

Teknik för låga kväveoxidemissioner vid naturgasförbränning

Del A

Teori, normer och forskning

SYDKRAFT

swedegas ab  västgas ab

FUD 87

FORSKNING • UTVECKLING • DEMONSTRATION

Teknik för låga kväveoxidemissioner vid naturgasförbränning
del A
Teori, normer och forskning

Mikael Näslund

*046 - 10 92 71 din. femmark 7 öre kvist.
10 92 74 vx.*

februari 1988

Sammanfattning

Under de senaste åren har förbränningsprocessers miljöpåverkan alltmer aktualiserats, bl a som en följd av skogsskadorna. I samband med naturgasförbränning diskuteras nästan bara kväveoxider, NO_x . Detta har sin grund i att naturgasen är "ren", dvs innehåller inga eller endast försumbara halter av svavel och tungmetaller.

I rapporten redogörs för kväveoxidens miljöpåverkan, hur de bildas och begränsas samt hur de anges.

Vid naturgasförbränning har huvuddelen av kväveoxiderna termiskt ursprung, sk termisk NO_x . Detta faktum och att bränslet redan är i gasfas ger goda möjligheter att på ett relativt enkelt sätt minska kväveoxidbildningen i flammen, primära metoder. Bland dessa finns rökgasrecirkulation, flerstegsförbränning, förändrat luftöverskott, vatteninjektion och katalytisk förbränning.

Jämförelser mellan olika bränslen visar att naturgasförbränning ger lägre kväveoxidemissioner i de allra flesta processer då ingen NO_x -reducerande utrustning används. Dessutom ges exempel på gällande gränsvärden i några länder.

I ett avslutande kapitel berörs forskning kring låg- NO_x -utrustning som speciellt utnyttjar gasens egenskaper.

Innehåll

1	Bakgrund och syfte	3
2	Kväveoxidernas inverkan på naturen	4
2.1	Kemiska reaktioner i atmosfären	5
2.2	Påverkan på växter	5
3	Angivelser av NO_x-emissioner	7
3.1	Omräkning av koncentration från ett tillstånd till ett annat	7
3.2	Omräkning från koncentration till emitterad mängd per energienhet	8
3.3	Omräkning mellan mg/MJ och mg/kWh	9
3.4	Nomogram	9
4	Bildning av kväveoxider	12
4.1	Termisk NO _x	12
4.2	Prompt NO _x	13
5	Hur minskas kväveoxidemissionerna?	15
5.1	Primära åtgärder	15
5.1.1	Två- eller flerstegsförbränning	15
5.1.2	Rökgasrecirkulation	16
5.1.3	Förändring av luftöverskott	16
5.1.4	Vatteninjektion	17
5.1.5	Katalytisk förbränning	17
5.1.6	Reduktionspotentialen med primära åtgärder	17

5.2	Sekundära åtgärder	18
5.2.1	Selektiv katalytisk reduktion (SCR)	18
5.2.2	Icke-selektiv katalytisk reduktion (NSCR)	19
6	Jämförelse mellan naturgas och andra bränslen	22
6.1	Mätningar på befintliga anläggningar	22
6.2	Gränsvärden	24
6.2.1	Västtyskland	24
6.2.2	Nederländerna	25
6.2.3	De svenska reglerna	26
6.3	Kan en låg-NO _x -gräns definieras?	26
7	Exempel på teknik med låg kväveoxidbildning	28
7.1	Babcock ASR	28
7.2	LOI SINOX – I	29
7.3	Alzeta Pyrocore	30
8	Forskning och framtida utvecklingslinjer	32
8.1	Gasturbinbrännkammare	33
8.2	Glassmältare	33
8.3	Katalytiskt strålningsrör	35
8.4	Understökiometrisk brännare	36
8.5	Slutord om forskning och utveckling	37

1 Bakgrund och syfte

Dagens miljödebatt har alltmer handlat om emissioner av kväveoxider, som delvis anses ligga bakom skador på skog och andra växter. Även naturgasen, som liksom kol och olja är ett fossilt bränsle, omfattas av intresse i debatten. Till skillnad från dessa bränslen är naturgasen "ren", dvs innehåller inga eller bara försumbara mängder av svavel, tungmetaller eller organiskt bundet kväve. Naturgasen är redan i grundtillståndet i gasfas, vilket underlättar styrningen av förbränningsprocessen. Detta faktum ökar förutsättningarna att åstadkomma låga och ibland även extremt låga halter av kväveoxider, NO_x , vid förbränningen.

Eftersom både naturgas och diskussionerna kring kväveoxider är relativt nya företeelser i Sverige finns det idag ett behov av en sammanställning av teori för kväveoxidbildning, huvudsakliga reduktionsmetoder och gränsvärden samt praktiska tillämpningar vid naturgasförbränning. Sammanställningen består av två separata delar, teori och praktiska tillämpningar, skrivna så att de bildar en enhet men som utan problem kan läsas var för sig. Teoridelen har skrivits av Mikael Näslund vid Energigasinstitutet vid LTH och sammanställningen av praktiska tillämpningar har gjorts av Ingemar Gunnarsson, Västgas i Göteborg, Rapporterna är koncentrerade till industriella tillämpningar. Projektet är i sin helhet finansierat av Swedegas.

De två rapporterna syftar främst till att fungera som kompetensuppbyggnad inom de naturgasdistribuerande företagen i Sverige men bör även kunna täcka kunskapsbehovet i en betydligt vidare krets.

2 Kväveoxidernas inverkan på naturen

NO_x är en samlande beteckning för olika kväveoxider, NO , NO_2 m fl. Vid förbränningen bildas huvudsakligen NO och i mindre omfattning NO_2 . Direkt efter förbränningen är relationen ca 90 % NO och 10 % NO_2 . Genom reaktion med andra ämnen bildas de slutprodukter som kan påverka naturen.

Idag uppgår det årliga kväveoxidnedfallet i Sverige till ca 250000 ton (räknat som NO_2) [2]. Detta motsvarar ungefär de svenska kväveoxidutsläppen varför import och export av kväveoxider är ungefär lika stora. Då stora delar av de svenska kväveoxidemissionerna förs ut över gränserna kommer nedfallet över Sverige att till övervägande del ha ett utländskt ursprung, ca 70 %. En närmare indelning av de svenska kväveoxidemissionernas ursprung ger följande fördelning [1], tabell 2.1.

källa	andel, %
Transportsektorn	60
Energiproduktion	20
Industriprocesser	10
Övrigt	10

Tabell 2.1 Svenska NO_x -utsläpp

I transportsektorn kommer kväveoxiderna till allra största delen, 90 %, från vägtrafiken.

Det är klart att NO_x -emissionerna från naturgasförbränning bara kommer att utgöra en liten del av de totala svenska emissionerna men detta minskar naturligtvis inte motivet att sträva efter en miljövänlig energianvändning. Möjligheterna att nå låga NO_x -emissioner är en fördel för naturgasen gentemot andra bränslen.

I utländsk litteratur framhävs ofta möjligheten att genom hög verkningsgrad erhålla lägre totala utsläpp. Vid rökgaskondensering, som är speciellt lämplig vid naturgasanvändning tack vare frånvaron av svavel, binds även en del NO_x till kondensvattnet varför emissionerna blir lägre.

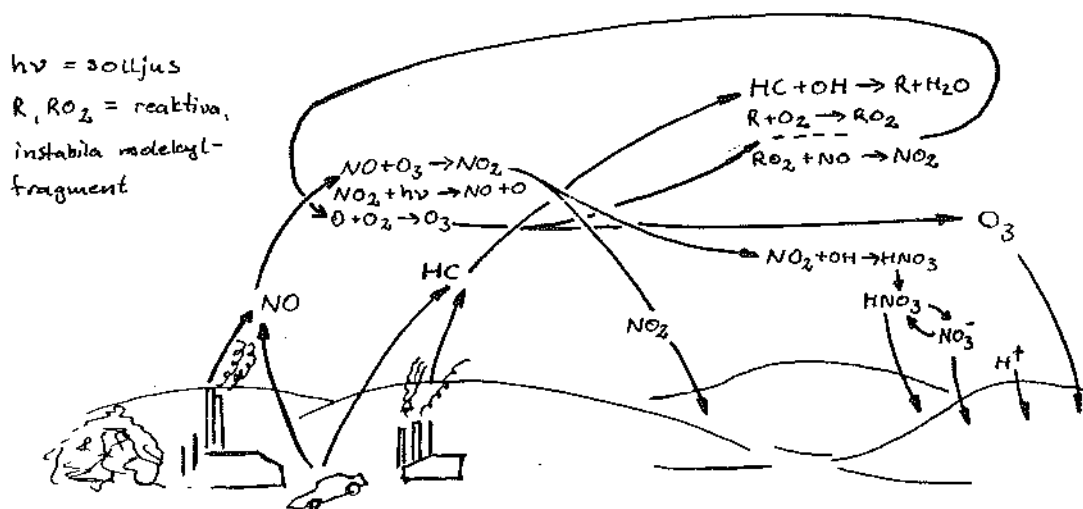
Orsakerna till dagens skogsskador och om de är tillfälliga eller ej är omdebatterade. Utan tvivel har dock kväveoxider och deras omvandlingsprodukter negativ inverkan på naturen. Följande beskrivning är hämtad ur [2] och [3].

2.1 Kemiska reaktioner i atmosfären

Kvävemmonoxiden (NO) i rökgaserna omvandlas inledningsvis till kvävedioxid (NO₂). Denna kan sedan följa skilda reaktionsvägar. En av vägarna innebär att NO₂ bildar salpetersyra (HNO₃), som i vätskedroppar kan delas upp i nitrat- (NO₃⁻) och vätejoner (H⁺). NO₂ kan också falla direkt ned på marken.

Kväveoxiderna kan vidare bilda miljöpåverkande ämnen genom reaktion med andra föroreningar. Kolväten och kväveoxider kan under inflytande av solljuset bilda fotokemiska oxidanter. Dessa kan bli en upphov till smog men de kan i sig också utgöra en miljöfara. Ozon (O₃) är en av dessa och räknas till luftföroreningarna i de lägre luftlagren men är som bekant nödvändigt i de övre luftlagren som skydd mot solens ultraviolettera strålning. Kolvätena kan ha både naturliga och icke-naturliga ursprung. Endast mängden icke-naturliga kolväten är påverkbar och här utgör bilarna en stor källa. I figur 2.1 visas schematiskt vilka kemiska reaktioner som ingår i kväveoxidernas omvandling [2].

Luftföroreningarna återfinns i ett ganska tunt skikt av atmosfären, bara upp till några km höjd. I detta skikt transporteras luftföroreningarna och här sker omvandlingen mellan olika ämnen. Varken NO eller NO₂ faller till marken särskilt enkelt och kan följaktligen transporteras långa sträckor. Nitratjonerna kan däremot deponeras på marken vid nederbörd.



