

Utvärdering av kontinuerlig drift av trevägs-katalys för NO_x-reduktion i stora naturgaseldade pannor

©Svenskt Gastekniskt Center – December 2002

Ola Augustsson
PERSTORP AB

SGC:s FÖRORD

FUD-projekt inom Svenskt Gastekniskt Center AB avrapporteras normalt i rapporter som är fritt tillgängliga för envar intresserad.

SGC svarar för utgivningen av rapporterna medan uppdragstagarna för respektive projekt eller rapportförfattarna svarar för rapporternas innehåll. Den som utnyttjar eventuella beskrivningar, resultat och dyl i rapporterna gör detta helt på eget ansvar. Delar av rapport får återges med angivande av källan.

En förteckning över hittills utgivna SGC-rapporter finns på SGC's hemsida www.sgc.se.

Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC) är ett samarbetsorgan för företag verksamma inom energigasområdet. Dess främsta uppgift är att samordna och effektivisera intressenternas insatser inom områdena forskning, utveckling och demonstration (FUD). SGC har följande delägare: Svenska Gasföreningen, Sydgas AB, Sydkraft AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energi AB och Öresundskraft AB.

Följande parter har gjort det möjligt att genomföra detta utvecklingsprojekt:

Sydkraft Gas AB
Perstorp AB
Sydkraft Värme Syd AB
Öresundskraft AB
AB Fortum Värme samägt med Stockholm stad
Lunds Energi AB
Statens Energimyndighet

SVENSKT GASTEKNIKT CENTER AB



Johan Rietz

Sammanfattning

En studie avseende utvärdering av kontinuerlig drift av trevägskatalys för NO_x-reduktion i stora naturgaseldade pannor har utförts i samarbete med Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC), Sydgas AB och Sydkraft Värme AB. Installationen utfördes på en säckeldad panna från Parca Norrahammar av typ Wirbex S 2000 tillverkad 1982 med en uteffekt på cirka 2,3 MW i Toftängens fjärrvärmecentral, Malmö. Pannan i Malmö byggdes om för att under flera tusen timmar på ett säkert sätt kunna gå i kontinuerlig "trevägs-katalysdrift".

Emellertid visade det sig vid driftsättningen att det var svårt att köra pannan svagt understökiometriskt, vilket är ett villkor för att NO_x-reduktionen skall fungera, utan att få sotbildning. Denna sotbildning gjorde att katalysatorn snabbt fick ett lager med sot som gjorde att katalysatorns funktion nedsattes och att tryckfallet över katalysatorn gjorde att man redan efter mindre än en timmes drift var tvungen att återgå till normal drift.

Efter driftsättning provades betydligt modernare brännare m.a.p. sotbildning. Dessa försök pekade på att även dessa ger en viss sotbildning vid understökiometrisk drift. Vi bedömde det som vara utanför projektets ursprungliga plan att lösa detta sotproblem. Troligen är sotproblemet mer accentuerat i en säckeldad panna än en trestråkspanna som används vid tidigare försök.

Summary

An investigation concerning the continuous operation of Three Way Catalysis for the reduction of NO_x in large natural gas fired boilers has been conducted for Swedish Gas Center (SGC). The technology was evaluated in a boiler manufactured by Parca Norrahammar 1982 and the type is Wirbex S 2000. The power output is 2.3 MW and it situated at the district-heating central of Toftängen, Malmö. The boiler was rebuilt for being able to run continuously and safely for "Three way catalysis operation"

A prerequisite for the three-way operation is understoichiometric combustion. When having commissioned the boiler it was difficult to run it this way without getting soot formation. The soot quickly formed a layer over the catalyst reducing the activity. After an hour of operation the soot layer grew causing increased pressure drop. The pressure drop forced us to go back to normal over stoichiometric operation.

A much more modern burner, in a different boiler, was also evaluated for soot formation. These measurements also indicated some soot formation. The conclusion from these tests was that solving the soot problem is outside the scope of the project and therefore the project was discontinued.

