VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Inverkan av avsvavling på NO_x bildningen vid CFB-förbränning

Boo Ljungdal

BRÄNSLETEKNIK 393

Sammanfattning

Detta arbete hade som målsättning att undersöka möjligheten att minska NO_x-bildning vid avsvavling i cirkulerande fluidiserande bäddar (CFBC). Tidigare arbeten har indikerat att den dominerande orsaken till avsvavlingens negativa effekt på NO_x-bildningen är att CaO katalyserar oxidation av NH_3. För att undvika detta avsågs att undersöka effekten av att tillföra mycket finmald kalk ovanför eldstadens primärzon där den huvudsakliga flyktavgången sker. Med denna åtgärd förväntades avsvavlingen kunna behållas på en oförändrad hög nivå och den katalytiska effekten på bränslekvävets nedbrytning skulle undvikas.

Metoden har provats i Studsviks 500 kW CFBC testrigg. Som bränsle användes ett Engelskt kol med ca 1.2 % Svavel. Släckt dolomit (0-10 µm) tillfördes på tre nivåer ovanför primärzonen. Resultaten visar att släckt dolomit är en mycket effektiv svavelsorbent, men att NO_x påverkan vid Ca/S > 2 t o m var större än den för motsvarande inblandning av kalksten (0-1000 µm) direkt i bottenzonen via bränsleskruven.

Den goda avsvavlingen kunde korreleras till sorbentens exponerad yta. En liknande korrelation kunde också göras mellan NO-bildning och exponerad yta. Både NO- och N_2O-emission kunde samtidigt korreleras till halten SO_2. Om NO-bildning är indirekt eller direkt kopplad till exponerad yta kunde inte avgöras. Med direkt koppling avses att CaO-yta katalyserar bildande av NO ur N_2O. Med den indirekta kopplingen avses att reaktioner mellan N_2O och SO_2 har betydelse. De erhållna resultaten indikerar att andra reaktioner än den där NO bildas ur NH_3 (katalyserad av CaO) kan vara av betydelse.

Godkänd av Ivikka Berge

Abstract

The aim of this work has been to prove a method to reduce the observed increase of NO-emission when limestone is used as sulphur sorbent in circulating fluidized bed boilers (CFBC). Previous work has indicated that the dominant factor for the negative effect of sulphur capture on the NO-emission is the conversion of NH_i to NO catalysed by CaO. To avoid this it was proposed to inject very fine limestone above the primary combustion zone, where most of the volatile release occur. In this manner the sulphur retention was expected to be maintained on a high level at the same time as the bad effect on fuel nitrogen coversion to NO should be avoided.

The method was tested in the Studsvik 500 kW CFBC testrigg. Hydrated dolomite (0-10 μm) was injected at three different levels above the primary combustion zone. The results showed that this dolomite is a very efficient sorbent for sulphur capture, but that the NO-emission at Ca/S >2 was even higher than comparable results of limestone injected to the primary zone through the fuelfeed.

The efficient sulphur retention could be correlated to the exposed external area of the sorbent. A similar correlation could be found to explain the negative effect on NO-emission. Both NO- and N_2O-emission was at the same time found to be correlated with the concentration of SO_2 in fluegases. If the NO-emission dependens on the external surface area is directly or indirectly can not be determined. A direct mechanism render that the increased NO-emission originate from reactions involving N_2O catalysed by CaO. An indirect mechanism render that reactions between N_2O and SO_2 can be of importance. The result inicated however that other reactions than NO formed from NH_3 catalysed by CaO might be of importance.

Innehållsförteckning Sid

1	Bakgrund	1
1.1	Målsättning	3
2	Teori	4
2.1	Additiv	4
2.1.1	Kalcinering	4
2.1.2	Sulfatering av CaO(s)	5
2.1.3	Ca/S-förhållande	7
2.1.4	Temperaturberoende	10
2.1.5	Inverkan av partikeltäthet i eldstad	14
2.2	Bildning av NO_x vid förbränning	16
2.2.1	NOx optimering av CFBC	18
2.2.2	Lustgas	22
2.2.3	Effekt av CaO(s) och $CaSO_4$(s)	25
3	Försöksutrustning	29
3.1	500 kW CFBC försöksanna	29
3.1.1	Kylsystem	32
3.1.2	Bränslesystem	32
3.1.3	Startsystem	33
3.1.4	Luftsystem	33
3.2	Rökgasanalys	33
3.3	Temperaturmätning	34
3.4	Tryckfördelning	34
3.5	Luftflöde	34
4	Försöksprogram och experimentella resultat	35
4.1	Försöksprogram	35
4.2	Bränsle	35
4.3	Additiv för avsvavling	36
4.4	Insprutningsanordning för släckt dolomit	36
4.5	Utförda försök	37
4.6	Jämviktsperioder	37
4.6.1	Sammanfattning av medelvärden under jämviktsperioder	38
4.6.2	Temperaturfördelning i eldstad	41
4.6.3	Densitetsprofiler	
4.6.4	Beräknad förbränningsverkningsgrad	46
4.6.5	Bäddmaterialprover	46

5	Resultat och diskussion	48
5.1	Optimering av NO-emission utan tillsats av kalk	48
5.2	Avsvavling vid tillsats av kalksten och släckt dolomit	50
5.3	Utnyttjandegrad av tillförd kalk/släckt dolomit	56
5.4	NO-påverkan vid avsvavling	57
5.5	Inverkan av additivets partikel-storleks-fördelning på NO-emission och avsvavling	61
5.5.1	Samband mellan exponerad mantel-yta och avsvavlingsgrad	65
5.5.2	Samband mellan exponerad mantel-yta och NO-emission	68
5.6	Samband mellan NO(g)- och SO_2(g)-koncentration	69
5.7	Ekonomisk jämförelse av kalksten och släckt dolomit samt additiv vid avsvavling	76
6	Slutsatser	81
7	Erkännanden	84
Referensförteckning		85

Bilagor

1	Beräkning av bränsleflöde
2	Bränsleanalys
3	Additiv
4	Differenstryck
5	Temperatur i eldstad

1 Bakgrund

Rökgasernas innehåll av svaveldioxid kan vid förbränning i Cirkulerande Fluidiserande Bädd (CFBC) på ett relativt enkelt sätt reduceras. Genom att tillföra kalksten via bränslet kan upp till ca 95% av svaveldioxiden bindas i form av gips.

Avsvavlingsgraden är beroende av det molära förhållandet mellan tillförd kalcium och via bränslet tillförd svavel. Den är också en funktion av temperaturen i eldstaden och i vissa fall även eldstadens partikeltäthet. Avsvavlingsgraden beskrivs vanligen av ett logaritmiskt samband med Ca/S. Optimal eldstadstemperatur är mellan 830 och 870°C. Avskiljningen ökar med partikeltätheten i eldstaden.

Olika försök i CFBC har dock visat att avsvavling med kalkstenen har en negativ effekt på emissionen av kväveoxid. Redan vid små tillsatser av kalksten ökar emission drastiskt. Vid Ca/S på mellan 1 och 2 tycks emissionen nå en konstant nivå för att sedan öka ytterligare med högre molförhållande.

Försök utförda vid Studsviks 500 kW CFBC (3) har indikerat att emissionen av kväveoxid också är en funktion av partikeltätheten i eldstaden vid samtidig tillförsel av kalksten. En ökad partikeltäthet medför att kväveoxidemissionen ökar.

Det har framförts att kalciumoxid/kalciumsulfat i eldstaden katalyserar bildandet av kväveoxid från bränslets flyktiga beståndsdelar. Bland annat Lee (1,2) har visat att kalciumoxid katalyserar bildandet av kväveoxid i en gasblandning bestående av NH_3-NO-O_2. Kalciumsulfat närvarande i samma gasblandning visade däremot motsatt effekt och gav en reduktion av NO.

En jämförelse mellan kalksten av samma kvalitet (Ignaberga) men med två olika storleksfördelningar, 0-1000 µm och 0-200 µm (3), visade att den mindre partikelstorleken medförde en lägre emission av kväveoxid. Fenomenet kan förklaras av att koncentrationen av kalciumoxid/sulfat i eldstaden minskar när finare kalksten tillförs.

För att reducera den ej önskade effekten av tillförd kalksten på emissionen av kväveoxid bör koncentrationen av kalciumoxid i eldstaden minskas

vid avsvavling av rökgaserna. Samtidigt måste dock avsvavlingsgraden bibehållas eller ökas för att tillmötesgå framtida utsläppsgränser.

Det finns två principiella lösningar på problemet:

a öka utnyttjandegraden av tillförd kalcium

b minska det tillförda kalciets uppehållstid i CFBC-systemet, med bibehållen utnyttjandegrad.

Utnyttjandegraden för tillförd kalksten är maximalt ca 70 % om partikelytan försummas . På grund av att reaktionen är diffusionskontrollerad sjunker reaktionshastigheten kraftigt innan maximalt utnyttjande av kalkstenen erhålles. I enlighet med ovanstående bör mindre partiklar ge en bättre utnyttjandegrad än grövre. Vid försök i Studsviks 500 kW CFBC med grov kalksten uppmättes utnyttjandegrader upp till ca 50%. Det är därmed inte troligt att någon större vinst finns i att försöka öka utnyttjandegraden för stora partiklar då denna redan är hög.

Om mindre partiklar tillförs kommer dessa i jämförelse med grövre partiklar få en mycket kortare uppehållstid i systemet. Om tillräckligt små partiklar tillförs, säg < 10 µm, är det möjligt att dessa kommer att passera igenom pannan utan att recirkuleras till eldstaden.

Kalkstenen tillförs normalt i CFB-pannans primärzon (via bränsleskruv). Mindre partiklar kan tänkas tillföras högre upp i eldstadsschaktet under förutsättning att de hinner blandas in, kalcineras och sulfateras. Detta medför att kalciumoxid/sulfat koncentrationen i eldstadens primärzon kan minskas ytterligare. Det är i primärzonen som den huvudsakliga flyktavgången sker.

Ovanstående resonemang kan sammanfattas med att det är troligt att fin kalk (<10 µm) tillförd vid en hög nivå i eldstaden kan ge en god avsvavlingsgrad samtidigt som kalkstenens negativa effekt på emissionen av kvävoxid reduceras. På grund av den kortare uppehållstiden är det dock möjligt att ett högre Ca/S-förhållande erfordras.

1.1 Målsättning

Projektets målsättning är att påvisa en metod för att eliminera avsvavlingsprocessens negativa inverkan på emissionen av kväveoxid i CFBC med en bibehållen hög avsvavlingsgrad.

2 Teori

I följande kapitel presenteras en kortfattad sammanställning om kalcinerings- och sulfateringsprocessen för kalk i olika former. Kväveoxid och lustgasbildning berörs samt hur dessa påverkas av närvaron av kalk.

2.1 Additiv

Kalk kan tillföras en CFB i olika former. Den tillförs som karbonat eller hydrat av kalk eller dolomit. I följande presentation kommer vi att beakta $CaCO_3$ och $Ca(OH)_2$. Reaktionen för dolomit är dock likartad med skillnaden att bildad MgO är inaktiv vid avsvavling.

2.1.1 Kalcinering

Om $CaCO_3$ uppvärms till temperaturer över 800°C, genomgår den en kalcineringsprocess enligt nedan. Reaktionshastigheten avtar kraftigt vid temperaturer mindre än 800°C.

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \quad [1]$$

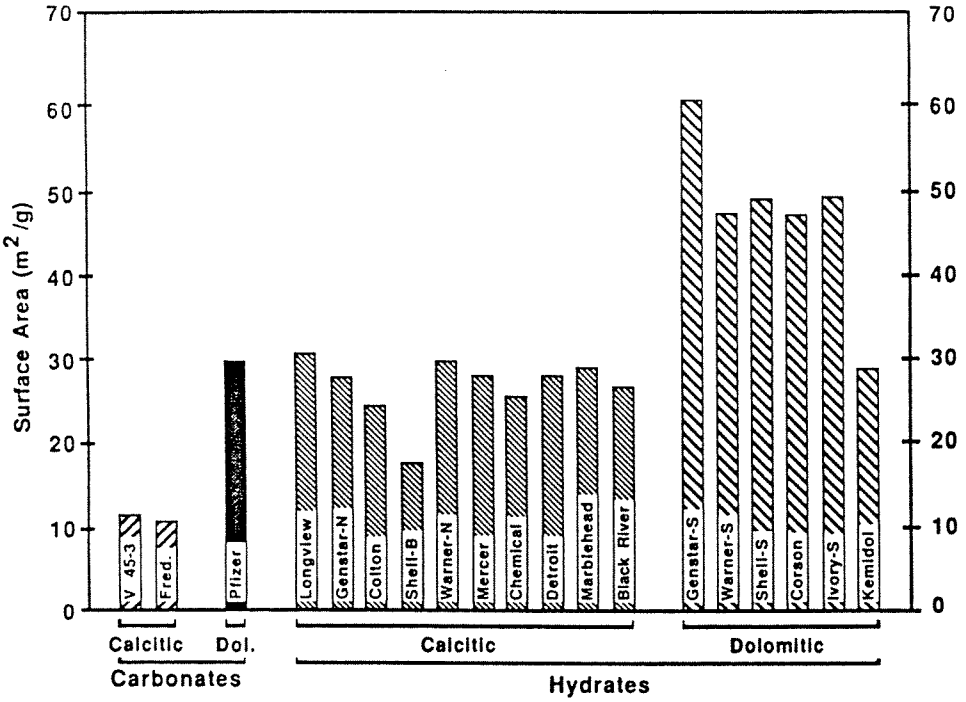
Motsvarande reaktion för $Ca(OH)_2$ beskrivs enligt:

$$Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaO(s) + H_2O(g) \quad [2]$$

Kalcineringshastigheten för den släckta kalken är signifikant redan vid temperaturer vid 300 till 400°C (4).

Under försök utförda i en isoterm reaktor vid samma betingelser rapporterar Pershing (4) att den hydrerade kalkstenen kalcinerades på ca 0.01 s medan motsvarande tid för karbonaten var ca 0.3 s.

Beroende av vilken typ av kalk och partikelstorlek som tillförs erhåller man olika ytarea för den producerade kalciumoxiden. Minsta area erhålls från kalciumkarbonat medan släkt dolomit ger bäst resultat. Skillnaden mellan kalciumkarbonat och släckt kalk är också markant. Upphettningshastigheten kan också ha en betydelse för storleken av den yta som utbildas vid kalcinering. En sammanställning av försök utförda av Pershing (4) redovisas i figur 1 nedan.



Figur 1

Ytarea för CaO(s) (4)

Surface area of CaO(s) (4)

Av figuren framgår att släkt dolomit kan ge upp till 6 gånger så stor yta som kalciumkarbonat. Det är också värt att notera att dolomit som karbonat ger en ca 3 ggr större yta än vad kalcium ger.

2.1.2 Sulfatering av CaO(s)

Kalciumoxiden, som bildats vid kalcineringen, kan reagera med svaveldioxid i närvaro av syre till kalciumsulfat:

$$CaO(s) + SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s) \quad [3]$$

Det finns i princip två möjliga vägar för SO_2 att reagera med CaO:

a $SO_2(g) + CaO(s) \rightarrow CaSO_3(s)$ [4]
$4CaSO_3(s) \rightarrow 3CaSO_4(s) + CaS(s)$ [5]

b $SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$ [6]
$SO_3(g) + CaO(s) \rightarrow CaSO_4(s)$ [7]

För väg a är det uppskattade partialtrycket av $SO_2(g)$ som krävs för att driva jämvikten åt höger så stor att den ej är trolig vid normala förbränningsförhållanden (5). Initialt är reaktionshastigheten för de båda svavelformerna, SO_2 och SO_3, lika stor. Detta kan förklaras av att:

a Reaktionshastigheten kontrolleras av filmdiffusionen

b Reaktionshastigheten kontrolleras av diffusionen genom produktlagret

c Gasen når jämvikt snabbt på partikelytan med någon specie, samma för båda, som reagerar vidare med $CaO(s)$

Allt eftersom sulfateringen fortskrider uppvisar $SO_3(g)$ en högre reaktivitet än $SO_2(g)$. Den tycks ha en bättre förmåga att penetrera produktskiktet och därigenom nå fram till oreagerad $CaO(s)$.

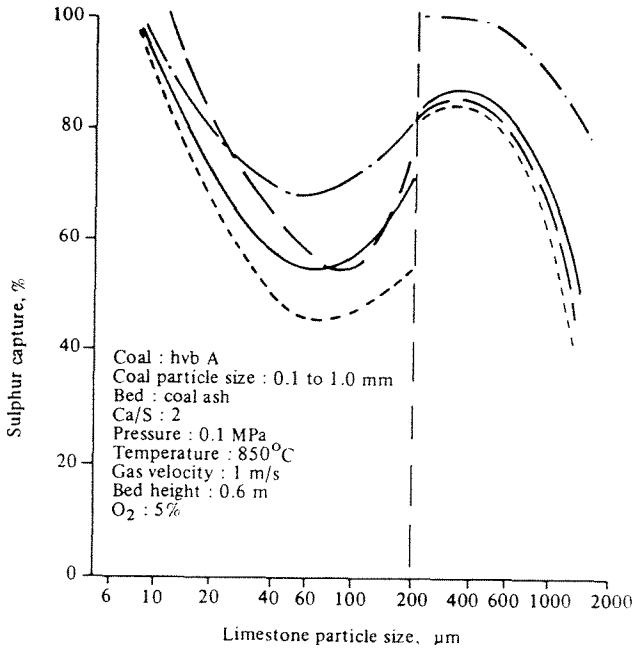
Försök utförda av Burdett (6) i en bubblande fluidbädd visade att andelen $SO_3(g)$ av totalt svavel i rökgaserna ($SO_2(g)+SO_3(g)$) vid 850°C och 3% $O_2(g)$ var 1.8% med sandbädd och 0.35% när kalk tillfördes. Andelen $SO_3(g)$ ökade med ökad temperatur.

Partikelstorleken är av betydelse. Med ökad storlek minskar den initiala sulfateringshastigheten. Detta tros framför allt bero på pordiffusion. Efter ca 0.2 s (4) är sulfateringshastigheten relativt oberoende av partikelstorlek. Sulfateringshastigheten är dock större för hydrerade sorbenter än för karbonerade sorbenter.

I figur 2 nedan visas avsvavlingsgraden som funktion av partikelstorlek i en FB med en 1 m/s gashastighet. För partiklar mindre än 100 µm ökar avsvavlingsgraden ju mindre partiklarna blir. Att avsvavlingsgraden har ett minimum omkring 100 µm kan bero på kombinationen av reaktionshastighet och uppehållstid. Större partiklar har en lägre reaktionshastighet men detta kompenseras av att uppehållstiden i FB är lång. På motsvarande sätt

är uppehållstiden för de små partiklarna kort men detta kompenseras av att reaktionshastigheten är hög.

Experimentella försök (Pershing) visar att även om den ursprungliga kalkstenen är den samma, är den hydrerade sorbenten effektivare med avseende på avsvavling än den karbonerade.



Figur 2

Avsvavlingsgrad som funktion av partikelstorlek (26)

Sulphur retention as function of particle size (26)

2.1.3 Ca/S-förhållande

Ett minsta Ca/S-förhållande för 100% infångande av svavel kan teoretiskt uppskattas om reaktioner på på partikelns omslutande yta försummas.

Vid kalcineringen erhålls en porös produkt. Detta på grund av att CaO(s) har en mindre volymitet än både $CaCO_3(s)$ och $Ca(OH)_2(s)$.

Den fria volymen kan bestämmas om all $CaCO_3(s)$ eller $Ca(OH)_2$ antas kalcineras till CaO(s) enligt:

$$V_{fri} = \frac{V_x}{1 - \varepsilon_x} - V_{CaO} \qquad (m^3/mol)$$

Vx = Volymitet för CaCO3 eller $Ca(OH)_2$

ε_x = initial porositet hos $CaCO_3$ eller $Ca(OH)_2$

Om volymiteten för $CaSO_4$ är större än den fria volymiten kommer den fria porvolymen att vara helt fylld av $CaSO_4(s)$ innan all tillgänglig CaO(s) har utnyttjas. Om vi antar att reaktionen mellan CaO(s) och $SO_2(g)$ fortskrider ända tills den fria porvolymen är helt fylld kan ett minimalt Ca/S-förhållande beräknas (observera att mantelarean ej inkluderas).

För att binda x mol svavel förbrukas y mol kalcium enligt:

$$x\ (V_{CaSO_4} - V_{CaO}) = y\ V_{fri}$$

$$Ca/S = y/x = (V_{CaSO_4} - V_{CaO}) / V_{fri}$$

V_{CaO}	= 16.76 cm^3/mol
V_{CaCO_3}	= 36.93 cm^3/mol
$V_{Ca(OH)_2}$	= 33.06 cm^3/mol
V_{CaSO_4}	= 45.94 cm^3/mol

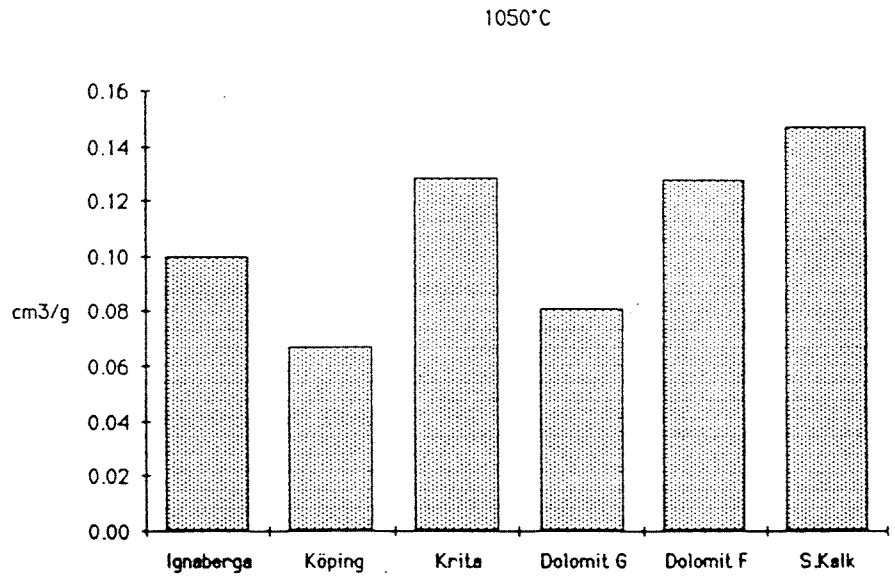
Om porositeten sätts till noll medför detta att minsta Ca/S-förhållande för $CaCO_3(s)$ och $Ca(OH)_2$ blir 1.45 respektive 1.8. Motsvarande utnyttjandegrad av tillförd kalksten är därmed 69% respektive 56%.

Det framgår av ovanstående ekvation att utnyttjandegraden ökar med den initiala partikelporositeten.

Enligt Boynton (7) varierar porositeten för olika typer av $CaCO_3(s)$ mellan 0.003 och 0.12. Porositeten för $Ca(OH)_2$ är enligt Pershing (4) betydligt högre. Om partikeltätheten $(1-\varepsilon)$ för $Ca(OH)_2(s)$ är i storleksordningen en faktor 0.89 mindre än för CaCO3(s) kommer erforderlig Ca/S för $Ca(OH)_2(s)$ att vara mindre än motsvarande för $CaCO_3(s)$.

För mindre partiklar kan dock mantelarean inte försummas vid beräknande av den teoretiska utnyttjandegraden.

I en undersökning gjord av Aldén (8) har porvolymen i den producerade kalciumoxiden från olika ursprungsmaterial uppmäts. Resultaten visas i figur 3 nedan. Kalcinerings-temperaturen var i alla fallen 1050°C. Den största porvolymen erhölls med släckt kalk vilket medför att ett mindre Ca/S förhållande kan förväntas vara erforderligt om sådant adsorptionsmaterial används.



Figur 3

Porvolym CaO, kalcinerad vid 1050°C (8)

Pore volume of lime, calcined at 1050°C (8)

Om uppehållstiden är kort ställs krav på hög reaktionshastighet men också på god inblandning och masstransport för att erhålla en god utnyttjandegrad för det tillförda additivet.

Normalt tillförs kalksten i form av stora kalkpartiklar till en fluidiserad bädd (<1000 µm). Dessa partiklar får en avsevärd uppehållstid i systemet och utnyttjandegrader blir 45-50% (3).

Vid torravsvavling i rosterpannor med fina partiklar har utnyttjandegrader för $CaCO_3(s)$ uppmätts till omkring 13-14 %. Motsvarande utnyttjandegrad för $Ca(OH)_2(s)$ har uppmätts till 20-25 % (27). Vid torravsvavling kan det också konstateras att utnyttjandegraden är beroende av partikelstorleken. Den ökar när partikelstorleken minskar. Effekten är påtaglig för partiklar > 10 µm. Minskas storleken ytterligare ändras inte utnyttjandegraden nämnvärt.

Det förväntades att motsvarande utnyttjandegrader skulle erhållas vid tillförsel av fin kalk i en CFB eftersom uppehållstiden även här är kort.

2.1.4 Temperaturberoende

Tidigare studier utförda i fluidiserande bäddar, både FB och CFB, har visat att avsvavlingsgraden avtar när temperaturen i eldstaden överstiger ca 850°C (3,9,10,11,12).

För att förklara fenomenet har olika hypoteser lagts fram. Följande avsnitt är en sammanställning av dessa hypoteser och är till stor del hämtad från (12). Avsnittet avslutas med kommentarer till de olika hypoteserna.