Figur 2.1 Kemiska reaktioner vid NO_x-spridning i atmosfären

2.2 Påverkan på växter

Växtskadorna uppkommer som följd av påfrestande och utlösande faktorer. De grundläggande påfrestningarna åstadkoms av luftföroreningar, jordmån och näringstillstånd. De utlösande faktorerna är t ex klimatet (kyla, torra och blåst) och tillfälliga höga koncentrationer av luftföroreningar. Naturligtvis kan växtskador också orsakas av skadedjursangrepp och sjukdomar.

De ämnen som bildats ur de ursprungliga kväveoxiderna kan inverka på det ekologiska systemet på två sätt, nämligen

- direkt påverkan på växtdelar ovan jord
- indirekt påverkan av synliga växtdelar via marken

Direkt påverkan av NO_x på växterna är betydligt mindre än från SO_2 . Ozon kan orsaka gulnad och vävnadsstörningar på växten. Inverkan av NO_x förstärks i kombination med andra luftföroreningar. Några vetenskapsmän håller ozon ansvarigt för de nya skogsskadorna.

Indirekt påverkan anses främst ske genom sänkning av markens pH-värde, försurning. Om markens pH understiger 3 skadas rötter och många markorganismer. Näringsämnen kan då tvättas ur marken och giftiga metalljoner frigörs.

Normalt har marken brist på kväve, vilket verkar tillväxthämmande. Kvävetillförsel från bl a förbränning minskar underskottet som slutligen kan övergå i en kvävemättnad. Ytterligare kväve kommer att transporteras till vattendrag. Kvävetillskottet i dessa påskyndar tillväxt, som kan ge upphov till syrebrist och växtöd, främst på bottenar, jfr delar av Kattegatt.

På senare tid har även utsläpp av N_2O , lustgas, uppmärksammats. Någon skadlig inverkan på människan vid måttliga och tillfälliga expositioner har lustgasen inte, jfr användningen vid förlossningar, men väl på ozonskiktet. Eftersom N_2O är stabilt kan det nå stratosfärens ozonskikt utan omvandlingar. Man har idag ingen eller bara begränsad kunskap om N_2O -emissionerna. Det kan inte heller med säkerhet sägas om mätinstrument för NO_x även reagerar för N_2O . Det är alltså för tidigt att utveckla detta eventuella problem utan det nämns endast i sammanhanget.

3 Angivelser av NO_x -emissioner

NO_x -emissioner anges i ett flertal enheter, vilket lätt skapar förvirring och försvårar jämförelser. I detta avsnitt redogörs för de olika enheterna. Vidare redovisas hur man räknar om från en enhet till en annan.

Vanligtvis anges NO_x som koncentration i rökgaserna eller som massan NO_x (nästan uteslutande som NO_2) per energienhet. De följande ekvationerna möjliggör omräkning från koncentration vid ett givet tillstånd till ett annat och från koncentration till massa per tillförd energienhet.

NO_x -emissionerna anges i rapporten genomgående i mg/MJ där energin avser till processen inmatad eller tillförd energi. Då emissionerna anges på detta sätt och inte som koncentration i rökgaserna (t ex ppm) får man ett värde som inte påverkas av eventuell utspädning av rökgaserna.

3.1 Omräkning av koncentration från ett tillstånd till ett annat

Då NO_x -emissionerna anges som koncentration i rökgaserna, i detta fall som ppm, refereras till olika tillstånd, t ex 0 eller 6 % O_2 i rökgaserna. NO_x -mätningarna behöver inte ha gjorts vid det angivna O_2 -värdet utan det utnyttjas som referensvärde vid jämförelser. Med följande ekvation kan man räkna om aktuell koncentration mellan olika tillstånd.

$$NO_x[x\%O_2] = \frac{(g_{ot} + (\lambda - 1) \times l_{ot}) \times NO_x[y\%O_2]}{g_{t2}} \quad (3.1)$$

där

$NO_x(x\%O_2)$	koncentration vid önskat tillstånd, ppm
g_{ot}	torr rökgasmängd vid stökiometrisk förbränning $m_{avgas}^3 / Nm_{naturgas}^3$
λ	luftfaktor vid mätning, dvs relationen mellan mängd förbränningsluft och stökiometriskt luftbehov
l_{ot}	torr luftmängd för stökiometrisk förbränning $m_{luft}^3 / Nm_{naturgas}^3$
$NO_x(y\%O_2)$	uppmätt koncentration i torra rökgaser, ppm
g_{t2}	torr rökgasmängd vid sökt tillstånd, $m_{avgas}^3 / Nm_{naturgas}^3$

Det händer också att NO_x -emissionerna uttrycks i enheten $\text{mg}/\text{m}_{\text{avgas}}^3$. Omräkningen från en angivelse i ppm görs genom multiplikation med densiteten för NO_2 . Även här måste man referera till ett bestämt tillstånd, x % O_2 , för att möjliggöra jämförelser.

3.2 Omräkning från koncentration till emitterad mängd per energienhet

Om man vill omvandla NO_x -halten från rökgaskoncentration till att referera till massa NO_2 per tillförd energienhet kan följande ekvation användas.

$$E = \rho \times \frac{g_{\text{ot}}}{H_i} \times \frac{21}{21 - O_2} \times \text{NO}_x \quad (3.2)$$

där

E Emission, mg/MJ eller mg/kWh

ρ densiteten (NO_2), kg/m^3

g_{ot} torr rökgasmängd vid stökiometrisk förbränning, $\text{m}_{\text{avgas}}^3/\text{Nm}_{\text{natargas}}^3$

H_i gasens undre (effektiva) värmevärde, MJ/Nm^3 eller kWh/Nm^3

O_2 O_2 -koncentration i torra rökgaser, vol-%

NO_x uppmätt koncentration av NO_x i torra rökgaser, ppm_v

Data för beräkningarna kan erhållas ur t ex Naturgashandboken (Sydgas, 1981). Här bifogas dock de data som krävs för beräkningar med dansk naturgas. Den danska gasens sammansättning framgår av tabell 3.1.

gaskomponent	vol-%
metan, CH_4	91,1
etan, C_2H_6	4,7
propan, C_3H_8	1,7
butan, C_4H_{10}	1,4
koldioxid, CO_2	0,5
kväve, N_2	0,6

Tabell 3.1 Sammansättning av dansk naturgas.

Resterande data följer nedan. Avvikelsen då man använder dessa data för en annan naturgas av grupp H¹ än den danska blir liten, någon enstaka procent.

¹Natargas grupp H har ett Wobbeindex, W , baserat på övre värmevärdet i intervallet 47,73—55,68 MJ/Nm^3 . Wobbeindex definieras som $W=H_i/\sqrt{d_v}$, där H_i är gasens övre värmevärde och d_v är gasens densitet relativt luft. $d_v=0,624$ för dansk naturgas.

storhet värde

H_i	undre värmevärdet, 39,0 MJ/Nm ³ eller 10,83 kWh/Nm ³
H_s	övre värmevärdet, 43,2 MJ/Nm ³ eller 12,0 kWh/m ³
l_{ot}	10,37 Nm ³ torr luft/Nm ³ gas
g_{ot}	9,32 Nm ³ torra rökgaser/Nm ³ gas
ρ_{NO_2}	2,1095 kg/Nm ³

3.3 Omräkning mellan mg/MJ och mg/kWh

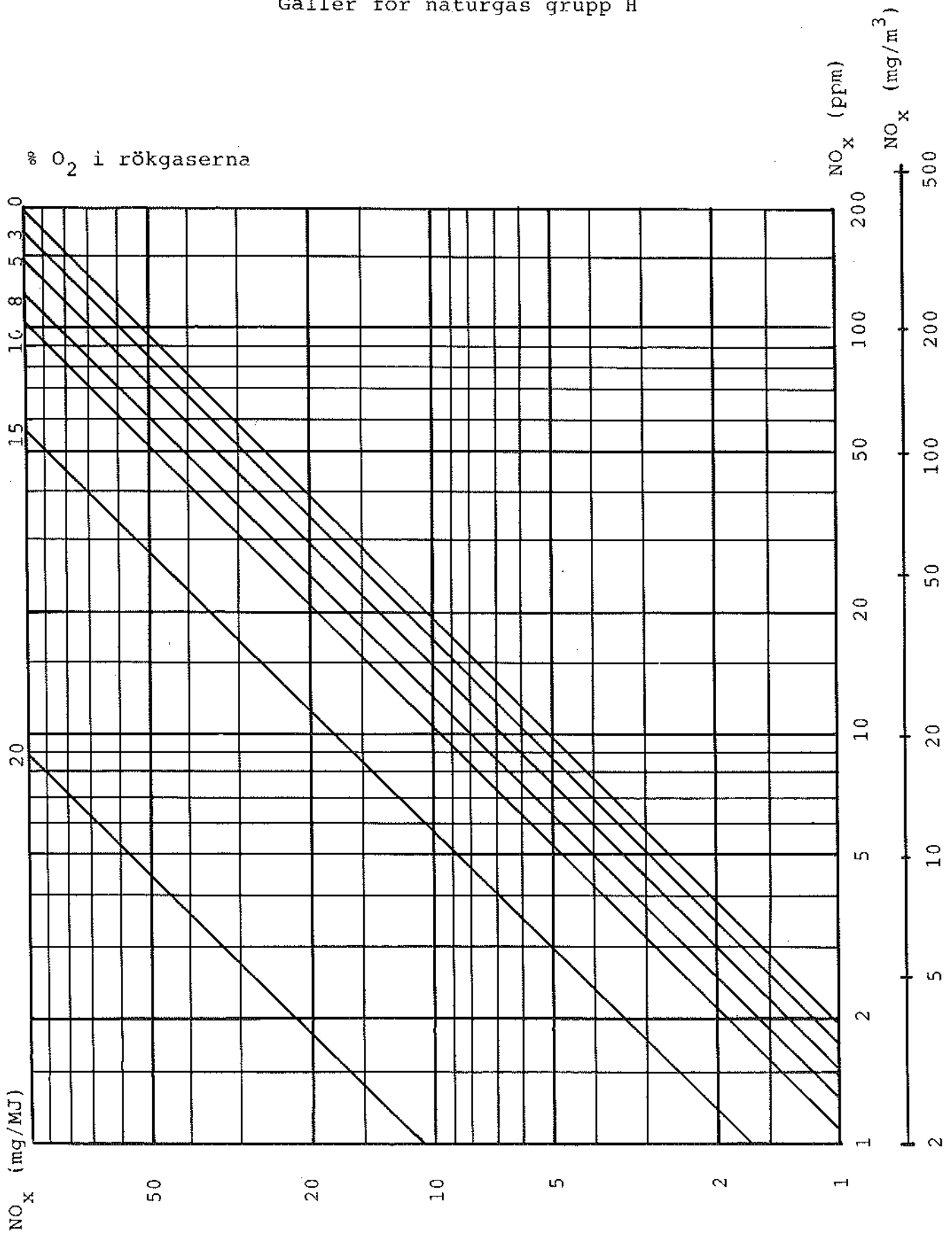
Omräkningen sker enkelt genom multiplikation eller division med faktorn 3,6 enligt

$$E\left(\frac{mg}{MJ}\right) = \frac{1}{3,6} \times E\left(\frac{mg}{kWh}\right) \quad (3.3)$$

