



CHALMERS

Chalmers Publication Library

NO_x Begränsning vid Förbränning i Fluidiserad Bädd

This document has been downloaded from Chalmers Publication Library (CPL). It is the author's version of a work that was accepted for publication in:

Proceedings till Första Nordiska Konferensen om Svaveldioxid- och Kväveoxid-begränsning vid Förbränning av Fasta Bränslen som hölls vid Danmarks Tekniska Högskola i Lyngby, Danmark i oktober 1988

Citation for the published paper:

Åmand, L. ; Leckner, B. (1988) "NO_x Begränsning vid Förbränning i Fluidiserad Bädd".
Proceedings till Första Nordiska Konferensen om Svaveldioxid- och Kväveoxid- begränsning
vid Förbränning av Fasta Bränslen som hölls vid Danmarks Tekniska Högskola i Lyngby,
Danmark i oktober 1988

Downloaded from: <http://publications.lib.chalmers.se/publication/238647>

Notice: Changes introduced as a result of publishing processes such as copy-editing and formatting may not be reflected in this document. For a definitive version of this work, please refer to the published source. Please note that access to the published version might require a subscription.

Chalmers Publication Library (CPL) offers the possibility of retrieving research publications produced at Chalmers University of Technology. It covers all types of publications: articles, dissertations, licentiate theses, masters theses, conference papers, reports etc. Since 2006 it is the official tool for Chalmers official publication statistics. To ensure that Chalmers research results are disseminated as widely as possible, an Open Access Policy has been adopted. The CPL service is administrated and maintained by Chalmers Library.

(article starts on next page)

Föredrag till Första Nordiska Konferensen om Svaveldioxid— och Kväveoxid—
begränsning vid Förbränning av Fasta Bränslen

Danmarks Tekniska Högskola, Lyngby, oktober 1988

NO_x BEGRÄNSNING VID FÖRBRÄNNING I FLUIDISERAD BÄDD

Lars-Erik Åmand Bo Leckner

Sedan senaste Nordiska seminariet om NO_x -begränsning i november 1986 har ett intensivt arbete bedrivits inom området NO_x -begränsning i fluidiserad bädd vid institutionen för Energiteknik CTH. Totalt har tre eldningssäsonger ägnats åt omfattande mätprogram på storskaliga fluidbäddanläggningar.

Nedan presenteras först en strategi för kväveoxidbegränsning som bygger på dagens kunskap om hur kväveoxider bildas och reduceras. Vidare ges ett försök att visa hur denna strategi tillämpats genom de olika mätprogrammen och slutligen redovisas mer ingående de viktigaste resultaten från senaste eldningssäsongen.

STRATEGI

Åtgärder mot NO_x -emissioner vid förbränning av ett visst bränsle kan delas in i tre grupper. De är

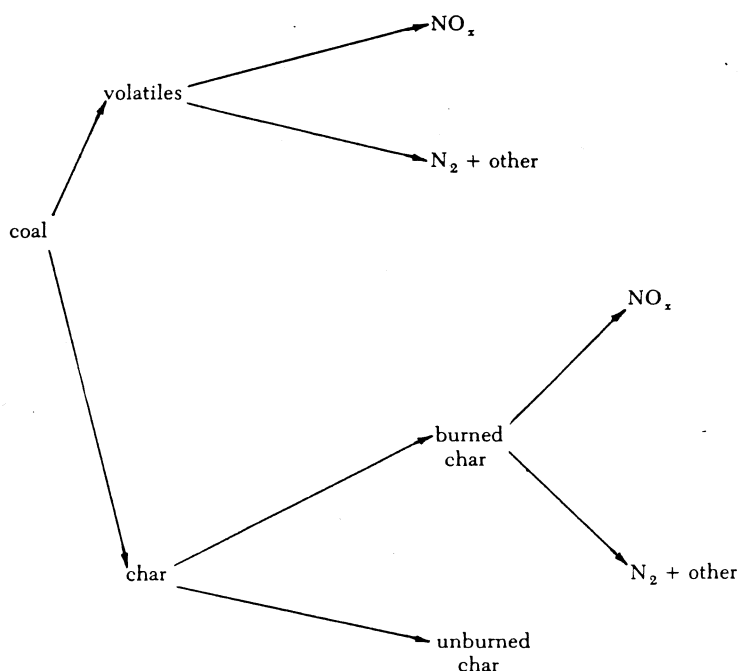
- konstruktionstekniska
- variation av driftparametrar
- tillsats av reduktionsmedel.

Som exempel på konstruktionstekniska åtgärder kan nämnas sätt att tillföra luften och graden av återcirkulation av stoft. Driftparametrar är bäddtemperatur, totalluftfaktor och primärluftsstökiometri. Tillsats av reduktionsmedel kan vara ammoniak, urea och kombinationer av ammoniak/vätgas och ammoniak/väteperoxid.

