VÄRMEFORSK

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Reduktion av NO_X genom tillsatseldning med trä eller torvpulver

Göran Blomqvist
Niklas Berge

BRÄNSLETEKNIK 239

Värmeforsk B4-510 86-03-20 EP-86/12

REDUKTION AV NO_x GENOM TILLSATSELDNING MED TRÄ- ELLER TORVPULVER

Göran Blomqvist, Niklas Berge

3407A 10 ex

HUVUDINNEHÅLL

Kväveoxidutsläppet har visats kunna minskas från kolpulvereldade anläggningar med s k reburning. En del av bränslet, reburning-bränslet, tillförs efter huvudförbränningszonen för att skapa en reducerande zon, varefter slutförbränning sker genom extra lufttillförsel.

Naturgas har visat sig vara det bästa reburning-bränslet och kan enligt japanska uppgifter alltid ge en halvering av NO_x-nivån (ner till 10-20 ppm är möjligt).

För kvävehaltiga reburning-bränslen erhålls normalt inte lägre NO_x-halter än ca 200 ppm.

Inga försök har redovisats med torv- eller träpulver som reburning-bränsle. Träpulver kan på grund av den låga kvävehalten, ha möjlighet att vara ett mycket bra reburning-bränsle. Baserat på ligniterfarenheterna kan även torv, trots bränslekvävet, ha en god potential att kraftigt minska NO_x-utsläppet. Båda dessa bränslen har förbränningsegenskaper som är gynnsamma i denna applikation.

Keywords: Pulverized fuel, wood, peat, biomass, NO_x reduction, NO_x emission, reburning, fuel nitrogen.

SUMMARY

Reburning is demonstrated to be an effective method for reduction of NO_x emission from pulverized coal combustion. With this technique, part of the fuel is supplied after the main combustion zone to produce a reducing environment. Final combustion is achieved with an extra air supply after the reburning zone.

Natural gas is the best reburning fuel according to Japanese experience and will always reduce the NO_x emission by at least 50 %.

With nitrogen containing reburning fuels NO_x levels below 200 ppm are difficult to achieve due to NO_x formation by the reburning-fuel nitrogen.

Neither wood nor peat have been demonstrated as reburning-fuels. Pulverized wood seems, due to the low fuel nitrogen, to be very effective. Based on experience with lignite, pulverized peat may also have a potential to reduce NO_x emission significantly. The combustion properties of both these fuels is advantageous in this application.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

		Sid
1.	NO_x-EMISSIONER FRÅN FASTA KÄLLOR OCH KRÄV PÅ MINSKNING AV EMISSIONEN	5
2.	MODIFIERAD FÖRBRÄNNING FÖR REDUKTION AV NO_x-UTSLÄPPEN	6
	2.1 Allmänt	6
	2.2 Reburning	7
3.	TEORETISK BAKGRUND	9
4.	FÖRSÖK I LABORATORIESKALA MED KOL/-NATURGAS SOM REBURNING-BRÄNSLE	12
	4.1 Arbeten vid EER	12
	4.1.1 Gas som reburning-bränsle	12
	4.1.2 Kol som reburning-bränsle	13
	4.2 Försök med pyrolysgas	14
5.	PARAMETRAR SOM PÅVERKAR REBURNING-FÖRLOPPET	15
	5.1 Reburning-bränslets kvävehalt	15
	5.2 Övriga bränslefaktorer	16
	5.3 Temperatureffekter	17
	5.4 Uppehållstid i reburning-zonen	17
	5.5 Inverkan av reburning-zonens stökiometri (stegkvoten)	18
	5.6 Inverkan av transportgas	18
	5.7 Övriga faktorer	18
6.	INDUSTRIELL ERFARENHET AV REBURNING	20
	6.1 MACT (Mitsubishi Advanced Combustion Technology)	20
	6.2 Tillämpningar av MACT	21
7.	TORV OCH TRÄDBRÄNSLE SOM REBURNING-BRÄNSLE	23
	7.1 Biobränsle	23

		Sid
7.2	Torv	24
7.3	Erforderliga kvantiteter reburning-bränsle	24
8.	ASKBELÄGGNINGAR. INVERKAN AV MINERALA KOMPONENTER	26
9.	SLUTSATSER	27
REFERENSER		30
FIGURER		32

1. NO_x-EMISSIONER FRÅN FASTA KÄLLOR OCH KRAV PÅ MINSKNING AV EMISSIONEN

NO_x är en av huvudkomponenterna i det sura regnet och som sådan utomordentligt viktig att eliminera så gott det är tekniskt möjligt. F n utgör förbränningsmotorer den främst NO_x-källan, men den kommer att minska stort i relativ betydelse i samband med införandet av katalytisk avgasrening på motorfordon. Därmed kommer emissioner från anläggningar för förbränning av organiska bränslen att bli en åtminstone jämförbar källa till NO_x. En målsättning på 100 mg NO_2/MJ verkar vara rimlig.

Nedan ges en sammanställning av emissioner från olika anläggningstyper (1,2).

	mg NO_2/MJ tillförd energi
<u>Ved</u>	
Villapannor	20-100
Rosteldning	40-150
<u>Torv</u>	
Rosteldning	100-300
Pulvereldning	100-250
Cykloneldning	250-575
<u>Kol</u>	
Rosteldning	50-265
Pulvereldning	200-750
Virvelbädd	50-220
<u>Olja</u>	
Villapannor	50-100
Kraftvärmeverk	100-200

2. MODIFIERAD FÖRBRÄNNING FÖR REDUKTION AV NO_x-UTSLÄPPEN

2.1 Allmänt

En minskning av utsläppen av NO_x vid förbränning kan ske dels genom att man genomför en rening av rökgaserna, dels genom att man modifierar förbränningen så att bränslekvävet (och i förekommande fall NO som bildats genom reaktion mellan luftkomponenterna) kommer att emitteras till omgivningsluften som kvävgas. Metoder för NO_x-reduktion genom rökgasrening ligger utanför det område, som behandlas i denna undersökning.

Modifierad förbränning för reduktion av NO_x-halterna utnyttjar i samtliga fall att NO i en reducerande atmosfär genom en serie komplexa reaktioner delvis överförs till kvävgas, som kan emitteras utan miljöstörning. Det enklaste sättet att åstadkomma en reducerande zon är att endast tillföra en del av det erforderliga syret med bränslet och resten senare under förbränningsförloppet genom längre fram liggande portar (OFA = OverFire Air). Denna metod kan ge effektiv minskning av NO_x-emissionen men ger på grund av den reducerande atmosfären stora korrosionsproblem på eldstadsväggarna.

För att minska korrosionsproblemen (och eventuellt erhålla bättre NO_x-reduktion) har man arbetat efter i huvudsak två linjer:

- Att genom lämpliga brännarkonstruktioner genomföra en sådan fördelning av de oxiderande och reducerande zonerna att atmosfären vid pannväggen blir oxiderande (låg-NO_x-brännare, t ex DMB = Distributed Mixing Burner).
- Att tillföra bränslet i flera steg (reburning).

Vid relativt höga ingående NO_x-halter tycks samtliga metoder kunna ge en reduktion på ca 50 %. Enligt japanska uppgifter skall det dessutom vara möjligt att med hjälp av reburning reducera emissionerna från en låg-NO_x-brännare med ytterligare 50 % och därigenom i praktiken kunna ge NO_x-halter under 100 ppm.

2.2 Reburning

Med reburning avses att NO_x, som bildats vid huvudförbränningen, reduceras genom inverkan av en bränsleanrikad zon (SR <1) som ligger senare i pannan. Den intar en mellanställning mellan NO_x-reduktion genom modifiering av förbränningsbetingelserna och rökgasrening men brukar räknas till förbränningsdelen.

Den vanliga typen av reburning innebär en trestegsförbränning (Figur 2.1 och 2.2):

- Huvuddelen av bränslet förbränns i det första steget i en oxiderande eller svagt reducerande zon. Låg-NO_x-brännare kan användas.
- Förbränningsprodukterna får passera genom ett reducerande skikt, som man får genom att blåsa in återstoden av bränslet under reducerande (bränslerika) betingelser. Bränslet i det andra steget är ofta detsamma som i det första men behöver inte vara det.
- I det tredje steget blåser man in överskott av förbränningsluft för att slutförbränna bränslet från det andra steget.

En viktig fördel med reburning är att man kan ha en oxiderande eller svagt reducerande atmosfär vid huvudförbränningen. Därmed kan man kraftigt minska de problem med askbeläggningar, som är besvärliga i reducerande atmosfär. Dock kan

sådana beläggningsproblem fortfarande uppträda i den reducerande reburningzonen.

3. TEORETISK BAKGRUND

Mekanismen för reduktion av NO_x vid reburning kan sammanfattas enligt följande (Figur 3.1):

- NO, som bildats i den första förbränningszonen, reagerar med kolväteradikaler under bildning av HCN.
- Cyanväte reagerar sedan vidare under bildning av NH_3 och aminhaltiga föreningar eller rådikaler som i sin tur reagerar med NO under bildning av molekylärt kväve.