Hypoteser om strukturförändring

En hypotes är att kalkpartiklarnas porstruktur påverkas av temperaturen. Det skulle t ex kunna bero på att kalken reagerar med kolaska och bildar silikater.

I en annan hypotes föreslås att kalkpartiklarnas porstruktur påverkas av kalcineringshastigheten, vilket i sin tur är en funktion av temperatur och CO_2-partialtryck. Det har också föreslagits att en samtidig snabb kalcinering och sulfatering leder till en tidigare porblockering.

I en tredje hypotes föreslås att en högre temperatur leder till en ökad bildningshastighet av $SO_3(g)$ vilket skulle leda till en tidigare blockering av porerna.

Hypotes om partiklarnas sönderfall

Hypotesen utgår från att ju högre temperaturen är i eldstaden desto högre uppvärmningshastighet får de tillförda kalkpartiklarna. Partiklarna utsätts i en större omfattning för en s k "termisk chock" som enligt hypotesen resulterar i att partiklarna fragmenteras till mindre partiklar. Detta medför att de tillförda partiklarna får en kortare uppehållstid i systemet.

Hypotes om reaktionshastighet

I hypotesen talas om två olika sulfateringsvägar. En väg via $CaSO_3(s)$ och en väg via $SO_3(g)$ (se avsnitt 2.1.2). Det föreslås att sulfitvägen inte kan ske vid temperaturer överstigande 850 °C.

Ett annat förslag är att SO_3/SO_2 jämvikten förskjuts vid högre temperaturer och på så sätt påverkar avsvavlings-graden negativt.

Hypotes om syrereduktion

Hypotesen föreslår att bränslets flyktiga beståndsdelar inte förbränns i partikelfas vid lägre temperaturer (<850°C). Vid högre temperaturer förbrukas syret i partikelfasen genom att förbränning sker.

Med lägre O_2-koncentrationer minskar reaktionshastigheten för svaveldioxidens reaktion med kalciumoxid:

$$CaO(s) + SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CaSO_4(s) \quad [3]$$

Reduktionshypotesen

Här föreslås att en reduktion av kalciumsulfat till kalciumoxid med koloxid/vätgas kan förklara temperaturberoendet:

$$CaSO_4(s) + CO/H_2(g) \rightarrow CaO(s) + SO_2(g) + CO_2/H_2O(g) \quad [8]$$

Kommentarer

Hypotesen om att CaO(s) reagerar med kolaska och bildar silikater kan avfärdas då ett uttalat temperaturberoende även finns för "askfria" bränslen, vilket visats av Lyngfelt (11).

Den s k "termiska chocken" kan inte förklara temperatur-beroendet. En temperaturökning från 850°C till 900°C medför endast en liten förändring i relation till kalkpartiklarnas initialtemperatur, omkring 20°C. En stor del av de mindre partiklarna återcirkuleras dessutom i en CFBC.

Studier av kalcineringstemperaturens effekt stöder inte den s k "kalcineringshastighets"-hypotesen.

Hypotesen om samtidig snabb kalcinering och sulfatering kan inte påvisas i laboratorieförsök där förkalcinerad kalk har jämförts med icke förkalcinerad.

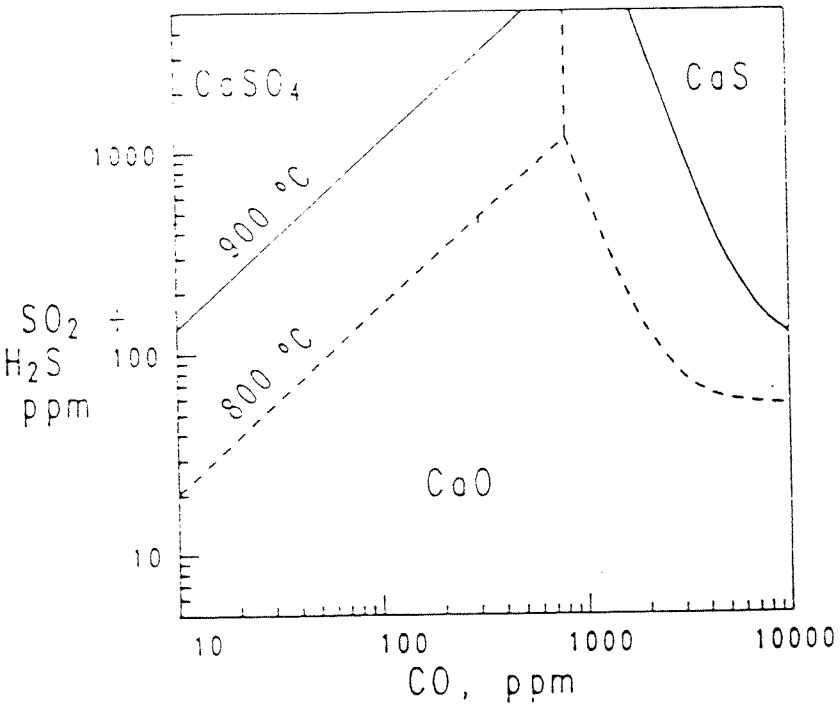
Modellering av SO_3-porblockering visar ett för litet temperaturberoende jämfört med det experimentellt uppmätta.

Hypotesen med två alternativa sulfateringsvägar, en över kalciumsulfit och en via $SO_3(g)$, visar svagheter då kalciumsulfit är termodynamiskt instabil vid $SO_2(g)$-halter och temperaturer typiska för CFBC.

Syrereduktionshypotesen har bekräftats genom att jämföra avsvavlingsgrad vid förbränning av kol med förbränning av "char" som saknar flyktiga beståndsdelar (11). Med kol föll avsvavlingsgraden drastiskt vid temperaturer mellan 850 och 900°C medan ingen förändring kunde iakttas vid förbränningen av char.

Försök utförda vid Studsvik (3) stöder reduktions-hypotesen. Under försöksperioder med en mycket hög eldstadstemperatur (>900°C) var $SO_2(g)$ koncentrationen i rökgaserna större än den stökiometriskt maximala. Detta kan enbart förklaras av att redan tidigare bundet svavel i form av $CaSO_4(s)$ frigjordes vid de höga temperaturerna.

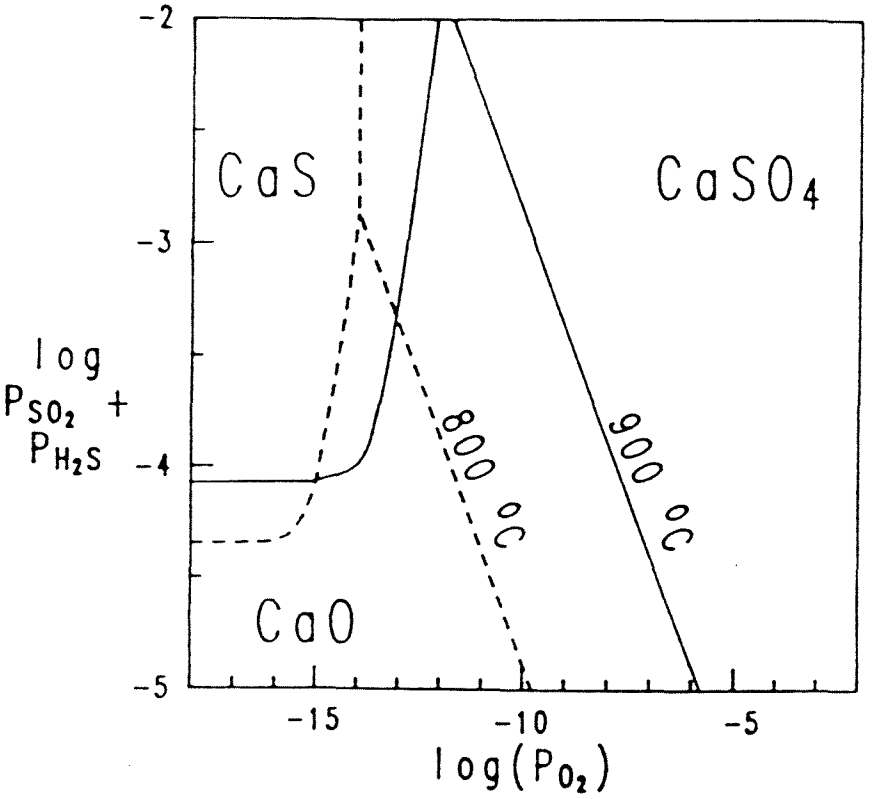
Både syrereduktionshypotesen och reduktionshypotesen kan påvisas genom att studera stabilitetsdiagramen i figur 4 och 5. Avsvavlingsgraden kan enligt Lyngfelt (11) ses som en tävlan mellan reaktion [3] och [8].



Figur 4

Stabilitetsdiagram (11)

Phase diagram (11)



Figur 5

Stabilitetsdiagram (11)

Phase diagram (11)

2.1.6 Partikeltäthet i eldstaden

Det finns få arbeten presenterade om sambandet mellan partikeltäthet i eldstaden och avsvavlingsgraden i CFB-system. Basu har dock utfört vissa studier i ämnet (14).

Vid försök i en liten CFB-panna (0.2 m x 0.2 m x 6.3 m) fann Basu att en ökad partikeltäthet i eldstadens övre del medförde en ökad avsvavlingsgrad. Vid en viss partikel-täthet (motsvarande en bulkdensitet av ca 30 kg/m^3) vid eldstadens topp, stabiliserades avsvavlingsgraden.

Med utgångspunkt från Basus iakttagelser kan fenomenet förklaras av partiklarnas uppehållstid

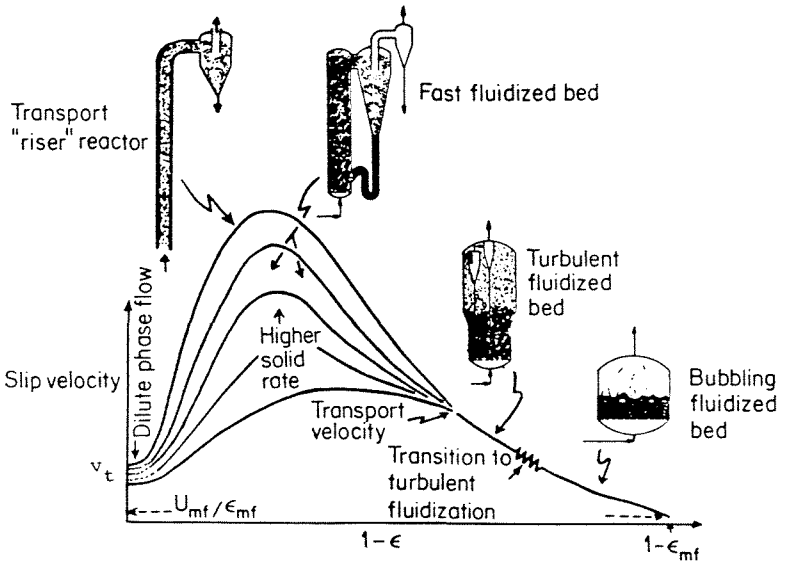
i eldstaden. En medelhastighet för partiklarna kan uppskattas enligt:

$Up = G/\rho b$ [m/s]
$t = h/Up$ [s]

Up	= partiklarnas medelhastighet	[m/s]
t	= uppehållstid	[s]
G	= massflödestäthet i eldstad	[kg/m^2 s]
ρ_b	= medelbulsdensitet i eldstad	[kg/m^3]
h	= eldstadshöjd	[m]

Längre uppehållstid i eldstaden medför en högre utnyttjandegrad av den tillförda kalkstenen.

Medeldensiteten i eldstaden är i sig en funktion av massflödestätheten ($r_b = f(G)$). En ökad massflödestäthet medför en ökad bulkdensitet för en given gashastighet. Om bulkdensiteten proportionellt ökar mer än motsvarande ökning av massflödestätheten medför detta en längre uppehållstid för partiklarna i eldstaden. Vid en viss bulkdensitet medför en ytterligare ökning av massflödestätheten en proportionellt lika stor, eller mindre, ökning av bulkdensiteten. Det kan förklara den av Basu observerade stabiliseringen av avsvavlingsgraden vid en viss partikeltäthet. I figur 6 nedan visas relativ hastighet mellan partiklar och gas för olika fluidiseringstillstånd. Det framgår att den relativa hastigheten har ett maximum vid en viss partikeltäthet i eldstaden.



Figur 6

Relativ hastighet mellan partiklar och gas (15)

Slip velocity of gas and particles (15)

I försöken utförda vid Studsviks 500 kW CFBC utvärderades datamängden med hjälp av multivariabel regressionsanalys (3). Där kunde ett svagt logaritmiskt samband med bulkdensiteten i eldstaden konstateras. Avsvavlingsgraden ökade med ökad bulkdensitet i eldstaden. En stabilisering vid en viss bulkdensitet kunde dock inte visas i den analyserade datamängden.

2.2 Bildning av NO_x vid förbränning

Vid all förbränning bildas kväveoxider. Dessa brukar delas upp i olika typer med utgångspunkt från deras ursprung enligt:

- Termisk NO_x
- Prompt NO_x
- Bränsle NO_x

Den termiska NO_x:en bildas vid höga förbränningstemperaturer (>1300°C), genom att förbränningsluftens kväveinnehåll oxideras med syre. De möjliga reaktions-vägarna kan sammanfattas enligt:

$N_2 + O \rightarrow NO + N$
$N + O_2 \rightarrow NO + O$
$OH + N \rightarrow NO + H$

Bildandet av termisk NO_x i en CFB kan anses vara försumbar då förbränningstemperaturen är mindre än 900 °C.

Prompt NO_x bildas också ur förbränningsluftens kväve, men inte direkt som i fallet med termisk NO_x. Bildandet sker via reaktioner med kolväteradikaler som härstammar från pyrolysfasen av bränslet. En möjlig väg är (16):

$CH + N_2 \rightarrow N + HCN$

HCN oxideras sedan vidare till NO.

Prompt NO_x är vanligtvis bara en liten del av den totala NO_x-halten. Den kan dock bli betydande vid t.ex förbränning av naturgas och gasol i CFB (17).

Bränsle NO_x bildas genom att bränslets kväveinnehåll oxideras. Den svarar för huvuddelen av NO_x-emissionen vid förbränning av kvävehaltiga bränslen vid låga temperaturer, typiska för CFBC. Beroende av om kvävet frigörs med pyrolysprodukterna eller kvarstår i charen (koksåterstoden) beskrivs bränsle NO_x enligt:

- Flykt NO_x
- Char NO_x

Flykt NO_x bildas i huvudsak ur de tjäror som frigörs vid pyrolysen av bränslet. Vid den sekundära pyrolysen av tjärorna avges kvävet framförallt i form av cyanväte. Den kan också frigöras i mindre mängder som NH_i-föreningar (16). Oxidering sker enligt:

$HCN + OH \rightarrow HNCO + H$
$HNCO + H \rightarrow .... NH_i$
$NH_i \rightarrow NO.....$

Char NO_x bildas sannolikt genom en direkt oxidation av den fasta bränslestrukturen enligt:

- $CN + O_2 \rightarrow CO + NO$

I reducerande miljö kan den bildade NO_xen reagera vidare enligt (16):

$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O$
$NO + CH_3 \rightarrow HCN + H_2O$

Närvaro av char ger också möjligheter till katalyserade reducerande reaktioner med CO:

$2\ NO + 2\ CO \rightarrow 2\ N_2 + 2\ CO_2$

2.2.1 NO_x optimering av CFBC

I enlighet med de reaktionsvägar som beskrivs i föregående avsnitt framgår det att en CFBC ger låga emissioner av NO_x då den termisk bildningen kan uteslutas på grund av den låga förbränningstemperaturen (<900°C).

Den NO_x som bildas i en CFBC härstammar till största del från bränslets kväveinnehåll, bränsle NO_x.

Bildandet av bränsle NO_x kontrolleras i de flesta förbränningssystem genom att styra tillförseln av syre. En av de mest använda metoderna är "stegvis lufttillförsel". Luften tillförs i olika steg i eldstaden. Målet är att erhålla en första förbränningszon med understökiometriska förhållanden. Det är också i denna zon som huvuddelen av flyktprodukterna avges.

Genom stegvis-lufttillförsel är iden att skapa en miljö för flyktavgången och dess reaktioner, där NO och NH_i balanserar varandra så att de NO_x-reducerande reaktionerna maximeras.

Om det stökiometriska förhållandet i primärzonen (SR1) är för lågt kommer HCN och NH_i nå den slutgiltiga förbränningszonen och oxideras till NO.

Om däremot SR1 är för högt kommer det att finnas för lite NH_i för att reducera den bildade NO.

Tidigare resultat (19) erhållna från Studsviks 2.5 MW CFBC visar att NO-emissionen har ett minima omkring SR1 = 0.6-0.65. Försöken utfördes med ett kol med ca 37 % flykthalt.

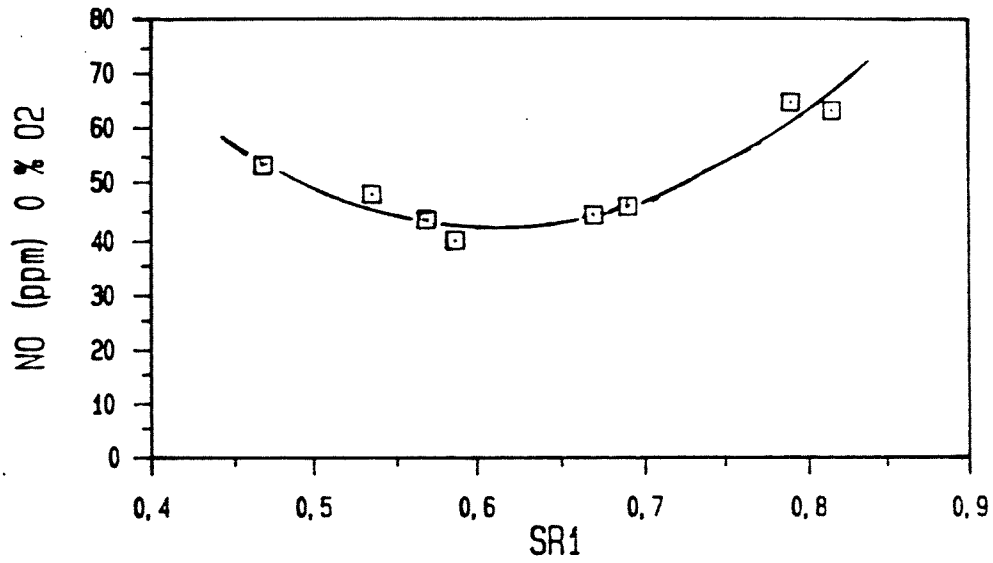
På motsvarande sätt undersöktes effekten av SR1 vid Cityvarvens 8 MW CFBC (18). Bränslet var ett

kol med 39 % flykthalt. Vid dessa mätningar var effekten av SR1 svagare men ett minima kan också här utläsas omkring SR1 = 0.7 (figur 7).

Försöken utförda vid Studsvik (19) visade också att NO-halten avtog kraftigt axiellt i eldstaden. NO-koncentrationen vid utloppet från primärzonen ökade med ökad SR1, men större delen av skillnaden försvann när gasen transporteras upp i eldstadsschaktet.

Den senare iakttagelsen pekar på att den dominerande mekanismen för NO-reduktion i CFBC är reduktion på charen eller genom reaktion med CO katalyserad av charen. Hypotesen stöds även av försöken utförda vid Cityvarvet där en ökad NO-emission kunde iakttas vid en ökad förbränningstemperatur. Den ökade temperaturen medför att koncentrationen av char i bäddmaterialet sjunker. Detta minskar möjligheterna för reduktion av NO_x med hjälp av reaktioner över charytor (figur 8).

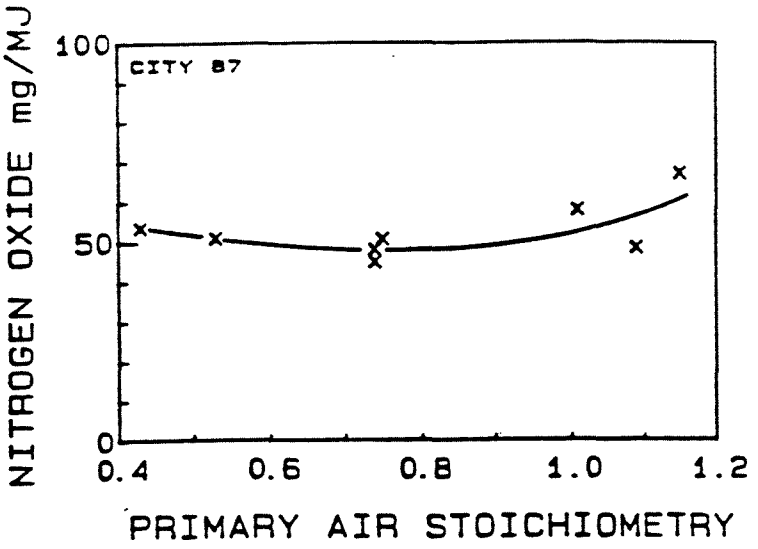
Både försöken vid Studsvik och Cityvarvet visade att NO_x-emissionen är starkt beroende av den totala stökiometrin, dvs luftöverskottet. Mätningarna utförda vid Studsvik visade att vid en syrgashalt omkring 2% fanns ett minima för NO_x-emissionen. Då beroendet är ganska svagt bedömdes området 1 till 3.5% O_2 vara ett optimalt driftområde (figur 9). Försöken vid Cityvarvet visade en avtagande NO_x-emission med minskat luftöverskott (figur 10).



Figur 7

Effekt av SR1 på NO-emission vid Studsviks 2.5 MW CFBC (19)

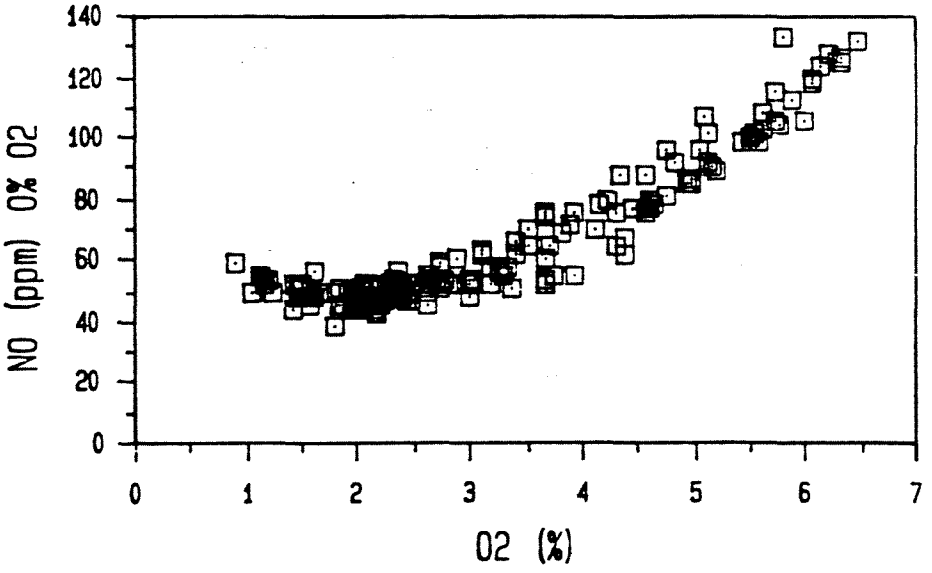
Effect of primary zone stoichiometry on NO-emission, Studsvik 2.5 MW CFBC (19)



Figur 8

Effekt av SR1 på NO-emission vid City varvets 8 MW CFBC (18)

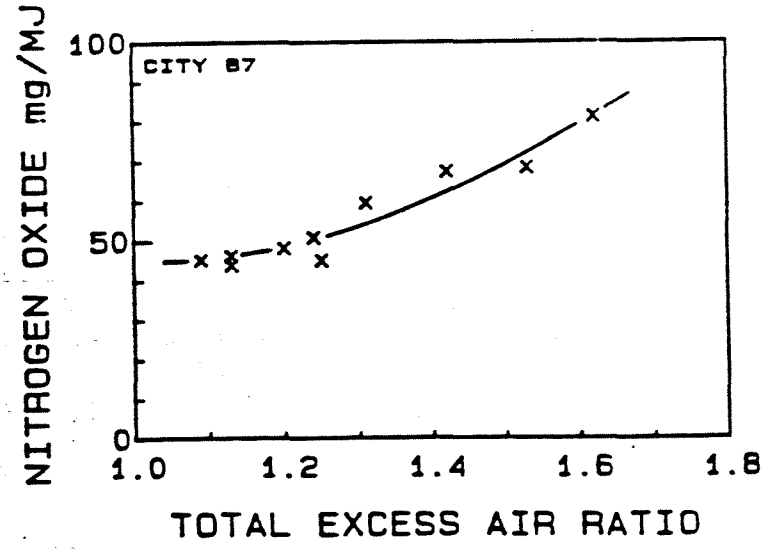
Effect of primary zone stoichiometry on NO-emission, Cityvarvets 8 MW CFBC (18)



Figur 9

Effekt av totalt luftöverskott vid Studsviks 2.5 MW CFBC (19)

Effect of excess air in the Studsvik 2.5 MW CFBC (19)



Figur 10

Effekt av totalt luftöverskott vid Cityvarvets 8 MW CFBC (18)

Effect of excess air on NO emission, Cityvarvets 8 MW CFBC (18)

2.2.2 Lustgas

Emissionen av lustgas har under de senaste åren uppmärksammats. Lustgas absorberar infrarött ljus effektivt och bidrar därmed till växthuseffekten. Dessutom är lustgas en ozonförstörande specie.