KORT OM TEORIN

Avnoxning vid kolförbränning kan schematiskt delas in i följande steg (figur 1):

- Avgasning
- Reduktion eller oxidation av bränslets kväveinnehållande flyktiga beståndsdelar
- Reduktion eller oxidation av kväveinnehållet i koksåterstoden
- Reduktion av bildad NO med koks, CO och/eller H₂ på koksytor (ej med i figuren)



Figur 1 Different denox reaction paths during the combustion of coal [1]

Kunskapen om de olika delstegen i ovan beskrivna schematiska framställning används för att stimulera de reaktionsvägar som leder till maximal omvandling av bränslekvävet till kvävgas.

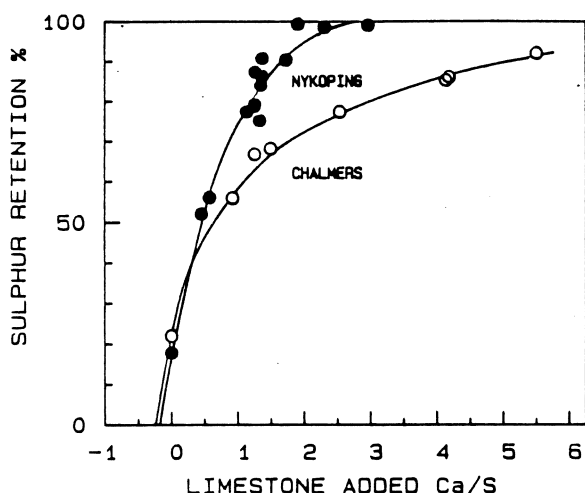
STORSKALIGA FÖRSÖK

De storskaliga försöken kan delas in i tre faser efter den eldningssäsong då de blev utförda. Mätningar på pannan med stationär fluidiserad bädd (SFB) på Chalmers har genomförts i egen regi medan mätningar på pannor med cirkulerande fluidiserade bäddar (CFB) har genomförts i samarbete med tillverkaren Götaverken Energy AB.

FAS I. 40 MW CFB i Nyköping jämfört med 16 MW SFB på Chalmers

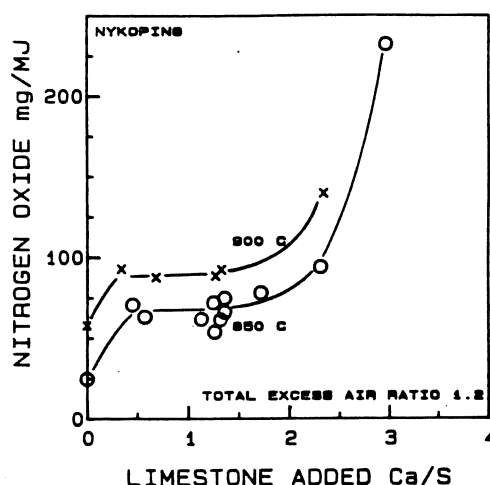
I detta projekt, som finns redovisat i [2], [3], [4], jämfördes avsvavling och avnoxning i de två panntyperna. Betoningen låg på avsvavling, där den cirkulerande bädden uppvisar ett mycket bra resultat, figur 2.

Tyvärr sker den förbättrade avsvavlingen till priset av en ökning av kväveoxid-emissionerna, figur 3, som trots att de är förhållandevis låga är för höga för de kommande mycket stränga utsläppskraven i Sverige på 50 mg NO₂/MJ tillfört bränsle. Motsvarande ökning observerades inte vid kalkstenstillsats i SFB pannan på Chalmers. Nästa fas fokuserades därför på kväveoxider och deras koppling till avsvavling i CFB pannor.



Figur 2

Sulphur retention in the Nyköping and Chalmers boilers at optimum temperatures as a function of limestone added [4]



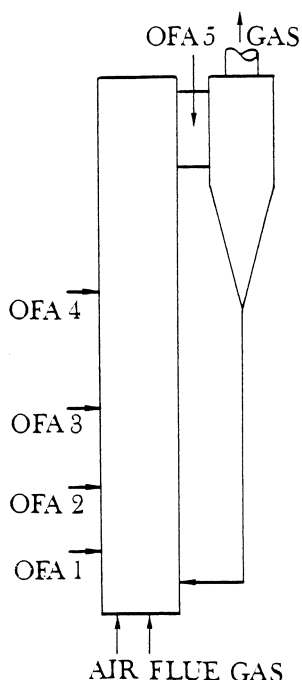
Figur 3

Influence of added limestone on the emission of nitrogen oxide in the Nyköping boiler [4] [5]

FAS II. NO_x-försök 8 MW CFB Cityvarvet Göteborg

Denna del av arbetet finns redovisad i [5] och [6].