En mera detaljerad studie av NO_x-reduktionen i reburning-processen har givits av Chen et al (3). Den tar också hänsyn till de kinetiska faktorerna och återges här i sin huvuddel:

Reburning kan genomföras, dels i en flamma med betydande temperatur- och koncentrationsgradienter, dels i olika zoner med relativt homogena betingelser. I det senare fallet kan reburning indelas i två separata steg:

- <u>Reduktionszon för NO</u>

  Reburning-bränslet tillförs till förbränningsprodukterna från den primära förbränningszonen, där man har syreöverskott. NO reduceras av kolväteradikaler till sådana kvävehaltiga mellanprodukter som ammoniak, cyanväte och molekylärt kväve. Den NO som ingår i rökgaserna från den primära förbränningszonen kommer i reduktionszonen antingen att förbli opåverkad eller överföras till någon av de ovan angivna kvävehaltiga produkterna. När reburningbränslet innehåller kväve (kol, torv) kan dess bränslekväve antingen bindas till char eller bilda NO, NH_3 eller HCN. Detta innebär att produkterna i detta första steg vid sidan av NO också innehåller bindningsformer, som kan överföras till NO (TFN = Total Fixed Nitrogen).

- Oxidationszon för slutförbränning

  I denna zon tillförs luft för att säkerställa utbränning av reburning-bränslet. Ammoniak, cyanväte, kväveoxid och charkväve överförs antingen till kvävgas eller kväveoxid.

Bildningen av kvävgas kan sålunda ske i båda zonerna. Det är också möjligt att NO bildas i oxidationszonen ur kväve i reburning-bränslet.

De kinetiska förhållandena, som styr reburning-processen är rätt väl kända. De NO-halter, som man kan beräkna ur termodynamiska data vid bränsleöverskott är mycket lägre än dem man i verkligheten uppmäter. Figur 3.1 ger en bild av (NH_3+HCN+NO) som funktion av stökiometri och temperatur. Jämviktskoncentrationerna ligger under 10 ppm i ett stort område utom för de högsta temperaturerna. Jämviktsdata pekar mot förbränning med bränsleöverskott (SR <1) vid medelhöga temperaturer eller vid nära stökiometriska förhållanden vid låga temperaturer.

De reaktioner, som leder till jämvikt, är långsamma, vilket medför att de faktiska emissionerna är mycket större än de teoretiskt beräknade. Reaktionshastigheterna kan ökas på två sätt:

- Ökning av reaktionstemperaturen
- Ökning av halten fria radikaler.

Vid reburning utnyttjas mest den senare möjligheten. Figur 3.2 visar de gasreaktioner som sker vid reburning. Kolvätebränslet reagerar med syre under bildning av kolvätefragment som CH, CH_2 och CH_3 som i sin tur reagerar med NO under bildning av cyanidföreningar. Dessa cyanider är kopplade till amingruppen huvudsakligen via NH.

Aminmolekylerna reagerar med OH, H och O_2 på flera olika sätt beroende på de betingelser som råder. Dessa leder till återbildning av NO eller bildning av kvävgas. En sekundär reaktionsväg över N_2O leder direkt till kvävgas.

Det bör redan i detta sammanhang påpekas att reaktionerna vid övergången från reburning-zonen till slutförbränningszonen sannolikt kan vara avgörande för den faktiska NO_x-emissionen.

4. FÖRSÖK I LABORATORIESKALA MED KOL/NATURGAS SOM REBURNING-BRÄNSLE

Försök i laboratorieskala har genomförts av alla de laboratorier, som arbetat med problem i samband med utvecklandet av bränsletillförsel i flera steg. Två grupper bedöms som speciellt intressanta:

- EER (Energy and Environmental Research Corporation) (3) som arbetar med en uppställning som nära motsvarar den vertikalugn i Studsvik, där den experimentella delen av detta arbete planeras.
- Ishikawajima-Harima-gruppen som tagit fram utrustning för att genomföra reburning med enbart flyktkomponenterna i kol (4).

4.1 Arbeten vid EER

Den reaktor, som används vid EER, finns avbildad i Figur 4.1. Det framgår att utformningen är olika för de gas- och koleldade apparaterna.

Utrustningen för undersökningar av reburning med naturgasflammor innehåller en anordning för stödeldning med propan.

4.1.1 Gas som reburning-bränsle

Vid dessa försök (EER) undersöktes dels den optimala stökiometrin (förhållandet mellan tillförd luftmängd och luftmängd erforderlig för total förbränning), dels inverkan av kväve i reburning-bränslet. Resultaten visade att man fick en sänkning av NO-halten till ca 50 % av ursprungsvärdet vid SR = 0.9 (90 % av teoretisk luftmängd) nästan oberoende av kvävehalt i reburning-bränslet. NO_x-halterna i den gas, som tillförs zonen för reburning, är höga (500 ppm), vilket medför att NO_x bildad av kvävet i reburning-bränslet relativt spelar liten roll vid

optimal luftfaktor. Om man inte har optimala betingelser får man även vid dessa experiment en ökning av NO_x-halten i den utgående rökgasen vid kväverika reburning-bränslen. Som redovisas i 5.1 är kvävehalten i reburning-bränslet den begränsande reaktorn vid låga NO_x-koncentrationer vid inloppet i reburningzonen.

4.1.2 Kol som sekundärbränsle

Vid de höga NO_x-halter i primärgasen (∿500 ppm), som förekom i de experiment, som redovisades av Chen et al (3) kunde man inte heller för kol som reburning-bränsle påvisa någon märkbar effekt av högre kvävehalter i reburning-bränslet vid den optimala stökiometrin, som även här låg på SR = 0.9 (se 4.1.1). Den uppnådda minskningen i NO_x-emissionen vid reburning var 50 % av ingående NO_x. En utomordentligt intressant iakttagelse gjordes på inverkan av kylning av gasernas utträde ur primärzonen. Vid användning av bituminösa kol erhölls ingen nämnvärd effekt, medan man för ligniter erhöll en dramatiskt minskad emission (Figur 4.2) vid kylning. Man antar att man får en lämplig temperatur för selektiv reduktion av NO med aminogrupper och ammoniak, som bildas vid låg-rankkol enligt tidigare undersökningar och att kylningen gör att man hamnar i den ideala temperaturzonen för denna reaktion. Om den är tillämplig också på torv och biobränsle öppnar den intressanta perspektiv.

4.2 Försök med pyrolysgas

Några experiment med pyrolysgas från subbituminösa kol vid pyrolystemperaturen 1650 K visar en avsevärd minskning av NO_x-emissionen genom reburning enligt Miyamae et al (4). Motsvarande försök med metylalkohol antyder dock att komponenter av icke-kolvätetyp skulle vara mindre effektiva som reburning-bränslen. Detta kan ha betydelse för möjligheterna att använda pyrolysgas från lågvärdiga bränslen för reburning.

5. PARAMETRAR SOM PÅVERKAR REBURNING-FÖRLOPPET

5.1 Reburning-bränslets kvävehalt

Om man vill uppnå låga värden på NO_x-halten i utgående rökgas är det viktigt att kvävehalten i reburning-bränslet är mycket låg. I annat fall kan kväveoxider bildas i den sista oxiderande flamman.

Det bränsle, som tillförs vid reburning, kommer självt att brinna med en modifierad stegvis förbränning. Det kommer därför att ge upphov till en egen emission av NO_x från bränslekvävet. Enligt uppgifter, som redovisades vid Boston-konferensen (5) kommer detta att medföra att man endast kan reducera NO_x-emissionen till en undre gräns, som åtminstone delvis bestäms av reburning-bränslets kväveinnehåll. För kol som reburning-bränsle syns denna gräns vara ca 200 ppm (5), för naturgas och petroleumprodukter väsentligt lägre. Det måste utredas närmare om den kritiska storheten är reburning-bränslets totala kväve-innehåll eller den mängd kväve, som är bunden i den del av det fasta bränslets beståndsdelar, som avges som flykt i reburning-zonen. Detsamma gäller om den angivna undre gränsen för kväve-oxidreduktion uteslutande är en funktion av reburning-bränslets kvävehalt eller om också andra drifts- och bränsleberoende parametrar spelar in.

Enligt de japanska undersökningarna (6,7) minskar NO_x-halten i rökgasen till ca hälften oberoende av NO_x-halten i den gas som lämnar första steget. Speciellt amerikanska forskare anför data som visar att detta knappast kan gälla när reburning-bränslet är kvävehaltigt och

den ursprungliga NO_x-halten är låg (<200 ppm). Det finns dessutom antydningar att reningseffekten blir lägre om den ingående NO_x-halten är låg (5).

