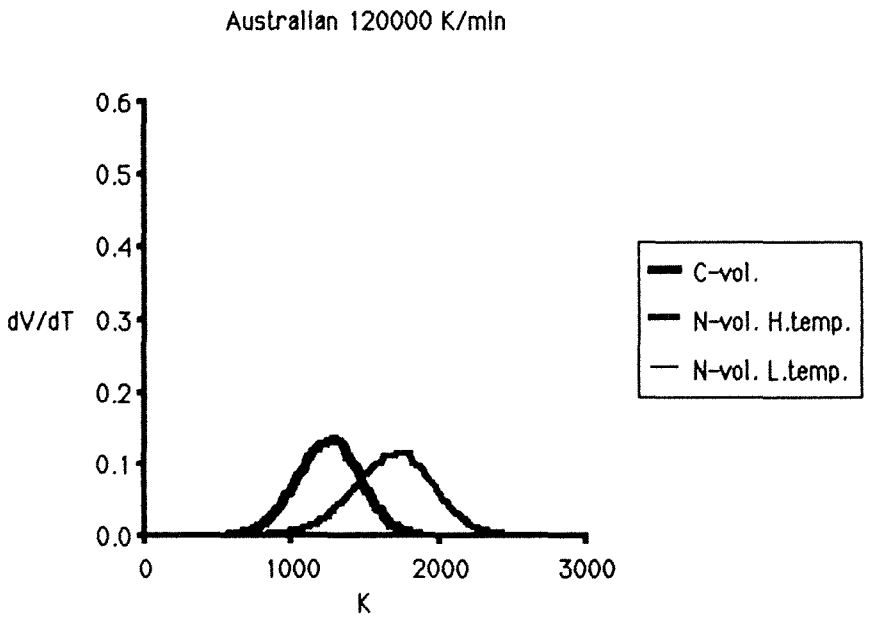

Figur 9.8



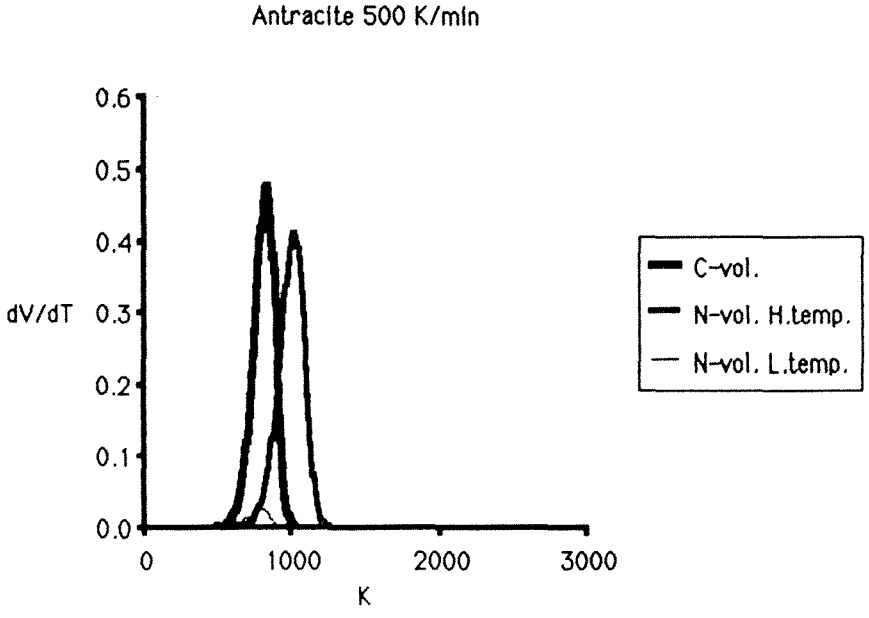

Figur 9.9



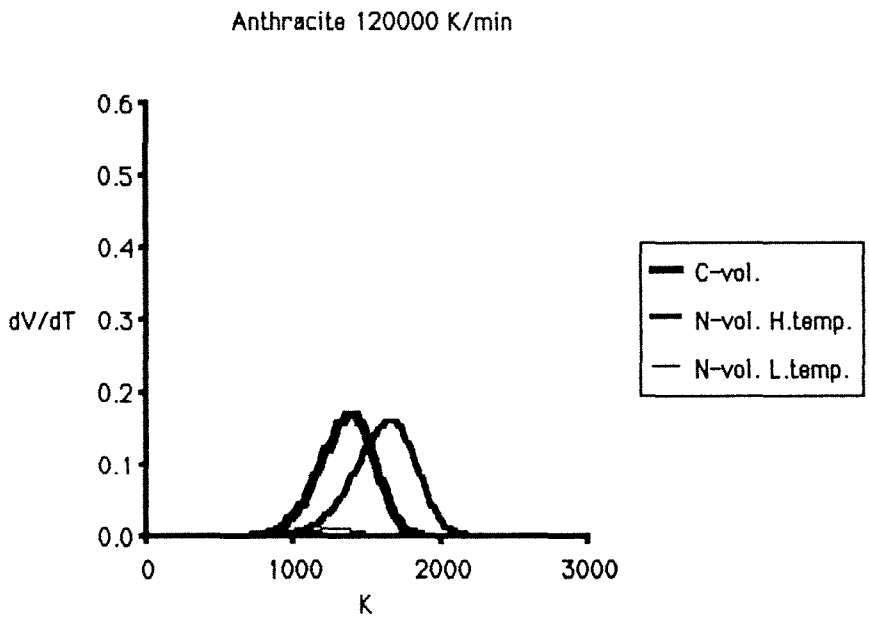

Figur 9.10




Figur 9.11




Figur 9.12


Anthracite 120000 K/min
0.6
0.5
0.4
dV/dT 0.3
0.2
0.1
0.0
0
1000
2000
3000
K
C-vol.
N-vol. H.temp.
N-vol. L.temp.

Figur 9.13

REFERENSER


9.1 PHONG-ANANT, D et al
Combustion and Flame 62 (1985), 21-30.

9.2 DR JUST, TH
Survey on $NO_x/SO_x$ chemistry in flames.
Joint Meeting of the Gas and Chemistry of Flames, Panel Meeting, Pisa, November 1984.

9.3 SOLOMON, P R, HAMBLEN, D G
Finding order in coal pyrolysis kinetics.
Prog Energy Combust Sci 9 (1983), 323-361.

9.4 SOLOMON, P R, HAMBLEN, D G, CARANGELO, R M, KRAUSE, J L
Coal thermal decomposition in an entrained flow reactor: experiments and theory.
19th Symposium on Combustion, the Combustion Institute (1982), 1139-1149.

9.5 SOLOMON, P R, HAMBLEN, D G
Pyrolysis.
Advanced Fuel Research Inc (1984), 87 Church Street, East Hartford, CT 06108.

9.6 JÜNTGEN, H, VAN HEEK, K H
Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen.
Fortschritte der Chemischen Forschung 13 (1969/70), Springer Verlag.

9.7 SOLOMON, P R, SERIO, M A, CARANGELO, R M, MARKHAM, J
Very rapid coal pyrolysis.
Prepublication private communication, submitted to Fuel 1985.

9.8 ALDÉN, H, EKLUND, G, PEDERSEN, J R, STRÖMBERG, B
An improved method of pyrolysis-gas chromatography for the determination of volatile components from coal.