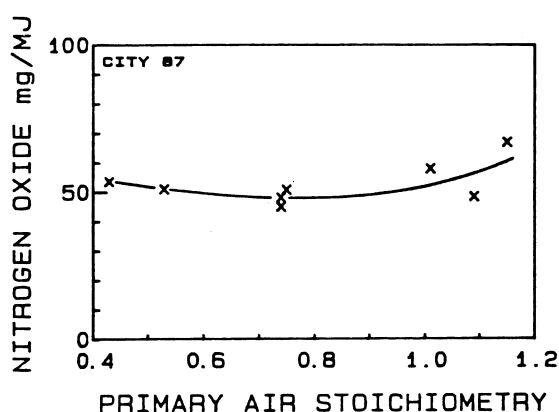
Inför projektet byggdes CFB-pannan på Cityvarvet i Göteborg om så att sekundärluft skulle kunna tillföras på olika nivåer. Dessutom installerades rökgasåterföring för att möjliggöra en variation av kvoten primär/sekundärluft vid konstant bäddtemperatur. Figur 4 visar en skiss över eldstaden och cyklonen.



Figur 4

The 8 MW boiler.
Five secondary air registers
(OverFireAir = OFA) are indicated.
Recirculated flue gas can be added
through the OFA registers and at
the bottom of the combustion
chamber [6]

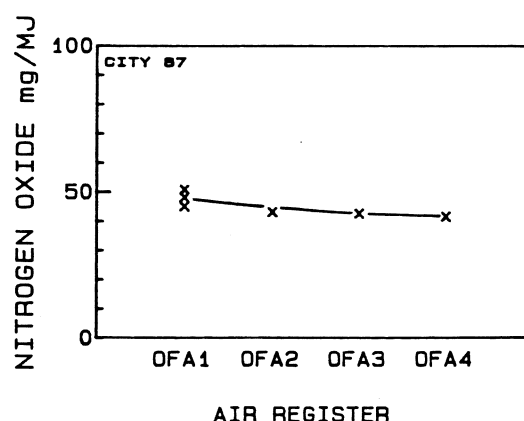
Både en minskning av kvoten primär/sekundärluft och en uppflyttning av sekundärluftstillsförseln har i stationära bäddar visat sig vara en effektiv metod att minska kväveoxiderna [2] och [7]. Detta beror på att produktionen av kväveinnehållande flyktiga beståndsdelar stimuleras och dessa reagerar i fribordet med bildad kväveoxid till kväve. Direkt ammoniakinsprutning till fribordet på Chalmerspannan visar detsamma [8]. I den cirkulerande fluidiserade bädd pannan på Cityvarvet däremot saknar ovanstående strategi betydelse, figur 5 och figur 6.



Figur 5

The NO emission at different
primary air stoichiometries.
Sand bed. [6]

Excess air ratio: 1.22 ± 0.03
Bed temperature: $846 \pm 5^\circ\text{C}$
Air register: OFA 1



Figur 6

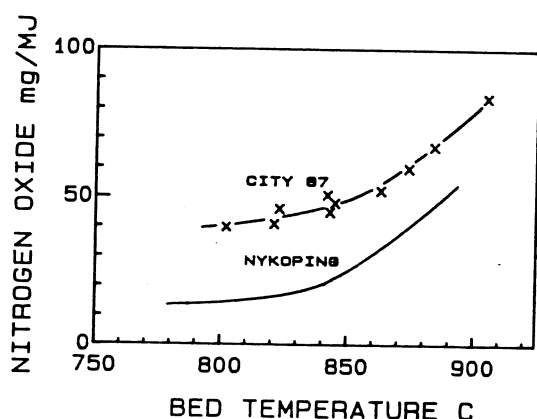
The NO emission when the secondary
air is introduced through one of the
four registers. Sand bed. [6]

Bed temperature: $843 \pm 2^\circ\text{C}$
Primary stoichiometry: 0.72 ± 0.03
Excess air ratio: 1.22 ± 0.02

Detta beror på att i en CFB typ Cityvarvspannan är koncentrationen i övre delen av eldstaden av koks och sandpartiklar mångdubbelt högre än i fribordet på en SFB av Chalmerstyp och bildad NH_3 bryts ner eller oxideras på koks och sandpartiklar.

Denna slutsats stöds också av resultat av Hirama med medarbetare [9], som visat hur NO i en liten laboratorie-CFB minskar upp längs eldstaden samtidigt som ammoniak-koncentrationen är försumbar.

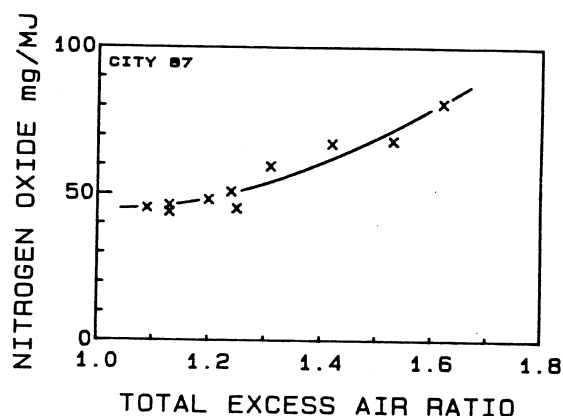
Istället för kväveoxidernas reaktion med ammoniak fokuseras intresset till NO -reduktionen på koksytorna. De NO_x -nivåer som erhålls vid olika bäddtemperatur och luftfaktor, figur 7 och figur 8, är helt eller delvis beroende på ändrade förbränningsbetingelser och därmed av en förändring av dels CO och H_2 halterna, dels av den tillgängliga koksytan på vilken NO_x -reduktionen äger rum.