5.2 Övriga bränslefaktorer

För bedömningen av om reburning-bränslen som trädbränsle och torv kan ge goda resultat är frågan om de avger rätt typ av radikaler (se kap 3) av avgörande betydelse. Japanska undersökningar visar (4) att radikaler av typen CH_x har väsentligt bättre reburning-effektivitet än CO, väte och metylalkohol.

De produkter, som avges vid pyrolys av biomassa vid de upphettningshastigheter, som här är aktuella (flera tusen K/sek), är inte väl kända. Vid långsam pyrolys bildas i stor utsträckning lågmolekylära syrehaltiga produkter som sannolikt är föga effektiva. Vid snabbare pyrolys uppkommer dock också kolvätehaltiga radikaler av ungefär samma typ som för kol (Figur 5.1) (8). Detta område måste uppenbart studeras experimentellt. Det verkar som om såväl fukthalt som partikelstorlek är av stor betydelse för pyrolysförloppet.

En faktor, som talar mot att man skulle få större svårigheter med biobränsle är att ligniter verkar vara lika bra reburning-bränslen som stenkol (3). Om gaserna kyls vid ingången till reburning-zonen kan man möjligen få kraftigt förbättrad rening som en följd av ammoniakemission i rätt temperaturområde (800-1000°C).

5.3 Temperatureffekter

De reaktioner, som ger NO-reduktion vid reburning, är relativt långsamma. Man måste höja reaktionshastigheten genom att låta reburning ske vid en hög temperatur för att reaktionerna skall hinna ske under den tidsrymd (0.1-1 sek) som rökgasen passerar reburning-zonen. För MACT föreslås 1200°C och 0.1 sek (6,7). Om längre reaktionstider kan accepteras kan temperaturen vara lägre. Möjligen kan temperaturer inom intervallet 800-1000°C ge fördelar vid användning av ligniter och ev torv/biomassa som reburningbränsle (se kap 4).

5.4 Uppehållstid i reburning-zonen

Som nämndes i den teoretiska genomgången i kap 3 är de reaktioner, som ger överföring av NO till kväve i reburning-zonen relativt långsamma. Detta medför att en lång uppehållstid för rökgasen i reburning-zonen är en viktig faktor. Figur 5.2 visar att NO_x-halten i den utgående rökgasen vid 1 sek uppehållstid är väsentligt lägre än vid 0.6 sek uppehållstid i en pilotanläggning, där Utah-kol används som reburningbränsle (9). Dessa observationer överensstämmer med försök i bänkskala och med de erfarenheter, som redovisats av japanerna (6,7).

Uppehållstiden i reburning-zonen är också en viktig parameter när man skall bedöma om det kväve, som tillförs med reburning-bränslet, kommer att omvandlas till NO i de utgående rökgaserna. Längre uppehållstider medför åtminstone upp till en viss gräns att en allt mindre del av det med reburning-bränslet tillförda kvävet kommer att omvandlas till NO (5). Vid

korta uppehållstider (200 millisekunder) påverkas den relativa andel av sekundärbränslets kväve som överförs till NO också av kvävets bindningsform i reburning-bränslet. För gasformiga och flytande bränslen verkar denna effekt dock komma att utjämnas vid måttliga uppehållstider i reburning-zonen (500 millisekunder).

5.5 Inverkan av reburning-zonens stökiometri (stegkvoten)

Det har visat sig lämpligt att under de två första stegen arbeta med ett totalt SR-värde på ca 0.9 (3). Under vissa betingelser kan sekundärstökiometrin väljas något högre (se 5.2). Det totala luftöverskottet bör lämpligen vara 25 % i första hand för att slutbränning av reburning-bränslet skall ske.

5.6 Inverkan av transportgas

Vid användning av kol (5,6,7) och sannolikt andra fasta reburning-bränslen är det viktigt att man använder recirkulerad rökgas som transportmedium. Vid användning av luft kan man få emissionshöjningar på upp till 150 ppm jämfört med rökgas.

5.7 Övriga faktorer

Enligt vissa japanska uppgifter (4) är det i allmänhet svårt att uppnå samma NO_x-reduktion i större anläggningar som i utrustningar i bänkskala. Detta beror sannolikt på svårigheterna att blanda reburning-bränsle och rökgaser från huvudförbränningen i stora anläggningar. Skillnader i uppehållstid liksom också skillnader i de kemiska förloppen har säkert också en viss betydelse. Mitsubishi, som ligger bakom MACT, antyder att man måste utforma reburning med omsorg (6,7) men redovisar låga värden

också för industriella anläggningar (se kap 6). Deras värden liksom också de resultat som redovisas av Overmoe et al (9) antyder att uppskalning av bänkförsök ger problem, som dock kan lösas genom lämplig utformning. Ett speciellt problem är anpassning av redan existerande anläggningar, där deras utformning påverkar sådana faktorer som uppehållstid (5) och temperaturnivå.

6. INDUSTRIELL ERFARENHET AV REBURNING

Den viktigaste industriella tillämpningen av reburning är MACT, som tagits fram av Mitsubishi.

6.1 MACT (Mitsubishi Advanced Combustion Technology)

Den mest bekanta och mest prövade reburning-tekniken är den som utvecklats av Mitsubishi (MACT = Mitsubishi Advanced Combustion Technology). Uppbyggnaden framgår av Figur 6.1).

MACT-systemet består av en huvudbrännare, övre bränsleinjektor (UFI) och tillskottsluft (AA). Vid drift är

- en del av bränsleflödet dirigerat till UFI (huvudbränslet eller separat bränsle)
- drivflödet till UFI skall vara rökgas (viktigt), som tas från rökgaskanalen vid ekonomisern. Användning av luft kan öka emissionen med 150 ppm
- tillsatsluften (AA) för förbränning av reburning-bränslet sprutas in genom ett separat munstycke.

Normalt behövs inga ändringar utanför eldstaden jämfört med konventionellt utförande. Vid eldning med kol spelar reaktionshastigheten en viktig roll för minskningen av NO_x. Finmalning av kolet är därför viktigt.

Vid användningen av MACT uppger fabrikanten (6,7) att man uppnått emissionsnivåer av 15-40 ppm vid förbränning av naturgas och 40-60 ppm vid förbränning av olja i kombination med låg-NO_x-brännare. För kol bedömer man att en nivå på

150 ppm skall kunna uppnås. I samtliga dessa fall har man använt samma bränsle i huvudflamman som vid den sekundära bränsletillförseln.

Användning av MACT kräver omsorgsfull planering, speciellt vid anpassning av existerande anläggningar.

MACTs karakteristiska egenskaper enligt Mitsubishi

1. Alla fossila bränslen kan användas. Om man vill kan olika bränslen användas för huvudbrännare och UFI.
2. Små extra driftskostnader.
3. Reaktionen sker helt i eldstaden.
4. Ingen emission av skadliga produkter till atmosfären.
5. Pannans effektivitet liksom rökgasmängden förblir oförändrad.
6. Kan användas tillsammans med andra låg-NO_x-system som låg-NO_x-brännare.
7. Eldstadens säkerhet påverkas inte.
8. Få drifts- och kontrollproblem.

6.2 Tillämpningar av MACT

MACT har hittills installerats i tre anläggningar i Japan

- 125 MW oljeeldad panna
- 280 t/a industripanna
- 600 MW kol/oljeeldad panna

som alla varit i drift flera år. 600 MW-pannan togs i drift hösten 1983. De hittills erhållna värdena antyder att man kan uppnå 50 % reduktion och att man vid kombination med låg-NO_x-brännare

(japanska PM- och SGR-brännare) uppnår de eftersträvade NO_x-nivåerna (7).

Gas 10-20 ppm
Raffinerad olja 45-60 ppm
Bituminösa kol 60-150 ppm.

Dessa värden utgör en viss uppräkning av tidigare publicerade resultat, där man gjort anspråk på en rening ner till högst 100 ppm för kol.

7. TORV OCH TRÄDBRÄNSLE SOM REBURNING-BRÄNSLE

Omvandlingen av bränslebundet kväve till NO_x sker på helt olika sätt vid förbränning av vedbränsle och av kol. Vid vedbränsle kommer nästan hela den ingående kvävemängden att omvandlas till NO_x, vilket medför att emissionerna trots mycket låga N-halter i bränslet blir jämförbara med dem vid kol. Ett typiskt exempel anges av Munro et al (10) där NO_x-emissionen räknat i mg NO_2/MJ var ungefär hälften för vedbränsle jämfört med kolbränsle trots att kvävehalterna var 0.05 % resp 1.1 %.

7.1 Biobränsle

Tillgången till information beträffande NO_x-emissionen vid förbränning av biobränsle är mycket knapphändig. Kvävehalterna i biobränsle ligger inom området 0.05 % för trä (10) till 0.2 % för bark (11). Kvävet är huvusakligen bundet till lignin-strukturen som bl a fenylalanin från vilken den lätt kan avskiljas som NH_i (14). Värdena hänför sig till Douglasgran men förhållandena för övriga barrträd är sannolikt likartade. Motsvarande kvävehalter för kol och torv ligger inom intervallet 1-2 %.