Vid förbränning i fluidiserade bäddar, SFB och CFB, har höga halter lustgas, N_2O, uppmätts i de utgående rökgaserna. Halterna varierar inom området 50 till 200 ppm (20) och är betydligt högre än vad som uppmätts vid andra typer av förbrännings-anläggningar. Andelen kväve som emitteras i form av N_2O kan därmed i vissa fall vara signifikant större än andelen i form av NO och NO_2.

Försök utförda av Chalmers (20) visar att N_2O-emissionen:

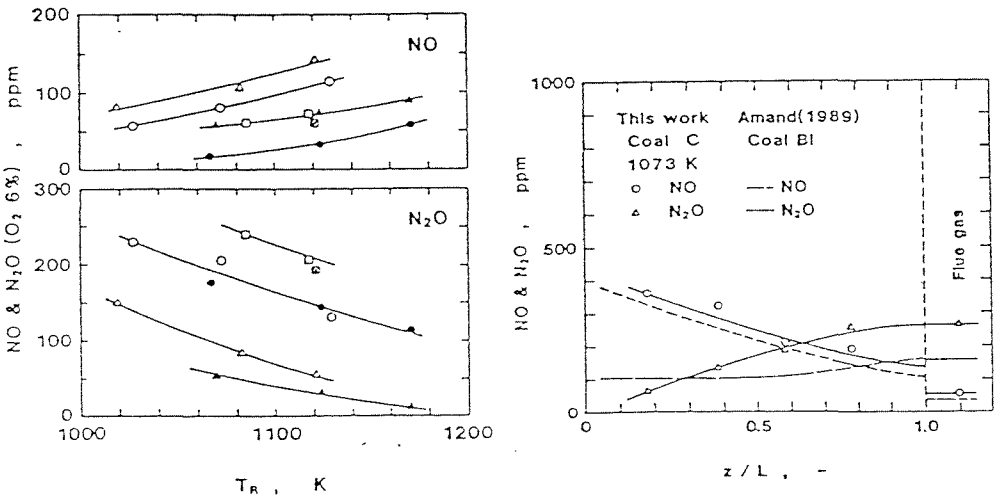
- avtar med ökad temperatur
- ökar med luftöverskottet
- ökar med bränslets kväveinnehåll

Försök vid Studsvik och i Finland visar att benägenheten för N2O-bildning ökar med bränslets ålder. En källa till bildande av N_2O är vätecyanid, HCN. Vid temperaturer typiska för CFB beräknas ca 20 % av bränslekvävet bilda HCN (20). Kvoten HCN/NH_i ökar med ökande ålder.

En annan källa är reduktionen av NO på partikelytor. Även N_2O kan reduceras på partikelytor. Om NO reduktionen är snabbare än N_2O reduktionen leder detta till en ökning av N2O i rökgaserna. Vid låga CO koncentrationer är N_2O reduktionen snabbare än NO reduktionen. N_2O reduktionen är okänslig för CO koncentrationen medan NO reduktionen ökar kraftigt med CO halten. I CFB miljön kan det därför förväntas att reaktionshastigheten för reduktion av NO är snabbare än för N_2O.

Moritomi (21) fann vid studier i en laboratorieskale CFB att emissionen av N_2O ökade med bränsle-bråket definierat som förhållandet mellan fix C och flykthalten och snarare kan härledas till detta än kvävehalten i bränslet. Fenomenet förklaras av den högre koncentartionen av char i eldstaden vid höga bränslebråk vilket resulterar i att NO med hjälp av charytor reduceras till N_2O.

Både Åmand och Moritomi (24,21) har visat att NO bildas i primärzonen och reduceras längs eldstadshöjden medan N2O till största delen bildas i sekundärzonen men att koncentrationen ökar med höjden. I figur 11 nedan visas en sammanställning av resultaten.



△ : Coal A
○ : Coal B
□ : Coal C
▲ : Coal BR(two-stage)
● : Coal BI(two-stage)
⊠ : Coal C (two-stage)

Figur 11

Koncentrationsprofiler för NO och N2O (kiselsand som bäddmaterial)(21)

Concentration profiles of NO and N2O (silica sand as bed material) (21)

Den homogena reduktionen av N_2O är långsam vid normala CFB-temperaturer. Beräkningar (20) visar dock att reaktionshastigheten är mycket temperaturkänslig och ökar med temperaturen.

För att optimera en CFB-panna med avseende på N_2O och NO_x föreslås följande åtgärder:

a) Minsta möjliga luftöverskott. Ett lågt luftöverskott reducerar både NO- och N_2O-emissionen.

b) Möjlighet till högre temperatur i eldstaden. En högre temperatur ökar reaktionshastigheten för den homogena reduktionen av N_2O till N_2. Samtidigt minskar reduktionen av NO genom hetrogena reaktioner över charytor då koncentrationen av char minskar med temperaturen. Detta kan möjligen kompenceras genom att större kolpartiklar tillförs eldstaden. En ökad temperatur har dock som bieffekt att eventuell avsvavling försämras.

2.2.3 Effekt av CaO(s) och $CaSO_4$(s)

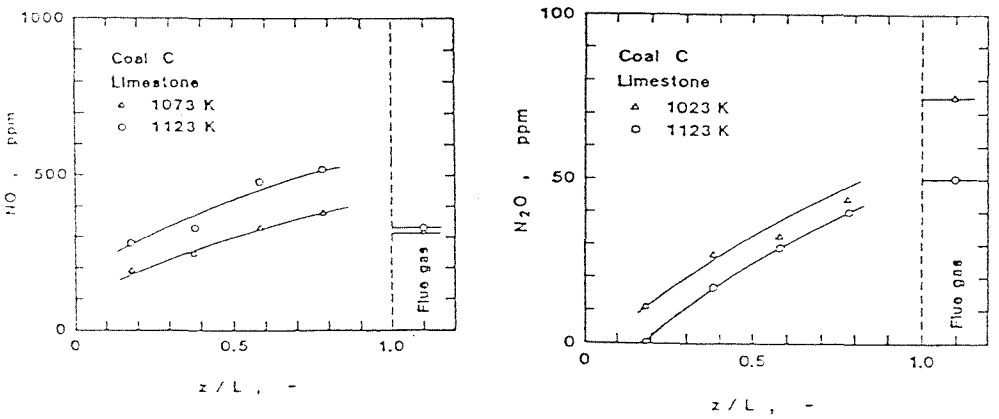
Det är troligt att CaO(s) katalyserar omsättningen av kväveinnehållande flyktiga beståndsdelar. Leckner (22) har visat att NO-emissionen från en CFB ökar redan vid små tillsatser av $CaCO_3$. Om Ca/S ökas nås en platå med konstant NO-emission. Om Ca/S sedan överstiger ca 2 ökar emissionen av NO återigen.

Stegsvaret vid Ca/S >2 kan förklaras av att en ökad yta av CaO exponeras för rökgaserna. Vid lägre Ca/S är $CaSO_4$ mer dominerande, vilket medför lägre emissioner av NO. Emissionen är dock fortfarande högre än vad som skulle varit fallet om ingen kalksten tillförts eldstaden.

Försök vid Studsvik (3) visade också en ökad NO-emission vid tillförsel av kalksten. Det kunde också konstateras att emissionen ökade med ökad partikeltätheten i eldstaden. Detta kan förklaras av att en ökad partikeltäthet i eldstaden medför att mer CaO exponeras för rökgaserna.

Det senare indikerar att för att minimera NO-emissionen vid samtidig avsvavling bör koncenterationen av CaO i eldstaden hållas så låg så möjligt. Detta kan åstadkommas genom att t.ex tillföra kalken i form av mindre partiklar än brukligt. Vid försöken i Studsviks 500 kW CFBC (3) tillfördes kalksten av samma kvalitet (Ignaberga) med två olika storleksfördelningar, 0-1000 µm och 0-200 µm. Resultaten visade att den mindre kalkstenen hade likartad avsvavlingsprestanda medan en lägre emission av NO kunde konstateras.

Åmand (23) har uppmätt effekten av kalktillförsel på N_2O-emissionen. Den minskade vid tillförsel av kalk i motsats till NO-emissionen. Motsvarande effekt kunde iakttas om recirkulationen av flygaska avbröts. Detta kan förklaras av att mindre bildad NO reduceras till N_2O när kalk tillförs systemet. På motsvarande sätt minskas reduktionen när recirkulationen av flygaska avbryts på grund av att char koncentrationen i eldstaden minskas. I figur 12 visas uppmätta koncentrationsprofiler av Moritomi vilken kan jämföras med de uppmätta värdena redovisade i figur (21). Resultaten visar att närvaron av CaO medför att N_2O oxideras till NO. Detta kan endera förklaras av en katalyserad effekt eller av reaktioner med svavelspecier vars koncentration minskar vid tillsats av kalksten.



Figur 12

Koncentrationsprofiler för NO och N_2O (kalksten som bäddmaterial)

Concentration profiles of NO and N_2O (limestone as bedmaterial) (21)

Hetrogena reaktioner i ett system bestående av NH_3-NO-O_2 med närvaro av CaO(s) och $CaSO_4$(s) har undersökts av Lee i experimentuppställningar med fast bädd (1,2). Lee fann följande:

CaO

Sönderfallet av NH_3 katalyserar av CaO enligt:

$$2\ NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g) \qquad [9]$$

Reaktionen är temperaturberoende och sönderfallet ökar med temperaturen.

I samma undersökning fann Lee att CaO inte hade någon effekt på sönderfallet av NO i det undersökta temperaturintervallet, 725 till 825°C.

CaO visade sig katalysera NH_3-O2 reaktionen, vilket resulterar i en ökad NO-koncentration:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g) \qquad [10]$$

Vid försök med NH_3-NO system visade sig NH_3 koncentrationen reduceras med 60 till 70 % när CaO var närvarande. Vid motsvarande försök i en tom reaktor kunde ingen ändring av NH_3 koncentrationen noteras. Reduktionen av NO var mindre än för NH_3 vid närvaro av CaO, vilket troligtvis förklaras av NH_3 sönderfall över CaO-ytan. Utan närvaro av CaO registrerades ingen ändring av NO-koncentrationen. Reduktionen av NO minskade med ökad temperatur i intervallet 725-825°C.

Om de tre gaskomponenterna får reagera tillsammans, NH_3-NO-O_2, ökar NO-koncentrationen signifikant på grund av att CaO katalyserar reaktionen. Detta indikerar att produktionen av NO i NH_3-O_2 reaktionen är mer dominant än reduktionen av NO i NH_3-NO reaktionen.

O_2 har en högre adsorberbarhet på CaO än NH_3 och NO. Genom detta kan det antas att sannolikheten för reaktionen NH_3-O_2 är större än för NH_3-NO. Resultatet blir en nettoproduktion av NO.

Bildandet av NO minskar med ökad temperatur i enlighet med att reduktionen av NO i NH_3-NO reaktionen ökar med temperaturen.

$CaSO_4$

Lee (1,2) funnit att $CaSO_4(s)$ i motsatts till CaO(s) katalyserar en reduktion av NO(g). Samma system undersöktes, dvs NH_3-NO-O_2, med skillnaden att reaktionerna skedde i närvaro av $CaSO_4(s)$.

NH_3-O_2 reaktionen katalyseras av $CaSO_4$(s) och ger en ökad NO(g) koncentration. I jämförelse med CaO(s) är dock effekten av $CaSO_4$(s) mindre vilket resulterar i en lägre koncentration av NO.

NH_3-NO reaktionen katalyseras också av $CaSO_4$(s) och reducerar NO lika effektivt som CaO(s). Den resulterande NO(g) koncentrationen var dock under likartade betingelser något lägre vid närvaro av $CaSO_4$(s) jämfört med CaO(s).

I det ternära reaktionssystemet NH_3-NO-O_2 blir det emellertid signifikanta skillnader mellan CaO(s) och $CaSO_4$(s) som katalysator. CaO(s) medför en ökad NO(g) koncentration medan CaSO4(s) medför en minskning av koncentrationen.

Effekten på NH_3-NO reaktionen var i det närmaste oberoende av katalysator. Skillnaden beror därmed på reaktionen NH_3-O_2. CaO(s) katylyserar reaktionen i en större utsträckning än $CaSO_4$(s).

3 Försöksutrustning

Försöken genomfördes i Studsviks 500 kW CFB försöksrigg. I det följande avsnittet ges en kortfattad beskrivning av försöksutrustningen.

3.1 500 kW CFBC försöksrigg

Studsviks 500 kW CFBC (figur 13) är en experimentrigg som är mycket flexibel och lätt att modifiera jämfört med en konventionell CFB-panna.

Eldstadsschaktets höjd är 8 m med ett tvärsnitt av 330 x 330 mm vilket motsvarar en area om ≈ 0.11 m^2. Pannan är dimensionerad för en gashastighet vid 850°C och full last på 8 m/s.

Pannans primärzon är 1 m hög. Den är helt inmurad med eldfast massa. I primärzonen startar förbränningen och återcirkulerat bäddmaterial och bränsle tillförs/återförs hit.

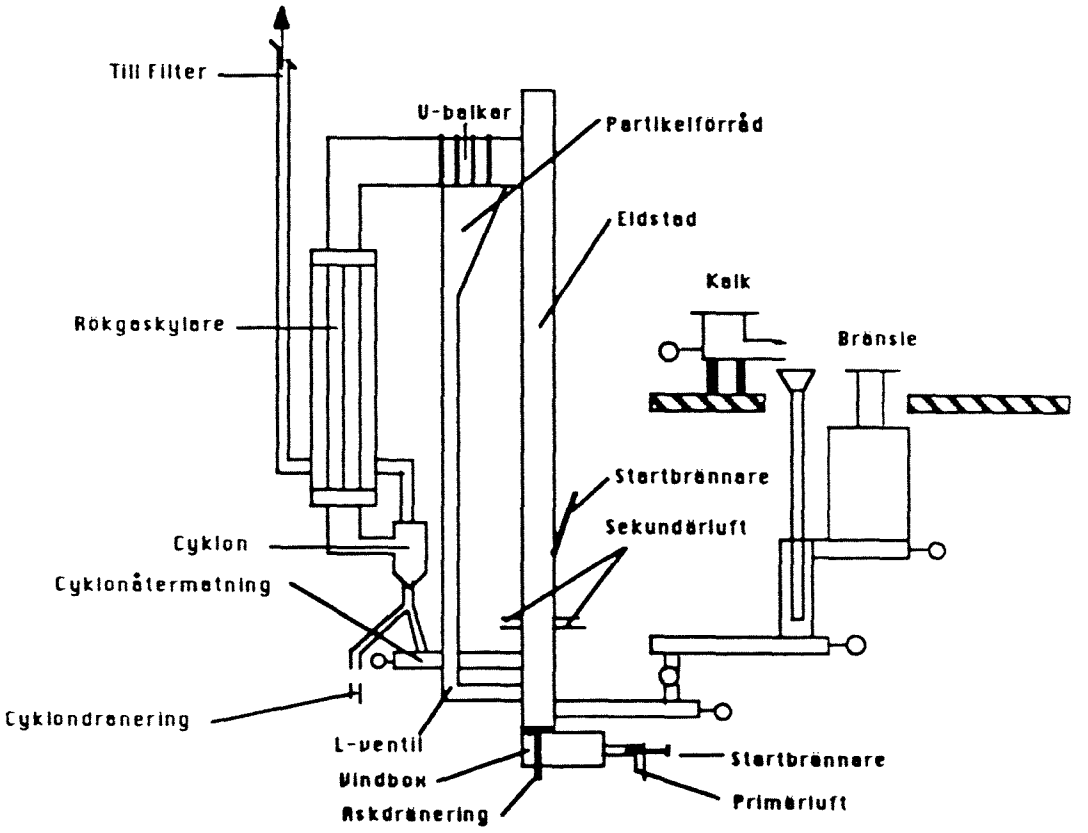
Ovan primärzonen är eldstadsschaktet tillverkat i högtemperaturstål. Sekundär- och tertiärluft kan tillföras på olika nivåer (figur 14).

Vid toppen av eldstadsschaktet leds rökgaserna in i en partikelavskiljare. Avskiljaren är av U-balkstyp. Den separerar större delen av det cirkulerade bäddmaterialet som leds ner till ett partikelförråd. Från partikelförrådet leds bäddmaterialet via ett fallrör och L-ventil (icke mekanisk ventil) tillbaka till eldstadens primärzon. L-ventilen tillåter att det återcirkulerade massflödet på ett enkelt sätt kan regleras.

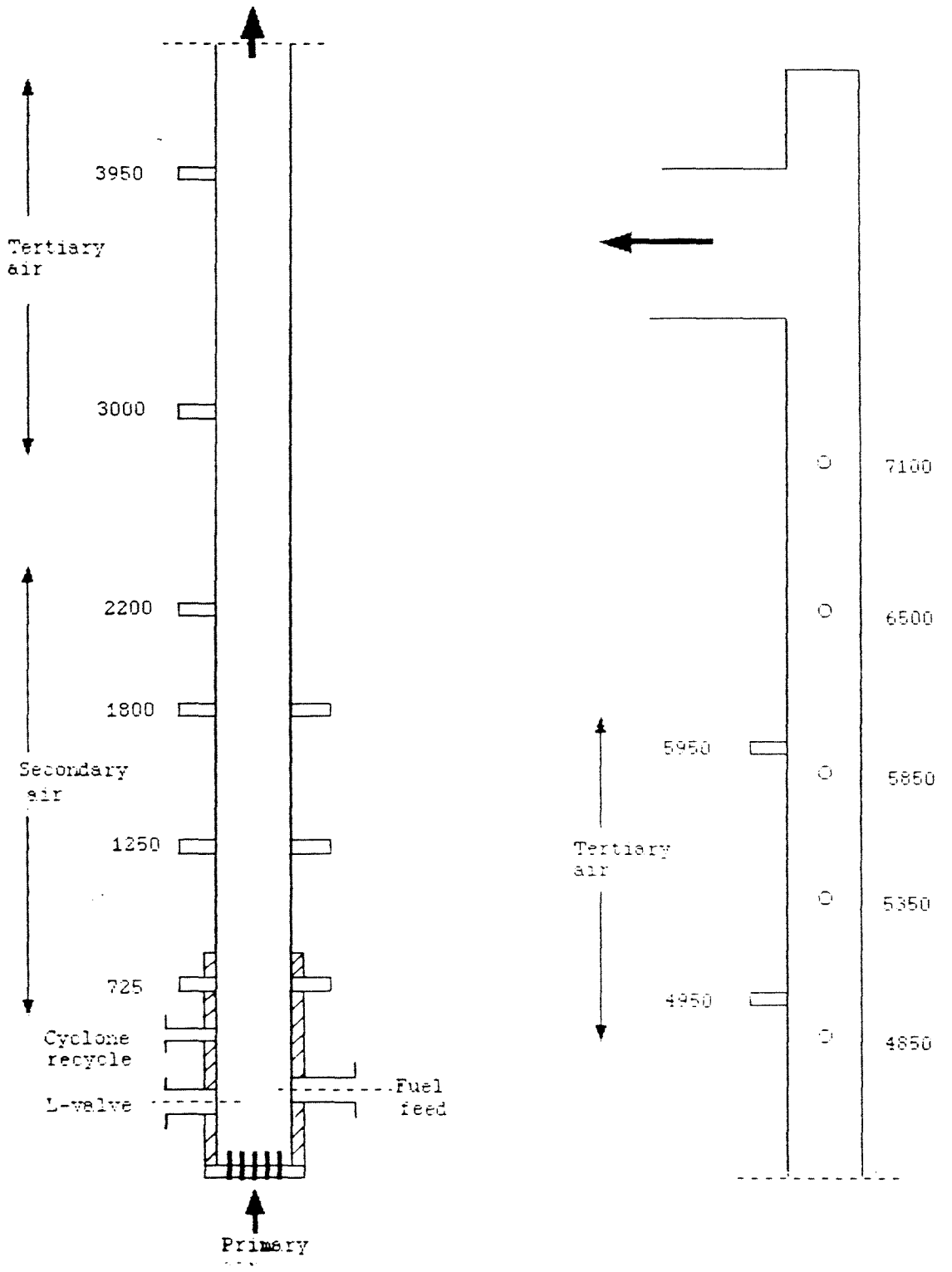
Rökgaserna samt det bäddmaterial som ej avskiljs av U-balkarna går sedan genom en rökgaskylare där rökgastemperaturen sänks till 200-300°C.

Det nedkylda bäddmaterialet och rökgaserna leds in i en sekundäravskiljare (kall cyklon) där ytterligare bäddmaterial avskiljs och återförs till eldstadens primärzon med hjälp av en skruvtransportör. Rökgaserna renas sedan ytterligare i ett textilfilter.

Det finns möjlighet att tappa av bäddmaterial från bottendelen av primärzonen, L-ventilen och cyklon-recirkulationen.



Figur 13 500 kW CFBC



Figur 14 Hål och portar

3.1.1 Kylsystem

Eldstadsschaktet kyls genom strålning från dess ytterväggar. Ytterväggarna omsluts av vattenfyllda kylmantlar vilka är U-formade och täcker en hel sida samt 1/3 av de närliggande sidorna. Kylmantlarna finns på två sidor om schaktet och totalt omsluts därmed 83 % av eldstadsschaktet. Mellan kylmantlar och eldstadens yttervägg finns en luftspalt vilket medger att en del av kylningen sker genom egenkonvektion.

Det är möjligt att kyla eldstaden upp till en höjd av 7 m. På ett relativt enkelt sätt kan delar av kylmantel (1 m höga segment) ersättas av isolermaterial vilket medför att kylningen kan anpassas till det aktuella bränslet och önskade temperaturer utan att någon driftvariabel behöver ändras (cirkulerat bäddmaterial, primär/sekundärluftsfördelning)

Efter primäravskiljaren kyls rökgaserna i en kylare av rökrörstyp.

3.1.2 Bränslesystem

Förbehandlingen av bränslet sker i en anläggning gemensam för flera försöksanläggningar. Det finns möjlighet, om så erfordras, att krossa kol för att erhålla mindre partiklar. Det krossade/okrossade bränslet transporteras sedan till en dagtank där flera dygns förbrukning kan lagras. Från dagtanken skruvas sedan bränslet till laboratoriehallen där 500 kW CFBC försöksriggen är placerad. Bränslet transporteras i hallen med hjälp av container och travers till en inmatningsbehållare med en volym av 0.6 m^3.

I botten av inmatningsbehållaren finns fyra horisontella skruvar. Varvtalet på dessa skruvar regleras med en frekvensomriktare. Pannans lastreglering sker med hjälp av dessa skruvar. Bränslet skruvas ut till ett fallschakt från vilken en transportskruv matar det vidare till en cellmatare som fungerar som tryckssluss mot pannan. Efter cellmataren skruvas bränslet in i eldstadens primärzon. På denna skruv finns möjlighet till avtappning för att kunna kalibrera bränsleflödet.

3.1.3 Startsystem

Försökspannan värms upp och startas med hjälp av två gasollansar. Den första är placerad i luftlådan där den värmer upp primärluften till ca 900°C. För att öka hastigheten på uppstarten finns även en gasollans ovanför bädden riktad mot denna. Med hjälp av denna gasollans forkortas starttiden högst avsevärt. Båda gasollansarna kan köras individuellt för att optimera starten.

3.1.4 Luftsystem

Förbränningsluften tas ifrån en centralt placerad fläkt som förser flera försöksanläggningar med luft. Luften fördelas från en luftlåda med individuella utgångar för primär-, sekundär och tertiärluft. Varje luftflöde mäts separat.

Primärluften ansluts till pannans luftlådan där även den ena startbrännaren är placerad. Lådan är invändigt murad med eldfast material för att klara den höga temperaturen vid start. Luften går sedan via luftdysor, som är placerade i botten av pannan, in i primärluftzonen. Luftdysorna fördelar luften över hela tvärsnittet så att en jämn fluidisering av bäddmaterialet erhålls.

Sekundärluften kan tillföras eldstaden på fyra olika nivåer. På varje nivå finns fyra anslutningar, två på vardera sida shaktet. Sekundärluftportarna öppnas manuellt medan det totala flödet regleras från kontrollrummet. Den nedre nivån består av fyra portar med en innerdiameter 25 mm. Övriga portar har innerdiameter 50 mm.

Tertiärluften kan tillföras på fyra nivåer ovan sekundärluften. På varje nivå finns två portar på den ena väggen. Regleringen sker på motsvarande sätt som sekundärluften.

3.2 Rökgasanalys

Analys av rökgasernas sammansättning sker kontinuerligt. Provet tas från de kylda rökgaserna efter sekundäravskiljarens utlopp. Rökgaserna får här anses vara väl blandade och provet representativt för hela rökgasflödet. Rökgaserna analyseras med avseende på:

- O_2, volym % torr
- CO_2, volym % torr
- CO, volym ppm torr
- SO_2, volym ppm torr
- NO, volym ppm torr

Möjlighet finns att under kortare perioder istället analysera rökgaserna med hjälp av en traverserings-utrustning på olika nivåer i eldstadsschaktet.

Treminuts medelvärden för rökgashalterna lagras på band. På bildskärm i kontrollrummet uppdateras rökgashalterna var 20:e sekund.

3.3 Temperaturmätning

Temperaturen i pannan registreras på motsvarande sätt som rökgasanalysen. De viktigaste temperaturerna uppdateras på bildskärm var 20:e sekund.