3.4 Nomogram

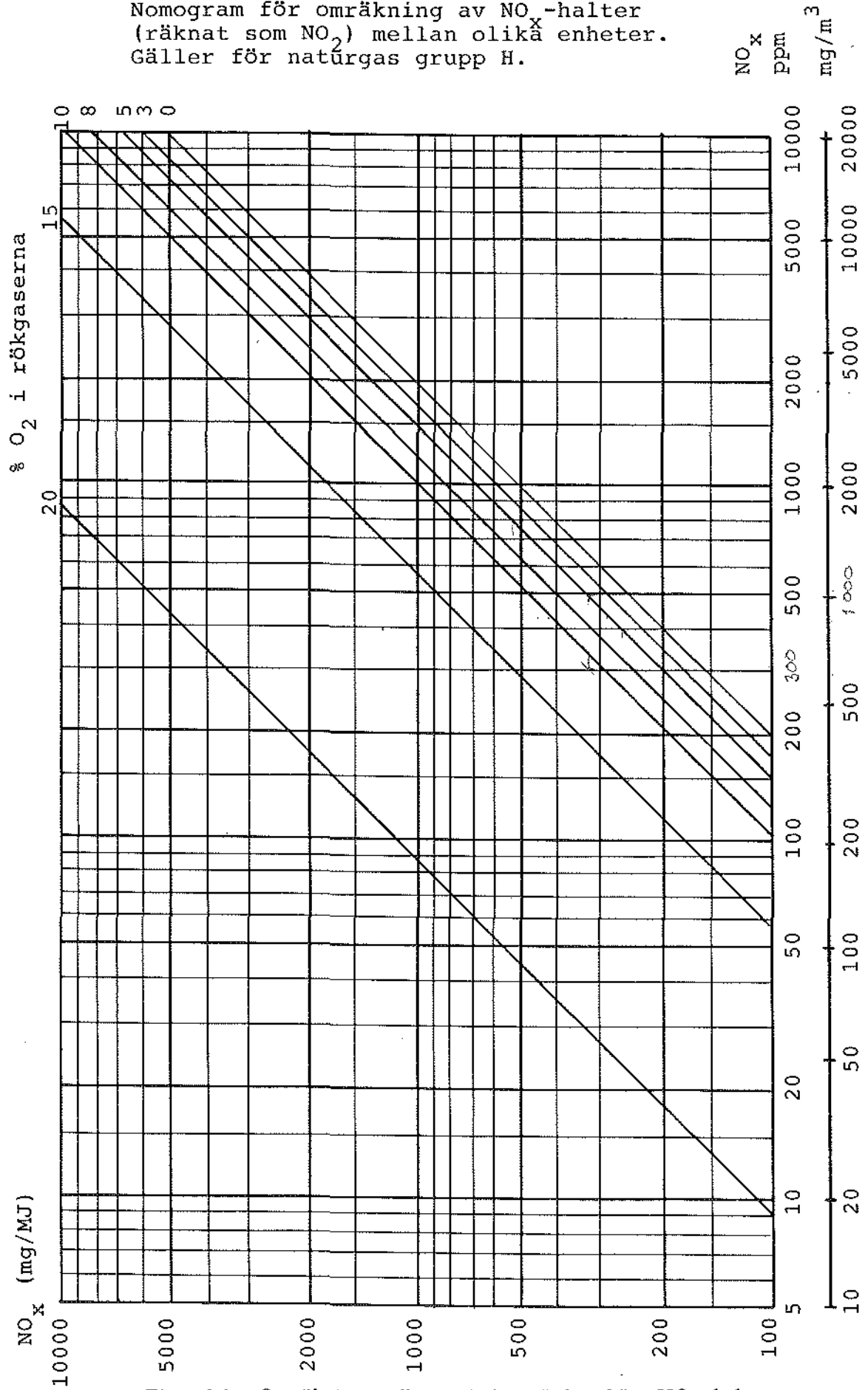
På följande sidor ges två nomogram för omräkning mellan skilda NO_x-angivelser. Nomogrammen är huvudsakligen beräknade med ekvation (3.2) och här givna data för den danska naturgasen. I figurerna 3.1 och 3.2 kan omräkningar göras mellan alla de enheter som nämnts. Två exempel visar användningen. 20 ppm vid 0 % O₂ är samma som 10 mg/MJ 15 ppm vid 5 % O₂ i rökgaserna. Ett andra exempel visar att 50 ppm vid 0 % O₂ är en lägre emission än 30 ppm vid 10 % O₂ i rökgaserna.

Nomogram för omräkning av NO_x -halter
 (räknat som NO_2) mellan olika enheter.
 Gäller för naturgas grupp H



Figur 3.1 Omräkning mellan emissionsvärden, låga NO_x -halter

Nomogram för omräkning av NO_x -halter
 (räknat som NO_2) mellan olika enheter.
 Gäller för naturgas grupp H.



Figur 3.2 Omräkning mellan emissionsvärden, höga NO_x -halter

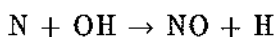
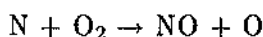
4 Bildning av kväveoxider

För att förstå varför vissa åtgärder minskar NO_x -bildningen är det nödvändigt att klargöra uppkomsten av NO_x och hur denna påverkas av olika parametrar.

Det för kväveoxiderna nödvändiga kvävet kan ha två ursprung. Det kan dels komma från förbränningsluften dels från organiska kväveföreningar i bränslet. Då naturgas inte innehåller några organiska kväveföreningar kommer den fortsatta beskrivningen av bildningsmekanismer att koncentreras till NO_x från förbränningsluften. Vidare är denna NO_x summan av sk termisk och prompt NO_x . Prompt NO_x bildas i flamfronten och utgör i vanliga fall endast en mindre del av den totala NO_x -bildningen.

4.1 Termisk NO_x

Som namnet anger är termisk NO_x temperaturberoende, i själva verket starkt temperaturberoende. Bildningen av termisk NO_x är bränsleberoende. De grundläggande reaktionerna för bildandet av termisk NO_x eller Zeldovichmekanismen är:



Den första reaktionen är hastighetsbestämmande och kraftigt beroende av flamtemperaturen. Den hastighet med vilken NO bildas kan beskrivas med följande ekvation.

$$\tau_{\text{NO}} = 2\rho \times k \times \frac{m_{\text{O}}}{M_{\text{O}}} \times \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}}$$

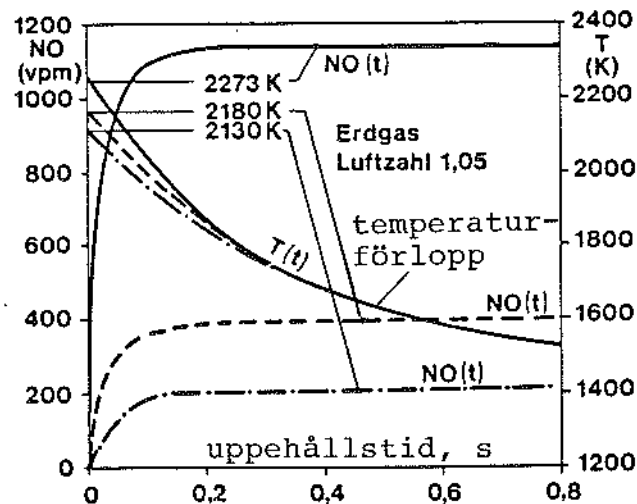
$$k = \text{konst} \times e^{\frac{-38000}{T}}$$

där

ρ	densiteten, kg/Nm ³
M_O	molmassan för O, kg/kmol
M_{N_2}	molmassan för N ₂ , kg/kmol
m_O	mängden O
m_{N_2}	mängden N ₂
T	temperaturen, K

Som illustration till ekvationen visas i figur 4.1 NO-haltens beroende av temperatur och tid.

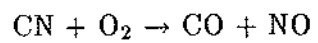
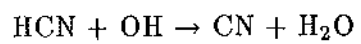
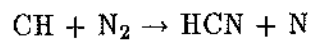
Av ekvationen framgår att NO-bildningen är exponentiellt beroende av flamtemperaturen, vilket tydligt syns i figur 4.1. Vidare minskas NO-bildningen om O- eller N₂-halten hålls på en låg nivå. NO-bildningen är dessutom approximativt linjär mot uppehållstiden då denna är kort. Om NO-bildningen skall hållas nere så skall man främst eftersträva en låg flamtemperatur. Vidare ger kort uppehållstid i de NO-producerande områdena och minskad koncentration av syre och kväve en lägre NO-halt.



Figur 4.1 Flamtemperaturens inverkan på NO-bildningen

4.2 Prompt NO_x

Den andra av kväveoxidernas bildningsmekanismer vid naturgasförbränning är alltså prompt NO_x. Som tidigare nämntes utgör prompt NO_x bara en mindre del av den totala NO_x-bildningen vid naturgasförbränning. I [5] har prompt NO_x uppskattats till 20–30 % av de totala kväveoxidemissionerna från gasförbränning i industri, kraftverk och gasturbiner. Prompt NO_x uppskattades utgöra en större andel från hushållsapparater. Till skillnad från termisk NO_x är prompt NO_x bara svagt temperaturberoende men däremot tryck- och bränsle/luft-talberoende. Eftersom prompt NO_x bildas i flamfronten deltar kolvätefragment i bildningen och detta gör att bildningen är svår att påverka. De ingående kemiska reaktionerna anses vara bli följande:



I låg- NO_x -utrustning utgör prompt NO_x en större andel av NO_x -emissionen eftersom åtgärderna hindrar bildningen av termisk NO_x .

5 Hur minskas kväveoxidemissionerna?

Vid reduktion av NO_x talar man om primära respektive sekundära åtgärder. De primära innebär att man minskar bildningen av NO_x medan de sekundära innebär en rening av rökgaserna.

5.1 Primära åtgärder

Genomgången av NO_x -bildningen i föregående avsnitt visade att låg flamtemperatur och kort uppehållstid är de faktorer som i vanliga fall är möjliga att påverka. De metoder som används vid konstruktion av låg- NO_x -brännare är följande:

- två- eller flerstegsförbränning
- rökgasrecirkulation
- minskat (extremt lågt) eller mycket högt luftöverskott
- vatteninjektion
- katalytisk förbränning

Oavsett metod är det dock viktigt att gas och förbränningsluft noga blandas. En god blandning minskar risken för att lokala temperaturtoppar uppstår med ökad NO_x -bildning som följd. Förbränningsrummets utformning och omgivningens kylning av flammen inverkar också på NO_x -bildningen men berörs inte närmare i denna framställning.