Vid förbränning i suspension i en modellanläggning visade det sig att man vid syreöverskott fick en överföring till NO av kvävet i barken på 95 %, vilket är mycket högre än vid förbränning av kol. Orsaken till den höga omvandlingen är den höga flykthalten för bark, 66 %. Förbränning i ett första reducerande steg följt av OFA medförde dock en reduktion av NO_x-halten med en faktor 10. Vid stegvis förbränning blir vedpulver ett ur NO_x-synpunkt mycket bra bränsle.

Under pulvereldningsbetingelser, med snabb upphettning, avgår en mycket stor del, ca 90 %, av veden, som flyktprodukter. Försök genomförda både vid Studsvik och IFRF visar att god utbränning lätt kan uppnås om andelen stora partiklar hålls låg.

7.2 Torv

Torv har ur pulvereldningssynpunkt en mellanställning mellan lignit och biopulver. Flykthalten är 65-80 % under dessa betingelser och bränslet är så reaktivt att om andelen överstora korn i pulvret hålls låg kan en god utbränning lätt erhållas. Kvävet föreligger till 30-50 % i polymera aminosyrekomplex. Det övriga kvävet är troligen bundet i aromatiska ringar liksom hos kol (13).

7.3 Erforderliga kvantiteter reburning-bränsle

Ved och torv har baserat på TS, ungefär lika stora stökiometriska luftbehov, liksom att den producerade rökgasmängden per kg bränsle i stort sett är lika (12). Av betydelse för hur mycket reburning-bränsle som måste tillsättas är

- luftöverskott eller O_2-halt efter den primära förbränningszonen.
- reburning-bränslets luftbehov, där t ex olja och kol per kg bränsle kräver dubbelt så mycket luft som bio- och torvpulver.
- den nödvändiga stökiometrin i reburningzonen, som enligt ovan har ett optimum kring 0.90, men under gynnsamma betingelser kan vara högre, med bibehållen god effekt.

I Figur 7.1 visas hur andelen reburning-bränsle varierar med stökiometrin och O_2-halten hos

rökgaserna från primärzonen. Figur 7.1.a visar reburning av en torvflamma med torvpulver. Bränslet har fukthalten 20 %, övriga data är hämtade från (12). Figur 7.1.b visar samma torvflamma men med trä som reburning-bränsle. För att hålla nere andelen reburning-bränsle är det nödvändigt med mycket effektiv förbränning i primärzonen med lågt luftöverskott. Det är också mycket gynnsamt om luftunderskottet i sekundärzonen kan hållas så litet som möjligt.

Vid reburning av en kolflamma (liknande trend för oljeflamma) med torv eller biobränsle framgår tydligt behovet av låg primär O_2-halt och lågt luftunderskott i sekundärzonen för att begränsa andelen reburning-bränsle. Som jämförelse visas reburning av en kolflamma med kolpulver, Figur 7.2.b.

8. ASKBELÄGGNINGAR. INVERKAN AV MINERALA KOMPONENTER

En genomgående nackdel med metoder för minskning av NO_x-emissionerna genom att använda zoner med luftunderskott är den ökade risken för speciellt korrosion och slaggning. Denna beror speciellt på att svavel befinner sig i sulfidform och att ev förekommande pyrit ej kommer att förbrännas. Genom att använda luftöverskott (stegkvoten S_1 >1) i huvudförbränningszonen kan man kraftigt minska slaggnings- och korrosionsriskerna där, och detta anges av en del forskningsgrupper (9) som ett huvudskäl att använda reburning istället för förbränning med stegvis lufttillförsel.

Införandet av en reducerande reburning-zon ökar uppenbart riskerna för slaggning inom denna zon, speciellt om det tillförda reburning-bränslet innehåller sulfid. Vid användning av olika bränslen som huvudbränsle och reburning-bränsle tillkommer dessutom risken att man kan få lättsmältande nya faser genom en kombination mellan de minerala beståndsdelarna i de olika bränslena. Speciellt bedöms användning av biobränsle kunna ge upphov till problem på grund av dess förhållandevis höga kaliumhalt. En möjlig sådan effekt är inkapsling av char i lågsmältande alkalirika silikat, som kan ge höga halter oförbränt vid slutförbränningen.

Ändringar i betingelserna för uppkomsten av askbeläggningar är ett väsentligt område, som måste beaktas vid alla förändringar i förbränningsbetingelserna för reduktion av föroreningar i rökgaserna. Ytterligare forskningsinsatser är nödvändiga för att belysa effekterna av olika begränsningsåtgärder.

9. SLUTSATSER

En genomgång av den refererade litteraturen ger följande slutsatser:

1. NO_x-reduktion med reburning ned till ca 200 ppm NO_x vid 0 % syre (normal reburning) är relativt lätt att uppnå. Lägre NO_x-halter ställer höga krav på såväl reburning-bränslet som på förbränningens utformning (avancerad reburning).

2. De flesta redovisade försök med reburning med kol som reburning-bränsle anger 200 ppm som undre gräns. Mitsubishi anger 60-150 ppm för MACT men deras resultat skall justeras upp med ca 25 % eftersom värdena anges med 4-6 % syre i rökgasen.

3. Förhållandevis effektiv reburning med kol förutsätter

   - låga kvävehalter i kolet
   - användning av rökgasåterföring (rökgasen skall vara transportgas för reburning-bränslet).

4. Reburning förutsätter ganska höga temperaturer i reburning-zonen, sannolikt 1100°C eller mer för att inte konkurrerande reaktioner skall störa och att man skall få tillräcklig reaktionshastighet. Uppehållstiden i reburning-zonen måste också vara tillräckligt lång (0.5-1 sek).

5. Reburning med torv har inte försökts men borde fungera (till 200 ppm) om kvävehalten i torven inte är orimligt hög och om man kan uppnå tillräcklig reburning-temperatur. Det verkar som om ligniter skulle vara lika bra som bituminösa kol som reburning-bränsle vid laboratorieförsök (på nivån 600 ppm NO) vilket bör göra relativt torr torv intressant.

6. Bortkylning av värme i reburning-zonen har visats ha en dramatisk effekt vid användning av lignit som reburning-bränsle. En teori är att ammoniak, som

bildas vid förbränning i den reducerande zonen, kommer att reagera med NO vid den temperatur på 800-1000°C som är lämplig för icke-katalytisk rökgasrening. Det verkar rimligt att en liknande effekt bör finnas för torv och biobränsle men den måste verifieras i praktiska försök.

7. Träbränsle har såvitt känt inte provats som reburning-bränsle. Det har i allmänhet tillräckligt låga kvävehalter för att tillåta avancerad reburning men kan ge svårigheter på grund av lågt värmevärde och en högre andel syrehaltiga ämnen i pyrolysgasen. Inverkan av syrehaltiga radikaler har inte undersökts, men de positiva resultaten vid försök med reburning med brunkol talar emot att detta skulle vara en allvarlig begränsning. Torra och relativt finfördelade produkter är sannolikt nödvändiga.

8. De hittills publicerade resultaten, som lett till avancerad reburning, har i allmänhet utnyttjat naturgas som reburning-bränsle. Flera skäl gör att den sannolikt är ett nästan idealt reburning-bränsle:

- bränslet innehåller ej kväve
- bränslet behöver ej transportgas
- bränslet har hög energitäthet
- inga minerala komponenter finns som kan ge beläggnings- och korrosionsproblem.

Dessa skäl gör att syntetisk naturgas eller motsvarande kan vara ett alternativ.

9. Inverkan av speciellt alkalimetaller från träbränsle kan ge korrosionseffekter och beläggningar i reburning-zonen och ovanför. Alkalimetaller synes också kunna katalysera pyrolysförlopp i flammor, vilket kan medföra att den tillsammantagna effekten av alkalihalten blir stor. Möjligheten att de kan öka mängden oförbränt genom inneslutning av char bör beaktas.

10. Tillgängliga data antyder att såväl torv som träbränsle skulle vara användbara alternativ för reburning ner till 200 ppm. Möjligheterna att genomföra reburning med träbränsle med eller utan tillsatser kan inte avgöras utan ytterligare experiment. Detta gäller speciellt om låga utgående NO_x-nivåer eftersträvas.

REFERENSER

1. SNV PM 1708: Miljöeffekter vid ved- och kolförbränning, 1983.

2. SIEURIN, J
NO_x-emissioner vid nordiska pannor större än 10 MW.
Värmeforsk nr 214, 1985.

3. CHEN, S L, CLARK, W C, HEAP, M P, PERSHING, D W, SEEKER, W R
NO_x reduction by reburning with gas and coal-bench scale studies.
Proceedings of the 1982 joint symposium on stationary combustion NO_x control.
Vol 1, Utility boiler applications.
EPRI CS-3182 (1). 16.1-16.17.