3.4 Tryckfördelning

Tryckfördelningen i reaktorn mäts som differenstryck där referensnivån är ingången till primäravskiljaren. Totalt mäts trycket på nio nivåer i reaktorn fördelade mellan luftlåda och primäravskiljare. Dessutom registreras diskreta differenstryck över primäravskiljaren, över fallröret och över L-ventilen. Absoluttryck mäts i referenspunkten och i förbränningsluftens fördelningslåda. Databehandlingen sker enligt tidigare beskrivning.

3.5 Luftflöde

Luftflödet för primät-, sekundär- och tertiärluft mäts med hjälp av flödesmätare av fabrikat Fluid Inventor. Databehandlingen sker enligt tidigare beskrivning.

4 Försöksprogram och experimentella resultat

4.1 Försöksprogram

Alla försök planerades att genomförs vid en temperatur i eldstaden på 850°C och ca 20 % luftöverskottet. Gashastigheten i eldstaden planerades vara ca 6 m/s.

Två referensförsök planerades för att bestämma kväve- och svaveldioxidemissionen utan tillsats av kalksten och vid tillsats av normalgrov kalksten via bränsleskruven.

Inför det första försöket ämnades också förbränningen optimeras med avseende på emissionen av kväveoxid. Den erhållna optimerade driftinställningen skulle sedan användas i alla följande försök.

I det andra referensförsöket med normalgrov uppmättes den emissionen av kväveoxid och svaveldioxid som skulle utgöra referensnivån för de efterkommande försöken med finmald släckt dolomit. Tre nivåer på kalktillförseln planerades, Ca/S = 1.5, 2 och 3.

Motsvarande försök genomförs med tillsats av släckt dolomit via:

a) Bränsleskruv

b) Tillförsel nivå 1 (2.75 m ovan primärluftintag)

c) Tillförsel nivå 2 (4.65 m ovan primärluftintag)

d) Tillförsel nivå 3 (7.0 m ovan primär-luftintag)

Försöken planerades omfatta Ca/S = 1, 1.5, 2 och 2.5.

4.2 Bränsle

Ett Engelskt kol med en svavelhalt i leveranstillstånd på ca 1.2 % användes. Bränslet bestod

av en stor del finfraktion. Elementaranalys redovisas i bilaga 2.

4.3 Additiv för avsvavling

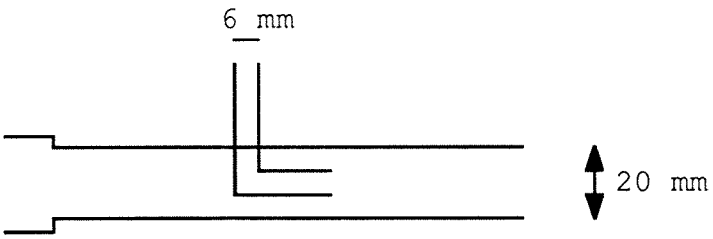
I försöken användes kalksten av kvalitet Ignaberga 0-1000 µm i referensförsöket och släckt dolomit < 10 µm i de övriga försöken.

4.4 Insprutningsanordning för släckt dolomit

Vid försöken tillfördes den släckta dolomiten med hjälp av en ejektor med mått enligt figur 15. Den tillförda luftmängden via ejektorn till eldstaden var i alla försöken ca 34 Nm^3/h. Dolomiten skruvades fram till inloppet av ejektorn. Förutom luften med dolomiten, ca 0.8 Nm^3/kg, tillfördes eldstaden ingen extra luft.

Den släckta dolomiten tillfördes invid eldstadsväggen med en rikting 45° uppåt.

Insprutningsanordningen fungerade tillfredsställande under hela driftperioden. Den fick dock rengöras vid ett par tillfällen på grund av dolomitpåslag. Dessa driftstörningar bör kunna förebyggas genom omkonstruktion av luftinblåsningen i ejektorn genom att sätta munstycken längs väggen i stället.



Figur 15.

Insprutningsanordning

Injection ejector

4.5 Utförda försök

De genomförda försöken aviker något i från de planerade. Temperaturen i eldstadsschaktet kunde inte hållas isoterm utan aviker något från det planerade 850°C. De olika försöken kunde dock genomföras vid likartad temperaturfördelning. Alla försök genomfördes vid en gashastighet omkring 6,75 m/s.

Följande försök har genomförts:

NO00: Försök för att optimera panna med avseende på emission av kväveoxid.

NO01: Referensförsök utan kalktillförsel

NO02a-d: Försök med släckt dolomit tillförd via bränsleskruv.

NO03a-c: Referensförsök med kalksten via bränsleskruv.

NO04a-f: Försök med släckt dolomit tillört nära eldstadsschaktets utlopp.

NO04e Försök med sekundärrecirkulation av bäddmaterial avställd för att undersöka effekten av CaO i pannans primärzon.

NO05a-d: Försök med släckt dolomit tillförd i mitten av eldstadsschakt.

NO06a-d: Försök med släckt dolomit tillförd ovan sekundärluftintag.

4.6 Jämviktsperioder

Vid varje försök uppsamlades data för jämviktsperioden efter det att svaveldioxid och kväveoxid nivån i rökgaserna svängt in och varit stabila minst 30 minuter.

Under alla försök uppmättes temperatur och tryck i eldstaden, O_2, SO_2, NO, CO i rökgaserna, kontinuerligt. Gasprover togs också för senare analys av N_2O.

4.6.1 Sammanfattning av medelvärden under jämviktsperioder

I Tabell 1 redovisas medelvärden för de olika försöksperiodern gällande emission, bränsleflöde och tillförd kalk/släckt dolomit. Ca/S förhållande är relaterat till det Kalcium som tillförs med kalkstenen.

Total kolväte, THC, finns ej tabulerade på grund av att de uppmätta halterna var mycket låga och närmade sig detektionsgränsen för mätinstrumentet. Om försöken med extremt låg THC sorteras ut var THC i de övriga försöken inom området 4 till 18 ppm CH_4 ekvivalent (normaliserat till 0 % O2) med ett medelvärde av 6 ppm.

Tabell 1

Medelvärden under jämviktsperioder

Mean value during steady state period

Test nr	Bränsle [kg/h]	Luftflöde [Nm3/h]	SR1 [-]	luftfaktor [-]	Gashastighet [m/s]	Ca/S [-]
NO01	85,1	612	0,57	1,17	6,50	
NO02A	89,1	604	0,56	1,12	6,40	1,17
NO02B	86,2	603	0,58	1,16	6,39	1,48
NO02C	89,2	621	0,56	1,15	6,58	1,98
NO02D	87,6	624	0,57	1,18	6,63	2,59
NO03A	90,2	625	0,56	1,15	6,71	1,78
NO03B	87,6	629	0,58	1,19	6,70	2,98
NO03C	88,6	627	0,57	1,17	6,68	3,57
NO04A	93,0	649	0,53	1,15	6,82	0,81
NO04B	93,9	648	0,53	1,14	6,85	1,51
NO04C	92,1	648	0,54	1,16	6,85	1,92
NO04D	86,8	632	0,56	1,21	6,62	2,39
NO04E	105,0	629	0,53	1,16	6,68	1,89
NO04F	88,9	639	0,55	1,19	6,71	3,16
NO05A	89,5	625	0,51	1,12	6,60	1,01
NO05B	87,6	623	0,52	1,15	6,54	1,59
NO05C	87,4	623	0,52	1,15	6,56	1,99
NO05D	88,3	621	0,51	1,13	6,59	2,49
NO06A	88,6	632	0,53	1,14	6,67	0,99
NO06B	86,9	631	0,54	1,16	6,67	1,73
NO06C	88,2	633	0,53	1,15	6,68	2,34
NO06D	86,8	635	0,54	1,17	6,71	2,69

Test nr	O2 [%]	CO2 [%]	CO [ppm]	NO [ppm]	N2O [ppm]	SO2 [ppm]	CO [ppm] (6% O2)	NO [ppm] (6% O2)	N2O [ppm] (6% O2)	SO2 [ppm] (6% O2)
NO01	3,21	15,75	229	115	130	818	193	97	110	690
NO02A	2,33	16,55	231	84	-	616	186	67	-	495
NO02B	2,95	15,97	205	114	155	288	170	94	129	239
NO02C	2,79	16,11	195	150	175	151	160	124	144	124
NO02D	3,29	15,70	171	237	35	27	145	201	30	23
NO03A	2,74	16,20	156	154	145	252	128	127	119	207
NO03B	3,37	15,63	155	176	150	140	132	150	128	119
NO03C	3,11	15,87	152	181	105	108	128	152	88	90
NO04A	2,85	16,10	220	97	190	480	182	80	157	397
NO04B	2,64	16,28	231	130	130	208	189	106	106	170
NO04C	3,00	15,95	191	168	135	82	159	140	113	68
NO04D	3,66	15,35	240	154	175	29	208	133	151	25
NO04E	2,99	15,60	193	140	110	281	160	117	92	234
NO04F	3,40	15,60	214	406	100	0,21	182	346	85	0,18
NO05A	2,37	16,53	236	102	140	512	190	82	113	413
NO05B	2,73	16,20	244	106	160	282	200	87	131	232
NO05C	2,80	16,15	228	131	140	145	188	108	115	120
NO05D	2,53	16,39	201	220	120	68	163	179	97	55
NO06A	2,70	16,25	243	118	150	443	199	97	123	363
NO06B	3,03	15,95	212	146	150	239	177	122	125	199
NO06C	2,80	16,15	221	208	140	109	182	171	115	90
NO06D	3,11	15,85	206	251	160	81	173	210	134	68

Tabell 1

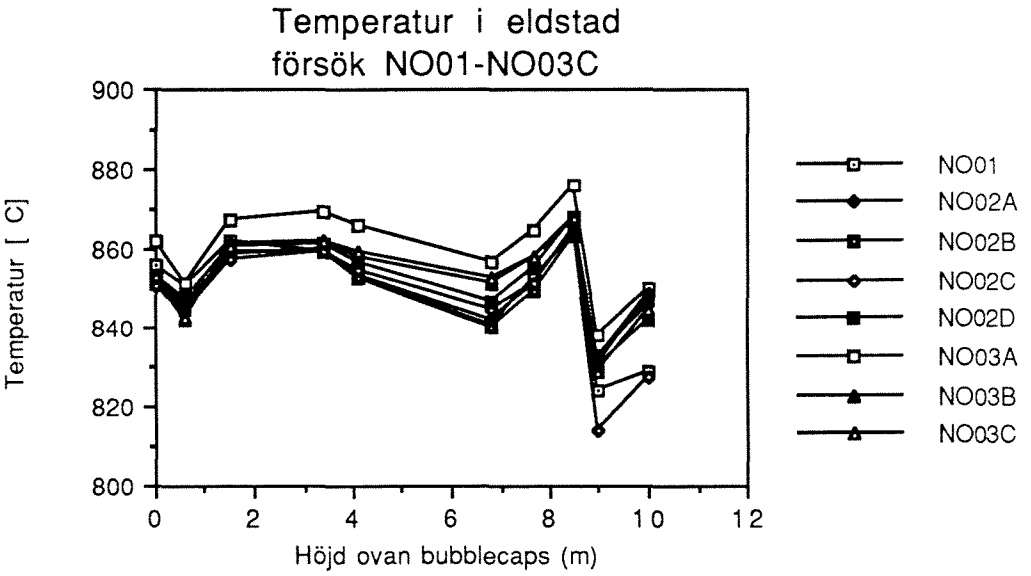
Fortsättning

Continued

Försök	Svavel [mg/MJ]	NO2 [mg/MJ]
NO01	322	65
NO02A	235	46
NO02B	114	64
NO02C	59	84
NO02D	11	136
NO03A	99	87
NO03B	57	103
NO03C	43	104
NO04A	189	55
NO04B	81	72
NO04C	32	96
NO04D	12	91
NO04E	94	68
NO04F	0.1	236
NO05A	197	57
NO05B	111	60
NO05C	57	74
NO05D	26	123
NO06A	174	67
NO06B	96	84
NO06C	43	118
NO06D	33	145

4.6.2 Temperaturfördelning i eldstad

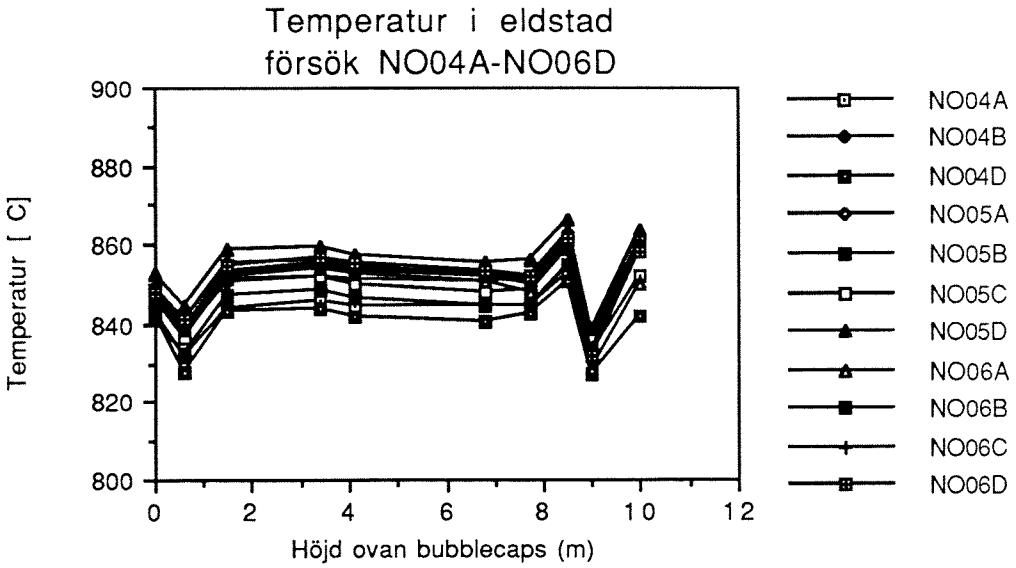
Temperaturen längs eldstadsschaktets höjd redovisas i bilaga 6. I figur 16 och 17 visas temperaturfördelningen i eldstaden. 8.5 m representerar temperaturen i primäravskiljaren.



Figur 16

Temperaturfördelning försök NO01-NO03C

Temperature profile test NO01-NO03C



Figur 17

Temperaturfördelning försök NO04A-NO06D

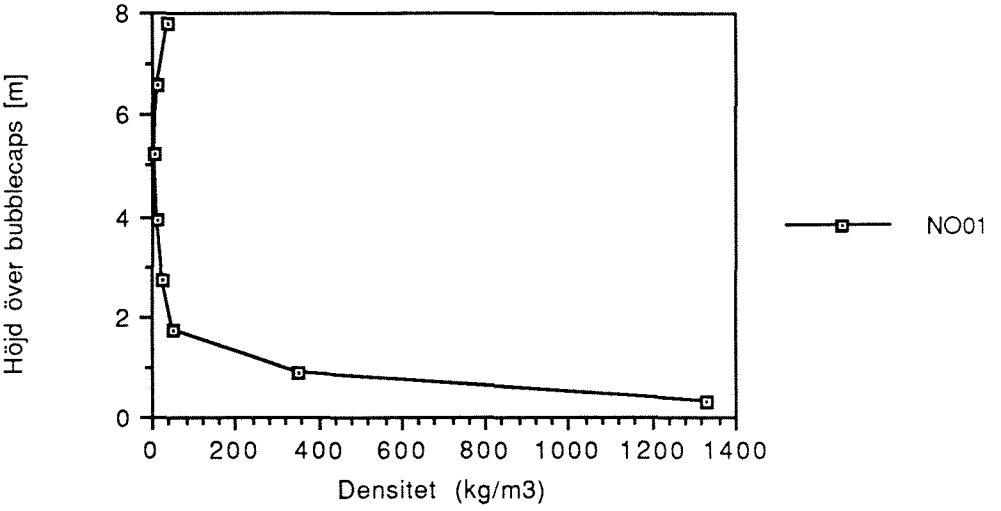
Temperature profile test NO04A-NO06D

4.6.3 Densitetsprofiler

I bilaga 7 redovisas medelvärden för differenstrycket över eldstaden för respektive jämviktsperiod. I figur 18-23 redovisas den beräknade densitetsprofilen i eldstadschaktet enligt:

$$\rho_b = -\frac{1}{g} \cdot \frac{dp}{dh}$$

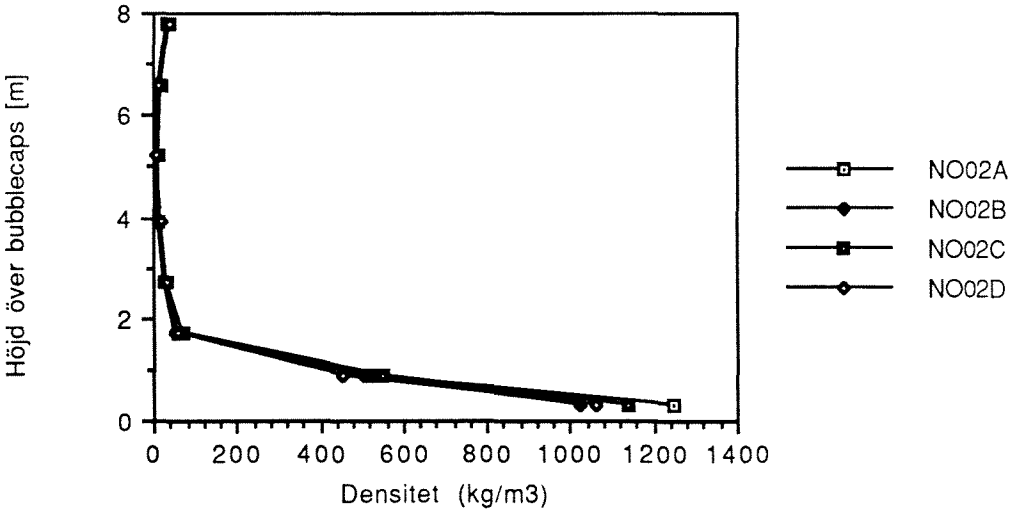
ρ_b = bulkdensitet (kg/m^3)
g = tyngdkraftens acceleration (m/s^2)
dp/dh = tryckfall per längdenhet (Pa/m)



Figur 18

Densitetsprofil försök NO01

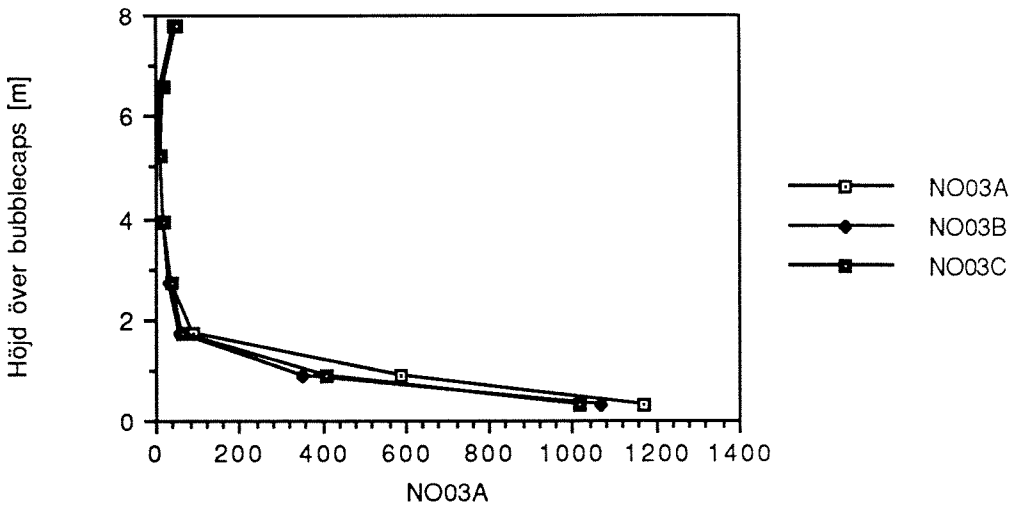
Density profile test NO01



Figur 19

Densitetsprofil försök NO02A-NO02D

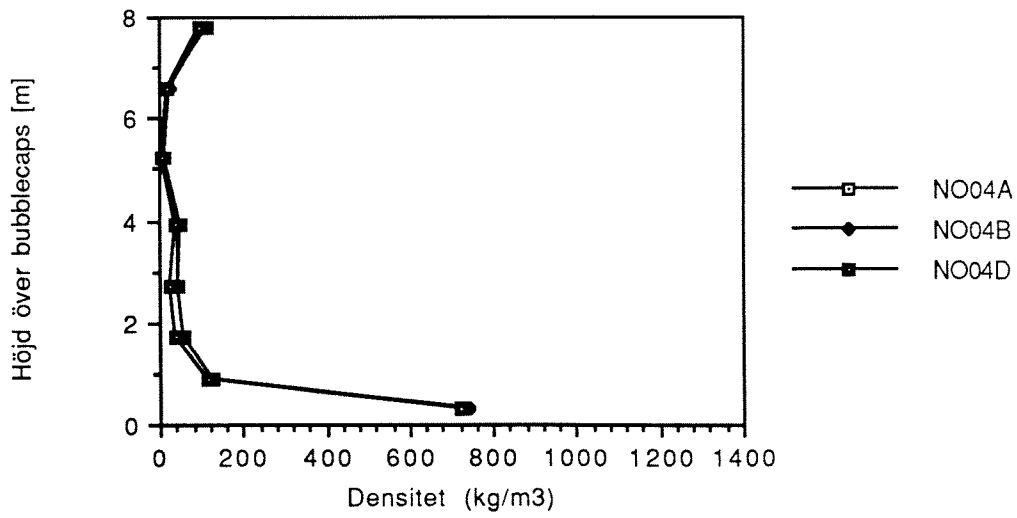
Density profile test NO02A-NO02D



Figur 20

Densitetsprofil Försök NO03A-NO03C

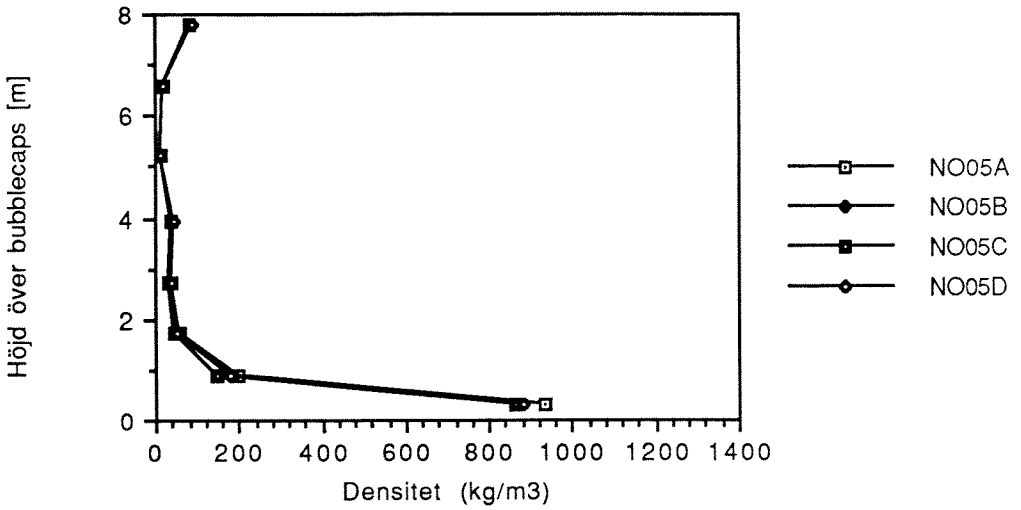
Density profile test NO03A-NO03C



Figur 21

Densitetsprofil försök NO04A-NO04D

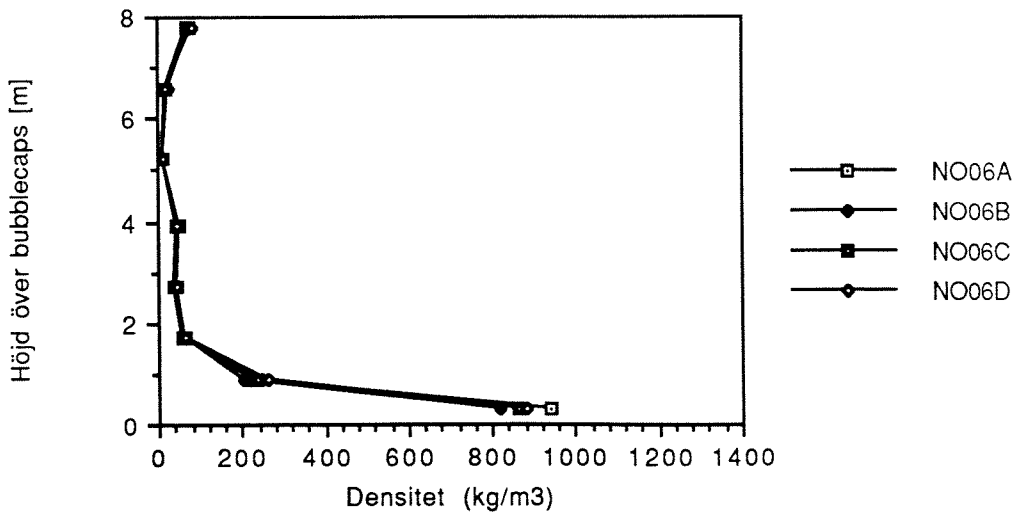
Density profile test NO04A-NO04D



Figur 22

Densitetsprofil försök NO05A-NO05D

Density profile test NO05A-NO05D



Figur 23

Densitetsprofil försök NO06A-NO06D

Density profile test NO06A-NO06D

4.6.4 Beräknad förbränningsverkningsgrad

Förbränningsverkningsgraden har beräknats enligt bilaga 1. I tabell 2 nedan redovisas den beräknade verkningsgraden för respektive försöksperiod.