5.1.1 Två- eller flerstegsförbränning

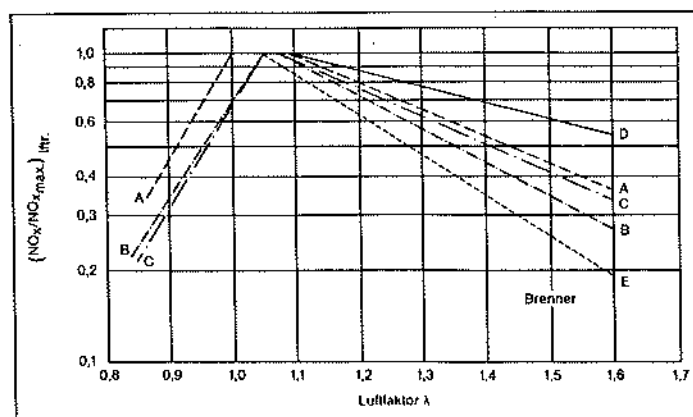
Denna metod innebär att gasen förbränns i två eller flera zoner; i den första sker förbränningen understökiometriskt och fullbordas genom tillförsel av sekundärluft i den andra (sekundära) zonen. NO_x -bildningen i den första zonen blir låg eftersom både temperaturen och tillgången på syreatomer är låg. Temperaturen hålls nere tack vare att förbränningen här är ofullständig. Även i den andra zonen, där förbränningen fullbordas, är temperaturen låg.

5.1.2 Rökgasrecirkulation

Genom att antingen mekaniskt återföra en del av rökgaserna till brännaren, extern rökgasrecirkulation (med t ex en fläkt), eller utformning av brännaren så att en del rökgaserna själv recirkulerar, intern recirkulation, erhålls en sänkning av NO_x -bildningen. Recirkulationen innebär att flamtemperaturen och syreatomkoncentrationen minskar då gas/luftblandningen späds ut av recirkulerande rökgaserna. Man inser då att rökgasrecirkulation även kan påverka flamstabiliteten. Även ofullständig förbränning kan uppstå om alltför mycket rökgaserna recirkuleras. Normalt recirkuleras 10 – 20 % av rökgaserna. Befintliga brännare och pannor kan byggas om till extern rökgasrecirkulation.

5.1.3 Förändring av luftöverskott

En minskning av luftöverskottet minskar även tillgången på syre (största delen av syret åtgår ju vid förbränningen) och kväveoxidbildningen försvåras. Flamtemperaturen höjs dock vid sjunkande luftöverskott, alltså en risk för att NO_x -bildningen ökar. I figur 5.1 visas mätningar av NO_x -emissionerna från några brännare där luftöverskottet varierats. Kombinationen av relativt hög temperatur och tillgången på syreatomer ger maximal NO_x -bildning, i dessa fall vid ca 5 % luftöverskott [3]. Rökgasförlusten minskar om luftöverskottet minskar, dvs verkningsgraden ökar, vid oförändrad rökgasstemperatur efter processen.



Figur 5.1 NO_x -bildning som funktion av luftöverskottet för några brännare

I figur 5.1 noterar vi att NO_x -bildningen sjunker med ökande luftöverskott. Detta orsakas av att flamtemperaturen sjunker med ökande luftöverskott. Vid 80 % luftöverskott är flamtemperaturen ca 1300 °C (vid stökiometri är flamtemperaturen ca 1950 °C) och NO_x -emissionerna kan då bli extremt låga, <2 mg/MJ. Luftöverskotten kring 80 % används idag endast i specialbrännare där rökgaserna används direkt till torkning eller uppvärmning. Metoden används även i något fall i gasmotorer, dock med något lägre luftöverskott, ca 70 %.

5.1.4 Vatteninjektion

Vatteninjektion tillämpas i första hand i gasturbiner och innebär att vatten sprutas in gasturbinbrännkammare, och förångas i flammen. Detta sänker flamttemperaturen och har alltså en positiv inverkan på NO_x -bildningen. Kväveoxidemissionerna kan på detta sätt minskas med upp till 70 %. Vatteninjektion kan negativt påverka CO-emissionerna. Den injekterade vattenmängden kan vara av samma storleksordning som bränslemängden.

5.1.5 Katalytisk förbränning

Vid katalytisk förbränning [6] fastnar bränsle och syre på en katalysatoryta och oxideras. Katalysatorn sänker tröskelenergin för "förbränningsreaktionen". Förbränningsprodukterna lämnar sedan enkelt katalysatorytan. Katalytisk förbränning är en normal biologisk reaktion som kan äga rum vid förvånansvärt låga temperaturer, i extrema fall ned till $-150 - -190$ °C. Den låga NO_x -bildningen härrör från att temperaturen kan hållas mycket låg. Kvävet fastnar inte på katalysatorn och minskar alltså också risken för bildning av NO_x .

Till skillnad från traditionell förbränning med flamma kan den katalytiska förbränningen ske där gas/luft-förhållandet är utanför de traditionella flambarhetsgränserna, ca 5-15 vol-% naturgas i luft.

Katalysatormaterialet fördelas på ett poröst bärarmaterial, t ex en keram. Katalysatorn drabbas, till skillnad från andra NO_x -reducerande åtgärder, av åldring och sänkt kapacitet. Denna orsakas av bl a föroreningar i bränslet, mekanisk förslitning och termisk åldring. Föroreningar i bränslet förekommer oftast inte i gasformiga bränslen.

5.1.6 Reduktionspotentialen med primära åtgärder

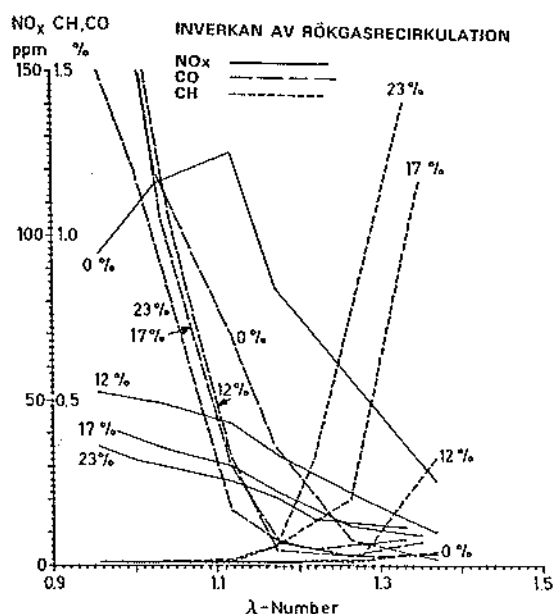
De primära åtgärderna har olika potential rörande minskad NO_x -bildning. Det skall genast sägas att flera enskilda åtgärder kan användas samtidigt men att den totala NO_x -minskningen inte är summan av de enskilda åtgärderna utan lägre. Reduktionspotentialen för olika primära åtgärder ses i tabell 5.1, nedan.

metod	Reduktions- potential, %
tvåstegsförbränning	20-50
rökgasrecirkulation	20-50
reducerad luftförvärmning	10-40
vatteninjektion	30-70
reducerad luftförvärmning	10-40
katalytisk förbränning	90

Tabell 5.1 Reduktion med primära åtgärder

Vid Lunds Tekniska Högskola har mätningar och jämförelser [7] gjorts mellan de skilda metoderna vid naturgaseldning. Försöken gjordes i en laboratorieuppställning byggd speciellt

för försöken. Man skall dock hålla i minnet att NO_x -reducerande åtgärder kan påverka flammstabiliteten och emissionerna av andra ämnen, CO och oförbrända kolväten (C_nH_m), se figur 5.2.



Figur 5.2 Emissioner vid rökgasrecirkulation (λ = lufttal)

I figur 5.2 ser man, att om maximal NO_x -reduktion eftersträvas, så kan detta resultera i ökade halter av koloxid (CO) och oförbrända kolväten (C_nH_m), ibland till oacceptabla nivåer. En minskning av NO_x -bildningen är således en balansgång mellan låg NO_x -bildning och bildning av andra oönskade ämnen.

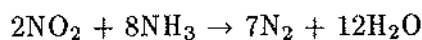
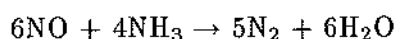
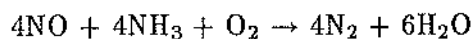
I kapitlet "Exempel på teknik med låg kväveoxidbildning" berörs reduktionsmetoderna i en genomgång av några kommersiellt tillgängliga utrustningar med låga NO_x -emissioner.

5.2 Sekundära åtgärder

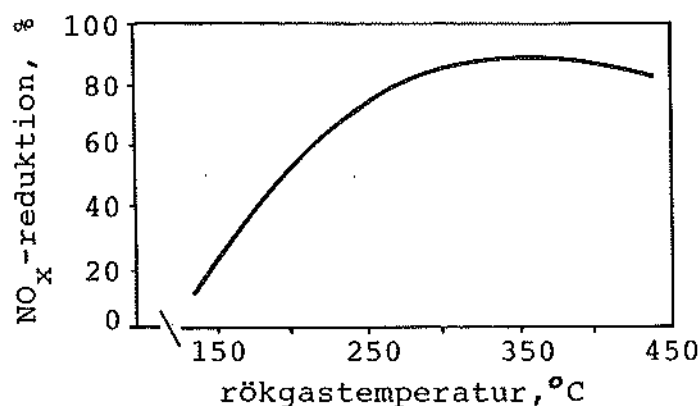
De sekundära åtgärderna, dvs rökgaserna renas från föroreningar med hjälp av katalysatorer placerade i rökgasströmmen, innefattar ett flertal metoder. Här skall två av metoderna beskrivas. De är katalytisk selektiv reduktion (SCR) och icke-selektiv katalytisk reduktion (NSCR) även kallad 3-vägskatalysator. Sekundära reduktionsmetoder finner man i stora anläggningar, t ex kraftverk eller där primära åtgärder inte är tillräckliga, t ex förbränningsmotorer.

5.2.1 Selektiv katalytisk reduktion (SCR)

I denna metod som först utvecklats i Japan reagerar NO_x med ammoniak vid katalysatorytan och bildar kvävgas och vatten. De reaktioner som uppträder beror på temperatur och katalysatormaterial och återfinns bland följande fyra:



Av reaktionsformlerna framgår att halten koloxid (CO) och oförbrända kolväten (C_nH_m) inte påverkas. Dessutom kräver metoden tillförsel av ammoniak, NH_3 . Ammoniaktillsatsen avgörs av NO_x -halten i rökgaserna men koncentrationen överstiger efter tillsatsen ej 10 ppm. Figur 5.3 visar att rökgastemperaturen bör ligga i området 300–400°C för maximal NO_x -reduktion, >80 %. I ett kraftverk (ångpanna) kan katalysatorn då placeras mellan economisern och luftförvärmaren.