4. MIYAMAE, S, IKEBE, H, MAKINO, K, SUZUKI, K, MOGI, J
Evaluation of in-furnace NO_x reduction.
Paper presented at the 1985 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Boston, Mass, May 6-9, 1985.

5. MULHOLLAND, J A, HALL, R E
The effect of fuel nitrogen in reburning application to a firetube package boiler.
Paper presented at the 1985 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Boston, Mass, May 6-9, 1985.

6. TAKAHASHI, Y, SAKAI, M, KUNIMOTO, T, OHME, S, HANEDA, H, KAWAMURA, T, KANEKO, S
Development of "MACT" in-furnace NO_x removal process for steam generators.
Proceedings of the 1982 joint symposium on stationary combustion NO_x control. Vol 1, Utility boiler applications.
EPRI CS-3182 (1). 15.1-15.20.

7. MURAKAMI, N
Application of the MACT in furnace NO_x removal process coupled with a low-NO_x SGR burner.
Paper presented at the 1985 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Boston, Mass, May 6-9, 1985. 3.12.

8. BROWNE, F L
Theory of the combustion of wood and its control.
Forest Products Laboratory, US Dept Agriculture, 1958.

9. OVERMOE, B J, McCARTHY, J M, CHEN, S L, SEEKER, W R, SILCOX, G D, PERSHING, D W
Pilot scale evaluation of NO_x control from pulverized coal combustion by reburning.
Paper presented at the 1985 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Boston, Mass, May 6-9, 1985.

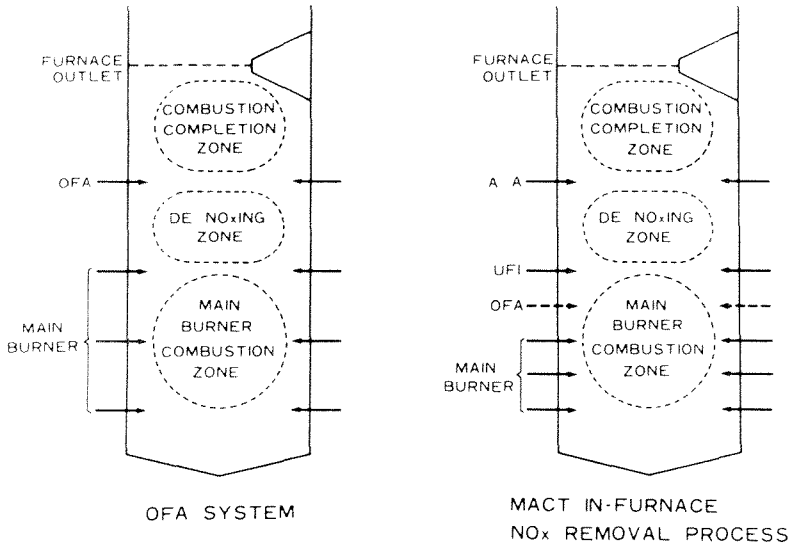
10. MUNRO, J M, BRADSHAW, F W, PERSHING, D W
Control of pollutant emissions from coal and wood combustion in spreader stoker systems.
Int Symp on Conversion to Solid Fuels, Oct 26, 27 and 28, 1982, p 25-1--25-21.
American Flame Research Foundation.

11. REUTHER, J J, KARSNER, G G, JACK, S T
Plane flame furnace combustion studies of pulverized wood.
Chapter 42 in "Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion", Overend, R P, Milne, T A, Mudge, L K, eds Elsevier Applied Science Publishers, N Y 1985. ISBN 0-85334-306-3.

12. OLAUSSON, A, BERGLUND, A
Fastbränsle - värmetekniska diagram och formler.
Värmeforsk nr 154, 1984.

13. BLOMQVIST, G, EKLUND, G
Minskning av kväveoxid vid torvförbränning.
Värmeforsk nr 224, 1986.

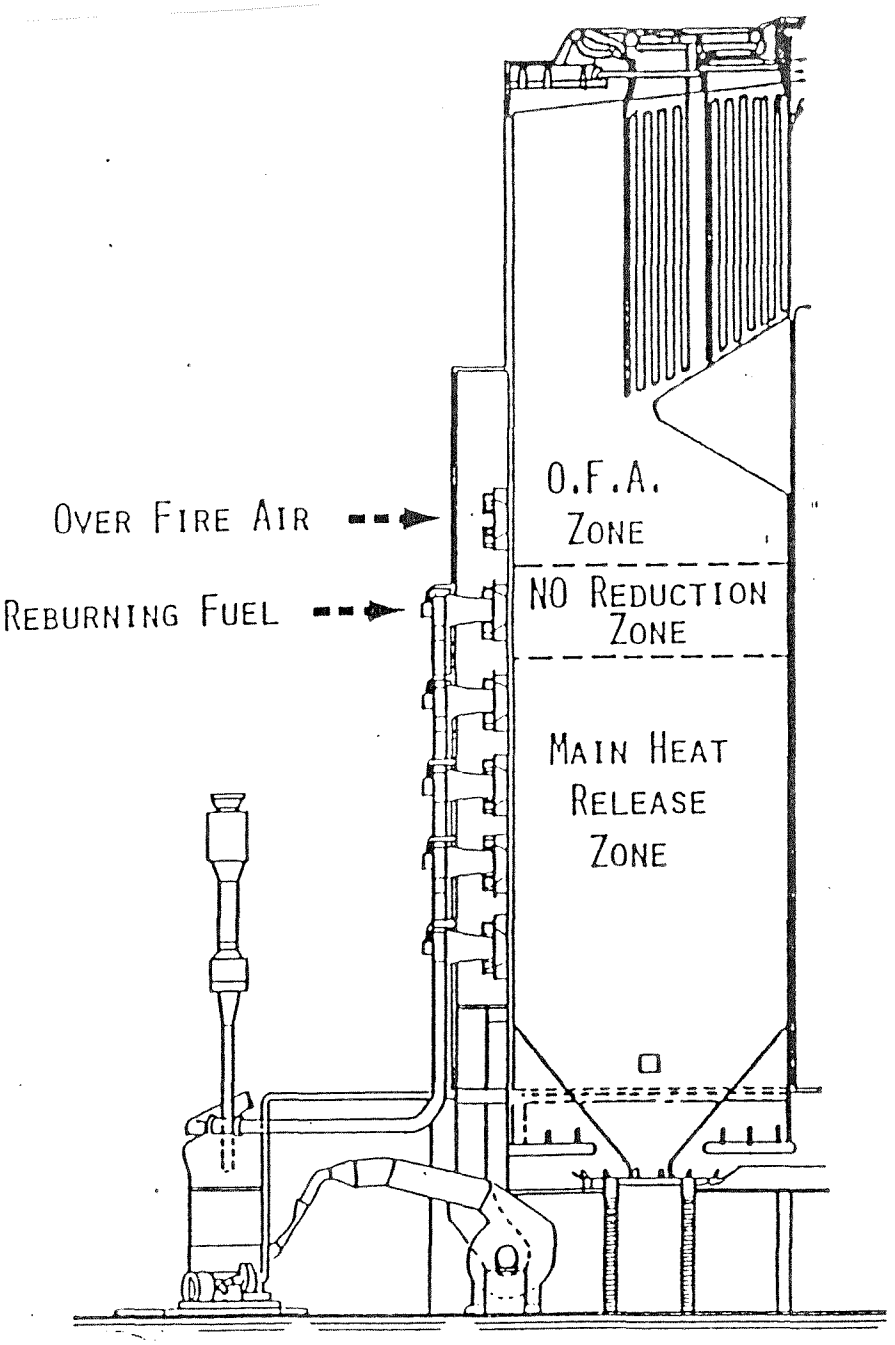
14. ANDERSON, L
Univ Utah.
Pers comm to N Berge.



Figur 2.1

Jämförelse mellan NO_x-reduktion med reburning (MACT) och konventionell stegvis förbränning (OFA).