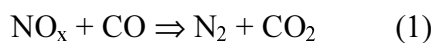
INNEHÅLL

1	Introduktion och bakgrund	1
1.1	Tidigare studier	2
2	Syftet med denna studie	3
2.1	Labstudier	3
3	Systemets uppbyggnad	4
3.1	Allmänt	4
3.1.1	Container A	4
3.1.2	Container B	4
4	Tekniska data för Wirbex pannan	5
4.1	Allmänt	5
4.1.1	Brännaren	5
4.1.2	Åtgärder som infördes för att utföra test på installationen	5
4.1.3	Yttre värmesänka	6
4.1.4	Installation av TWC i tuberna	6
4.1.5	Installation av oxidationskatalysator	6
4.1.6	Ändring och installation av brännarreglering	6
4.1.7	Åtgärder för TWC	7
4.1.8	Säkerhetsaspekter	7
4.1.9	Installation av mätutrustning	7
5	Tekniska problem och resultat	8
5.1	Utvärdering av sotningsbenägenhet för en modern brännare vid stökiometrisk drift	8
6	Teknisk och ekonomisk utvärdering av tekniken	9
7	Andra tekniker för NO_x-reduktion i gaspannor.	10
8	Slutsatser	11
9	Litteratur	12

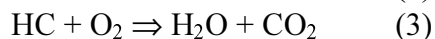
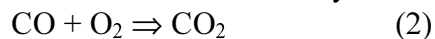
1 INTRODUKTION OCH BAKGRUND

Perstorp Formox AB är ett företag inom Perstorp koncernen med inriktning på att sälja och utveckla katalysatorer för formaldehydproduktion och för reduktion industriella gasutsläpp. Vid energiproduktion av t.ex. el och/eller fjärrvärme uppstår skadlig utsläpp till atmosfären. I naturgaseldade applikationer utgörs dessa främst av NO_x .

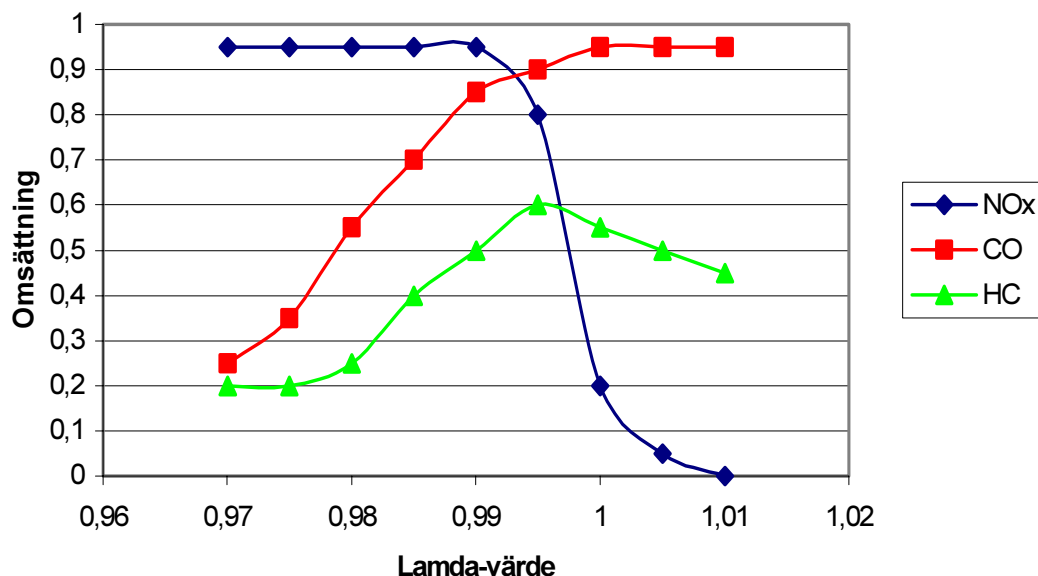
Sedan drygt 20 år används i bensindrivna bilar en teknik för att samtidigt ta bort såväl kolväten (HC), kolmonoxid (CO) och kväveoxid (NO_x) kallad trevägskatalys [1]. Tekniken är väl etablerad och fungerar klanderfritt i flera hundra miljoner bilar. Figur 1.1 beskriver hur dessa tre utsläpp omsätts som funktion av λ -värdet i inloppet till katalysatorn. Den reaktion som eftersträvas över reduktionskatalysatorn är (ej balanserad):



Och över oxidationskatalysatorn (ej balanserad):



Om det finns syre närvarande vid reaktionen över reduktionskatalysatorn, kommer inte reaktionen (1) att äga rum utan då sker istället reaktionerna (2) och (3). Därför är det nödvändigt att förbränningen sker stökiometriskt ($\lambda=1$) eller till och med något understökiometriskt ($\lambda<1$). För att reaktionerna (2) och (3) skall äga rum krävs att det finns syre närvarande och därför måste en viss mängd luft tillsättas efter reduktionskatalysatorn (innan oxidationskatalysatorn).