Figur 5.3 Katalysatorprestanda som funktion av drifttemperatur

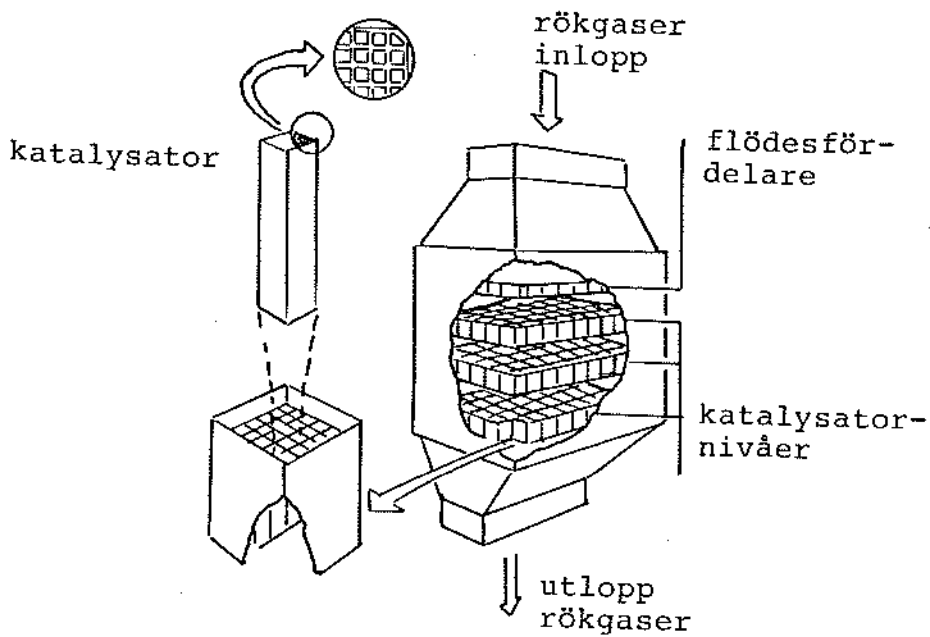
Katalysatorns utseende påminner om en bikaka, se figur 5.4. Exempel på katalysatormaterial är titaniumoxid som bas med beläggning av wolfram- och vanadinoxider. För att öka den effektiva ytan är katalysatormaterialet poröst.

Katalysatorns kapacitet är naturligtvis inte obegränsad (jfr katalytisk förbränning) utan avtar med tiden. Tyvärr har inga mätningar av den minskande kapaciteten i gaseldade pannor stått att finna, varför åldringsförloppet belyses med mätningar utförda på koleldad panna, figur 5.5.

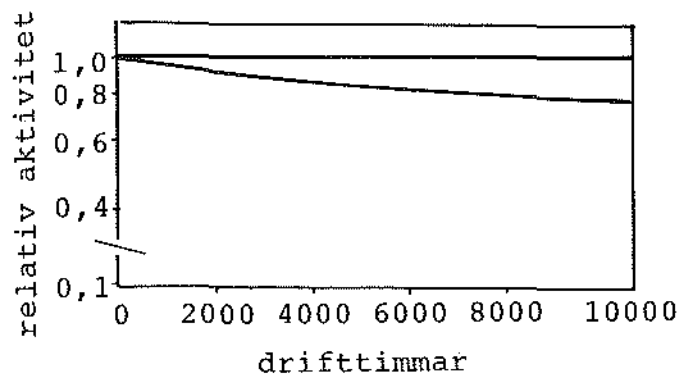
Gaseldning innebär inte samma påfrestning på katalysatormaterialet som koleldning eftersom rökgaserna inte innehåller SO_2 eller stoft, varför livslängden är större än vad som antyds i figur 5.5. Enligt [3] finns exempel i Japan där katalysatorerna ännu efter 40000 drifttimmar inte ansetts som förbrukade.

5.2.2 Icke-selektiv katalytisk reduktion (NSCR)

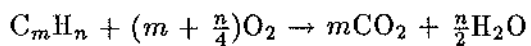
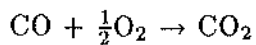
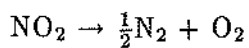
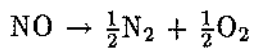
3-vägs-katalysatorn har fått sitt namn efter det faktum att tre skadliga ämnen reduceras, NO_x , CO och C_nH_m . Till skillnad från den selektiva katalytiska reduktionen kräver den icke-selektiva metoden att förbränningen sker i det närmaste stökiometriskt. De huvudsakliga reaktionerna är:



Figur 5.4 Schematisk bild av en katalysator

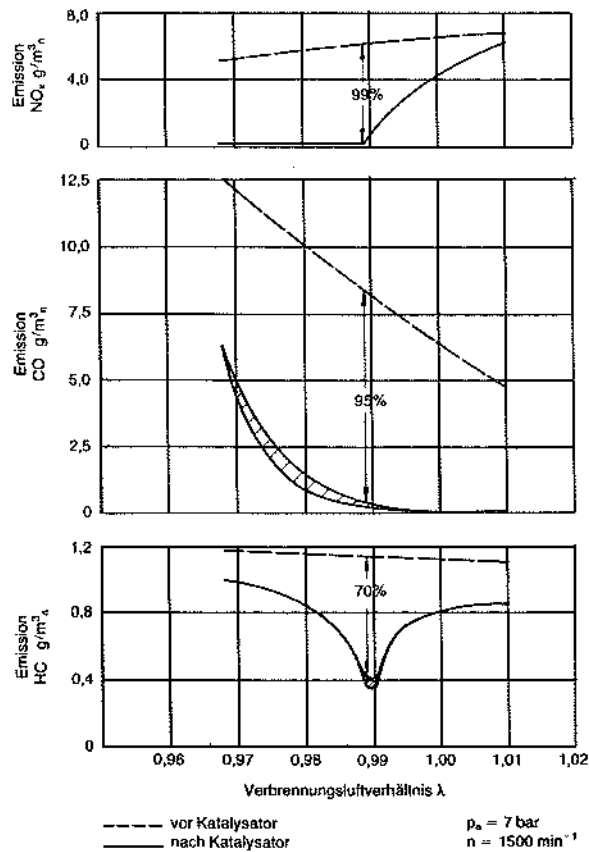


Figur 5.5 Katalysatorns kapacitet som funktion av drifttiden i en kolpanna



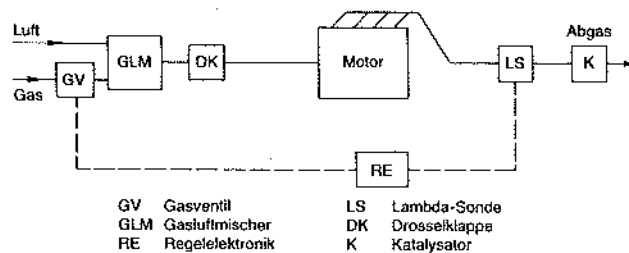
De reduktioner som kan erhållas med 3-vägs-katalysator illustreras med figur 5.6 [8], där också kravet på lufttalet, $\lambda=0,986-0,990$, dvs något understökiometriskt, tydligt framgår.

Katalysator-temperaturen, med andra ord rökgastemperaturen, skall vara i området 400-700°C för att maximala reduktioner skall erhållas. I figur 5.6 framgår klart hur noga det är att hålla ett korrekt lufttal; en avvikelse resulterar omedelbart i en kraftig ökning av



Figur 5.6 Reduktion med 3-vägs-katalysator

emissionerna. Katalysatorn är uppbyggd av ett stöd i keramik eller stål som belagts med en platina/rodium-katalysator. Reglerutrustningen är uppbyggd kring syrgasmätning med en sk lambda-sond. Styr- och reglerutrustningen beskrivs enklast med figur 5.7.



Figur 5.7 Styr- och reglerutrustning med en 3-vägs-katalysator

6 Jämförelse mellan naturgas och andra bränslen

Rapporten behandlar visserligen bara NO_x -emissioner. Det bör dock motiveras varför intresset koncentreras hit. Studerar man naturgasens sammansättning med avseende på svavel och tungmetaller finner man orsaken, se tabell 6.1 [9]. Emissioner av sot och aska är försumbara vid naturgasförbränning och vidare anses de polyaromatiska kolvätena (PAH), varav en del är cancerogena, vara betydligt mindre än vid eldning med andra bränslen.

förorening $\mu\text{g}/\text{MJ}$	Naturgas	Kol	Eo1	Eo5	torv	ved
Svavel (mg/MJ)	<1,0	310	70	240	120	20
Arsenik	<0,00003	150	0,5	2	100	5
Beryllium	–	40	0,2	0,2	5	–
Kadmium	<0,04	10	0,2	0,7	10	10
Kobolt	<0,0001	150	0,5	11	100	7
Krom	<0,003	400	0,6	1,2	250	50
Koppar	<0,0003	400	2,5	8,5	500	100
Kvicksilver	<0,004	4	0,09	0,06	5	1
Mangan	<0,001	2000	0,5	0,5	4500	5000
Nickel	<0,001	400	1,0	400	300	30
Bly	<0,006	500	3,0	25	250	200
Selen	<0,0005	60	0,2	2,5	50	10
Torium	–	120	–	–	–	–
Uran	–	50	–	–	–	–
Vanadin	<0,0003	900	2	1300	450	100
Zink	<0,003	1000	2	20	900	1200

Tabell 6.1 Olika bränslens innehåll av bl a tungmetaller

6.1 Mätningar på befintliga anläggningar

Många mätningar av NO_x har gjorts och redovisats. Den som bäst uppfyller våra önskemål om att spegla emissionerna från icke låg- NO_x -utrustning redovisades vid Världsgaskonferensen 1982 [10]. I undersökningen ingår ett större antal mätningar fördelade på olika processer och bränslen. Man kan på goda grunder anta att då mätningarna är några

är gamla så lär knappast någon låg-NO_x-utrustning finnas bland mätobjekten. Mätningarna lär därför spegla NO_x-emissionerna från konventionell utrustning på ett bra sätt.

Process	bränsle	antal mätningar	NO _x -emission medelvärde (mg/MJ)
Kraftverk	Naturgas	113	138
	olja	12	150
	kol	1	300
Industripannor	naturgas	82	85
	olja	5	127
	kol	4	295
Eldrörspannor	naturgas	61	44
	lätt olja	27	48
	tung olja	14	124
Gasmotorer	naturgas	34	1375
Gasturbiner	naturgas	58	134 ¹
	olja	2	400
Gasturbiner och avgaspanna	naturgas	10	119
"Reformers"	naturgas	5	48
"Furnaces", (högtempe- raturugnar)	naturgas	10	135
Raffinaderiugnar	asfalt/annat	19	200
"Kilns" (lågtempe- raturugnar)	naturgas	31	67
	olja	2	140
Glasugnar	naturgas	6	974
Torkare	naturgas	30	157
	olja	2	95
Förbrännings- anläggningar	-	13	170

Tabell 6.2 Uppmätta NO_x-halter från olika processer

I tabellen ser vi att NO_x-emissionerna vid naturgasförbränning i de flesta fall är mindre än eller lika stora som vid förbränning av andra bränslen. I parallellrapporten till denna ges en utförligare redogörelse av flera andra mätningar av NO_x-emissioner.

Ugnsprocesser karakteriseras av mycket skiftande temperaturbehov och NO_x-emissionerna kan då också variera. Enligt undersökningar, t ex [18], är spännvidden stor för en och samma process.