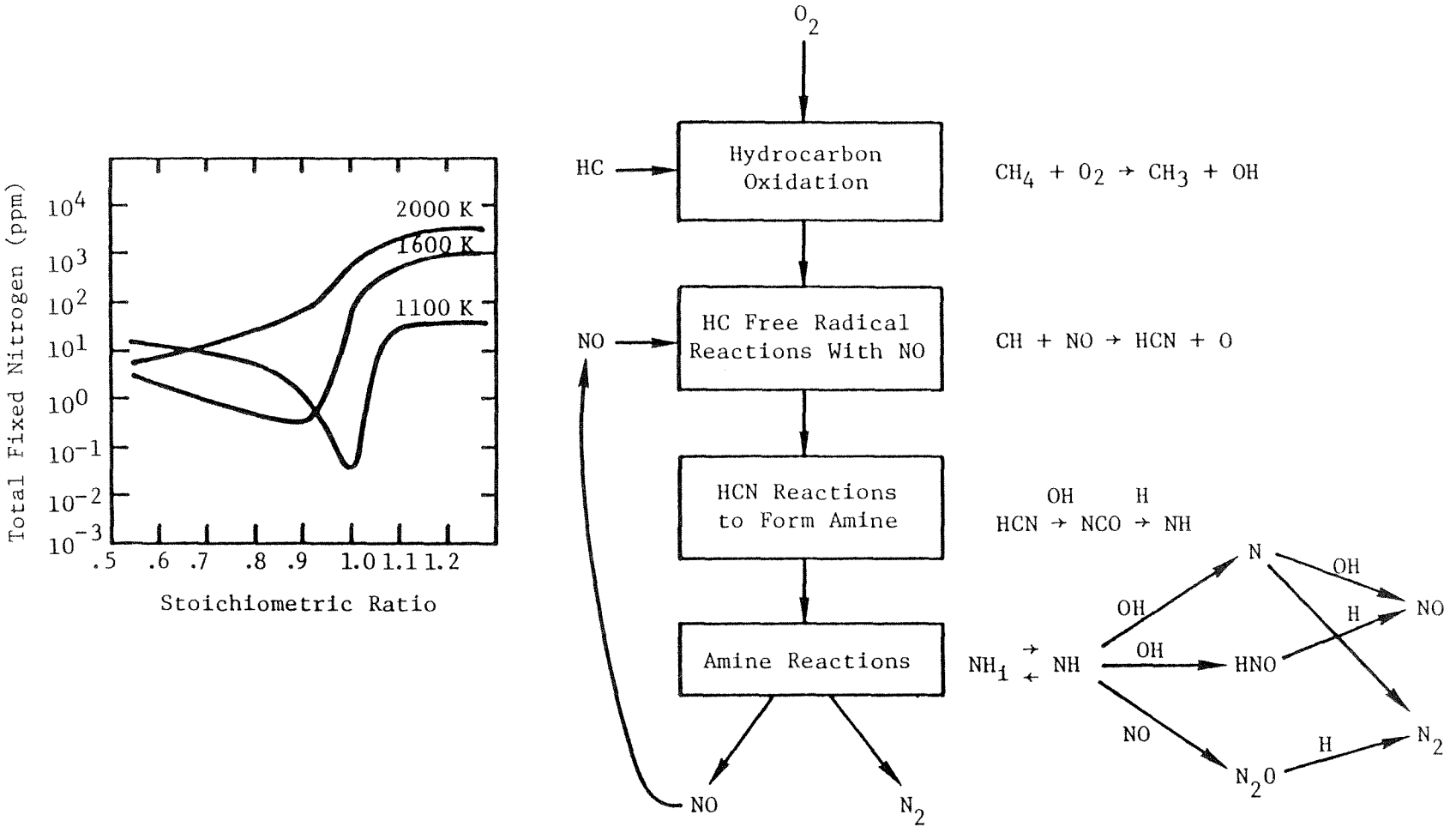
Comparison of MACT in-furnace NO_x removal process with conventional OFA method (6).



Figur 2.2

Schematisk bild av reburning (EER).

Lay-out of reburning facility (EER).



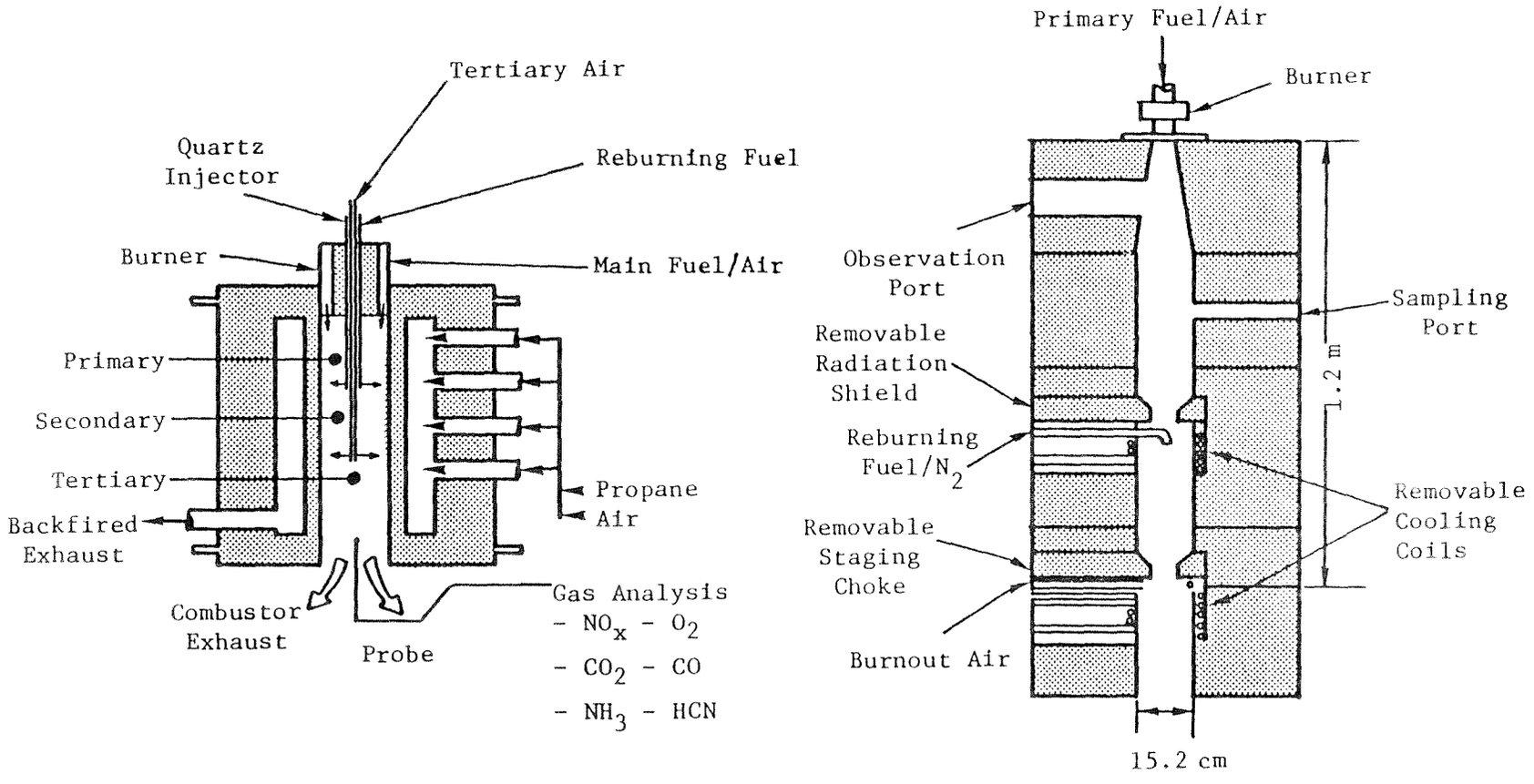
a) Equilibrium nitrogen species concentration.

b) Gas phase reaction mechanism.

Figur 3.1

Reaktioner i gasfas vid reburning.

Gas phase reactions and reburning (3).



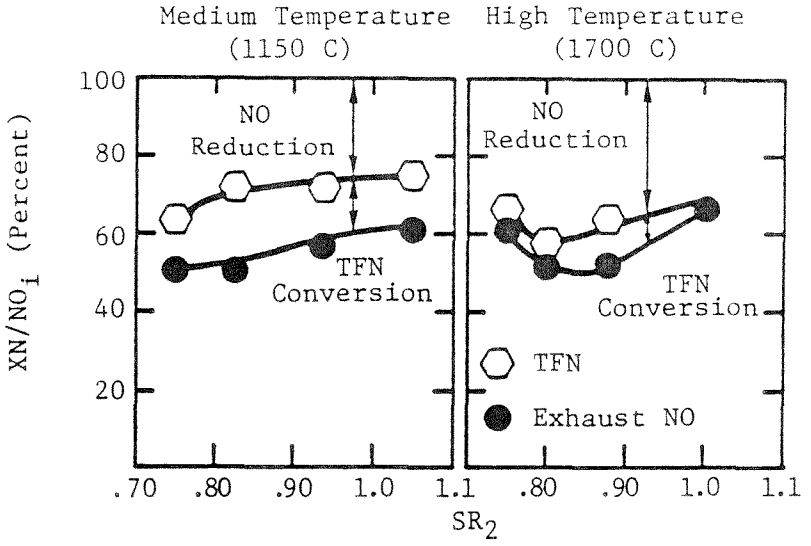
a) Back heat gas reactor.

b) Coal fired reactor system.