Figur 1.1 Omsättning av NO_x , CO och HC i naturgasapplikation

1.1 TIDIGARE STUDIER

Catator AB har tidigare genomfört en förstudie där tekniken undersöktes såväl i labbskala som i en villapanna eldad med naturgas [2]. Vidare har Perstorp AB i samarbete med Catator genomfört en fullskaleinstallation på en trestråkspanna av Fabrikatet Remeha (OD15), viken var utrustad med en pre-mixbrännare av fabrikatet Dunphy. [3]

2 SYFTET MED DENNA STUDIE

Den första studien syftade till att se om det på bilar beprövade konceptet med trevägskatalys kunde överföras på naturgaseldade pannor. Slutsatsen var att katalysen fungerade väl. Det var däremot svårt att reglera lamdavärdet till 1,00 över hela förbränningsutrymmet vilket är av största betydelse för att hålla lågt värde på NO_x -emissionerna samtidigt som det inte sker någon bildning av CO. För att kunna använda tekniken i större pannor var slutsatsen att lambda värdet i själva förbränningsutrymmet skulle hållas kring 0,995. Därmed säkerställer man att inget syre kommer ut ur pannan och därmed också en god omsättning av NO_x . När pannan eldas på detta sätt bildas emellertid betydande mängder CO. Detta CO tas om hand av ett andra katalytisk steg, ett så kallat oxidationssteg. I detta oxidationssteg introduceras ytterligare luft och den bildade CO slutförbränns till CO_2 .

Den andra studien gick ut på att verifiera detta i full skala (ca 2 MW). För att begränsa kostnaderna vid detta försök så byggdes inte pannans reglersystem om utan den kördes i "TWC-drift" 3-4 timmar åt gången och då i manuell drift. Vidare gick det inte heller att fullt ut verifiera oxidationskatalysatorns funktion eftersom man vid försöket erfor nypass över denna katalysator.

Denna studies syften var att visa att:

- a) Det går att köra en panna i automatisk drift under en säsong med låga utsläppsvärden
- b) Katalysatorn inte heller åldras då den arbetar stökiometriskt
- c) Man kan bemästra bypass problematiken över katalysatorerna.

2.1 LABSTUDIER

Före installation av katalysatorer provtillverkades dessa och testades i lab på Perstorp Formox.

3 SYSTEMETS UPPBYGGNAD

3.1 ALLMÄNT

Centralen vid Toftängen PC 24, som valdes för denna installation är ansluten till fjärrvärme i området lokalt och ej anslutet till det stora nätet i Malmö, utan är en isolerad ö i Malmö. Centralen består av två stycken containrar med några meters (cirka 5 m) mellanrum. Centralerna benämns fortsättningsvis för container A och container B.

3.1.1 Container A

I container A finns följande huvudutrustning:

En dansk panna som är tillverkad 1971, typ RO-2. Tillverkare: Nyeboeo Nissen A/S Pann- och Maskinfabriken, Köpenhamn. Levererad av Börje Werder AB (detta bolaget finns ej mer). Pannan är dimensionerad för en uteffekt av 2,5 MW med vattentemperatur 120°C och tryck 6 bar. Enligt senaste kontroll utförd av ÅF Kontroll 5,9 bar och 100°C. Brännare är av fabrikat Weishaupt typ O6L-3/2 1-0, effekt 1,2-4,0 MW

Denna panna behölls intakt under provserien och användes som reserv ifall TWC-ombyggnaden skulle ställa till med några problem.