¹Värdet tycks vara för lågt. Enligt andra referenser är värdet 300-400 mg/MJ

6.2 Gränsvärden

Gränsvärdena för NO_x -utsläppen varierar runt om i världen. Studerar man dessa finner man att myndigheterna valt att sätta lägre gränsvärden för naturgas, beroende på att man anser att det är möjligt att nå lägre NO_x -emissioner med naturgas. Vidare finns skilda nivåer beroende på anläggningens storlek och typ. I nedanstående tabell visas gränsvärden för nya stora anläggningar i några olika länder [9] [11] [12] och [13].

Gränsvärden kan vara av olika typer. Ibland anger man en nivå baserad på tillförd energi, ibland som mängd NO_x i rökgaserna (mg/m^3) eller så tas hänsyn till verkningsgraden. Exempel på det sistnämnda finns i Kalifornien och Nederländerna. I Kalifornien är gränsvärdet för NO_x -emissionerna från hushållsapparater satt till $40 \text{ mg}/\text{MJ}_{\text{nyttenergi}}$, vilket innebär att högre koncentrationer godtas vid högre verkningsgrad. Efter tabell 6.3 beskrivs närmare den utförliga TA-Luft-normen, som gäller i Västtyskland, och de holländska gränsvärden där hänsyn tas till verkningsgraden.

Land		gas	olja	kol	tidpunkt
		mg/MJ			
Västtyskland		50	40-110	50-100	1986
Schweiz	<300 MW	53	-	-	-
	>300 MW	27	-	-	-
Österrike		93	130	282	-
Japan		40-100	93	180	juni 1977
USA	elprod. pannor >73 MW	85	130	260	december 1982
	ind. pannor >30 MW	40	170	300	december 1982
Kanada		86	129	258	-

Tabell 6.3 Exempel på gränsvärden för NO_x -emissioner

6.2.1 Västtyskland

1986 infördes nya gränsvärden för emissioner i Västtyskland, TA-Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft). Dessa gränsvärden är uppdelade på ett flertal processer och effektstorlekar och får exemplifiera en detaljerad gränsvärdeslagstiftning. TA-Luft innehåller gränsvärden för naturgas, olja, kol och fasta bränslen. Gränsvärden finns för emissioner av NO_x , CO, aska, sot och organiska föreningar. Indelning görs också för gamla och nya anläggningar. I tabellen nedan har emissionsvärdena för nya anläggningar räknats om från givna mg/m^3 till mg/MJ . TA-Lufts detaljerade indelning framgår av tabellen.

Process/Anläggning		NO _x mg/m ³	O ₂ -halt, %	mg/MJ (omräknat)
Pannor	>300 MW	100	3	20
	100–300 MW	200	3	55
	10–100 MW	200	3	55
Gasmotorer ¹	4-takt, ≥1 MW ²	500	5	100
	2-takt, ≥1 MW	800	5	160
Gasturbiner	η ≤ 30%, rökgasflöde < 60000 Nm ³ /h	350	15	290
	rökgasflöde > 60000 Nm ³ /h	300	15	250
	η > 30%, rökgasflöde < 60000 Nm ³ /h	>350 ³	15	>290
	rökgasflöde > 60000 Nm ³ /h	>300 ³	15	>250
	u. värmeåtervinning	1200–1600	13	750–1000
Glasframställning	m. rekuperativ värmeåtervinning	1400	8	540
	m. regenerativ värmeåtervinning	2200–3500	8	850–1350
	Järnsinter	400	—	ca 115
Metallvalsning, värmebeh.	500–1300 ⁴	5	160–400	
Cementframställning	1300–1500	—	ca 370–430	
Bränning av bl a				
Bauxit, gips, kalksten	1500–1800 ⁵	—	ca 430–575	

Tabell 6.4 Gränsvärden vid gaseldning i nya anläggningar enligt TA–Luft

I de fall där TA–Luft inte anger någon syrehalt i rökgaserna har värdet omräknats med faktorn 3,5.

6.2.2 Nederländerna

De gränsvärden som idag gäller för NO_x-emissionerna från gaseldade gasturbiner och gasmotorer baseras på två ekvationer. För gasturbiner med effekt överstigande 1 MW och med årlig drifttid överstigande 500 h gäller:

$$NO_x(\text{mg/MJ}_{\text{inmatad}}) \leq 200 \times \frac{\eta(t)}{30} \times \frac{H_s}{31,75}$$

där

¹Gäller ej nödstömsaggregat

²Axeffekt

³Gränsvärdet relateras till verkningsgraden

⁴Beroende på luftförvärmning överstigande 200°C

⁵Beroende på ugnstyp

$\eta(t)$	gasturbinens verkningsgrad
$\frac{\eta(t)}{30} = 1$	då $\eta(t) < 30 \%$
H_s	gasens övre (kalorimetriska) värmevärde, MJ/Nm ³
$\frac{H_s}{31,75} = 0,9$	då $H_s < 28,57$ MJ/Nm ³
$\frac{H_s}{31,75} = 1,1$	då $H_s > 34,93$ MJ/Nm ³

Med den danska naturgasen och gasturbinverkningsgrad på exempelvis 32 % fås gränsvärdet 235 mg/MJ. Det bör observeras att den distribuerade gasen i Nederländerna tillhör grupp L med lägre Wobbeindex än den danska, se fotnot sid 8. Emissionerna från gasturbiner, se tabell 6.2 sid 23, ligger genomgående över denna gräns. Jämförs den holländska normen med den västtyska TA-Luft, finner man att TA-Luft är generösare.

För gasmotorer gäller också från den 1 januari 1987 följande gränsvärde:

$$NO_x(\text{mg/MJ}_{\text{inmatad}}) \leq 800 \times \frac{\eta(m)}{30}$$

där

$\eta(m)$ gasmotorns verkningsgrad

Även denna gräns är hårdare än motsvarande i TA-Luft. Utgångsvärdena (200 respektive 800 mg/MJ) kommer att sänkas till 135 och 270 mg/MJ under 1990.

6.2.3 De svenska reglerna

Det finns idag inga svenska gränsvärden för NO_x-emissioner. Vid kontakt med Naturvårdsverket uppges att varje fall prövas enskilt och godkänns beroende på anläggningens storlek av länsstyrelsen eller Koncessionsnämnden för miljöskydd [14]. Man skiljer på små och stora anläggningar där gränsen dras vid de totala årliga utsläppen. Till stora anläggningar räknas de nya anläggningar som har NO_x-emissioner överstigande 300 ton/år och de befintliga med utsläpp överstigande 600 ton/år. Kommande rekommendationer säger att för stora anläggningar skall NO_x-emissionerna inte överstiga 50-100 mg/MJ och att en högre nivå tillåts för små anläggningar. Man anser att naturgasen borde kunna uppfylla de strängare kraven även vid de lägre effekterna.

6.3 Kan en låg-NO_x-gräns definieras?

Det visades tidigare att NO_x-emissionerna från olika processer skiljer sig åt. Helt naturligt blir då en allmängiltig definition av en låg-NO_x-nivå svår att fastlägga och motivera. I stället får försöken att definiera nivån göras för de enskilda processerna. Nästa problem blir att fastlägga en nivå varur låg-NO_x-nivån kan definieras. Vi tar de tidigare angivna medelvärdena som utgångspunkt.

I kapitel 5, sid 15, redogjordes för de principiella primära metoderna att minska NO_x-bildningen. Om man applicerar den potentiella reduktionen med primära åtgärder på respektive medelvärde kan försöket att definiera låg-NO_x-nivån resultera i rena siffror. Dessa

bör sedan jämföras med emissionsnivåerna för utrustningar som marknadsförs som låg- NO_x -utrustning och existerande gränsvärden.

De *primära* åtgärderna kan enligt avsnitt 5.1.6 ofta sänka NO_x -bildningen med upp till 50 % jämfört med en oförändrad brännare. Man kan vidare misstänka att vid konstruktionen av en låg- NO_x -brännare så beaktas även andra faktorer än de rena NO_x -reducerande åtgärderna. Mot bakgrund av detta *ansätter* vi den *övre* nivån för låg- NO_x till 50 % av medelvärdet för befintliga anläggningar. Vi får då, se tabell 6.5.

process	uppmätt medelvärde mg/MJ	halvt medelvärde mg/MJ
kraftverk	138	70
industripannor	85	40
eldrörspannor	44	20
gasmotorer	1375	690
gasturbiner	300-400	150-200
högtemperaturugnar (furnace)	135	70
lågtemperaturugnar (kiln)	67	35
glasugnar	974	490

Tabell 6.5 Idé till låg- NO_x -nivå för processer med primära NO_x -reducerande åtgärder

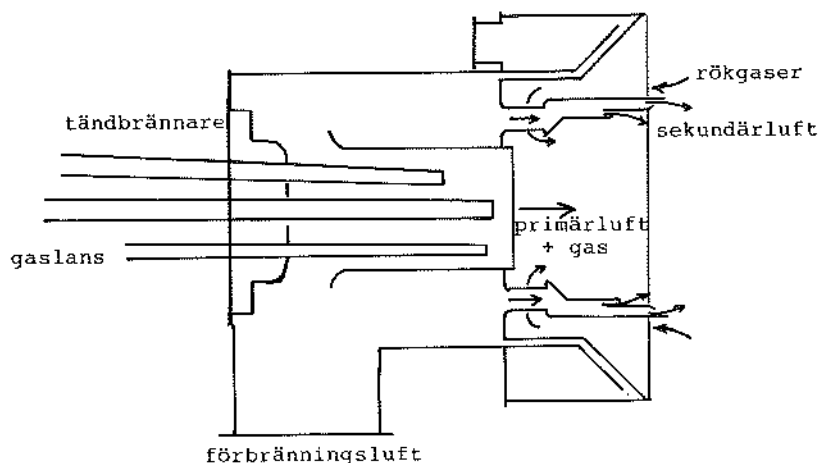
Jämför man värdena i ovanstående tabell med tidigare givna gränsvärden för respektive process finner man stora skillnader i överensstämmelse, vilket kan tyda på svårigheter att sänka NO_x -bildningen i vissa processer. I gränsvärdena förutsätts ibland också att sekundära reduktionsmetoder får tillgripas. Slutsatsen blir att det är mycket svårt att definiera låg- NO_x -nivåer på samma grunder för alla processer och som en följd av detta resonemang föreslås *ingen definition av en bestämd låg- NO_x -nivå*.

7 Exempel på teknik med låg kväveoxidbildning

Detta kapitel beskriver mycket kortfattat några exempel på tillgänglig låg- NO_x -teknik. Exempelen är valda så att rökgasrecirkulation, tvåstegsförbränning och låg- NO_x genom mycket högt luftöverskott samt låg flamtemperatur beskrivs. De är alla utrustning med primära reduktionsmetoder. Ett exempel på en befintlig sekundär teknik gavs i beskrivningen av 3-vägs-katalysatorn, se sid 18. För en utförligare beskrivning av kommersiellt tillgänglig låg- NO_x -utrustning hänvisas till den rapport av Ingemar Gunnarsson som utges parallellt med denna.