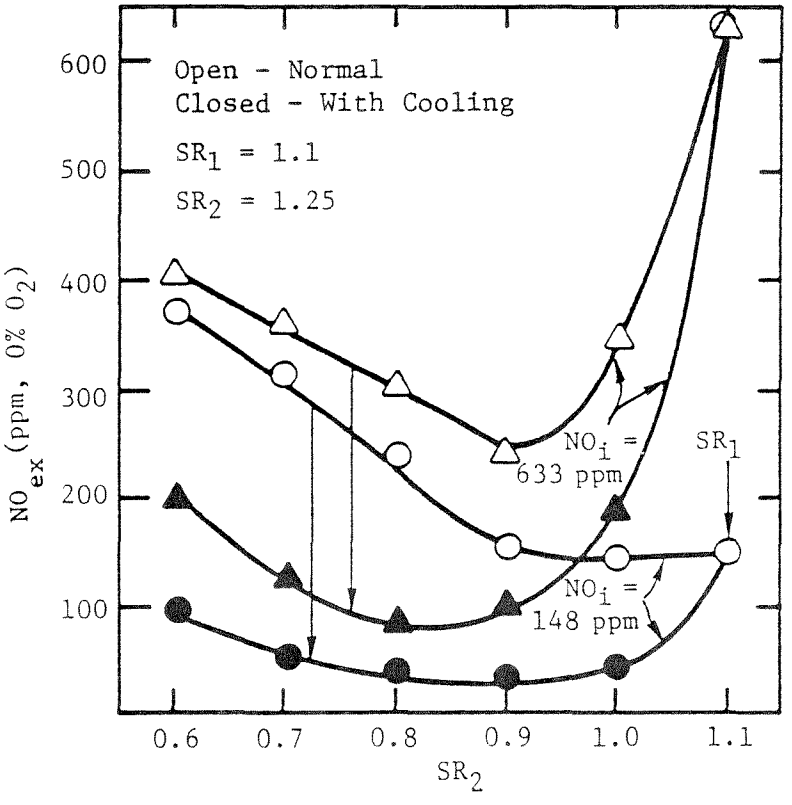
Figur 4.1

Försöksuppställning för bänkskaleförsök.

Bench scale reactor systems (3).



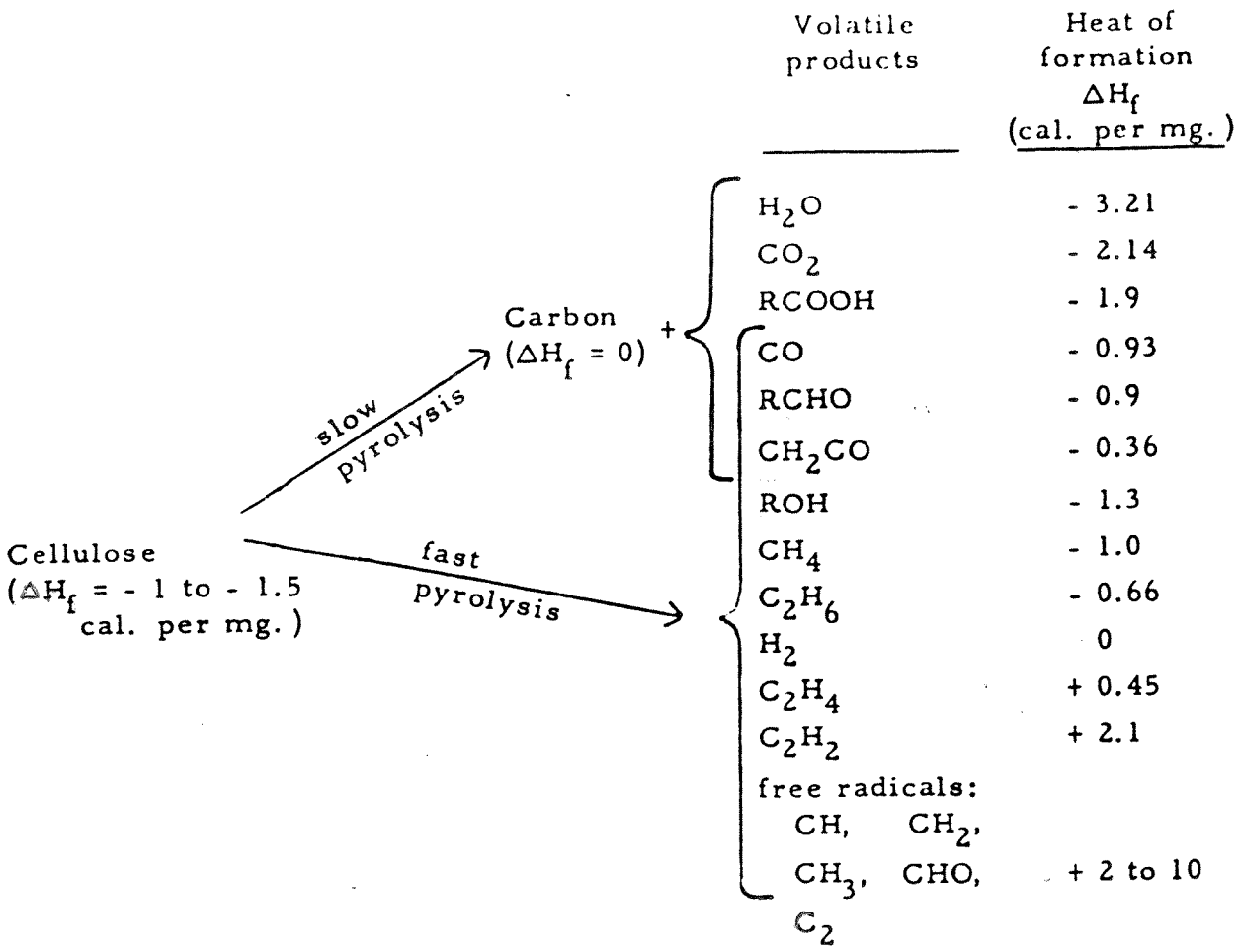
NO reduction and TFN conversion at two temperatures (CH_4/N_2 as the reburning fuel).



Figur 4.2

Inverkan av kylning i zonen för NO_x-reduktion på utgående NO_x-emission (Beulah-lignit reburning-bränsle).

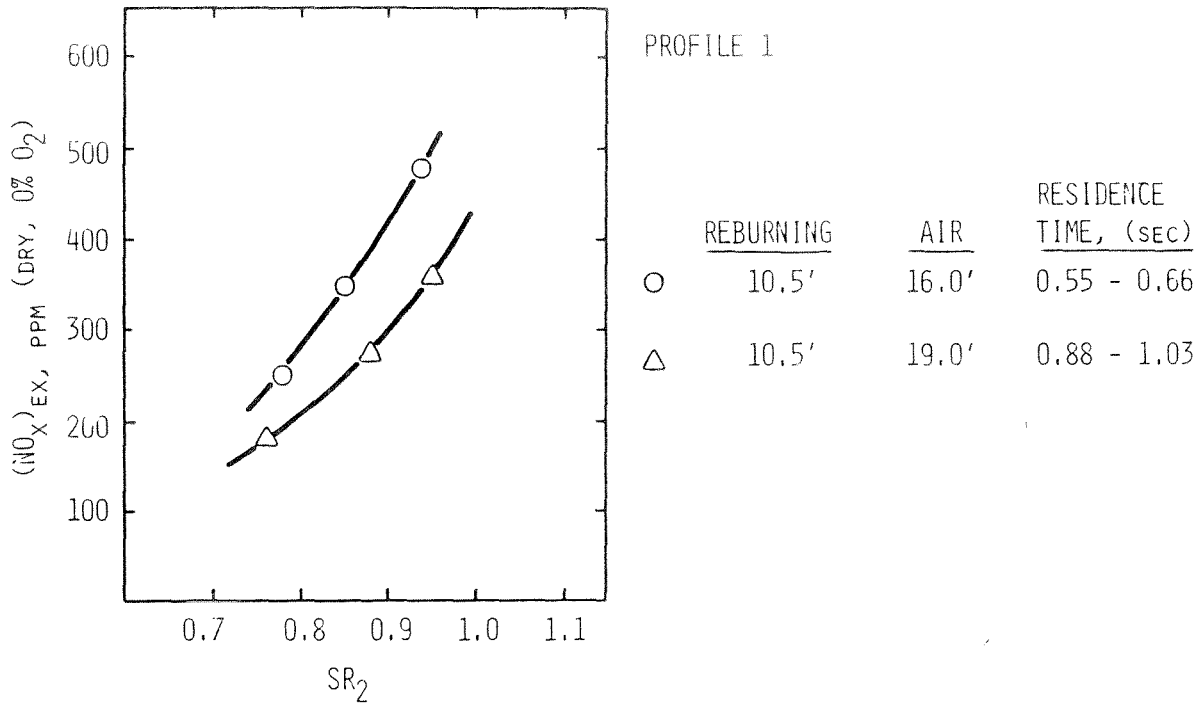
The effect of NO reduction zone cooling on exhaust NO emissions (reburning with Beulah lignite) (3).