3.1.2 Container B

I denna container fanns det bättre utrymme och modernare brännarutrustning. I denna central finns en ”säckeldad panna” från Parca Norrahammar av typ Wirbex S 2000 tillverkad 1982, uteffekt ca 2,3 MW. Den säckeldade pannans principiella utseende visas i Figur 3.1.



Figur 3.1 Principskiss för en säckeldad panna.

4 TEKNISKA DATA FÖR WIRBEX PANNAN

4.1 ALLMÄNT

Pannan är försedd med turbulatorer som är insatta i inloppet till tuberna i andra stråket. Dessa är insatta för att öka värmeöverföringen i tuberna.

Data vid någon intrimning 1986(värden tagna från driftpärm)

Brännarlast	kW	2300	1000
Uteffekt	kW	2043	885
Naturgasmängd	Nm ³ /h	212	92
Rökgastemp	°C	235	200
CO ₂	%	10	9
O ₂	%	3,45	5,2
Framlednings temp	°C	84-101	92-101
Ber. verkningsgrad	%	88	87,6

Antalet tuber i andra stråket är 64 st med dimensionerna 76,1x4,0 mm. Total genomströmnings area = 0,232 m², Värmeöverföringsyta 2 dra stråket = 36,34 m²

4.1.1 Brännaren

Brännaren är av typ Weishaupt. RGMS9/1-D, utförande ZMD för gas/olja med lastområde 800-3500 kW. Tryck förbränningsluft min 30 mbar, max 110 mbar. Förbränningslufttrycket hålls konstant med en dp-regulator. Utgående vattentemperatur hålls konstant genom att öka/minska bränslepådraget. Luft- och bränsleventilen är mekaniskt hop-kopplade via en ställbar kurvskiva, vilken medger att luftöverskottet är tillfredsställande över brännarens lastområde.

För att erhålla förbränning $\lambda=1$ justerades luftspjäll respektive bränsleventils kurvsegment och ett finreglerspjäll med ställdon installerades på förbränningsluften. Mindre mekaniska installationsarbeten genomfördes för att erhålla önskade regleregenskaper för brännaren.

4.1.2 Åtgärder som infördes för att utföra test på installationen

- Installation av yttre värmesänka
- Installation av TWC i tuberna
- Installation av oxidationskatalysator i rökröret mellan panna och skosten
- Installation av fläkt för extra luft före oxidationskatalysator.
- Installation av luftspidningsrör före oxidationskatalysatorn.
- Installation av mät-, styr- och reglerutrustning
- Ändring och installation och justering av brännarreglering
- Installation av säkerhetsutrustning

4.1.3 Yttre värmesänka

Då lasten var relativt låg och att det i princip ej finns någon ackumuleringsförmåga i nätet behövdes en extra värmesänka installeras för att kunna utföra prov vid högre last. En luftkylare installerades därför parallellt med fjärrvärmenätet. Kyleffekten var ca 0,5 MW. Detta medförde att man vintertid och under kortare tid kunna köra en last av mellan 1,2-1,4 MW under de kallaste dagarna. Värmesänkan eller kylare placerades bakom containern och anslöts parallellt med fjärrvärmekretsen och försågs med en extra pump för att ej störa flödet i fjärrvärmekretsen.

4.1.4 Installation av TWC i tuberna

Turbulatorerna togs bort och istället installerades kutsar bestående av finmaskigt nät, TWC. Kutsarna sköts in framifrån till lämpligt ställe och förankrades, se Figur 4.1 och Figur 4.2.



Figur 4.1 TWC nät före installation.



Figur 4.2 Kutsarna skjuts in i pannans tuber och förankras.

4.1.5 Installation av oxidationskatalysator

Vid förbränning med lågt luftöverskott, $\lambda \approx 1,0$, kommer det att bildas mer CO än vid normal drift. Innan rökgasen går till skorstenen skall CO halten minskas vilket görs genom att tillsätta en mindre luftmängd före oxidationskatalysatorn. Oxidationskatalysatorn är i princip ett nät som installerades i rökröret efter pannan. Ett nytt rör installerades mellan panna och skorsten. En mindre högtrycksfläkt med kanaler och dysor installerades för denna luft.