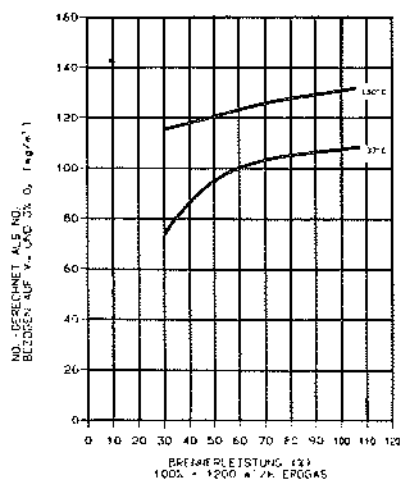
7.1 Babcock ASR

En låg- NO_x -brännare för ångpannor har lanserats av Babcock, Babcock ASR (Axial Stufen Rückstrom). Namnet anger att de låga NO_x -halterna uppnås genom stegförbränning och rökgasrecirkulation. Brännarens utseende framgår av figur 7.1.



Figur 7.1 Babcock ASR låg- NO_x -brännare

Figuren visar att gas och primärluft blandas före flammans början. Sekundärluften tillsätts i två steg i brännarens axialled. Strömningen i och kring flammans början får som följd att en del rökgas recirkulerar tillbaka till brännaren och tillförs flammans början före sekundärluften. I figur 7.2 visas mätningar av NO_x -bildningen med Babcock ASR-brännaren.

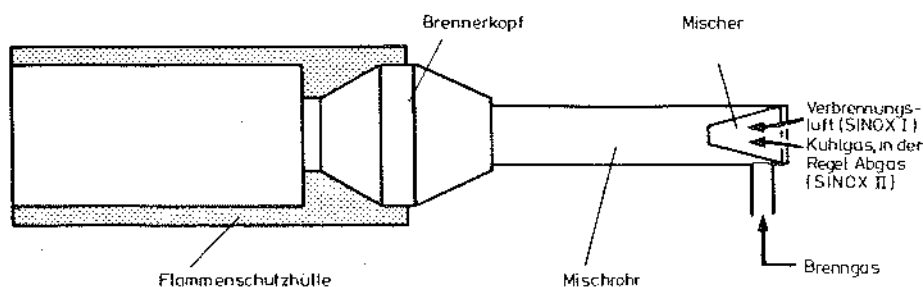


Figur 7.2 NO_x-bildning i Babcock ASR

I jämförelse med definitionen en låg-NO_x-nivå finner vi att ASR-brännaren med marginal uppfyller ansatsen (förslag) till en övre låg-NO_x-nivå.

7.2 LOI SINOX – I

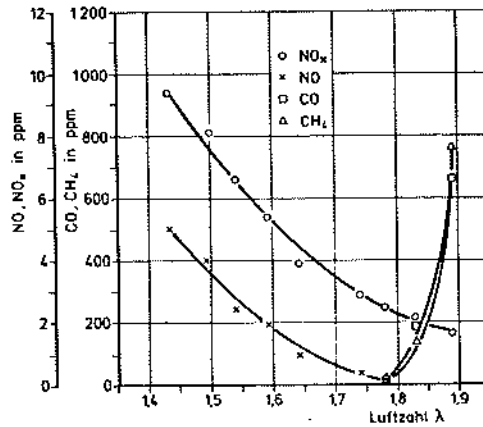
Under slutet av 1970-talet upptäckte man i Västtyskland att bryggerimalt torkad genom direktkontakt mellan rökgas och malt innehöll cancerogena nitrosaminer. Rökgasernas kväveoxidinnehåll ansågs vara orsaken och speciella låg-NO_x-brännare utvecklades. Ruhrgas lät utveckla SINOX – I [17], som nu tillverkas av dotterföretaget LOI. Genom ett mycket högt luftöverskott, ca 80 % (dvs $\lambda=1,80$), blir flamttemperaturen så låg som ca 1300°C. I figur 7.3 visas brännarens uppbyggnad.



Figur 7.3 LOI SINOX – I för direkttorkning

I blandningskammaren blandas all gas och förbränningsluft. Det är viktigt att gas och luft blandas *mycket* noga, därav det långa tilloppsröret. Flamman omges av en värmeisolerande skärm för att undvika ofullständig förbränning. Figur 7.4 visar att marginalen till ökning av andra emissioner är liten. Reglerkravet är således högt.

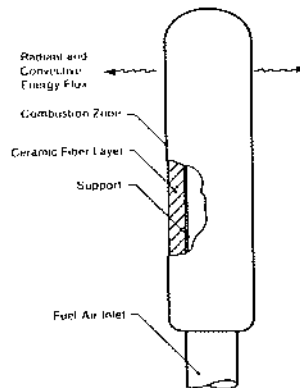
SINOX-brännarens dimensioner kan vara avsevärda, upp mot flera meters längd vid större brännareffekter. Användningen är inte begränsad till malttorkning utan direkttorkning av andra produkter är också lämplig.



Figur 7.4 Emissioner från LOI SINOX - I

7.3 Alzeta Pyrocore

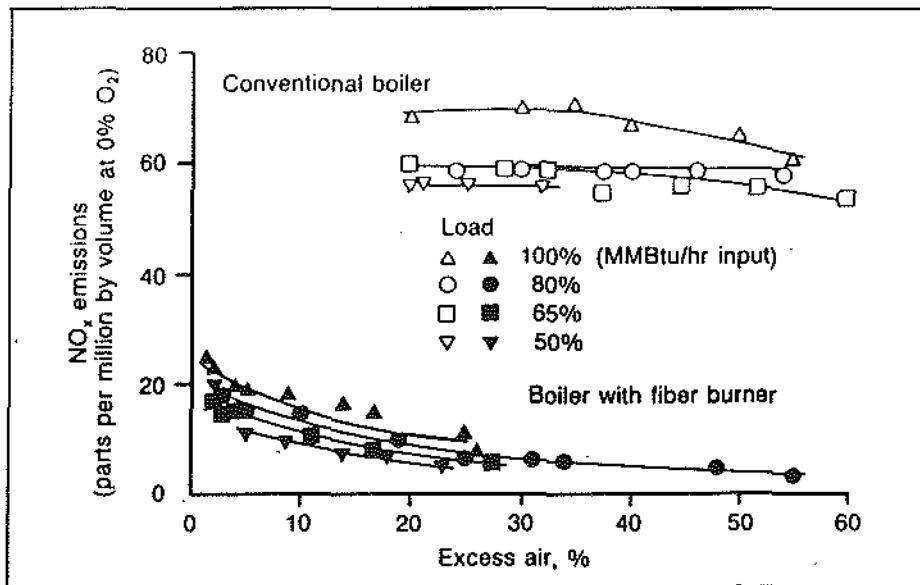
SINOX-brännaren har en mycket specialiserad användning, direkttorkning av foder och livsmedel. En mer allmän användning har en annan låg- NO_x -brännare, Alzeta Pyrocore [16]. Här skall den rörformiga versionen för eldrörspannor beskrivas. Brännartypen finns exempelvis också i nyutvecklade villagaspannor. Brännaren är uppbyggd av keramiska fibrer och visas schematiskt i figur 7.5.



Figur 7.5 Alzeta Pyrocore

Gas- och luftblandningen strömmar genom det porösa kerammaterialet och gasen förbränns i det närmaste flamfritt och vid låg temperatur, ca 1300°C , intill brännarens ytteryta. Värmen överförs till stor del genom strålning till pannans värmeöverförande ytor. Brännaren kan också kallas en infrastrålar. Fiberytan värms så pass mycket att flamtemperaturen hålls låg. Uppmätta emissioner visas i figur 7.6. Förutom att ge låga NO_x -emissioner uppges brännaren också höja verkningsgraden i en eldrörspanna med ca 1 %.

Samma typ av brännare, men byggd av metallfibrer, är under utveckling hos Shell Research. Prestanda är jämförbara med Alzeta Pyrocore, men högre effekt per ytenhet är möjlig. Metallfibrerna är betydligt tåligare mot mekanisk påverkan än keramfibrerna.



Figur 7.6 NO_x-emissioner ved drift med Alzeta Pyrocore

8 Forskning och framtida utvecklingslinjer

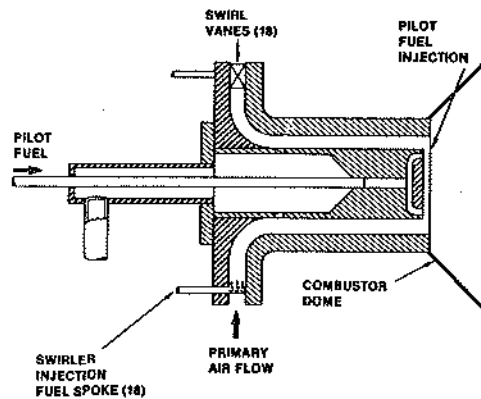
Då man studerar tillgänglig information från världens stora nationella gasforskningsorganisationer, Gas Research Institute (GRI) i USA, British Gas, Gaz de France och forskningsorganisationerna i Japan och Nederländerna finner man inga tecken på speciella program inriktade på FoU kring låg- NO_x -teknik. Dock har GRI ett delprogram kallat miljö och säkerhet, budgeterat till 11,6 miljoner dollar under 1987, innehållande områdena utvinning, transport och användning. Ungefär en tredjedel av programmet satsas på emissionskontroll av förbränningssystem. Någon närmare precisering av projekten inom delprogrammet anges ej. Låg- NO_x -projekt sorteras i stället in under andra arbetsområden, t ex grundläggande forskning, industriell gasanvändning och hushållsanvändning av gas.

Det kan vara värt att notera att utveckling av apparater inte måste ha låga NO_x -emissioner som mål för att kunna hänföras till låg- NO_x -kategorin. Exempel på detta är IR- (infraröd) och katalytisk teknik där låga NO_x -emissioner snarare är en inneboende egenskap hos tekniken än ett resultat av FoU-arbetet.

De grundläggande metoderna för NO_x -reduktion är kända idag, låg flamtemperatur och kort uppehållstid, och framtida utvecklingslinjer inom forskningen torde endast avslöja nya vägar att uppnå dessa mål. I stället kan man se exempel på FoU-arbete där gasens egenskaper utnyttjas. Här kan åter IR- och katalytisk teknik tas som exempel. Det torde vara svårt att få sådan teknik att fungera med andra bränslen än gas. Detta kan samtidigt vara en nackdel om man från användarens eller myndigheternas sida kräver möjlighet till tvåbränsleledning av ekonomiska skäl eller beredskapsskäl.

Det är alltid svårt att förutsäga den framtida utvecklingen men genom att studera t ex bidrag till "International Gas Research Conference 1986" kan man skapa sig en uppfattning om tänkbara utvecklingslinjer och praktiskt möjliga NO_x -nivåer. Exemplet visar huvudsakligen forskning från USA, vilket inte betyder att all viktig forskning utförs där. Bland orsakerna kan bl a finnas publiceringstradition och att konferensen hölls i Nordamerika.