Figur 7

The NO emissions from the 40 MW CFBB in Nyköping compared with the 8 MW CFBB at Cityvarvet as a function of bed temperature. Sand beds. [6]

	40 MW	8 MW
Excess air ratio	1.20	1.22 ± 0.03
Primary stoichiometry	varying	0.74 ± 0.04
Register	OFA 1	OFA 1



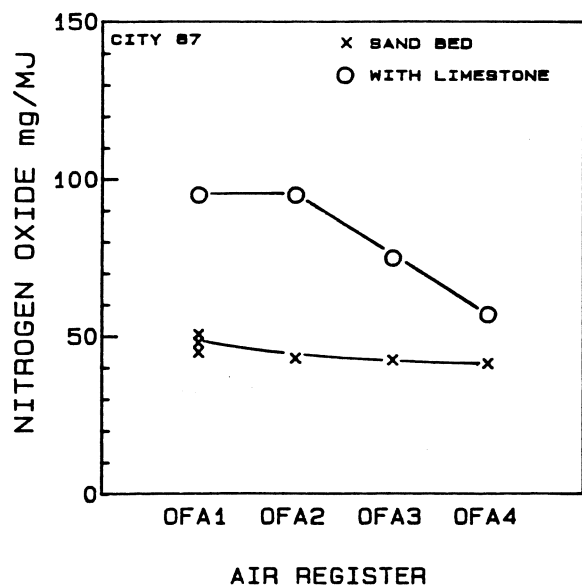
Figur 8

The NO emission as a function of the total excess-air ratio. Sand bed. [6]

Bed temperature	$842 \pm 50^\circ \text{C}$
Primary stoichiometry	0.75 ± 0.05
Air register	OFA 1

Den fråga man ställer sig är: Om nu koksytan är av avgörande betydelse för NO_x -reduktion i en CFB, hur påverkas avnoxningen av bränslets innehåll av flyktiga beståndsdelar? En lägre andel flyktiga beståndsdelar ger en högre andel koks när bränslet avgasats och därmed en större tillgänglig yta för avnoxningsreaktioner. Att pröva och jämföra detta med förhållandena i en stationär fluidiserad bädd är målet för fas 3 i försöksserien. Förutom ovanstående genomfördes under fas 2 ett antal försök där

kalksten användes som bäddmaterial. Målet var att se om den negativa effekt på avnoxningen som kalkstenen visade sig ha i Nyköpingsspannan (figur 3) kunde elimineras genom att flytta upp sekundärluftstillförseln. Figur 9 visar att så är fallet.



Figur 9

The NO emission when the secondary air is introduced through one of the four air registers. Comparison between a sand bed and a bed with limestone addition, $Ca/S \approx 5$. Note that the total excess air ratios are somewhat different. [6]

	Sand bed	Lime bed
Bed temperature	$843 \pm 20^\circ C$	$840 \pm 4^\circ C$
Primary stoichiometry	0.76 ± 0.03	0.73 ± 0.06
Excess air ratio	1.22 ± 0.02	1.40 ± 0.05

Teoretiskt sett kompliceras avnoxning avsevärt genom att kalk tillförs till bädden och mycket av reaktionsmönstret är ännu okänt. Man vet dock med säkerhet att ammoniak oxideras mycket effektivt på kalciumoxidtytor i närvaro av syre, Hirama med medarbetare [10], Furusawa med medarbetare [11] och Lee med medarbetare [12], [13]. Genom att tillsätta sekundärluften senare ger man bildad NH_3 en större chans att brytas ner till vätgas och kvävgas istället för att oxideras till kväveoxid.

Man kan också minska den tillgängliga kalciumoxidtytan genom att undvika överdosering av kalk. Avsvavlingen bör inte drivas högre än 90%.

FAS III. De flyktiga beståndsdelarnas inverkan på avnoxning

Fas III genomfördes under eldningssäsongen 1987–1988 och resultaten bearbetas för närvarande. I den ursprungliga planeringen låg att med tre olika bränslen, petroleumkoks, bituminöst kol och brunkol, genomföra en variation av bäddtemperatur, luftöverskott och kvoten primär/sekundärluft både på den stationära fluidiserade bädden på Chalmers och den cirkulerande bädden på Cityvarvet. Denna jämförelse i kommersiell skala med samma bränsle och försöksuppläggning med inriktning på avnoxning hade om vi lyckats varit helt unik i sitt slag. Tyvärr kom brunkolet inte fram i tid och kunde inte utprovas på Chalmersspannan. I övrigt genomfördes mätprogrammet som planerat.