Accept for publ by J Appl and Anal Pyrolysis 1985.

9.9 PEDERSEN, J R, EKLUND, G
Tillämpad kolkemi. Kolets reaktivitet. En summering av nuvarande kunskapsnivå på EBX.
EB-85/15.

9.10 EKLUND, G, PEDERSEN, J R, STRÖMBERG B
Determination of combustible volatile matter in fuels.
Submitted to Fuel, november 1985.

9.11 ANDREI, M A, SAROFIM, A F, BEÉR, J M
Time-resolved burnout of coal particles in a fluidized bed.
Combustion and Flame 61 (1985), 17.

9.12 BORGHI, G, SAROFIM, A F, BEÉR, J M
A model of coal devolatilization and combustion in fluidized beds.
Combustion and Flame 61 (1985), 1.

9.13 PHEELAN, W J
$NO_x$ formation and reduction in pulverized coal flames.
Joint Meeting of the Gas and Chemistry of Flames, Panel Meeting, Pisa, 1984-11-07--08.

# 10 FORTSATTA INSATSER

## 10.1 Jämförande undersökningar i falltubsugn av kväveoxidbildningen vid förbränning av olika slags torv och av kol

Genomförande av pyrolys/förbränningsförsök i falltubsugn av några torvprover och kolprover i ren argon och syre/argonblandning. En serie med förbränning av ligniter har utförts av Pohl och Sarofim (10.1). Försöken genomförs vid olika temperaturer och med torvsorter med varierande humifieringsgrad, botanisk sammansättning och kvävehalt. Analys utförs på reaktionsgasen samt på restkvävehalterna i char. Ett syfte med denna typ av undersökningar är att finna ut tids-temperaturförloppet vid avdrivning av de kvävehaltiga beståndsdelarna i torv och bekräfta att samma regel gäller för all torv.