4.1.6 Ändring och installation av brännarreglering

Befintlig brännarreglering luftspjäll och bränsleventil mekaniskt hopkopplade med länkarmar och kurvsegment för att erhålla rätt luft-bränslekvot över lastområdet. Länkarmarna är kopplade till ett elektriskt ställdon som via regulator styr brännarlasten.

4.1.7 Åtgärder för TWC

För att erhålla förutsättningen $\lambda=1$ justerades kurvsegmenten på luftspjäll och bränsleventil. Brännaren modifierades med luftspjäll med ställmotor för reglering av O_2 -halten och på gasbränslesidan installerades små magnetventiler med säkerhetsavstängningsfunktion och finreglering av O_2 -halten. Brännarlasten reglerades på motsvarande sätt som före modifieringen.

4.1.8 Säkerhetsaspekter

- Befintlig styrning och eldningsrelä för brännaren modifierades så att O_2 -luftspjället alltid är fullt öppet under vädrings- och startförloppet. Finreglerventiler för gasbränsle skall vara stängda och blockerade under hela startförloppet. När brännaren är i drift och brinner med stadig låga på minlast sker frigivning av O_2 -luftspjället och finregleringsventilen för gasbränsle. Vid stopp och aktivering av säkerhetsfunktioner sker snabbstängning av gastillförseln.
- CO-varnare med två gränsvärdesnivåer, som vid nivå 1 ger larm och nivå 2 stoppar panndriften.

4.1.9 Installation av mätutrustning

Följande mätutrustning installerades

- Lambda sonder för O_2 -analys.
- Temperaturmätning, termoelement
- Tryckmätning
- NO-mätningar
- CO-mätning
- Lastmätning

5 TEKNISKA PROBLEM OCH RESULTAT

Dessvärre uppstod problem under driftsättningen vilket gjorde att syftet med försöken inte kunde uppfyllas och att de fick avbrytas i förtid. De första problemen utgjordes av att det var svårt att nå den stökiometriska punkten. Detta åtgärdades genom att kurvskivor i brännareregleringen fick modifieras ytterligare.

Efter modifiering var det möjligt att nå stökiometrisk eldning. Vid denna punkt erhöles kraftig sotbildning som gjorde att katalysatorn satte igen och fick tas ut för rengöring. Förfarandet upprepades efter katalysatorrengöring. Det gick inte vid något tillfälle att etablera en sotfri stökiometrisk drift vilket är en förutsättning för att NO_x reduktionen skall fungera.

5.1 UTVÄRDERING AV SOTNINGSBENÄGENHET FÖR EN MODERN BRÄNNARE VID STÖKIOMETRISK DRIFT

Brännaren (modifierad Weishaupt G50) som har använts i försöket hos SYSAV är ej användbar inom Pannox-TWC p.g.a. sotbildning och hög CO-bildning redan vid 0.5-0.7% O₂ beroende på last.

LAST: 1800 kW

	Försök 1	Försök 2	Försök 3
O ₂	0.9%	0.5-0.7%	0.8-0.9%
CO	~200 ppm	1500-2000 ppm	~2500 ppm
NO _x	58 ppm	61 ppm	59 ppm
Sot*	-	skala 0-1	-
Rökgastemperatur	126°C	126°C	126°C

*LAST: 1500 kW

	Försök 1		
O ₂	0.7%		
CO	>4000 ppm		
NO _x	67 ppm		
Sot*	skala 4		
Rökgastemperatur	97°C		

LAST: 800 kW

	Försök 1	Försök 2	
O ₂	1.1%	0.7%	
CO	~2000 ppm	>2500 ppm	
NO _x	52 ppm	51-54 ppm	
Sot*	-	skala 8	
Rökgastemperatur	83°C	83°C	

Kommentarer:

NO_x-halten var alltid stabil.

CO-halten var mycket instabil och drivande.

* Sotskalan ligger mellan 1-9.

6 **TEKNISK OCH EKONOMISK UTVÄRDERING AV TEKNIKEN**

Ett stort och oroande problem med tekniken är att med såväl äldre som nyare brännare sker en viss sotbildning som ger beläggningen på katalysatorn. Vid försöken i Toftängen var dessa speciellt svåra och omöjliggjorde kontinuerlig drift vid önskad driftpunkt. Vid drift vid låga syrehalter (0,5%) medförde denna stoftbeläggning en långsam ökning av tryckfallet över katalysatorn. När syrehalten sänktes ytterligare ökade hastigheten med vilken tryckfallet ökade, och stökiometrisk drift var möjlig endast under ett tiotal minuter. Vid återgång till "normal" överstökiometrisk drift sjönk tryckfallet relativt snabbt för att efter någon timme återgå till ursprungligt tryckfall.