Tabell 2

Beräknad förbränningsverkningsgrad

Calculated combustion efficiency

Försök	Förbränningsverkningsgrad [%]
NO02d	95.7
NO03c	94.9
NO04d	94.9
NO05d	95.8
NO06d	96.2

4.6.5 Bäddmaterialprover

Under alla försöksperioder togs materialprover från eldstadens botten, cyklonåterföring och från filter. På grund av ett funktionsfel för ventilen i provtagningsledningen för L-ventilen kunde inte provtagning under drift genomföras utan risk för personskada. Därför kunde endast ett begränsat antal L-ventilprover tas.

Av de tagna proverna analyserades prover från försök NO01, NO02D, NO03C, NO04D, NO05D och NO06D.

I tabell 3 redovisas analyser av bäddmaterialet.

Tabell 3

Bäddmaterialprover

Samples of bed material

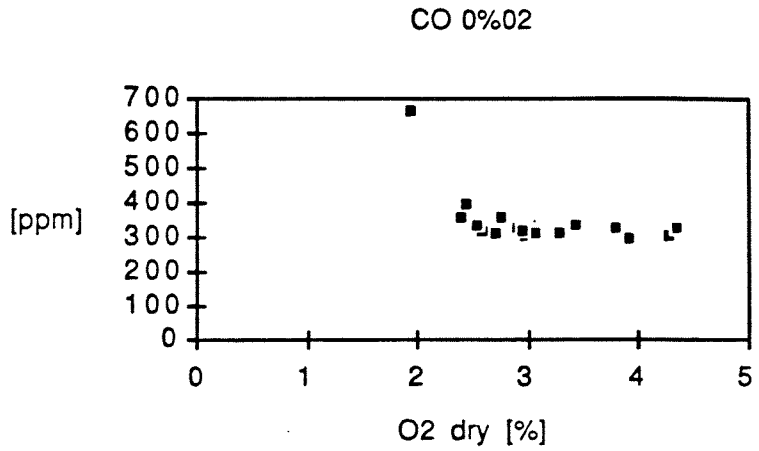
Test	(Vikt %) C	Ca	S
Bädd			
NO01	-	-	-
NO02D	0.49	2.0	0.25
NO03C	0.28	4.6	1.28
NO04D	0.24	3.5	1.41
NO05D	0.45	5.3	2.42
NO06D	0.24	5.4	2.70
Cyklon			
NO01	22.0	0.5	0.29
NO02D	10.4	4.6	2.60
NO03C	11.0	10.0	3.60
NO04D	12.0	5.0	2.30
NO05D	9.6	5.8	2.10
NO06D	6.1	6.4	2.80
Filter			
NO01	24.6	0.6	0.60
NO02D	19.1	8.0	3.14
NO03C	23.7	7.3	1.75
NO04D	19.1	8.5	2.95
NO05D	16.1	11.0	3.15
NO06D	15.5	10.0	3.90
L-Ventil			
NO01	1.0	0.4	0.1
NO03C	0.3	6.1	2.2
NO06D	1.2	6.6	3.5

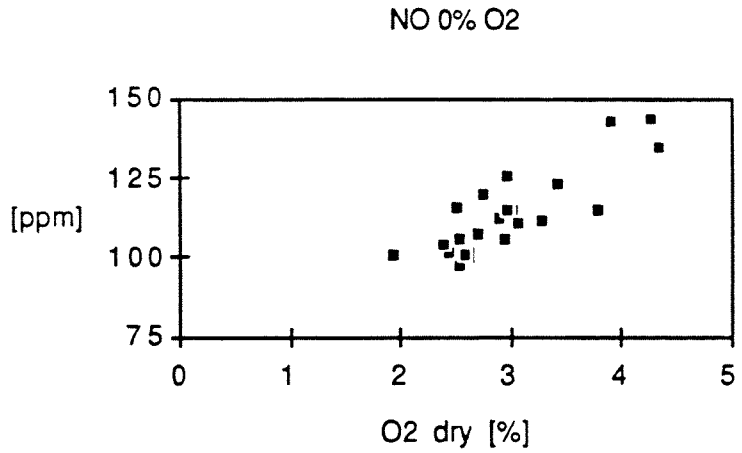
5 Resultat och diskussion

I följande avsnitt presenteras en utvärdering av erhållna mätresultaten. Diskussion hålls fortlöpande i texten.

5.1 Optimering av NO-emission utan tillsats av kalk

Emissionen av kväveoxid är en funktion av luftöverskott, förbränningstemperatur och primärzonsstökiometri (SR1). För att finna ett lämpligt luftöverskott utfördes några korta försöksperioder där primärzonsstökiometrin hölls konstant (SR1≈0.6) vid en förbränningstemperatur på 850°C och gashastighet i eldstadsschaktet ≈ 7 m/s. Vid försöken jämfördes emissionen av kväveoxid i relation till emissionen av kolmonoxid. Resultaten (figur 24) visade att luftöverskottet bör vara ca 17 % motsvarande ca 3 % O_2 (torr) i rökgaserna. Vid lägre syrgashalter börjar s k "kolmonoxidspikar" uppträda och vid syrgashalter < 2 % ökar kolmonoxidemissionen dramatiskt. Emissionen av kväveoxid har ett svagt, i det närmaste linjärt, beroende av syrgashalten.





Figur 24

NO och CO emission som funktion av luftöverskott, SR1 = 0.6

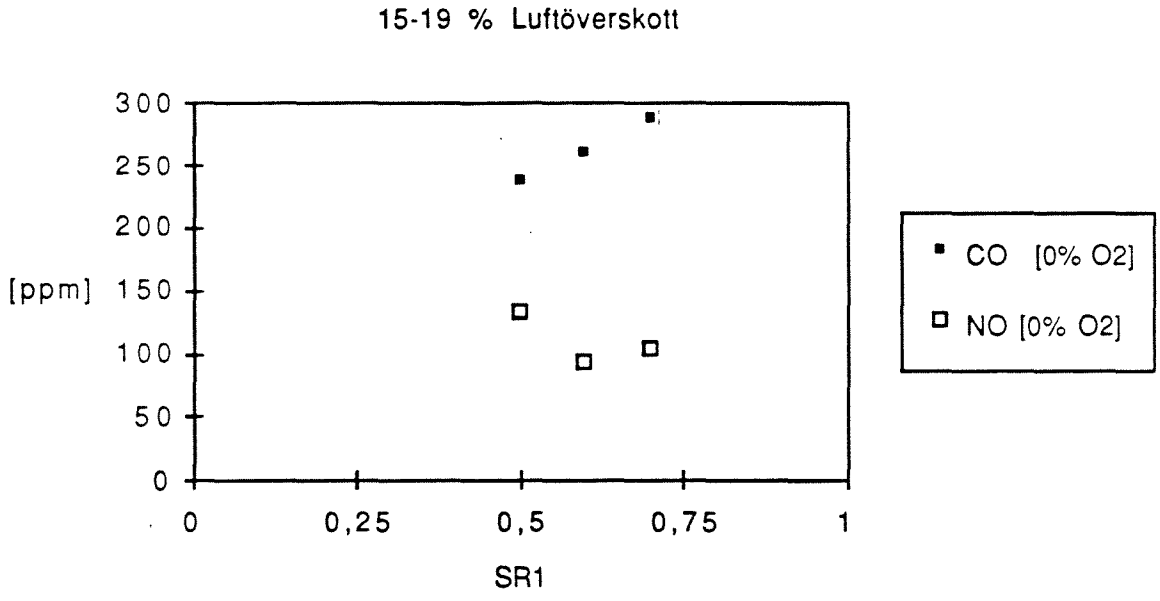
NO and CO emission as function of excess air, SR1 = 0.6

Efter dessa försök utfördes ytterligare korta försök där luftöverskottet hölls konstant (≈17 %) medan primärzonsstökiometrin varierades. Förbränningstemperaturen och gashastighet hölls även vid dessa försök vid 850°C respektive 6,5 m/s. Den lägsta NO-emissionen 80 ppm (0 % O_2)

erhölls vid SR1 ≈ 0.6 (figur 25). Detta värde motsvarar ca 45 mg NO_2/MJ.

Baserat på de inledande försöken kunde drift-inställningen fastläggas för de efterkommande försöken till:

- luftöverskott ≈ 17 %
- SR1 ≈ 0.6.



Figur 25

NO och CO emission som funktion av SR1 vid totalt luftöverskott = 17%

NO and CO emission as function of SR1 at excess air = 17%

5.2 Avsvavlingsgrad vid tillsats av kalksten och släckt dolomit

Avsvavlingsgraden har beräknats med antagandet att allt svavel i bränslet oxideras till $SO_2(g)$ och att det därmed också har frigjorts från de bränslepartiklar som lämnar systemet och avskiljs i filtret. Koncentrationen av $SO_2(g)$ i rökgaserna blir då ett mått på hur stor mängd svavel som bundits som $CaSO_4(s)$ av den tillförda kalken.

Följande uttryck för avsvavlingsgraden erhålls:

$$\text{avsvavlingsgrad} = 1 - \frac{[SO2\ \ 0\%\ O2]}{[SO2\ \text{stökiometriskt}]}$$

[SO2 0% O2] = Uppmätt halt SO_2 normaliserad till 0 % O_2

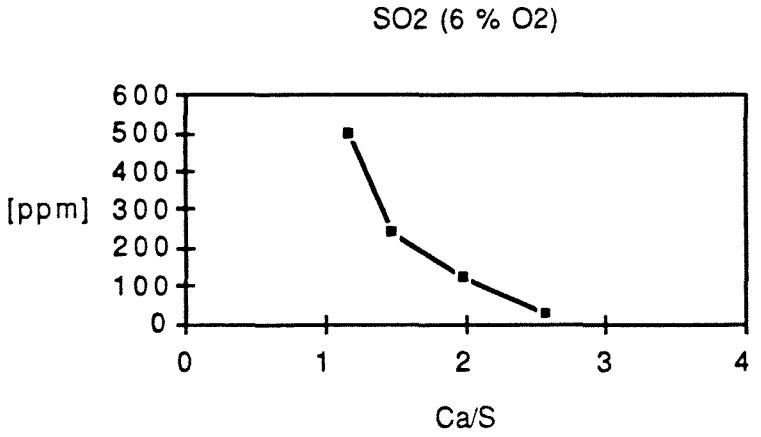
[SO2 stökiometriskt] = Maximal teoretisk halt (100 % omsättning, 0 % O2)

Avsvavlingsgraden visade sig vara betydligt större vid samma Ca/S-förhållande då släckt dolomit tillfördes jämfört med då kalksten tillfördes. Orsaken till detta kommer att diskuteras i avsnitt 5.5. I figurerna 26-30 redovisas emissionen av svaveldioxid normaliserad till 6 % O2 som funktion av Ca/S-förhållandet för de olika försöken. I figur 31 visas en sammanställning av alla försök.

Den beräknade avsvavlingsgraden redovisas i tabell 3 och figur 32.

Det framgår att avsvavlingsgraden för den släckta dolomiten tycks vara oberoende av var den har tillförts, vilket indikerar ett mycket snabbt kalcinerings- och sulfateringsförlopp. Detta överensstämmer väl med tidigare studier (se avsnitt 2.1.1 och 2.2.2) där mycket korta tider uppmätts. Den kortaste uppehållstid som varit möjlig att nå i dessa försök var när den släckta dolomiten tillfördes nära eldstadens utlopp. För en partikelhastighet nära gashastigheten bör i detta fall uppehållstiden i varma rökgaser vara i storleksordningen 1.2 sekunder.

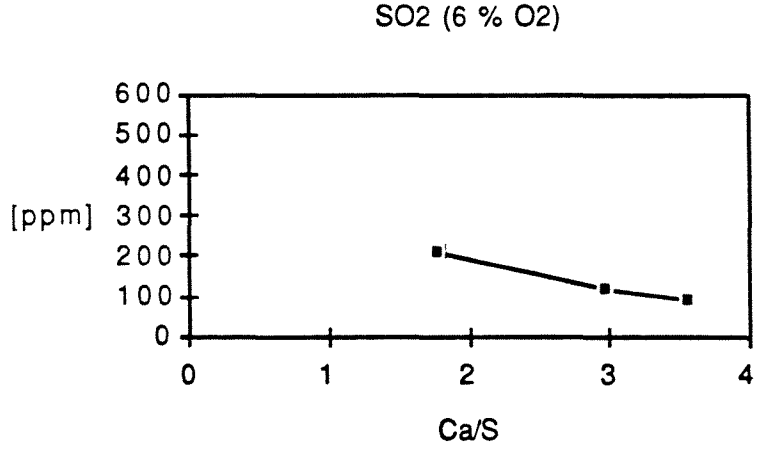
En ytterligare förklaring till den oförändrade avsvavlingen vid tillförsel av den släckta dolomiten vid de högre nivåerna kan också vara att inblandning av dolomitpartiklarna i det längs väggarna nedåtgående massflödet, den interna cirkulationen av bäddmaterial. På detta sätt kan partiklarna få en avsevärt längre uppehållstid i eldstaden.



Figur 26

Emission av svaveldioxid som funktion av Ca/S för släckt dolomit tillförd via bränsleskruv (Försök NO02a-d)

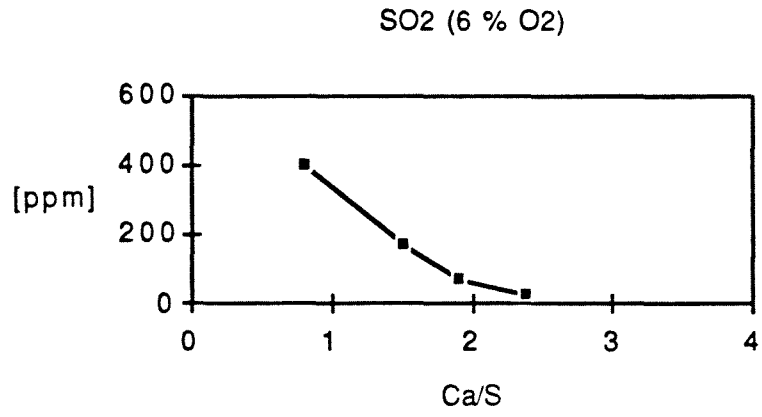
Emission of SO_2 as function of Ca/S, dolomite hydrate injected through fuel feed. (Test NO02a-d)



Figur 27

Emission av svaveldioxid som funktion av Ca/S för kalksten tillförd via bränsleskruv (Försök NO03a-c).

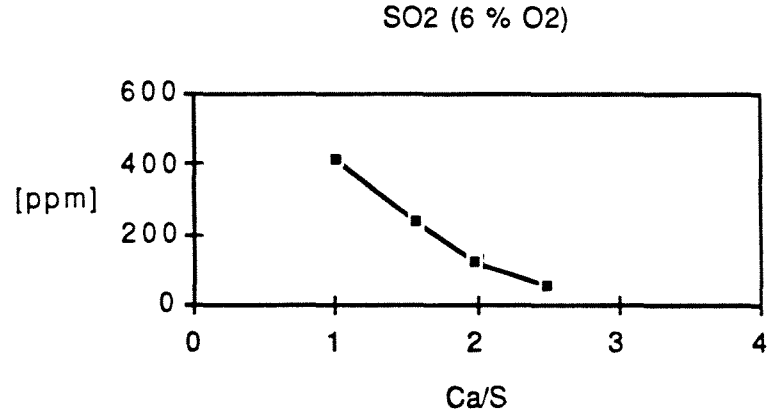
Emission of SO_2 as function of Ca/S, limestone injected through fuel feed. (Test NO03a-c).



Figur 28

Emission av svaveldioxid som funktion av Ca/S för släckt dolomit tillförd när utlopp av eldstad (Försök NO04a-d)

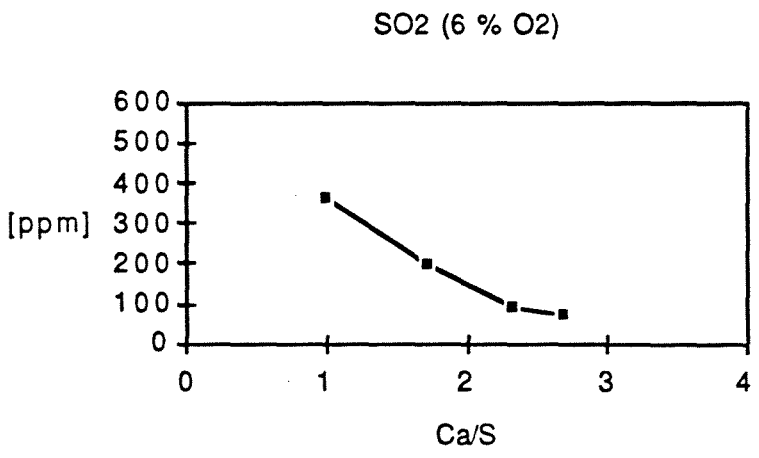
Emission of SO_2 as function of Ca/S, dolomite hydrate injected near furnace outlet. (Test NO04a-d)



Figur 29

Emission av svaveldioxid som funktion av Ca/S för släckt dolomit tillförd i mitten av eldstad (Försök NO05a-d)

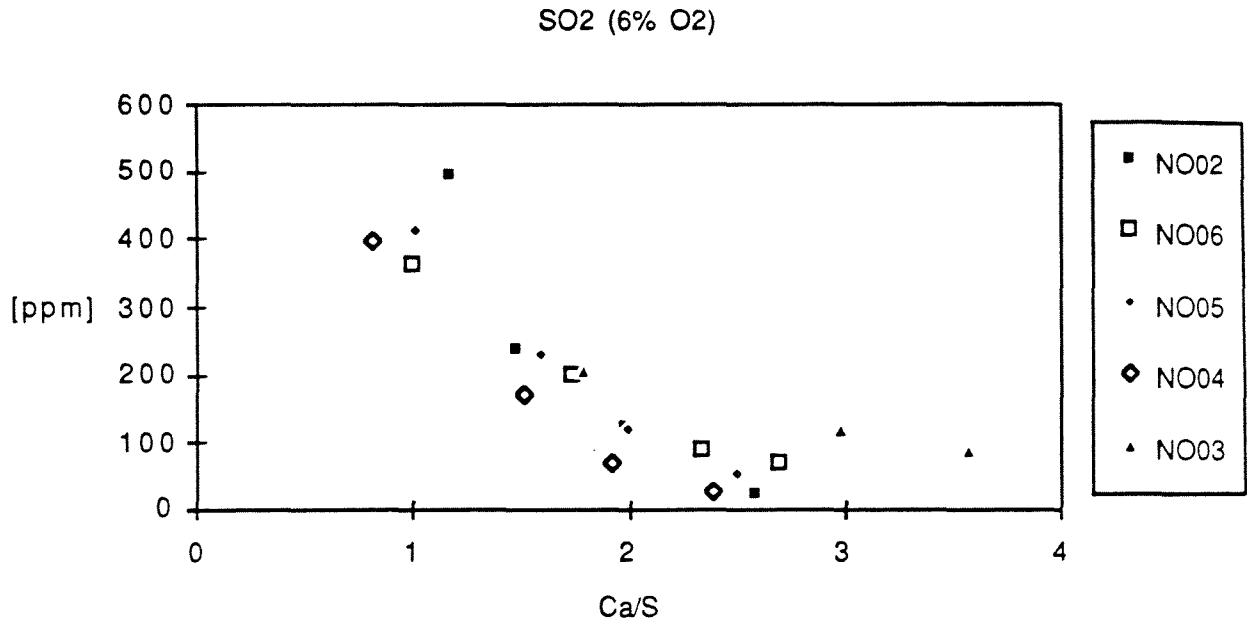
Emission of SO_2 as function of Ca/S, dolomite hydrate injected in middle of furnace shaft. (Test NO05a-d)



Figur 30

Emission av svaveldioxid som funktion av Ca/S för släckt dolomit tillförd ovan sekundärluftintag (Försök NO06a-d)

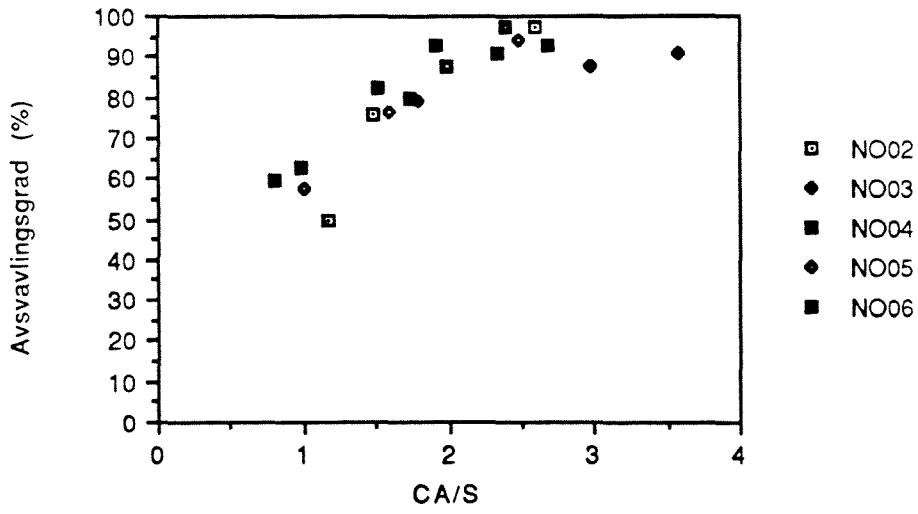
Emission of SO_2 as function of Ca/S, dolomite hydrate injected above secondary air inlet. (Test NO06a-d)



Figur 31

Sammanställning av SO_2-emission som funktion av Ca/S

Summary of SO_2-emission as function of Ca/S



Figur 32

Beräknad avsvavlingsgrad

Calculated sulphur retention

Tabell 3

Beräknad avsvavlingsgrad

Calculated sulphur retention

Försök	Ca/S	avsvalingsgrad [%]
NO01	0	30.95
NO02A	1.17	49.7
NO02B	1.48	75.7
NO02C	1.98	87.4
NO02D	2.59	97.7
NO03A	1.78	78.8
NO03B	2.98	87.8
NO03C	3.57	90.8
NO04A	0.81	59.6
NO04B	1.51	82.7
NO04C	1.92	93.1
NO04D	2.39	97.5
NO04E	1.89	79.8
NO04F	3.16	100
NO05A	1.01	57.7
NO05B	1.59	76.2
NO05C	1.99	87.7
NO05D	2.49	94.4
NO06A	0.99	62.6
NO06B	1.73	79.5
NO06C	2.34	90.7
NO06D	2.69	93.0

5.3 Utnyttjandegrad för tillförd kalk/släckt dolomit

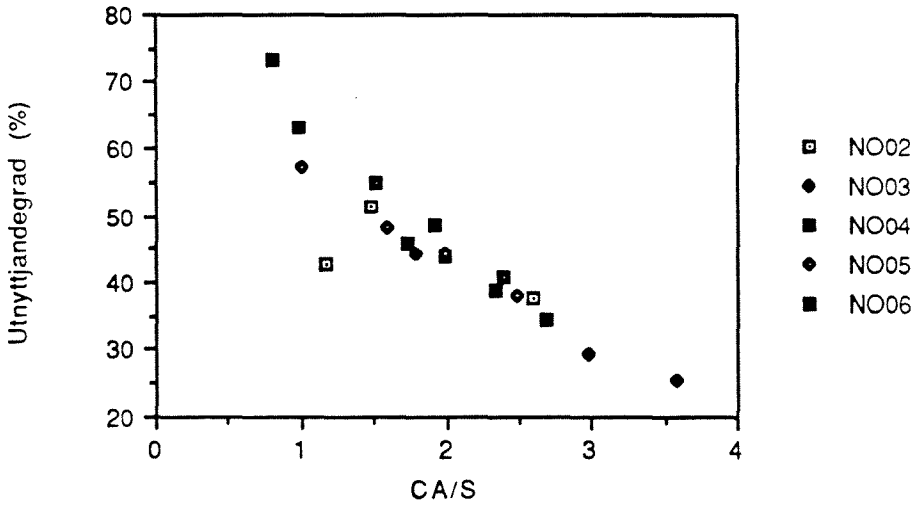
Utnyttjandegraden av tillförd kalk beskriver hur stor del av den tillförda kalciumoxiden som utnyttjas till att binda svavel. Om jämvikt antas, dvs att kalkmängden i sytemet är konstant med tiden, erhålls följande uttryck:

Utnyttjandegrad = avsvavlingsgrad/[Ca/S]

I figur 33 nedan redovisas beräknad utnyttjandegrad. Utnyttjandegraden har ett linjärt samband med Ca/S-förhållandet.

Tidigare undersökningar med kalksten (3) stämmer väl överens med den nu uppmätta utnyttjandegraden.

Extremt hög utnyttjandegrad kan noteras för släckt dolomit vid låga Ca/S-förhållanden.