Nedan följer en genomgång av resultaten från respektive anläggning.

Inverkan av bränslets flyktiga beståndsdelar på avnoxningen i en SFB panna

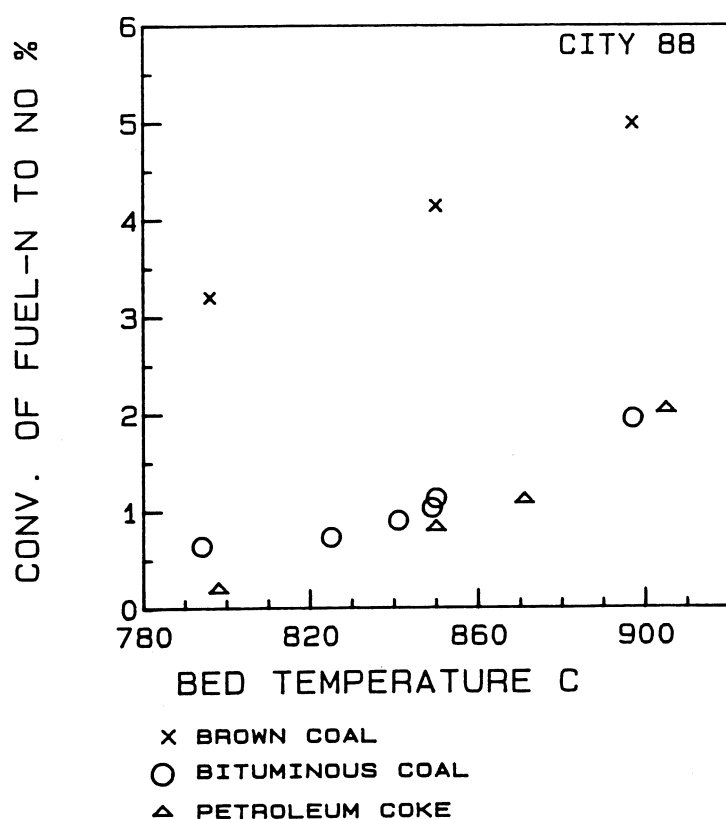
En fullständig redovisning av egna mätningar kommer att återfinnas i [14]. För närvarande kan endast redovisas resultat från liknande studier i enbart stationära fluidiserade bäddar. Arbeten från tre forskargrupper har gått igenom. De är: Furusawa med medarbetare [15], Gibbs och Hampartsoumian [16], och Wittler med medarbetare [17]. Samtliga dessa studier pekar entydigt i en och samma riktning, nämligen att:

En högre andel flyktiga beståndsdelar i bränslet leder till en minskning av bränslekvävet omvandling till kväveoxider i en stationär fluidiserad bädd.

Inverkan av bränslets flyktiga beståndsdelar på avnoxningen i en CFB panna

Samtliga data från denna försöksserie kommer att dokumenteras i [18].

I litteraturen har hittats två sammanställningar av data över avnoxningens beroende av flyktiga beståndsdelar i cirkulerande fluidiserade bäddar. I [19] presenterar Furusawa och Shimuzu data från mätningar i kommersiella anläggningar från olika tillverkare. I [20] visar Asai med medarbetare resultat från mätningar i en liten testrigg med diametern 0,2 m och höjden 7,6 m. Testerna är utförda hos panntillverkaren Ishikawajima-Harima Heavy Industries i Japan. Slutligen visas i figur 10 resultat från egna mätningar i 8 MW CFB-pannan på Cityvarvet.



Figur 10

Influence of bed temperature on the conversion of fuel-nitrogen to nitrogen oxide. Three fuels with different volatile content. Sand bed.

Excess air ratio = 1.20

Primary stoichiometry = 0,7–0,8

[18]

Både Furusawa och Shimuzus sammanställing och Asai med medarbetares mätningar, och speciellt de egna mätningarna, pekar entydigt på sambandet mellan bränslets flyktiga beståndsdelar och avnoxningen. Följande slutsats kan därför dras:

En högre andel flyktiga beståndsdelar i bränslet leder till en ökning av bränslekvävet omvandling till kväveoxider i en cirkulerande fluidiserad bädd.

Därmed bekräftas de misstankar som fanns redan under fas II om de olika panntypernas (SFB, CFB) avgörande skillnad i avnoxningsbeteende som kan sammanfattas med:

I en SFB (utan kalk) sker en avnoxning dels m h a reducerande kväveinnehållande flyktiga beståndsdelar (ex NH_3) i bubblor i bädden och i fribordet, dels m h a heterogena reaktioner på koksytor i bäddens partikelfas.