Vid försök i den första installationen var det möjligt att under någon timme bibehålla stökiometrisk drift utan att alarmerande tryckökning skedde. Den tryckfallsmätning som gjordes var emellertid över hela pannan och det är inte säkert att en mindre tryckfallsökning över katalysatorn kunnat observeras. Under dessa försök gjordes inte heller några mätningar på stofthalten efter pannan. Man kan alltså från dessa försök inte dra slutsatsen att tekniken i denna panna skulle fungera vid kontinuerlig drift.

Det är emellertid vår uppfattning att ovanstående tekniska problem är fullt möjliga att lösa även om det inom ramen för detta projekt inte fanns resurser till att göra detta. Ombyggnaden av Toftängen blev relativt kostsam och det är vår uppfattning att tekniken, även om sotproblemen löses, inte kommer att bli konkurrenskraftig vid ombyggnader av befintliga pannor.

Däremot har tekniken en klar möjlighet att klara NO_x -halter på endast några ppm vilket efterfrågas i vissa hårt belastade regioner som Kalifornien. Med rimligt utvecklingsarbete borde det vara möjligt att klara en integrering av katalysatorn i pannan utan allt för stora merkostnader. Mängden katalysator som behövs för 90% NO_x reduktion och dess kostnad uppskattas för en 10 MW_{th} anläggning till:

Katalysator	Katalysatoryta	Kostnad
NO_x -red (TWC)	10 m ²	SEK 45 000
Oxidations	20 m ²	SEK 70 000

7 ANDRA TEKNIKER FÖR NO_x-REDUKTION I GASPANNOR.

Det finns idag två etablerade tekniker för att nå låga NO_x värden. Den vanligaste och idag förhärskande tekniken är att använda låg-NO_x brännare med vilka man kan nå 20-40 mg/MJ. Om kraven inte är högre än detta kan inte TWC konceptet konkurrera prismässigt vare sig på nyinstallation eller vid efterinstallation. En efterinstallation i Toftängen av en modern låg-NO_x brännare skulle enligt offert från Dunphy kosta ca SEK 250 000.

Om däremot kraven skärps till under 10 mg/MJ går inte detta att erhålla med en låg-NO_x brännare. Den idag etablerade tekniken för nå dessa värden är SRC (Selective Catalytic Reduction) [1]. Denna teknik kräver dels en katalysator och dels en injektionssystem för ammoniak. Kostnaden för efterinstallation på anläggning på 10 MW_{th} uppskattas till över 1 MSEK.

8 SLUTSATSER

De idag etablerade teknikerna ser ut att i såväl nyinstallation som vid efterinstallation vara ett mer konkurrensvärdigt alternativ än med trevägskatalys så länge lagkraven för NO_x utsläpp ligger kring 20 mg/MJ. Om man i framtiden skulle få krav på sig att reducera NO_x utsläppen till nivåer kring 5 mg/MJ blir detta svårt att nå med låg-NO_x brännare. I så fall återstår att antingen tillgripa SCR eller tekniken beskriven i denna rapport. I nyinstallation borde i så fall trevägskatalys kunna konkurrera.

Om man i framtiden skulle gå vidare med tekniken måste detta göras i ett mer nära samarbete mellan en katalysatortillverkare och en brännartillverkare än vad som var fallet i detta projekt.

9 LITTERATUR

1. Heck, Faurouto “Catalytic Air Pollution Control”.
2. F.A. Silversand “Utveckling av katalytisk rening av avgaser från befintlig panna”, SGC rapport 087.
3. F.A. Silversand “Evaluation of three-way-catalysis for NO_x-abatement in large gas-fired appliances” SGC rapport 104.



SE-205 09 MALMÖ • TEL 040-24 43 10 • FAX 040-24 43 14
www.sgc.se • info@sgc.se