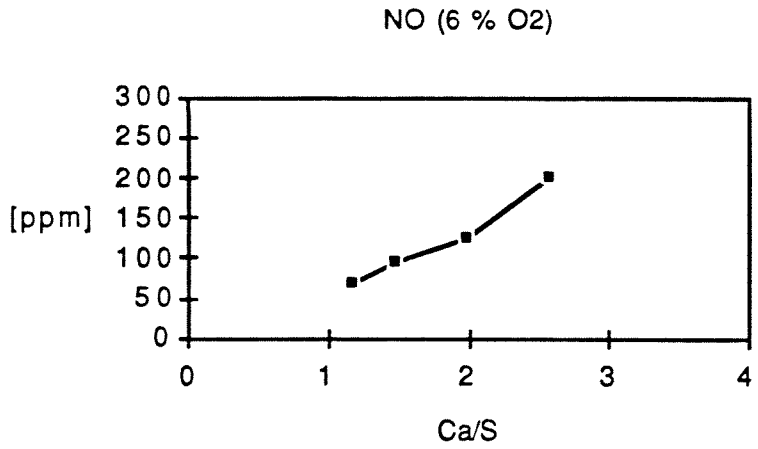
Figur 33

Utnyttjandegrad för tillförd Ca som funktion av Ca/S-förhållande

Ca utilization as function of Ca/S

5.4 NO-påverkan vid avsvavling

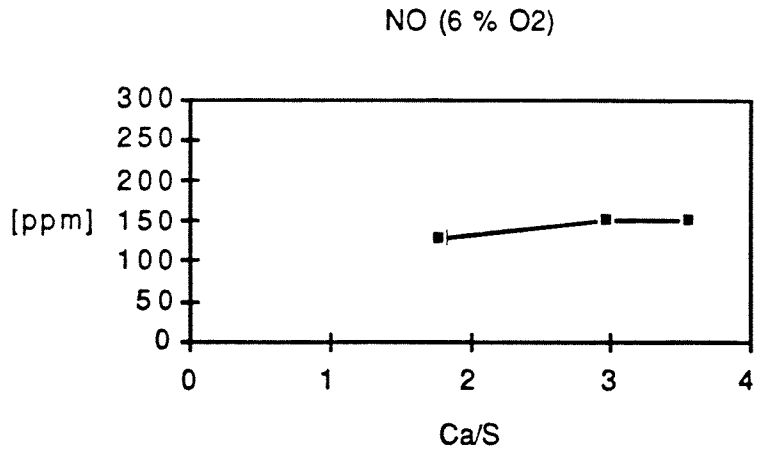
Tvärt emot det förväntade resultatet noterades en kraftig inverkan på NO-emissionen oavsett på vilken nivå den släckta dolomiten tillfördes. Jämfört med kalksten via bränsleskruv var dessutom NO-påverkan av markant mycket större. I figurer 34-39 redovisas uppmätt NO-emission som funktion av Ca/S-förhållande vid de genomförda försöken.



Figur 34

NO-emission som funktion av Ca/S-förhållande vid tillsats av släckt dolomit via bränsleskruv (Försök NO02a-d)

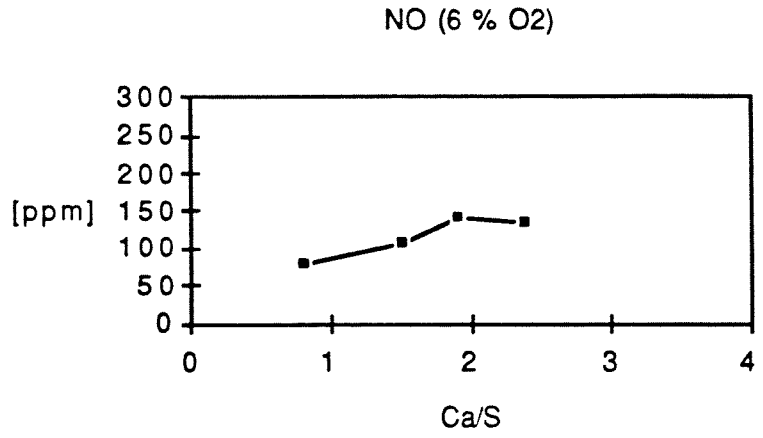
Emission of NO as function of Ca/S, dolomite hydrate injected through fuel feed. (Test NO02a-d)



Figur 35

NO-emission som funktion av Ca/S-förhållande vid tillsats av kalksten via bränsleskruv

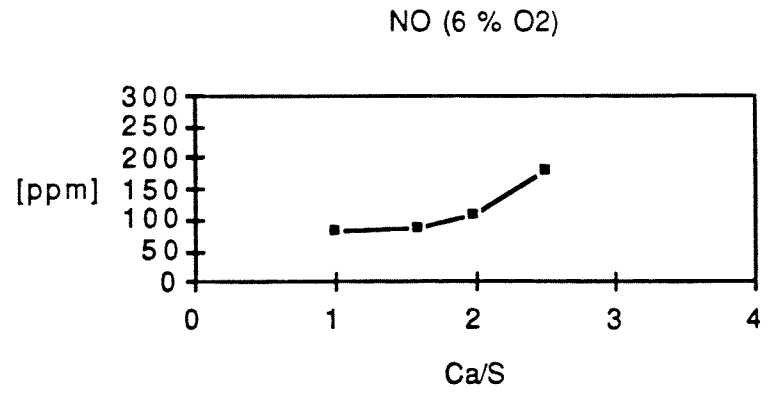
Emission of NO as function of Ca/S, limestone injected through fuel feed. Test (NO03a-c)



Figur 36

NO-emission som funktion av Ca/S-förhållande vid tillsats av släctk dolomit nära utlopp av eld-stad(Försök NO04a-d)

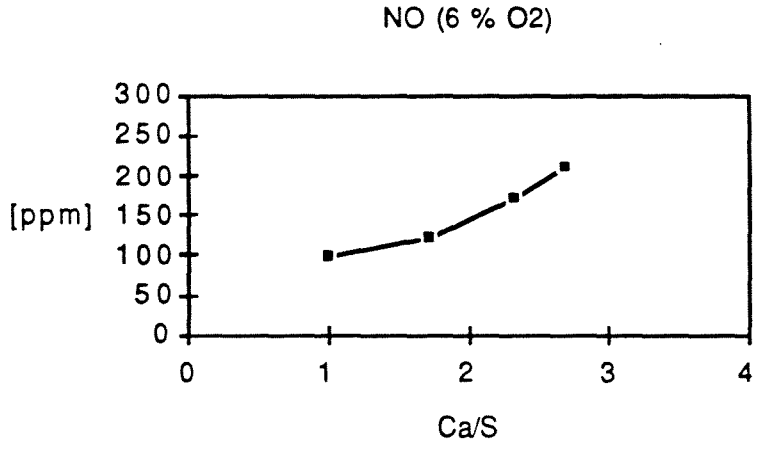
Emission of NO as function of Ca/S, dolomite hydrate ijeacted near outlet of furnace. (Test NO04a-d)



Figur 37

NO-emission som funktion av Ca/S-förhållande vid tillsats av släctk dolomit i mitten av eld-stad(Försök NO05a-d)

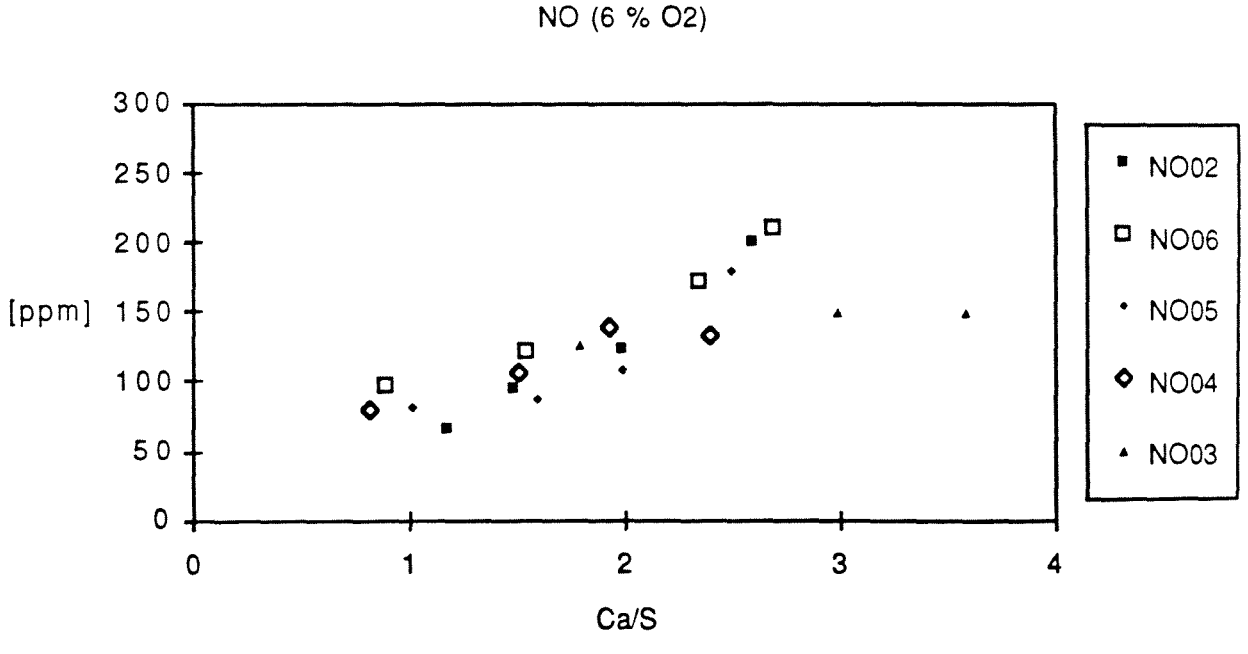
Emission of NO as function of Ca/S, dolomite hydrate injected in middle of furnace. (Test NO05a-d)



Figur 38

NO-emission som funktion av Ca/S-förhållande vid tillsats av släctk dolomit ovan sekundärluftintag (Försök NO06a-d)

Emission of NO as function of Ca/S, dolomite hydrate injected above secondary air inlet. (Test NO06a-d)



Figur 39

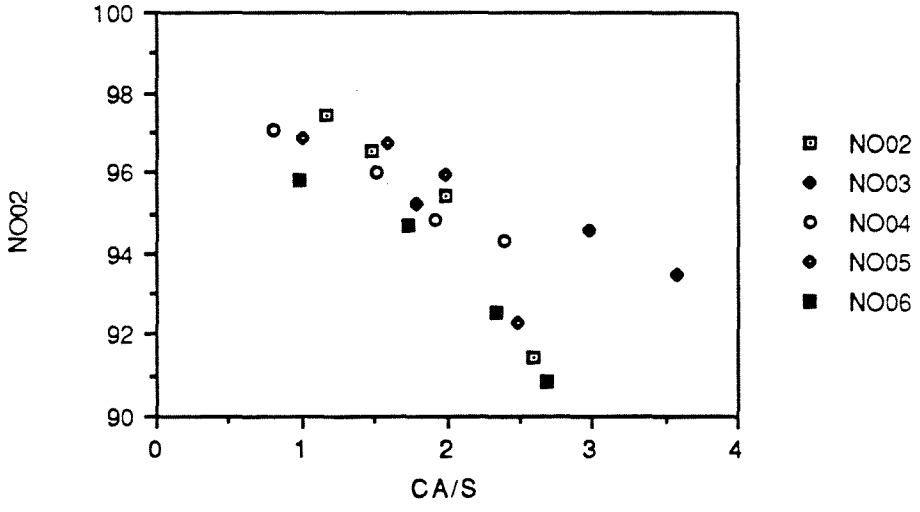
Sammanställning av NO-emission som funktion av Ca/S-förhållande för alla försök

Sumary of NO-emission as function of Ca/S

I figur 40 redovisas beräknad kväveoxid reduktion definerad som:

Kvävereduktion = 1 - NO/NO_{max}

NO = uppmätt halt kväveoxid i rökgaser
NO_{max} = maximal halt kväveoxid om allt bränslekväve omsätts till kväveoxid



Figur 40

Beräknad kväveoxidreduktion som funktion av Ca/S

Calculated NO-reduction of potential fuel bound nitrogen release as function of Ca/S

5.5 Inverkan av additivets partikelstorleksfördelning på avsvavling och NO-emission

Resultaten från de utförda försöken kan jämföras med tigigare erhållna resultat från experimentpannan då ett likartat kol eldades (3). I dessa försök tillfördes kalksten av typ Ignaberga med partikelstorleksfördelning 0-1000 µm respektive 0-200 µm. Den mer finkorninga kalkstenskvaliteten visade sig i dessa försök ha en betydligt mindre påverkan på NO-emissionen.

Resultaten från de nu utförda försöken visade att NO-påverkan var större om fin släckt dolomit tillfördes istället för grov kalksten. Samtidigt var avsvavlingsgraden bättre för den släckta dolomiten. Jämfört med de tidigare resultaten (3) med avseende på NO-påverkan tycks en optimal partikelstorleks-fördelning finnas någonstans mellan 0-10 µm och 0-1000 µm.

En förklaring till den förbättrade avsvavlingsgraden med 0-10 µm partiklar kan vara den av additivet exponerade CaO-ytan. För att uppskatta denna måste vi ta hänsyn till att masskoncentrationen av små partiklar i eldstaden är mycket mindre än för stora partiklar (10 µm jämfört med 100 µm) på grund av stoftavskiljarenas sämre avskiljningsgrad för det finkorniga materialet. Kvalitativt kan masskoncentrationen och partikelstorleksfördelning beräknas med en massflödesmodell för CFB-system som tagits fram av Studsvik (25). I modellen beaktas också nötningen av partiklarna. Resultaten för tillfört additiv förutsätter dock att dessa partiklar är inaktiva och därmed inte ändrar partikelstorlek eller densitet på grund av kemiska reaktioner. Det tillförda massflödet av kalksten får räknas som ett massflöde av kalciumoxid.

Beräkningar utfördes med hjälp av modellen i två typfall:

1. Kalksten med känd storleksfördelning där endast partikeldensiteten antogs ändras vid kalcinering.

2. Artificiell CaO där storleken antogs vara normalfördelad med en varians av 50 µm omkring medeldiametern

De erhållna resultaten från massflödesmodellen redovisas i tabell 4 nedan. Förutsättningarna för modellresultaten är att massflödet additiv mostvarar 10 kg/h kalcinerat material.

I figur 41 visas additivets exponerade mantelytan som funktion av additivets medeldiameter i eldstaden. Den artificiella 10+5 har här antagits vara representativ också för mycket fin släckt dolomit eller $Ca(OH)_2$.

Det framgår av figur 41 att den beräknade exponerade mantelytan har ett minimum för medeldiameter i bädd inom intervallet 100 till 200 µm. De minsta partiklarna (10 + 5 µm), representerande släckt dolomit, har en större exponerad yta än Ignaberga kalksten 0-1000 µm.

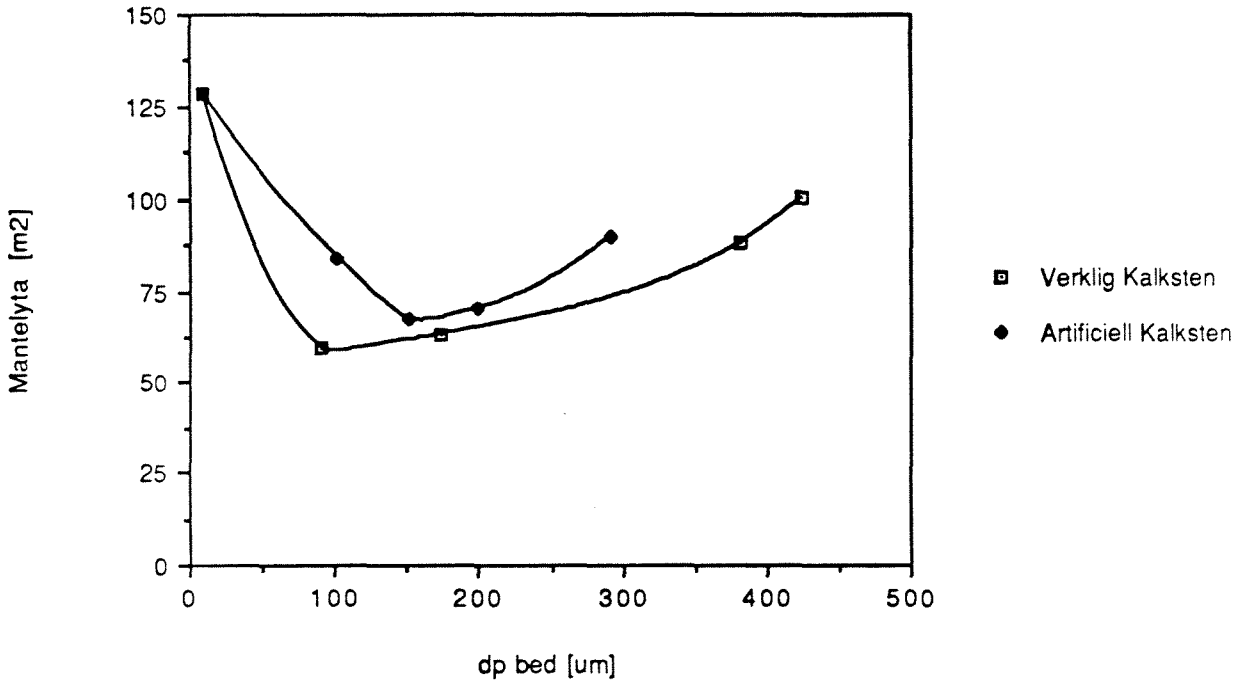
För att uppskatta hur den av additiv i eldstaden exponerade mantelytan varierar med tillfört massflöde utfördes några ytterligare modellberäkningar. Resultaen visar att ytan kan betraktas som direkt proportionell mot Ca/S enligt tabell 5.

Tabell 4

Exponerad mantelyta av additiv vid jämvikt

Exposed external area of aditive at steady-state

Kalkkvalitet	$dp_{tillförd}$ [µm]	$dp_{bädd}$ [µm]	[%]	masskonc	n	Mantelyta [m^2]
Ign 0-1000		381		5.9	$2.0x10^9$	88.2
Ign 0-500		173		1.7	$5.6x10^9$	63
Ign 0-200		91		2.9	$5.7x10^9$	59.4
Jap 0-1000		424		8.3	$1.9x10^9$	100.9
Artificiell	10+5	9		0.2	$1.1x10^{13}$	128.7
-"-	100+50	102		0.9	$5.2x10^{12}$	84.1
-"-	150+50	151		1.9	$8.3x10^{11}$	67.6
-"-	200+50	200		3.1	$3.9x10^{10}$	70.2
-"-	300+50	291		6.0	$4.1x10^8$	89.8



Figur 41

Beräknad exponerad mantelyta för olika additiv

Calculated exposed external area of different qualitys of aditive

Tabell 5

Exponerad mantelyta som funktion av tillförd mängd kalcinerad additiv (10 +5)

Exposed external area as function of provided amount calcined aditive (hydrated dolomite)

Tillförd mängd [kg/h]	n [-]	exponerad mantelyta [m^2]
10	$1.1 * 10^{13}$	129.3
7.5	$7.6 * 10^{12}$	97.0
5	$5.1 * 10^{12}$	64.7
2.5	$2.5 * 10^{12}$	32.4

5.5.1 Samband mellan exponerad mantelyta och avsvavlingsgrad

Om den exponerade mantelytan av additiv i eldstaden antas vara en dominant faktor för avsvavlingsgradens magnitud bör korrelationen mellan avsvavlingsgrad och exponerad yta vara likartad för släckt dolomit och kalksten.

De tidigare resultaten har visat att Ca/S-förhållandet inte kan förklara skillnaden mellan de två sorbenterna.

Följande samband för avsvavlingsgraden ansattes:

$$[SO_2]/[SO_2]_o = a_1 \cdot e^{(-Ap.b_1.t)}$$

A_p = Total exponerad mantelyta i eldstad [m^2]
$[SO_2o]$ = Referensnivå SO_2-halt
$[SO_2]$ = Aktuell SO_2-halt
t = uppehållstid [s]
a1 och b1 är beräknade konstanter

Om reaktionen anses vara momentan, inga begränsningar i reaktionskinetik eller diffusion, kan tidstermen uteslutas och följande uttryck erhålls:

$$[SO_2]/[SO_2]_o = a_1 \cdot e^{(-Ap.b1)}$$

Ansatsen kan anses giltig endast om Ca/S-förhållandet är >1

Den exponerade mantelytan kan uppskattas med hjälp av beräknade värden i tabell 4 och aktuella Ca/S-förhållanden. Det bör noteras att hela partikelytan har beräknats, dvs att för den släckta dolomiten beräknas ytan för CaOMgO.

För de aktuella driftfallen gällde att för Ca/S=1 behövdes ett massflöde av sorbenterna enligt:

CaO = 1.86 kg/h
CaOMgO = 3.19 kg/h

För släckt dolomit erhålls:

$$A_p \approx 129.3 \cdot 0.31 \cdot [Ca/S] \qquad [m^2]$$

och för kalksten:

$$A_p \approx 88.2 \cdot 0.19 \cdot [Ca/S] \qquad [m^2]$$

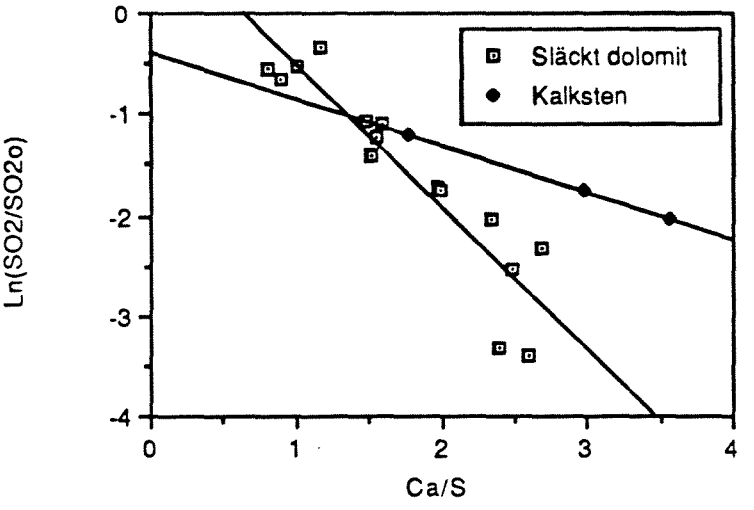
Avsvalingsgraden som funktion av Ca/S redovisas i figur 42. En signifikant bättre överensstämmelse mellan de båda materialen erhålls om avsvavlingsgraden korreleras mot exponerad mantelyta. (fig 43)

Vid en jämförelse av ovanstående modeller för fallen släckt dolomit och kalksten kan det konstateras att en likartad lutning erhålls. Kalkstenen är dock parallellförflyttad mot en bättre avsvavlingsgrad. Av detta kan tolkas att den exponerade mantelytan är en dominant fysisk faktor för avsvavling. Parallellförflyttning och skillnad i lutning kan förklaras av att för den grövre kalkstenen inverkar ytan i partiklarnas porer i en större utsträckning än vid fallet med fin släckt dolomit. Skillnaden kan också möjligen förklaras av materialegenskaper, d v s skillnaden mellan CaO(s) och CaOMgO(s).

I modellansatsen har Ca/S-förhållande helt ignorerats. En rimligare modell borde även väga in Ca/S-förhållande exemelvis enligt tex:

$$Ln([SO2]/[SO2]_o) = Ln(a).A_p + Ln(b).[Ca/S]$$

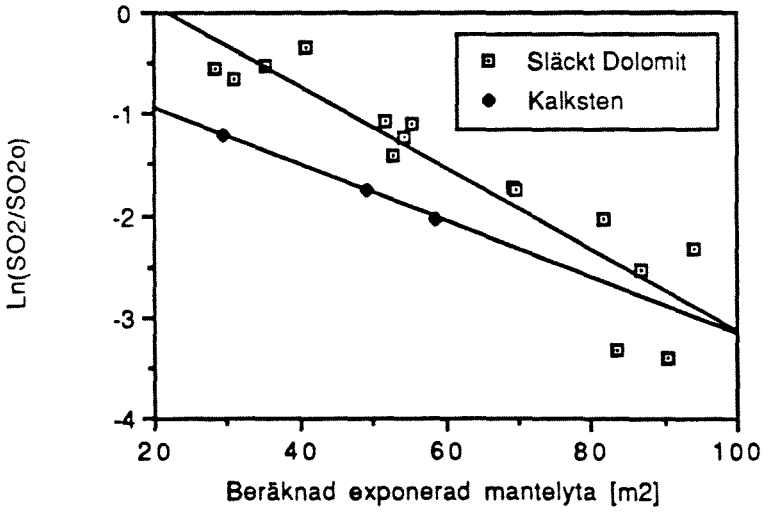
Inga försök att verifiera sambandet har dock utförts.



Figur 42

ln(SO_2/SO_{2o}) som funktion av Ca/S

ln(SO_2/SO_{2o}) as function of Ca/S



Figur 43

ln(SO_2/SO_{2o}) som funktion av exponerad additivyta i bädd

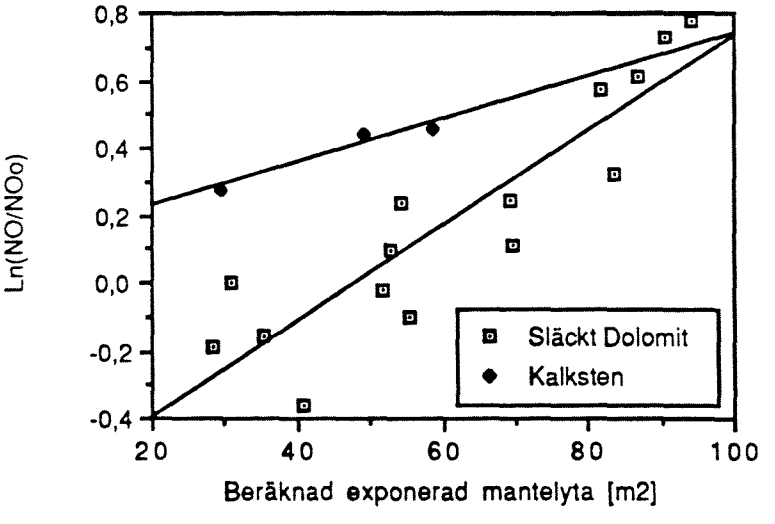
ln(SO_2/SO_{2o}) as function of calculated exposed external area in furnace

5.5.1 Samband mellan exponerad mantelyta och NO-emission

Den exponerade mantelytans inverkan på NO-emission utvärderades på motsvarande sätt som avsvavlingsgraden.