Figur 5.1

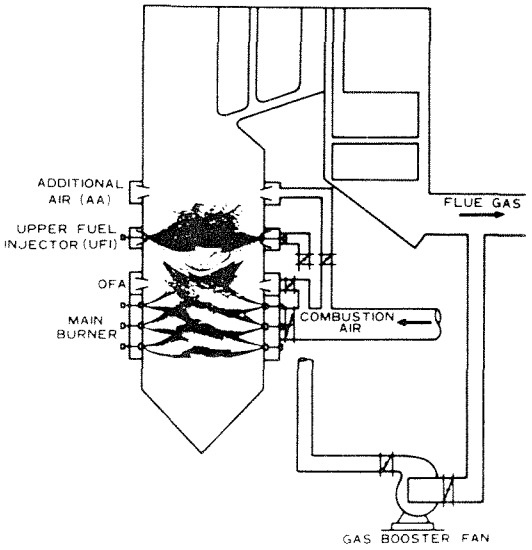
Pyrolysprodukter från cellulosa.

Pyrolysis decomposition of cellulose (8).



Figur 5.2

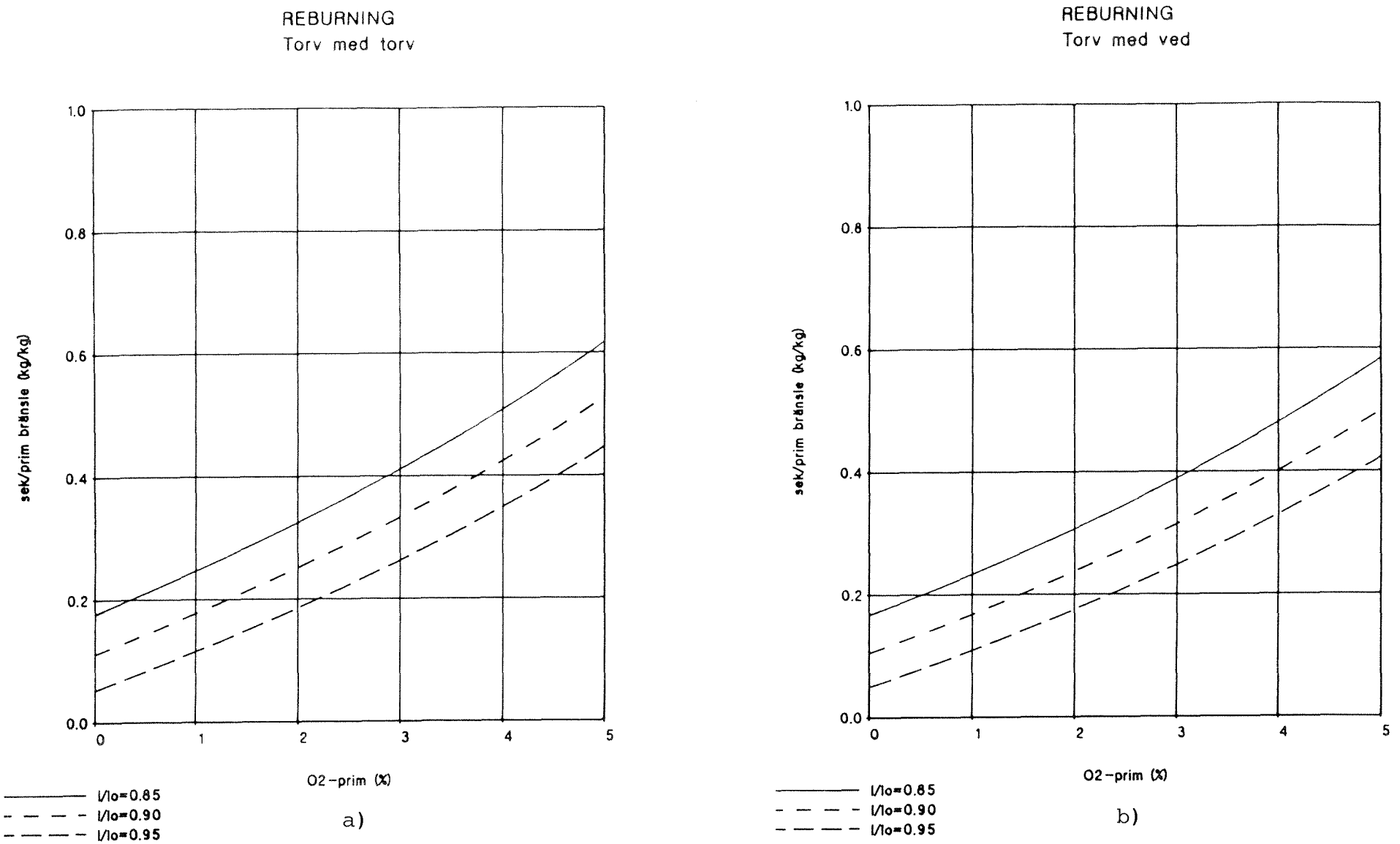
Inverkan av uppehållstiden i reburning-zonen.
Influence of rich zone residence time (9).



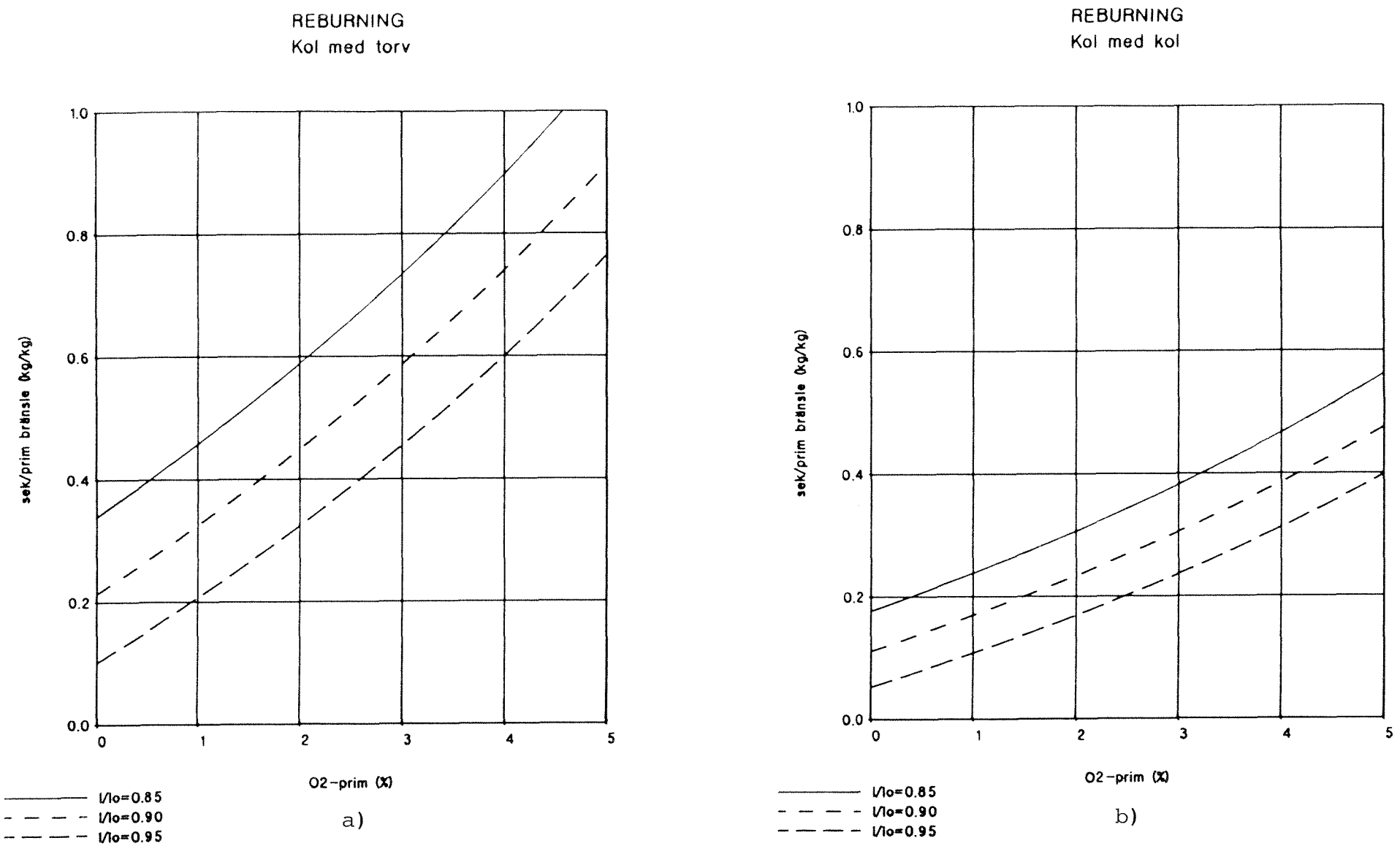
Figur 6.1

Översikt av MACT för ånggenerering.

Schematic diagram of MACT for steam generator (6).



Figur 7.1 Behov av reburning-bränsle för torvflamma.
Amount of reburning-fuel for a peat flame.



Figur 7.2 Behov av reburning-bränsle för kolflamma.
Amount of reburning-fuel for a coal flame.

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