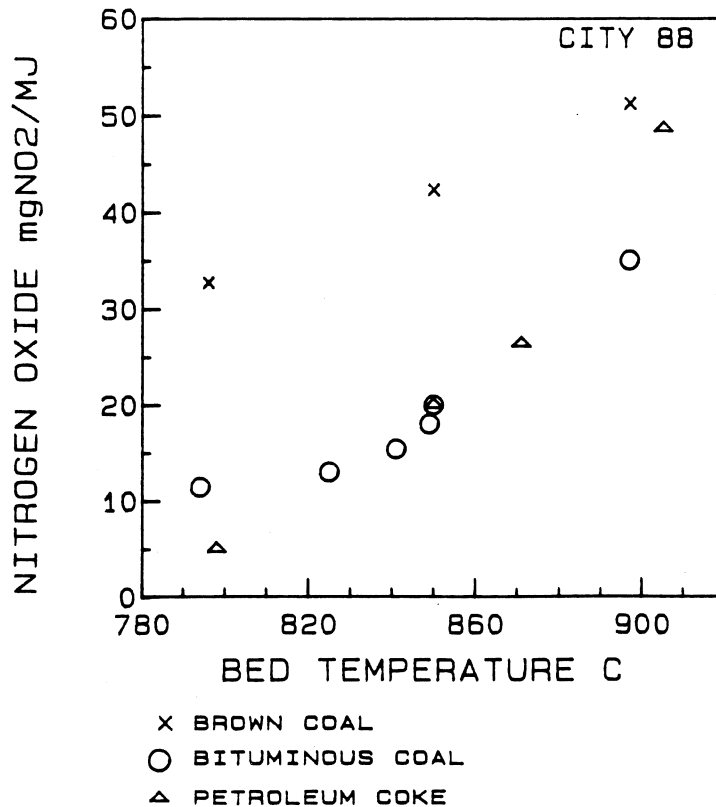
När bäddpartikelstorleken minskas och fluidiseringshastigheten ökar och det medryckta bäddmaterialet återförs genom en extern cyklon (övergång SFB $\rightarrow$ CFB) händer följande:

- a) Homogena gasfasreaktioner i bubblor minskar i betydelse eftersom den täta bottenbädden är lägre i en CFB.
- b) De homogena gasfasreaktionerna i fribordet störs av allt fler partiklar som bryter ner eller oxiderar ammoniaken som frigjorts vid avgasningen.
- c) Reaktioner på koksytor ökar i betydelse eftersom uppehållstiden för en given kokspartikel ökar med ökande recirkulationsgrad både internt i eldstaden och externt över cyklonen.

Slutsatsen blir att:

De flyktiga beståndsdelarna påverkar på olika sätt NO_x -reduktionen i en SFB och en CFB.

För att ge en överblick över NO_x -emissionsnivån i senaste projektet visas även figur 11.



Figur 11

Influence of bed temperature on the emission of nitrogen oxide. Three fuels with different volatile content. Sand bed.

Excess air ratio = 1.20

Primary stoichiometry = 0,7 - 0,8

[18]

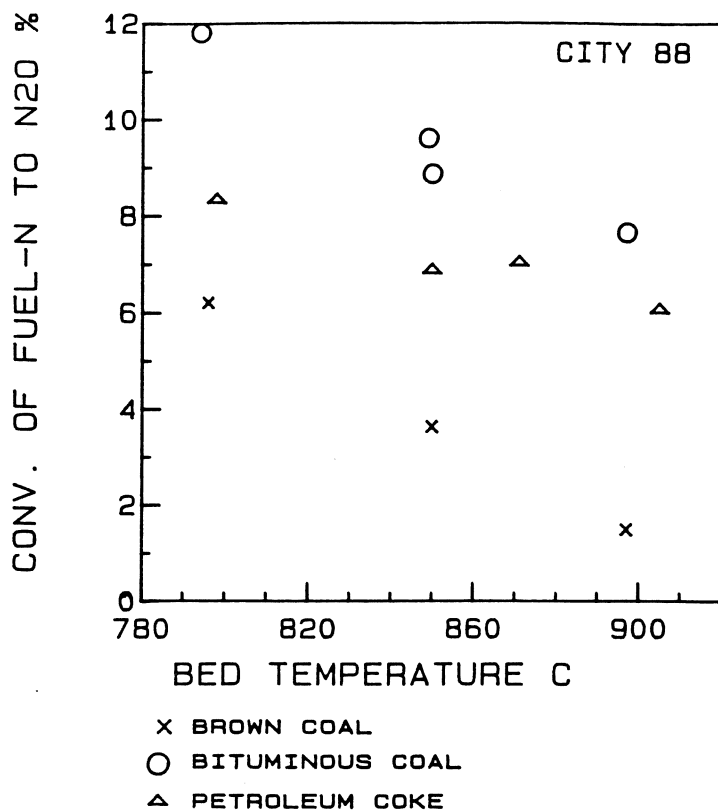
Som framgår av figuren är kväveoxidemissionen i samtliga fall lägre än kommande stränga utsläppskraven i Sverige på 50 mg NO₂/MJ. Det skall påpekas att samtliga försök är utförda i en ren sandbädd utan kalkstenstillförsel.