Det kunde kunde konstateras att även gällande NO-emission erhölls en betydligt bättre överenstämmelse mellan de båda additivens effekt om NO-emissionen korrelerades mot exponerad mantelyta istället för Ca/S (fig 44,45).

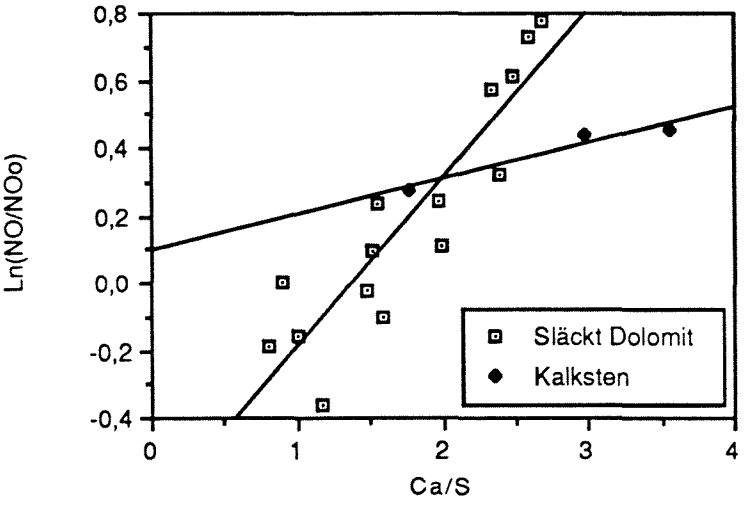
Resultaten indikerar att additivet (CaO eller CaOMgO) kan verka katalyserande på reaktioner med NO som slutprodukt. Det kan dock inte uteslutas att sambandet är ett indirekt resultat av mantelytans inverkan på avsvavlingsgraden. Det är möjligt att den ökade NO-emissionen kan förklaras av homogena eller heterogena reaktioner där SO_2/SO_3 ingår.



Figur 44

Emission av kväveoxid som funktion av beräknad exponerad mantelyta i eldstad

Emission of NO as function of calculated exposed external area



Figur 45

Emission av kväveoxid som funktion av Ca/S

Emission of NO as function of Ca/S

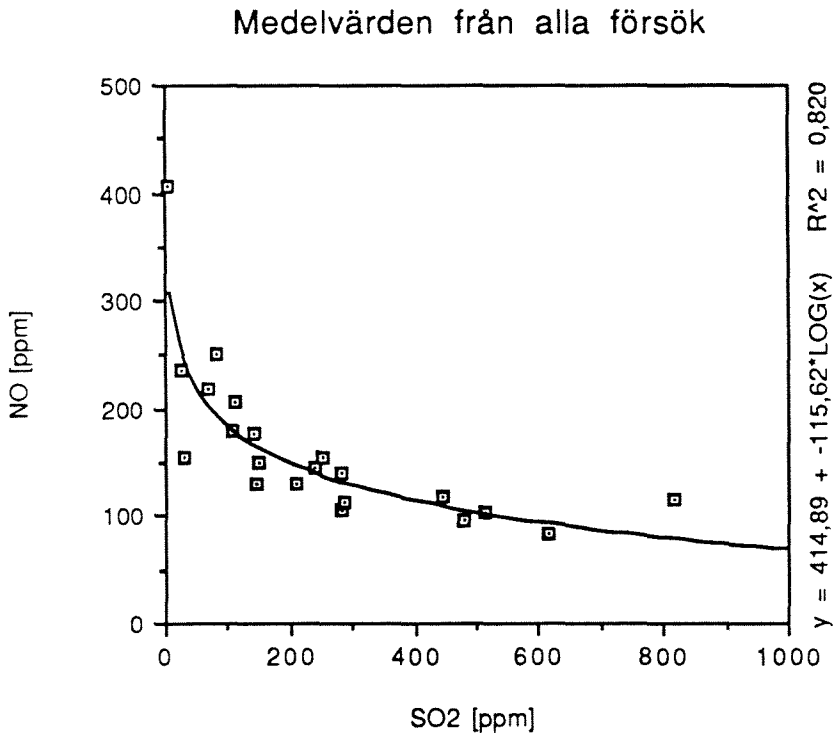
5.6 Samband mellan NO- och SO_2-koncentration

För att undersöka om heterogena eller homogena reaktioner mellan svavel och kväveinnehållande specier kan förklara NO-påverkan vid avsvavling undersöktes sambandet mellan halten NO och SO_2 i de utgående rökgaserna.

I figur 46 visas har resultaten från alla utförda försök sammanställts, d v s både försök med släckt dolomit och försök med kalksten som additiv. Det framgår att ett logaritmiskt samband kan spåras och att det gäller oavsett typ av additiv. En långt driven avsvavling ger en högre NO-emission i de utgående rökgaserna. Den högre NO-emissionen för släckt dolomit jämfört med kalksten vid samma Ca/S-förhållande kan på detta sätt förklaras av den högre avsvavlingsgraden för släckt dolomit.

Ett försök genomfördes med släckt dolomit som tillfördes nära eldstadens utlopp. Återmatningen av stoft från sekundäravskiljaren var i detta fall avstängd. Vid försöket bör således additiv-

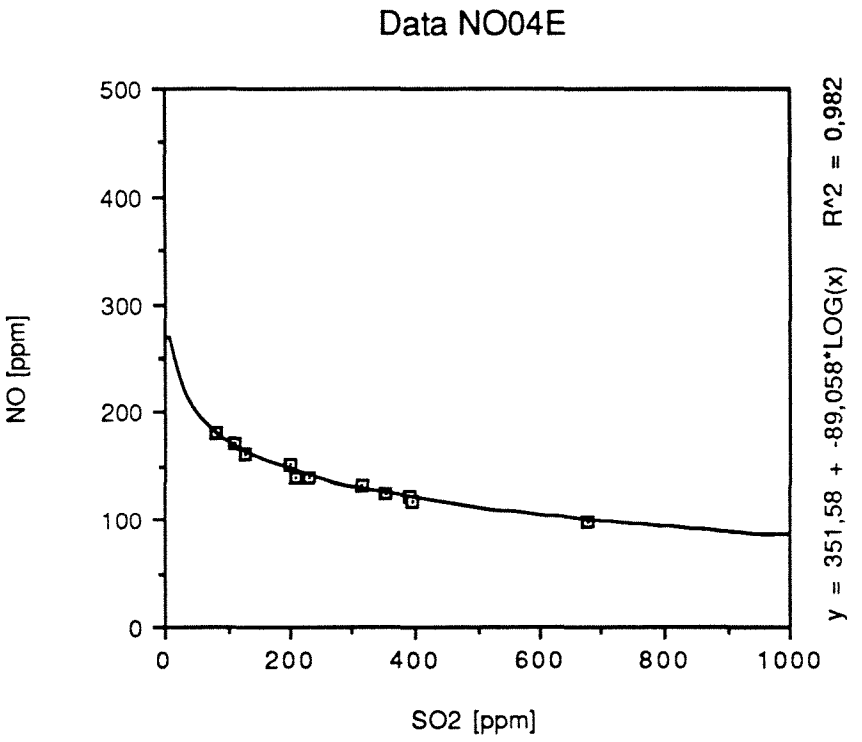
koncentrationen i pannans primärzon varit signifikant lägre än vid övriga försök. En del material kan dock ändå tillförts botten på grund av återströmmning längs eldstadsväggarna och via primäravskiljarloopen. Samma trend som för de övriga försök kunde observeras för sambandet mellan halten SO_2 och NO i de utgående rökgaserna (figur 47). Resultaten kan tyda på att NO bildat från NH_3 katalyserat av CaO (1,2) är mindre trolig som dominerande reaktionsväg då NH_3-koncentrationen är högst i pannans primärzon.



Figur 46

NO-emission som funktion av SO_2 för alla försök inkluderat försök med kalksten

Emission of NO as function of emission of SO_2 for all tests including limestone tests

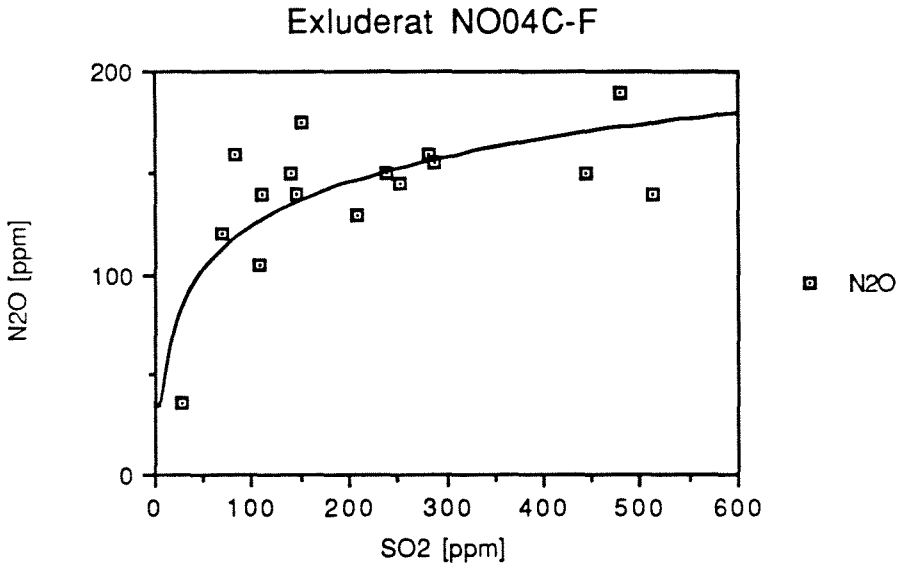


Figur 47

NO-emission som funktion av SO_2 för försök utan recirkulation av bäddmaterial från sekundär-avskiljare (släckt dolomit)

NO-emission as function of SO_2 at test without recirculation of bed materail from secondary separator (Dolomite hydrate)

I figur 48 nedan har halten N_2O avsatts som funktion av halten SO_2 i de utgående rökgaserna. Försök NO04C-F har exluderats. Ett omvänt, fast svagare, samband än det för SO_2 och NO kan konstateras vilket stöder hypotesen att lustgas omsätts till NO.

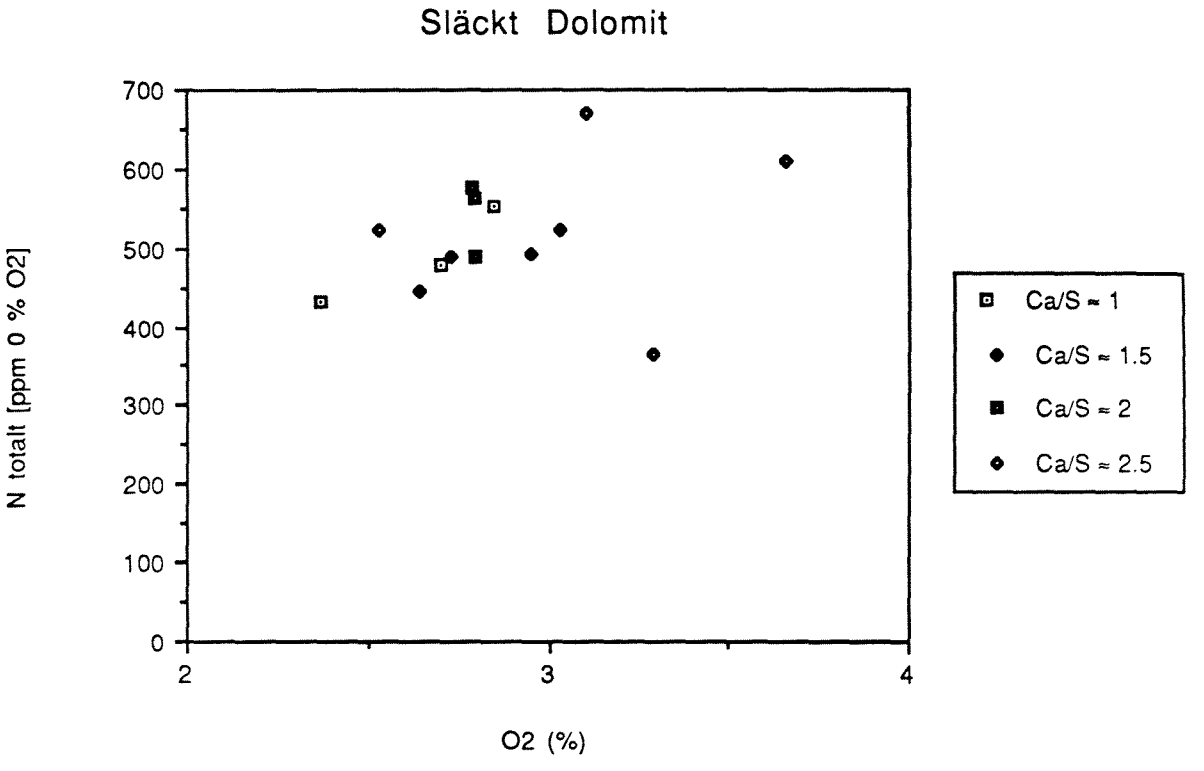


Figur 48

Emission av lustgas som funktion av halten SO_2 i utgående rökgaser.

Emission of N_2O as function of SO_2 concentration in fluegases

Den totala mängen bundet kväve i form av lustgas och kväveoxid ($NO+2 \cdot N_2O$) som funktion av syrgashalt för de genomförda försöken med släckt dolomit visas i figur 49. En relativt stor spridning kan konstateras med en svag tendens till en totalt ökande emission med syrgashalten.

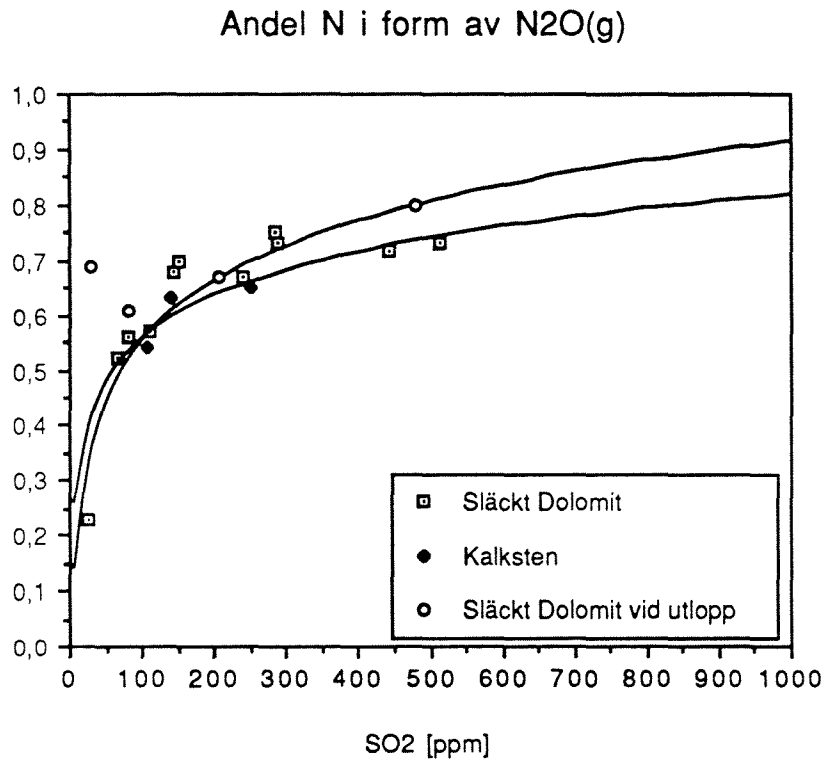


Figur 49

Normaliserad emission av bundet kväve [NO + 2·N_2O] som funktion av syrgashalt

Normalized emission of fixed nitrogen [NO + 2·N_2O] as function of oxygen concentration

För att eliminera spridningen kan lustgasandelen av den totala mängden bundet kväve ($2 \cdot N_2O / [NO + 2 \cdot N_2O]$) beräknas. I figur 50 har denna andel avsatts som en funktion av halten SO_2 i de utgående rökgaserna. Det framgår att ett logaritmiskt samband kan spåras.



Figur 50

Andel kväve i form av $N_2O(g)$ av total emission av kväve ($NO+2 \cdot N_2O$) som funktion av $SO_2(g)$

Share of nitrogen in form as N2O of total emission of nitrogen ($NO+2 \cdot N_2O$) as function of SO_2

Resultatet indikerar att NO-påverkan kan förklaras av att lustgas omsätts till kväveoxid vid avsvavling. Förskjutningen förstärks vid en långt driven avsvavling.

En tänkbar orsak till detta kan vara reaktioner mellan SO_2 och N_2O. Den ökade andelen kväveoxid kan då kopplas till följande föreslagna tänkbara reaktionerna [11, 12]:

$$N_2O + SO_3 \leftrightarrow 2\ NO + SO_2 \qquad [11]$$

$$4\ N_2O + 2\ SO_2 \leftrightarrow 2\ SO_3 + 2\ NO + 3\ N_2 \qquad [12]$$

Reaktion [12] kan kopplas till avsvavlingen enligt:

$$4\ N_2O + 2\ SO_2 \leftrightarrow 2\ SO_3 + 2\ NO + 3\ N_2$$

$$CaO + SO_3 \leftrightarrow CaSO_4$$

$$2CaO + 4\ N_2O + 2\ SO_2 \leftrightarrow 2\ CaSO_4 + 2\ NO + 3\ N_2$$

Sulfateringen av kalciumoxiden går företrädesvis över SO_3 (se avsnitt 2.1.2) vilket stöder möjligheten av ovanstående reaktionsförlopp.

Jämviktsberäkningar stöder dock inte hypotesen. Mängden svavel påverkar nästan inte alls halterna NO och N_2O vid jämvikt. Den beräknade N_2O halten vid jämvikt är en faktor 200 lägre än de uppmätta halterna i 500 kW CFBC medan den beräknade halten NO är en faktor 2 till 3 lägre.

Det är dock troligt att uppehållstiden i eldstaden är för kort vilket medför att reaktionerna aldrig går till jämvikt. Emissionerna kommer då att vara bestämda av reaktionskinetiken.

Om den ökade NO-emissionen antas bero på reaktioner katalyserade av CaO är det troligaste att den katalyserar sönderfall av lustgas eller att den katalyserara reaktioner där N2O ingår.

5.7 Ekonomisk jämförelse av kalksten och släckt dolomit som additiv för avsvavling

Under 1992 kommer nya avgifter för svavel- och kväveutsläpp från förbränningsanläggningar att införas i Sverige. Kostnaderna för anläggningar med en effekt större än 10 MW och en årsproduktion större än 50 GWh kommer att vara:

Svavel 30 SEK/kg S
Kväve 40 SEK/kg NO_2

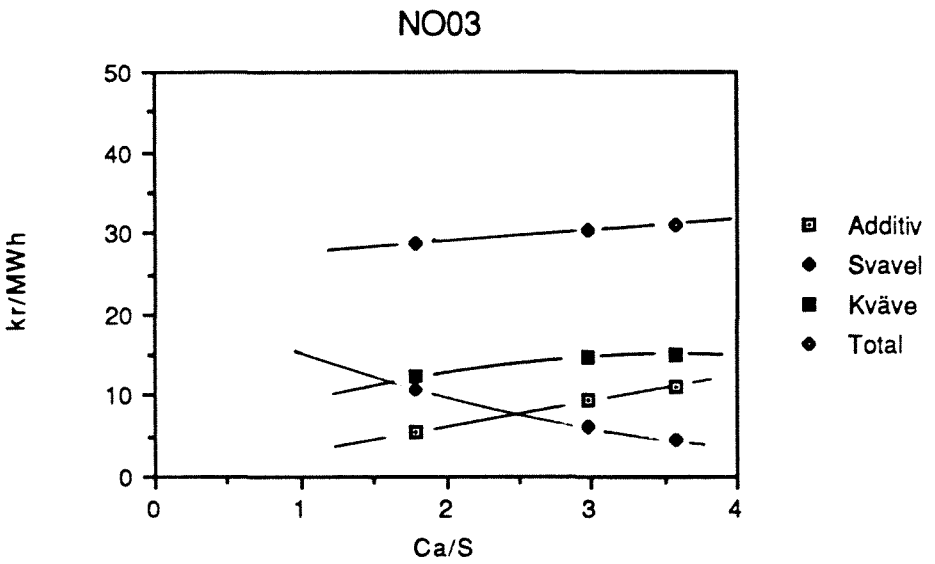
Som framgått av den tidigare utvärderingen är släckt dolomit ett mycket effektivt additiv för avsvavling. Tyvärr medför dock en långt driven avsvavling också högre emissioner av kväveoxid. Den troliga mekanismen är att lustgas omsätts till kväveoxid. Lustgas är dock fortfarande avgiftbefriad.

Kostnaderna för de olika additiverna skiljer sig åt:

Ignaberga kalksten	≈ 570 SEK/ton
Släckt dolomit*	≈ 1100 SEK/ton

* Priset för släckt kalk 0-10 µm är 300 DMark och samma pris har uppskattats för släckt dolomit

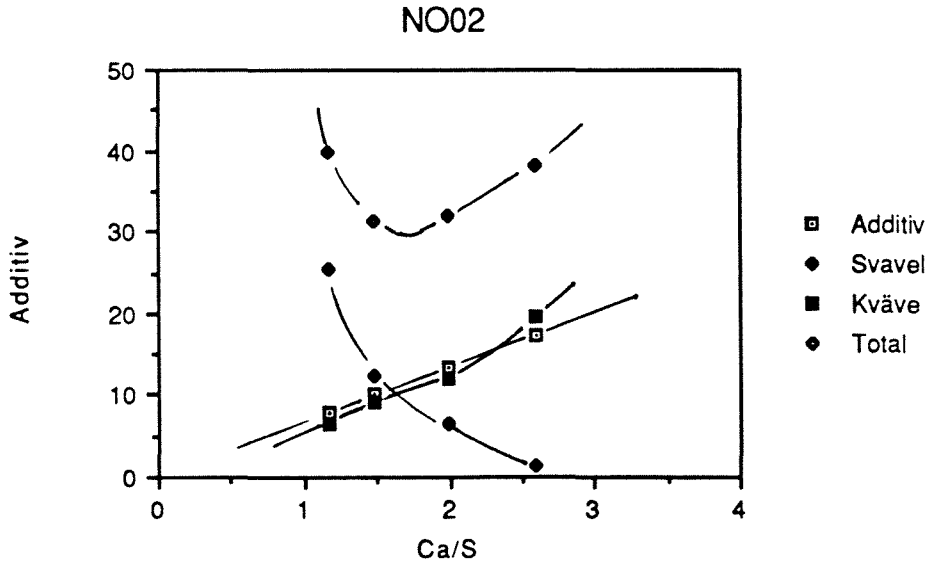
Om transportkostnader exluderas kan en totalkostnad i form av miljöavgift + kostnad för additiv avsättas som funktion av Ca/S-förhållande för att söka ett kostnadsmässigt optimalt Ca/S-förhållande. I figur 51-55 nedan redovisas beräknade kostnader per MWh för de olika försöken.