## 10.2 Genomförande av förbränningsförsök i vertikalugn

Insatsen innebär att torvpulver förbränns i vertikalugnen på ett sätt, som motsvarar de undersökningar, som tidigare utförts på ett antal kol av Chen et al (10.2). Avsikten är att i ett första steg förbränna torven understökiometriskt, dvs med en mindre lufttillförsel än den teoretiskt nödvändiga. I ett andra steg tillförs luft så att man får fullständig förbränning och önskat luftöverskott. Analyser utförs på driftparametrar och på de kvävehaltiga specierna efter steg 1 i främsta rummet $NH_3$, HCN och NO. I andra steget mäts i första hand NO.

Försöket utförs främst för att undersöka effekten av stegvis förbränning av torv. Några kända kol studeras som jämförelse.

## 10.3 Pyrolys och förbränning av stycketorv

För att undersöka stycketorvens uppträdande vid rosteldning och förbränning i fluidbädd genomförs två serier försök.

a) Torvkutsar (ca 10 g) upphettas i en termogravimetrisk utrustning vid olika syrehalter i den omgivande gasen. De avgående gaserna analyseras och man registrerar den temperatur, vid vilken antändning sker. Man följer (vid totalt oxiderande atmosfär) utbränningsförloppet och om förbränningen blir fullständig.

b) Försök med upphettning med hastigheterna ca 500°C/min. Dessa bedöms ligga i det intervall, med vilket upphettningen sker i en rostbädd eller vid fluideldning av stycketorv. Upphettningen sker i rörugnar utan vågutrustning eller i små fluidbäddar. Analys av förbränningsparametrar och kvävehaltiga komponenter.

Vi bedömer att nedanstående insatser bör genomföras för att ta fram erforderlig grundkunskap för kväveoxidemissionen vid förbränning av torv. De torvsorter, som används vid förbränningen, måste vara väl karakteriserade med avseende på kemisk och botanisk sammansättning. När det gäller humifieringsgraden bör mätningar ha gjorts efter den ryska s k GOST-metoden, som används av finnarna och som tillåter bättre karakterisering av industriell torv. Man bör också ha kännedom om produktionsmetoden för stycketorven i de fall man arbetar med hel stycketorv.

De beskrivna insatserna kan göras inom detta eller annat projekt. Insatserna under mom 10.2 verkar vara naturligt kopplade till projekt "Torvpulvereldning" om detta kommer till stånd.

REFERENSER

10.1 SONG, Y H, POHL, J H, BEÉ, R J M, SAROFIM, A F
Nitric acid formation during pulverized coal combustion.
Comb Sci Techn 28, 31-39 (1982).

10.2 CHEN, S L, PERSHING, D W, HEAP, M P
$NO_x$ formation from different coal types in a bench scale reactor under excess air and staged combustion conditions.
SVF-rapport 129 (1981).

## SLUTSATSER OCH DISKUSSION

1. Pyrolysexperimenten har visat att torvprover från olika mossar visar mycket stora likheter i förbränningstekniskt viktiga parametrar. Data antyder att man från kemisk och termodynamisk synpunkt kan betrakta torv som enhetligt bränsle. Ytterligare forskning är dock nödvändig innan en så vittgående slutsats kan göras definitiv.

2. De skillnader som observerats vid torvförbränning vid olika anläggningar kan sannolikt i stor utsträckning hänföras till anläggningsspecifika och sådana torvegenskaper som vattenhalt, fysisk struktur hos stycketorv samt torvens oorganiska beståndsdelar.

3. Egenskaperna hos torvchar måste undersökas, speciellt kvävehalt.

4. Stegvis förbränning av torv bör teoretiskt ha en gynnsam (reducerande) effekt på $NO_x$-emissionen. Detta måste undersökas praktiskt.

5. Förbränningsförloppet för "stora" torvstycken måste studeras ytterligare.

6. Den information som finns tillgänglig beträffande $NO_x$-reduktion av torv och biobränsle är mycket knapphändig.

Beträffande kvävehalter i torv och förekomstformer för N gäller

7. Minst 30-50% av torvens kvävehalt föreligger i polymera aminosyrekomplex i form av proteiner eller aminosyror bunden till lignin och motsvarande.

8. Bindningsformerna för återstoden är okänd men en stor del är sannolikt bundet i aromatiska ringar. Den sistnämnda förekomstformen är den viktigaste hos kol; möjligen ökar dess betydelse med stigande humifieringsgrad hos torven.

9. KUnskapen om kvävehalter i torv är god som visas av THMs undersökning.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

**STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING**

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37