Mätningar av emissionen av lustgas (N₂O) under Fas III

Under projektets gång kom det fram uppgifter om mycket höga emissioner av lustgas från speciellt fluidiserade bäddar. Det uppstod därför ett akut behov av att även täcka in detta.

Prover på rökgasen har tagits ut i form av torr gas i påsar som analyserats med gaskromatograf hos Institutet för Vatten och Luftvårdsforskning (IVL) i Göteborg.

Figur 12 visar bränslekvävet omvandlingsgrad till lustgas (N₂O). Denna figur kan jämföras direkt med figur 10. Som synes är omvandlingen till N₂O minst lika hög som omvandlingen till NO (brunkol 900°C). I värsta fall är omvandlingen till N₂O 10 gånger högre (bituminöst kol 800°C). Orsaken till detta kommer att diskuteras närmare i [21].



Figur 12

Influence of bed temperature on the conversion of fuel-nitrogen to nitrous oxide.

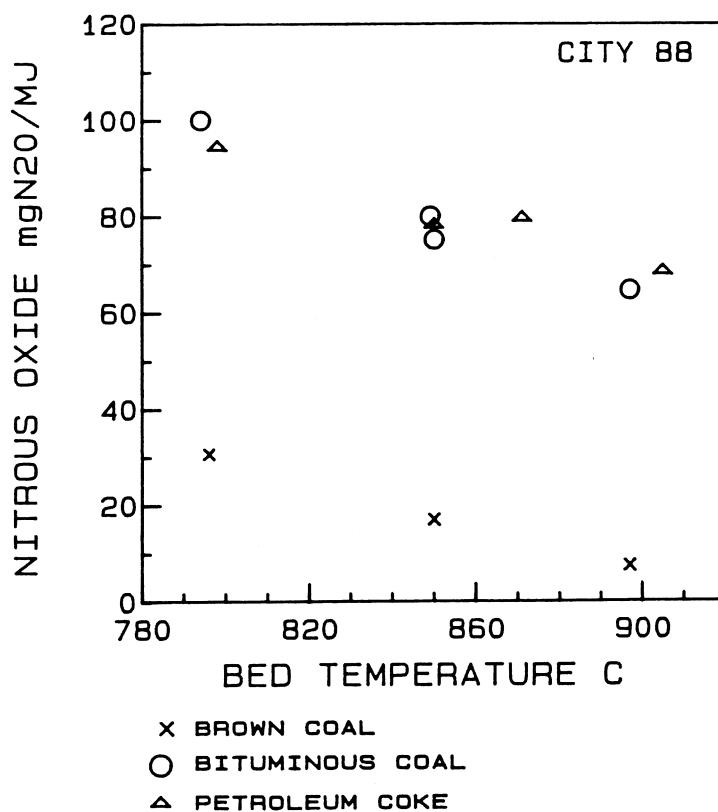
Three fuels with different volatile content. Sand bed.

Excess air ratio = 1.20

Primary stoichiometry = 0,7-0,8

[18]

För jämförelsens skull visas i figur 13 emission av lustgas uttryckt i mg N₂O/MJ tillfört bränsle. Detta kan jämföras med den mängd kvävedioxid NO₂ som bildas av utsläppt kvävemonooxid, figur 11.



Figur 13

Influence of bed temperature on the emission of nitrous oxide. Three fuels with different volatile content. Sand bed.

Excess air ratio = 1.20

Primary stoichiometry = 0,7-0,8

[18]

Bidragande personer och organisationer

Detta föredrag har varit ett försök att sammanfatta tre års storskaliga mätprogram inom området NO_x-begränsning i fluidiserad bädd. Programmet har varit resurskrävande både finansiellt och inte minst personellt.

Huvudfinansiär har varit Statens Energiverk men Götaverken Energy AB har också bidragit med både finansiella och personella resurser.

Testerna är utförda av:

- Lars-Erik Åmand, Maria Karlsson, Sten Johansson, Tore Larsson, Åsa Junerfält och Abbas Zarrinpour, samtliga vid Institutionen för Energiteknik, CTH.
- Från Götaverken Energy har följande personer deltagit: Solvieg Herstad, Christina Hallström och Magnus Fischer. Vid vissa speciellmätningar även Sven Andersson och Margareta Mjörnell.
- Analyser av bränslen och askor är utförda av Kazimiera Puramäki och Ahmad Reza Shirazi vid Institutionen för Oorganisk kemi, CTH/GU.
- Analyserna av N₂O är genomförda av Karin Dahlberg och Ann Lindskog vid IVL i Göteborg.
- Vissa ombyggnader vid Cityvarvspannan är utförda av Rudolf Zimmerman och Lennart Darell vid Institutionen för Energiteknik, CTH.
- En förutsättning för samarbetet med Götaverken Energy AB har varit goda relationer på chefsnivå mellan å ena sidan Hans Rosenblad och Anders Kullendorff på Götaverken Energy och professor Bo Leckner på Energiteknik.
- Sist men inte minst har driftpersonalen på samtliga tre anläggningar engagerat sig i försöken.