Figur 51

Beräknad kostnad för emission vid tillsats av kalksten via bränsleskruv

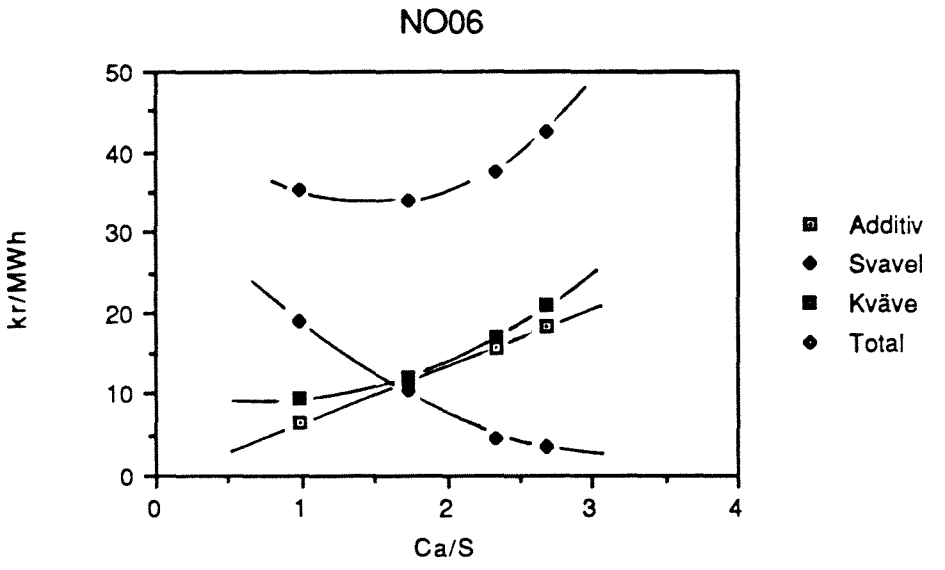
Calculated environmental cost for limestone injeted through fuel feed



Figur 52

Beräknad kostnad för emission vid tillsats av släckt dolomit via bränsleskruv

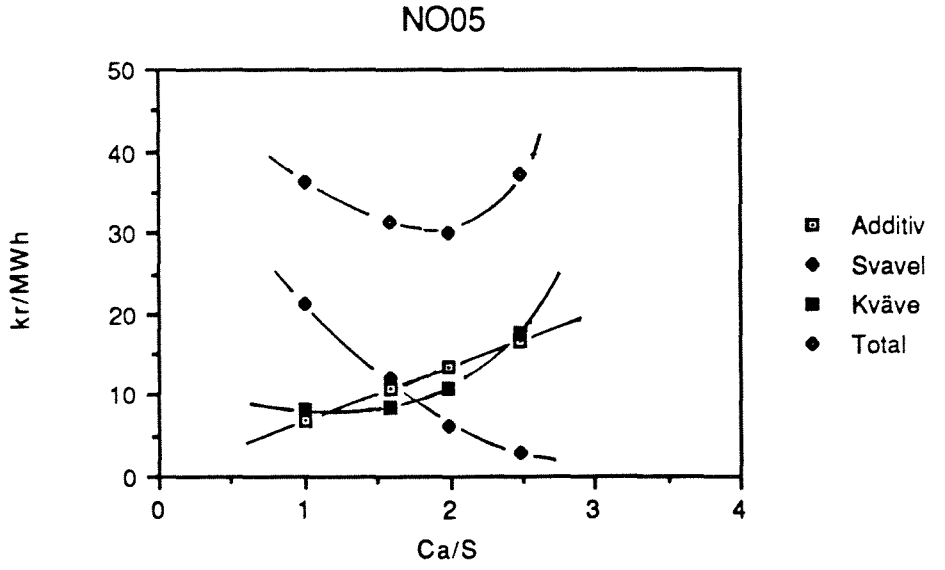
Calculated environmental cost for hydrated dolomite injected through fuel feed



Figur 53

Beräknad kostnad för emission vid tillsats av släckt dolomit ovan sekundärluftintag

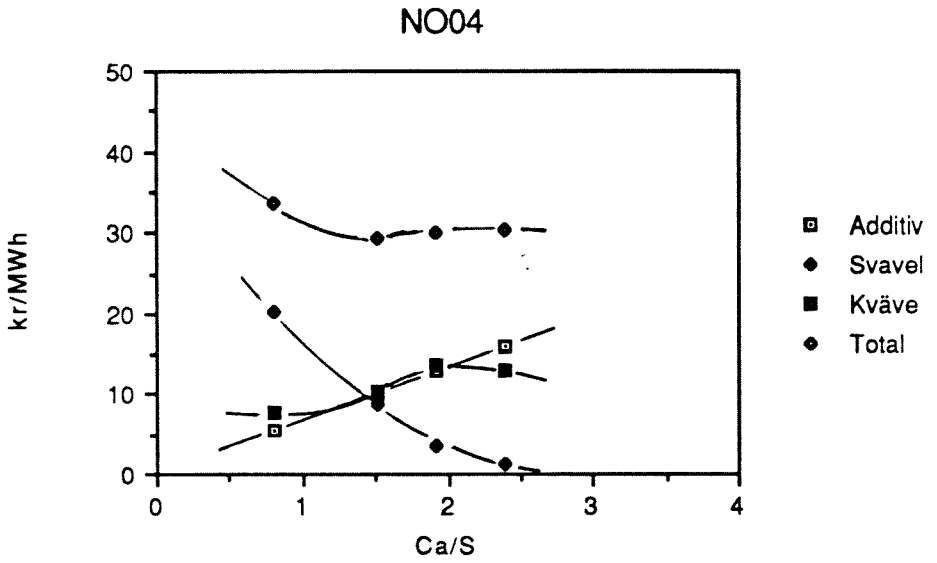
Calculated environmental cost for hydrated dolomite injected above secondary air inlet



Figur 54

Beräknad kostnad för emission vid tillsats av släckt dolomit i mitten av eldstad

Calculated environmental cost for hydrated dolomite injected at middle of furnace shaft

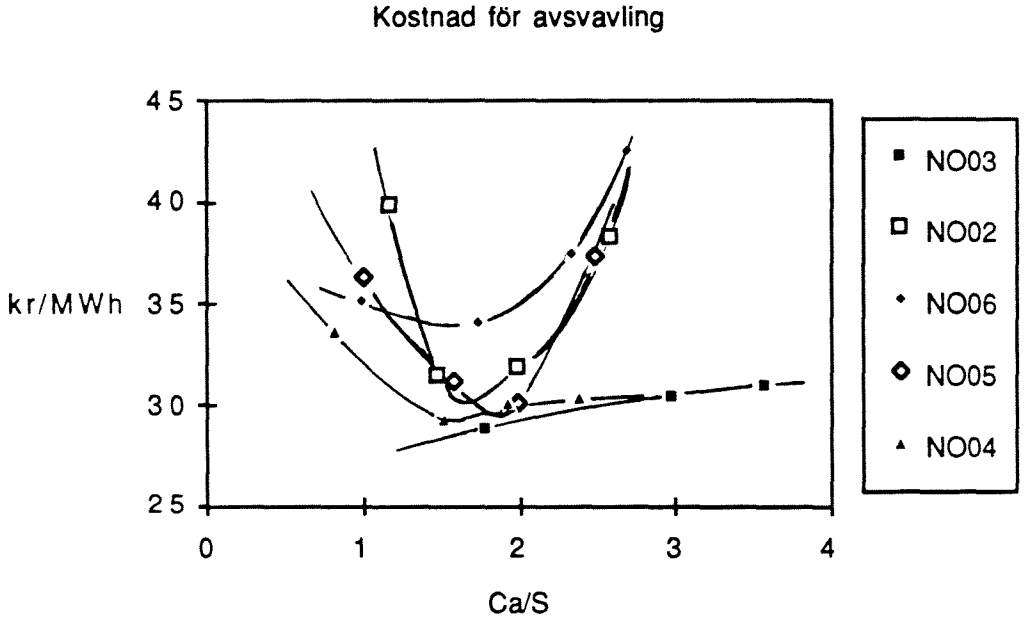


Figur 55

Beräknad kostnad för emission vid tillsats av släckt dolomit nära utlopp av eldstad

Calculated environmental cost for hydrated dolomite injected near outlet of furnace

I figur 56 presenteras en sammanställning av den beräknade totala kostanden för additiv och miljöavgifter som fuktion av Ca/S för de olika försöken. Optimalt Ca/S förhållande med avseende på kostnader finns inom området 1.5 till 2. Kostnaden inom detta område är ca 30 kr/MWh och är i princip lika stor oberoende av additiv. Sett ur emissionssynpunkt bör därför släckt dolomit vara att föredra då kostnaden är den samma men emission är lägre. Merkostnaden ligger i detta fall i priset för additivet.



Figur 56

Total kostnad för additiv och miljöavgifter vid avsvavling med kalksten eller släckt dolomit

Tola environmental cost of desulphation with limestone and hydrated dolomite

6 Slutsatser

De nu utförda försöken visar att släckt dolomit är en mycket effektiv svavelsorbent. Jämfört med den undersökta Ignaberga kalkstenen är den släckta dolomiten betydligt effektivare. Det kunde också konstateras att uppehållstiden för de undersökta fallen ej var begränsande. Detta förklaras dels av det snabba kalcinerings- och sulfateringsförloppet, dels av att en signifikant del av tillfört additiv troligen återcirkulerades från primär och sekundäravskiljare.

En betydelsefull faktor för den effektivare avsvavlingen med släckt dolomit är troligen den ökade exponerade mantelytan i bädden. Trots att masskoncentrationen blir lägre med mindre partiklar kan den exponerade mantelytan bli större. Modellberäkningar visade att ett minima för exponerad mantelyta finns för partiklar i bädden med en medeldiameter i intervallet 100-200 µm. Mycket små partiklarna, ca 10 µm ,får vid jämvikt i cirkulationssystemet en större exponerad mantelyta än den som beräknats för Ignabergakalkstenen (0-1000 µm).

Den förväntade positiva effekten på NO-emissionen av att tillföra additivet ovanför primärzonen kunde inte bekräftas. Tvärtom uppvisade den finkorniga släckta dolomiten en större påverkan än den grovkorniga Ignabergakalkstenen.

Försök att korrelera den ökade NO-emissionen till den beräknade exponerade mantelytan gav en god överenstämmelse mellan de båda additiven. Detta kan tolkas som att den ökade NO-emissionen kan förklaras av ytkatalyserade reaktioner. Det kan dock inte uteslutas att det erhållna sambandet är en indirekt effekt av avsvavlingen, vilket i så fall får tolkas som att reaktioner där SO_2/SO_3 ingår är av betydelse.

Ett klart samband mellan NO- och SO_2-koncentration i de utgående rökgaserna kunde konstateras. Både försöken med släckt dolomit och de med kalksten föreföll kunna beskrivas av samma samband.

Vid försök då släckt dolomit tillfördes nära eldstadens utlopp och återcirkulation från sekundäravskiljaren var avställd iakttogs ett likartad samband mellan NO- och SO2-koncentrationerna i utgående rökgaser som i de övriga

försöken. Detta indikerar att NO-bildning inte ensamt kan förklaras med katalytiska reaktioner i primärzonen där NH3 omsätts till NO. NH3 finns förträdesevis i pannans primärzon och i detta försök borde koncentrationen av additiv i primärzonen varit signifikant lägre än i de övriga försöken.

Resultaten indikerar att orsaken till NO-bildning också kan sökas i omsättningen av lustgas till kväveoxid.

Genom att beräkna lustgasandelen av den totala mängden bundet kväve ($NO + 2 \cdot N_2O$) och avsätta denna som funktion av SO_2-halt i utgående rökgaser kan ett logaritmiskt samband spåras. Andelen kväve i form av lustgas minskar när SO_2 går mot noll. Den totala mängden bundet kväve är relativt konstant med varmed en NO-ökning erhålls som följd.

Baserat på de erhållna mätresultaten och beräkningarna kan det inte faställas om reaktionerna är ytkatalyserade, och därav en direkt följd av exponerad sorbentyta i bädden, eller en indirekt följd av avsvavlingen vilket i så fall tolkas till att reaktioner mellan SO_2/SO_3 och N_2O/NO är av betydelse.

Det kan dock konstateras att oberoende av Ca/S är den totala emissionen av kväve i form av lustgas och kväveoxid i det närmaste konstant. Avsvavlingen medför endast att balansen förskjuts mot en ökad halt kväveoxid.

För att komma till rätta med den NO-påverkan som avsvavling medför måste ytterligare, mer grundläggande, arbete utföras för att förstå och fastställa reaktionsmekanismen.

Sett ur perspektiv av de nyligen beslutade miljöavgifterna är tillförsel av kalksten troligtvis fortfarande det bästa alternativet för avsvavling. För optimerat Ca/S-förhållande är kostnaden ungefär densamma för de båda provade additiven varför beprövad och redan etablerad teknik är att föredra. Om även miljöaspekter vägs in är det dock intressant att istället tillföra fin släckt kalk eller dolomit då denna totalt ger en lägre emission av kväveoxid och svaveldioxid. Merkostnaden finns i priset för additivet.

7 Erkännanden

Stort tack riktas till Bertil Arnesson, William Blackadder, Ted Eden, Max Lundström och Esa Murtomäki för genomförandet av försöken i 500 kW CFBC. Björn Zetréaus tackas för en engagerad hjälp under utvärderingsarbetet.

Referensförteckning

1. LEE Y.Y, SOARES S.M.S, SEKTHIRA A.
The effect of sulfated limestones on the NH3-NO-O2 reaction

2 LEE Y.Y, SEKTHIRA A, WONG C.M.
The effect of calcined limestone on the NH3-NO-O2 reaction

3 LJUNGDAHL B, FORSBERG B.
Driftförhållandens inverkan på SO2- och NO-emissionen vid tillförsel av kalksten.
Studsvik report EP-89/19, 1989.

4 PERSHING D.W, SILCOX G.D.
SOx fundamentals

5 LJUNGSTRÖM E, GHARADASHKHANI S.
Mekanismer för reaktionen mellan kalciumoxid och svavel.
Institutionen för oorganisk kemi, CTH.

6 BURDETT N.A, GLIDDON B.J, HOTCHKISS R.C, SQUIRES R.T.
SO3 in coal-fired bed combustors.
Jounal of the institute of energy (119), 1983.

7 BOYNTON R.
Chemestry and technology of lime and limestone.
J Wiley & Sons, Inc.

8 ALDEN H, BENGTSSON M, GUSTAFSSON P-Å, RUDLING L.
Avsvavling i eldstad -Ett Multi-Client projekt.
Studsvik report EP-86/9, 1986.

9 LYNGFELT A, LECKNER B.
Sulphur capture in fluidised bed boilers -the effect of combustion.
Instititionen för energiteknik, CTH.

10 BRAMER E.A.
Sulphur capture under reducing conditions at AFB combustion

11 LYNGFELT A.
Sulphur capture in a fluidised bed combustor. The effect of temperature.
Report A87-167, CTH, 1987.

12 LYNGFELT A.
Abatement of SO2 emission from fluidised bed boilers. The effect of reducing conditions.
CTH, 1988.

14 BASU P, GREENBLATT J.W.S.
Effect of solid recycle rate, bed density and sorbent size on sulphur capture in a circulating fluidized bed combustor. Proceeding, 1989 Int Conf on Fluidized Bed Combustion, 701-709.

15 GELDART D.
Gas fluidization technology.
J Wiley & Sons, Quadra Graphics, Great Britain 1986.

16 BERGE N.
Förbränningstekniska åtgärder för NOx-bekämpning.
ÅF-Kolsektionen, meddelande nr 57, 1986.

17 ADAMS C, LJUNGDAHL B, FORSBERG B, MORRIS M.
Gas firing in Studsviks 2,5 MW CFB prototype.
Studsvik report EP-87/66, 1987.

18 ÅMAND L-E, LECKNER B.
Emissions of nitrogen oxide from a fluidized bed boiler - The influence of design parameters.
Statens energiverk rapport FBT-89/25, 1989.

19 BERGE N.
NOx control in a circulating fluidised bed combustor.
Proceeding Swedish Flame Days, 1987.

20 ANDERSSON S, ÅMAND L-E, LECKNER B.
N2O-emission from fluidized bed combustion.
Statens energiverk rapport FBT-89/33, 1989.

21 MORITOMI H, SUZUKI Y, KIDO N, OGISU Y.
NOx emission and reduction from circulating fluidized bed combustor. Proceeding CFB conf Nagoya Japan, 1990.

22 LECKNER B, ÅMAND L-E.
Emissions from a circulating and a stationary fluidized bed boiler - a comparison.
Report A86-158, CTH, 1986.

23 ÅMAND L-E, LECKNER B, ANDERSSON S, GUSTAVSSON L.
N20 from circulating fluidized bed boilers - Present status.
Proceeding European workshop on N_2O emissions.
Lissabon, Portugal, 6-9 June 1990.

24 ÅMAND L-E, ANDERSSON S.
Emissions of nitrous oxide (N2O) from fluidized bed boilers.
Statens energiverk rapport FBT-89/38, 1989.

25 LJUNGDAHL B.
Massflödesfördelning i CFB-system.
Studsvik report EP-89/6, 1989.

26 IEA Coal Research. Reviews in coal science.
The problem of sulphur.
Butterworths, University press
Cambridge, 1989.

27 STRÖMBERG P.
Euroc Research, personlig kommunikation.

Beräkning av bränsleflöde

Bränsleflödet är i rapporten beräknat från känd elementaranalys av bränsle, tillförd förbränningsluft, koncentration av koldioxid i torra rökgaser och kolförlust från systemet.
Beräkningen är gjord efter följande beräkningar:

$$[CO_2]_{ot} = \{C\} \cdot n_c / (M_c \cdot g_{ot})$$

$$m = 1 + g_{ot}/l_{ot} \cdot ([CO_2]_{ot}/[CO_2]_v - 1)$$

$$g_{ot} = \{N\}/M_{N2} + \{S\}/M_S + \{C\} \cdot n_c/M_C + (3.77 \cdot l_{ot})/4.77$$

$$l_{ot} = 4.77 \times (\{C\} \times n_c/M_C + \{H\}/(2 \times M_{H2}) + \{S\}/M_s - \{O\}/M_O$$

$$m_c = (Q \cdot \{C\})/(m \cdot l_{ot} \cdot 22.4)$$

$$m_{cf} = m_c \cdot (1 - n_c)$$

Om ekvationerna kombineras erhålls följande lösning:

$$m_c = \frac{Q \times \{C\}/22.4 + \{C\} \times m_{cf}/([CO_2]_v \times M_c)}{(\{H\}/(2 \times M_{H2}) - \{O\}/M_{O2} - \{N\}/M_{N2} + \{C\}/([CO_2]_v \times M_c)}$$

Det verkliga bränsleflödet kan nu lösas ut enligt:

$$m_{bränsle} = m_c / (1 - \{C\}/1000)$$

Förbränningsverkningsgraden kan lösas enligt:

$$ncomb = (1 - (H_{cf} \cdot m_{cf} \cdot H_{co} \cdot mol_{co})/(GCV \cdot m_{bränsle})) \cdot 100$$

$$mol_{co} = (g_{ot} + (m-1) \cdot l_{ot}) \cdot m_{bränsle} \cdot [CO]_v \cdot 10^{-6}$$

{O}	= gram syre per kg bränsle	[g/kg]
{N}	= gram kväve per kg bränsle	[g/kg]
{C}	= gram kol per kg bränsle	[g/kg]
{H}	= gram väte per kg bränsle	[g/kg]
{S}	= gram svavel per kg bränsle	[g/kg]
M	= molvikt för respektive specie	[g/mol
mc	= tillfört massflöde av kol via bränsle	[kg/h]
mcf	= massflöde kolförlust från system	[kg/h]
$m_{bränsle}$	= tillfört massflöde av bränsle	[kg/h]
nc	= Omsättningsgrad av tillfört kol	[-]
lot	= stökiometrisk förbränningsluft/kg bränsle	[mol/k

got = stökiometrisk torr rökgasmängd/kg bränsle [mol/k

Q = tillförd förbränningsluft [Nm3/h

$[CO_2]ot$ = stökiometrisk halt av $CO_2(g)$ i torra rökgaser [-]

$[CO_2]v$ = verklig halt av $CO_2(g)$ i torra rökgaser [-]

[CO]v = verklig halt av CO(g) i torra rökgaser [ppm]

m = luftöverskott [-]

molco = molärt flöde av CO(g) i rökgaser [mol/h

Hco = förbränningsvärme för CO = 282.9 [MJ/mo

Hcf = förbränningsvärme för oförbrännt = 32.76 [MJ/kg

GCV = kalerometiskt värmevärde för bränsle [MJ/kg

Bilaga 2.

Bränsleananlys

Vid försöken togs bränsleprover efter varje jämviktsperiod. Ett samlingsprov från försök NO01, NO02D, NO03C, NO04D, NO05D och NO06D analyserades med avseende på elementarsammansättning och asksammansättning och redovisas i tabell 1 och 2.

Tabell 1

Elementar- och proximatesammansättning för samlingsprov för bränslet

	Vikt %
C	72.44
H	4.5
N	1.4
O	8.61
S	1.35
Aska	11.7

Leverans-tillstånd	vikt %
Fukt	13.2
Flykt	27.2
Aska	10.1
C_{fix}	49.5
S	1.17
H_{eff}	25.132 MJ/kg

Tabell 2

Elementarsammansättning för askan

	vikt %
CaO	4.4
SiO_2	45.6
AlO_3	25.3
MgO	2.7
Fe_2O_3	11.0
MnO	0.03
P_2O_5	0.17
Cr_2O_3	-
V_2O_5	-
TiO_2	0.99
K_2O	1.6

De inlämnade bränsleproverna analyserades också på svavel och fukthalt var för sig. Analysen redovisas i i tabell 2.3. På grund av den relativt stora spridningen på svavel mellan proverna användes elemtarsammansättningen för samlingsprovet vid beräkningar. Fukthalten användes dock för respektive försöksserie.

Tabell 3

Analyserad fukt- och svavelhalt

Prov	Fukt (vikt%)	Svavel (vikt % TS)
NO01	11.4	1.29
NO02D	14.0	1.14
NO03C	14.6	1.27
NO04D	14.0	1.20
NO05D	12.4	1.18
NO06D	12.4	1.58

Additiv

Två typer av additiv användes under försöken, släckt dolomit och Ignaberga kalksten. De båda additivens partikelstorleksfördelning redovisas i tabell 1 och 2.

Tabell 1

Släckt Dolomit (National Lime & Stone Company)

dp	mass % mindre än
11 µm	100
7.8 µm	96.4
5.5 µm	86.1
3.9 µm	72.0
2.8 µm	56.8
1.9 µm	42.4
1.4 µm	28.5
0.9 µm	17.2

medeldiameter 3.02 µm
specifik yta 5.91 m^2/gram

andel CaO 47.9 %

Tabell 2

Kalksten (Ignaberga 0-1 mm)

dp	mass % mindre än
1500 µm	100
1000 µm	99
500 µm	77
250 µm	56
125 µm	42
64 µm	32
32 µm	21
16 µm	16
8 µm	12
4 µm	9
2 µm	5

andel $CaCO_3$ 95 %
specifik yta -

Differenstryck

I Tabell 1 redovisas uppmätta differenstryck vid de genomförda försöken.

Test no	Nivå [m]	NO01 [kPa]	NO02A [kPa]	NO02B [kPa]	NO02C [kPa]	NO02D [kPa]	NO03A [kPa]	NO03B [kPa]
DP2-REF	0,15	8,52	9,81	8,91	10,02	8,91	10,86	8,24
DP3-REF	0,45	4,61	6,14	5,90	6,67	5,79	7,42	5,10
DP7-REF	1,35	1,53	1,58	1,47	1,82	1,75	2,23	2,01
DP8-REF	2,10	1,15	1,17	1,10	1,32	1,32	1,55	1,59
DP10-REF	3,30	0,84	0,85	0,78	0,96	0,98	1,07	1,18
DP11-REF	4,50	0,68	0,68	0,61	0,80	0,77	0,83	0,95
DP12-REF	6,00	0,55	0,53	0,49	0,63	0,63	0,67	0,77
DP14-REF	7,20	0,42	0,37	0,35	0,43	0,47	0,51	0,58
REF	8,35							

Test no	Nivå [m]	NO03C [kPa]	NO04A [kPa]	NO04B [kPa]	NO04C [kPa]	NO04D [kPa]	NO05A [kPa]	NO05B [kPa]
DP2-REF	0,15	8,73	6,51	6,42		5,60	7,15	6,81
DP3-REF	0,45	5,74	4,36	4,24		3,48	4,40	4,23
DP7-REF	1,35	2,15	3,22	3,13		2,46	2,65	2,62
DP8-REF	2,10	1,67	2,81	2,73		2,16	2,24	2,22
DP10-REF	3,30	1,22	2,31	2,24		1,83	1,83	1,77
DP11-REF	4,50	1,00	1,73	1,69		1,38	1,37	1,31
DP12-REF	6,00	0,80	1,53	1,51		1,25	1,19	1,15
DP14-REF	7,20	0,59	1,26	1,24		1,05	0,97	0,96
REF	8,35							

Test no	Nivå [m]	NO05C [kPa]	NO05D [kPa]	NO06A [kPa]	NO06B [kPa]	NO06C [kPa]	NO06D [kPa]
DP2-REF	0,15	6,41	6,88	7,49	7,11	7,57	7,74
DP3-REF	0,45	3,87	4,28	4,73	4,69	5,04	5,14
DP7-REF	1,35	2,56	2,72	2,71	2,86	2,94	2,84
DP8-REF	2,10	2,21	2,34	2,28	2,41	2,45	2,36
DP10-REF	3,30	1,81	1,90	1,84	1,93	1,94	1,86
DP11-REF	4,50	1,38	1,38	1,29	1,37	1,34	1,35
DP12-REF	6,00	1,21	1,20	1,07	1,16	1,13	1,15
DP14-REF	7,20	0,97	0,98	0,82	0,89	0,87	0,92
REF	8,35						

Temperatur i eldstad

Test nr/ nivå	NO01	NO02A	NO02B	NO02C	NO02D	NO03A	NO03B	NO03C	NO04A	NO04B
0,0	856	852	852	851	853	862	853	853	843	850
0,6	850	846	845	844	847	852	842	842	832	837
1,5	862	859	860	858	861	867	861	861	844	850
3,4	859	860	860	859	862	869	862	862	846	852
4,1	852	854	853	855	857	866	858	859	844	851
6,8	841	842	840	845	847	857	851	853	845	851
7,7	852	851	849	851	855	865	858	858	845	851
8,5	864	865	864	865	868	876	868	868	853	859
9,0	824	833	831	814	830	838	832	828	833	837
10,0	829	846	848	827	842	850	849	845	852	860

Test nr/ nivå	NO04D	NO05A	NO05B	NO05C	NO05D	NO06A	NO06B	NO06C	NO06D
0,0	842	849	841	846	853	846	848	847	848
0,6	828	841	833	836	844	838	839	839	841
1,5	843	856	847	852	859	852	853	853	855
3,4	844	856	848	852	860	854	855	855	857
4,1	842	855	847	850	858	853	854	853	855
6,8	840	852	844	848	856	850	853	852	854
7,7	843	852	844	849	856	848	851	850	852
8,5	851	863	854	859	866	859	860	860	861
9,0	827	837	835	837	839	828	833	833	832
10,0	842	858	859	861	863	850	859	861	858

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