REFERENSER

- [1] Pohl J.H., Sarofim A.F., **"Devolatilization and Oxidation of Coal nitrogen"**. 16th Symposium (International) on Combustion, p.491–501. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1977.
- [2] Åmand L-E., Johansson S., Karlsson M., Leckner B., **"Emissions from a Fluidized Bed Boiler"**. Report A86–156, Dept of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, 1986.
- [3] Leckner B., Herstad, S., **"Emissions from a Circulating Fluidized Bed Boiler"**. Report A86–157, Dept of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, 1986.
- [4] Leckner B., Åmand L-E., **"Emissions from a Circulating and a Stationary Fluidized Bed Boiler"**. Report A86–158, Dept of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, 1986.
- [5] Leckner B., Åmand L-E., **"Primary Measures to Reduce the Emissions of Nitrogen Oxide in Circulating Fluidized Bed Boilers"**. Swedish Flame Days, Studsvik, september 1987.
- [6] Åmand L-E., Leckner B., **"Emissions of Nitrogen Oxide from a Circulating Fluidized Bed Boiler — the Influence of Design Parameters"**. 2nd Int. Conf. on Circulating Fluidized Bed Boilers, Compiègne, mars 1988.
- [7] Tatebayashi J., Okada Y., Yano K., Ikeda S., **"Simultaneous NO_x and SO₂ Emission Reduction with Fluidized Bed Combustion"**. 6th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Atlanta, 1980.
- [8] Åmand L-E., Leckner B., **"Ammonia Addition for NO_x Reduction in Fluidized Bed Boilers"**. First European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Lisbon, mars 1988.
- [9] Hiramata T., Takeuchi H., Horio M., **"Nitric Oxide Emission from Circulating Fluidized Bed Coal Combustion"**. 9th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Boston, 1987.
- [10] Hiramata T., Tomita M., Horio M., Chiba T., Kobayashi H., **"A Two-stage Fluidized Bed Coal Combustor for Effective Reduction of NO_x Emission"**. 4th Int. Conf. on Fluidization, Kashikojima, 1983.
- [11] Furusawa T., Tsujimura M., Yasunaga K., Kojima T., **"Fate of Fuel Bond Nitrogen within Fluidized Bed Combustor under Staged Air Firing"**. 8th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Houston, 1985.
- [12] Lee Y.Y., Sekthira A., Wong C.M., **"The Effects of Calcined Limestones on the NH₃–NO–O₂ reaction"**. 8th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Houston, 1985.
- [13] Lee Y.Y., Soares S.M.S., Sekthira A., **"The Effects of Sulphated Limestones on the NH₃–NO–O₂ reaction"**. 9th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Boston, 1987.

- [14] Åmand L-E., Karlsson M., "The Influence of Volatile Content of the Fuel on the Nitrogen Oxide Emission from a Stationary Fluidized Bed Boiler". Under bearbetning. Dept of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, 1989.
- [15] Furusawa T., Ishikawa S., Sudo S., Kunii D., "The Effect of Volatile Content of Fuels on Nitric Oxide Emission of Fluidised Bed Combustor for Carbonaceous Materials". Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.16, No 1, 1983.
- [16] Hampartsoumian E., Gibbs B.M., "NO_x Formation and Reduction in Fluidized Bed Combustors". Journal of the Institute of Energy [402], December 1984.
- [17] Wittler W., Schütte K., Rotzoll G., Schügerl K. "Emissionen und axiale Konzentrationsprofile von Stickoxiden bei der Kohleverbrennung in einem Technikumswirbelschichtreaktor". Chem.-Ing.-Tech 60, Nr 5, 420-421, 1988.
- [18] Åmand L-E., Karlsson M., Hallström C. "The Influence of Volatile Content of the Fuel on the Nitrogen Oxide Emission from a Circulating Fluidized Bed Boiler". Under bearbetning. Dept of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, 1988.
- [19] Furusawa T., Shimuzu T., "Analysis of Circulating Fluidized Bed Combustion Technology and Scope for Future Development". 2nd Int. Conf. on Circulating Fluidized Bed Boilers, Compiègne, mars 1988.
- [20] Asai M., Aoki K., Oda Y., Shimoda H., "Circulating Fluidized Bed Combustion of Various Solid Fuels". 2nd Scej Symp. on Fluidized Beds, Tokyo, juni 1988.
- [21] Åmand L-E., Andersson S., "Emissions of Nitrous Oxide (N₂O) from Fluidized Bed Boilers". Papper accepterat till 10th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, San Francisco, april 1989.