I genomgången av framtida FoU har exempel på kommande apparater med traditionell låg- NO_x -teknik, t ex rökgasrecirkulation och flerstegsförbränning, nästan helt utelämnats. Vi har i tidigare kapitel redan sett vilka NO_x -nivåer som är möjliga med traditionella låg- NO_x -metoder. De följande exemplen har valts då de antingen innebär att specifika gasegenskaper utnyttjas och/eller att man sökt nya vägar att uppfylla processkraven. Vid genomgångar av den här typen är exemplen ofta hämtade från stora forskningsorganisationer, deras uppdragstagare eller andra oberoende forskningsutförande institutioner. Utvecklingsresultat hos de kommersiella företagen offentliggörs mindre ofta pga kommersiella skäl.



Figur 8.1 låg- NO_x -gasturbinbrännkammare från Solar Turbines

8.1 Gasturbinbrännkammare

På skilda håll finner man beskrivningar av utvecklingsarbete på gasturbinbrännkammare med låga NO_x -emissioner. Vid Solar Turbines i USA har man målsättningen att utveckla en brännkammare med en NO_x -emission understigande 10 ppm (15 % O_2), motsvarande 17 mg/MJ (jfr 300–400 mg/MJ som medeltal enligt tabell 6.2, sid 23) [20]. NO_x -emissioner av denna storleksordning sägs idag endast kunna uppnås med vatteninjektion och rökgasrening med SCR. Med primära åtgärder vill man undvika kapital- och driftkostnader med SCR. Brännkammarens effekt, dimensioner mm avpassas så att den kan användas i Solar Turbines gasturbiner Mars (uteffekt 9,4 MW) och Centaur typ H (uteffekt 3,95 MW).

NO_x -minskningen uppnås på samma sätt som i SINOX-brännaren¹. Det gäller alltså att ha ett luftöverskott som närmar sig gasens flambarhetgräns samtidigt som CO-bildningen skall undvikas. Liksom i SINOX-brännaren blandas all gas och luft noga före flaman. En medveten kraftig virvelbildning förbättrar blandningen och stabiliserar flaman. I figur 8.1 visas brännaren.

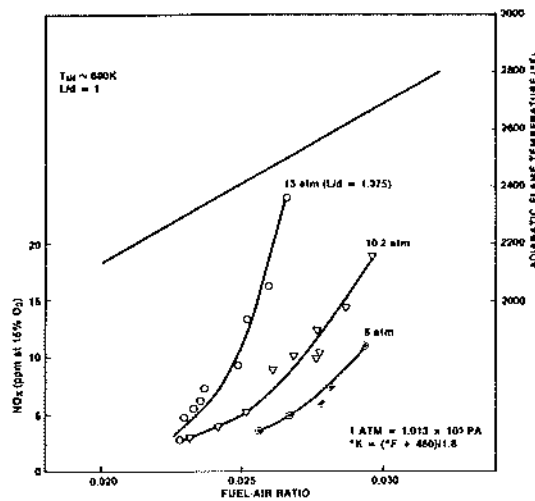
Av de mätningar som visas i [19] visar figur 8.2 NO_x -emissionerna från brännkammaren vid förhållanden som motsvarar de i gasturbinen Mars, där luftens inloppstemperatur är lika med 680 K.

8.2 Glassmältare

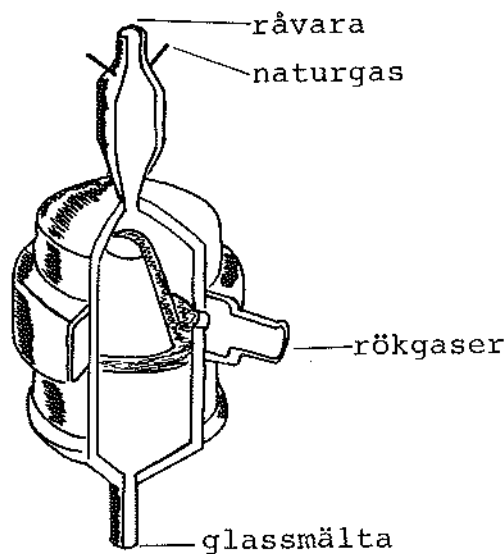
Enligt tabell 6.2, sid 23, är glassmältning en av de svåraste processerna sett ur NO_x -synpunkt. Litteraturen anger att detta orsakar att man i USA bl a går över till elbaserad utrustning som samtidigt har högre verkningsgrad.

Med mål att övervinna dessa nackdelar har Avco Corp. i USA, med finansiellt stöd från GRI, arbetat på att utveckla en helt ny typ av glassmältare, som utnyttjar gasens renhet vid förbränningen för att nå en låg NO_x -bildning [20].

¹En version av SINOX-brännaren för gasturbiner utvecklas också.



Figur 8.2 NO_x-emissioner för brännkammaren



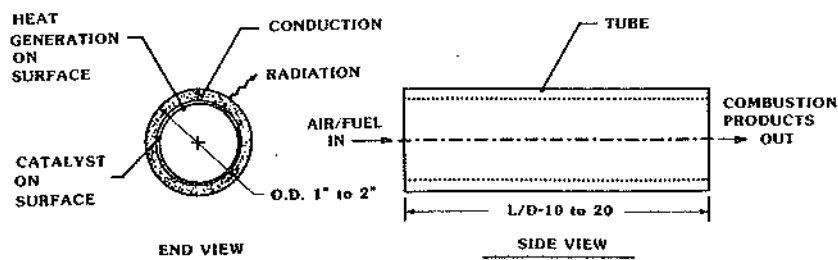
Figur 8.3 Glassmältare med låg NO_x-bildning

Glassmältaren är påfallande kompakt jämfört med konventionell utrustning och har bara ett litet lager med smält glas, vilket ökar flexibiliteten. Mycket tack vare dimensionerna sägs kapitalkostnaderna bli låga för den kommersiella utrustningen.

Figur 8.3 visar uppbyggnaden av glassmältaren. Förbränningsluft blandas med glasråvaran och förs till flammen. Glasråvaran passerar alltså genom flammen. Då glasråvaran nu hettas upp blir flammentemperaturen följaktligen lägre. Den sänkta flammentemperaturen, tillsammans med en uppgiven kort uppehållstid, ger relativt låg NO_x-bildning. Den skiss som visas i figur 8.3 avser en tänkt anläggning för produktion av 350 ton glas per dag. Glassmältaren är här knappt 5 meter hög och har en diameter av ca 3,5 meter.

Prestanda och uppsatta mål för anläggningen är:

- energiförbrukning på 937 kWh/ton glas
- 1,8 kg NO_x/ton glas, vilket med ovanstående ger 540 mg/MJ
- verkningsgrad på 70 % baserat på gasens övre värmevärde



Figur 8.4 Katalytiskt strålningsrör för ugnar

Läget för utvecklingsarbetet 1986 var att man hade provat brännarens funktion med glasråvara genom flaman och även en liten prototypanläggning. Vid denna tidpunkt ansåg man att uppsatta mål var fullt möjliga att uppnå. Kommersialiseringsskedet uppges till någon gång på 1990-talet.

8.3 Katalytiskt strålningsrör

Traditionella brännarkonstruktioner i ugnprocesser där skyddsatmosfär krävs består av en brännare som inifrån värmer ett rör, som därefter avger värme till produkten. Processen innebär relativt höga NO_x -halter då värmeöverföringen kräver höga temperaturer men med katalytisk förbränning kan emissionerna reduceras betydligt.

Alzeta i USA (jfr Alzeta Pyrocore) söker idag utveckla ett strålningsrör där värmen produceras i en katalytisk reaktion [21]. Projektets status 1986 var att man undersökt processens funktion och man går vidare mot ytterligare prov av processen samt bygge av prototypugn.

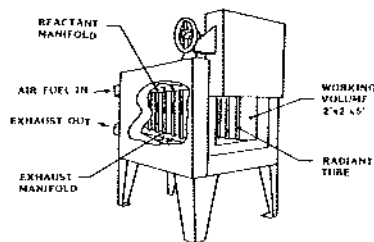
Det katalytiska strålningsrörets uppbyggnad och funktion beskrivs i figur 8.4 och följande text.

Röret, som är byggt av kerammaterial, är på insidan täckt av ett katalysatorskikt. Gas och luft strömmar in i rörets ena ände och den katalytiska förbränningen sker längs rörets hela längd. Värmen leds genom rörmaterialet och ytterytan fås att glöda vid ca 1100°C . Värmeenergin överförs sedan till produkten genom värmestrålning.

En ugn med katalytiska strålningsrör skulle kunna få ett utseende enligt figur 8.5.

Ugnen innehåller 20 rör med sammanlagd effekt på ca 120 kW. Rörens effekttäthet är knappt 88 kW/m^2 . De prestandamål man söker uppnå med en prototypugn av samma typ som i figur 8.5 är:

- arbetstemperatur på 1200°C
- tillförd effekt på 45 kW
- 10-20 rör



Figur 8.5 Exempel på ugnskonstruktion med katalytiska strålningsrör

- 47–95 kW/m² effekttäthet
- 55–82 % termisk verkningsgrad beroende på ugnstemperatur
- förbränningsverkningsgrad nära 100 %
- NO_x-emission mindre än 10 ppm = 5 mg/MJ

Man har idag en del problem. Det gäller bl a katalysatorns livslängd. Här är en dyr katalysator bättre både när det gäller livslängd och förbränningseffektivitet.

8.4 Understökiometrisk brännare

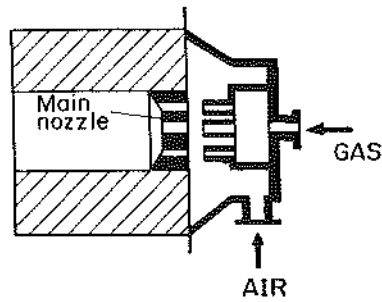
Vid värmebehandling där skyddsgas krävs värms ugnen med strålningsrör som på insidan värms av cirkulerande rökgaser. Det finns alltså ingen kontakt mellan rökgas och produkt. Metoden har en del inneboende svagheter rörande snabbhet och storlek.

Osaka Gas i Japan har utvecklat en brännare där rökgaserna har direktkontakt med produkten [22]. Alla processer där skyddsatmosfär krävs kan inte användas med den aktuella tekniken utan den begränsas till de fall där syre och sot inte får komma i kontakt med produkten. Brännaren har bl a provats i en galvaniseringsugn. Denna typ av utveckling representerar ersättning av befintlig processutrustning och innebär lägre NO_x-bildning.

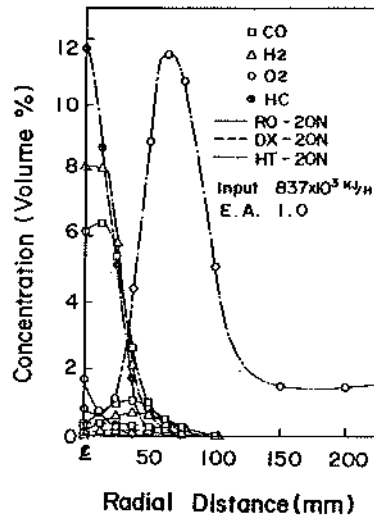
Genom tillförsel av mindre luft än vad som krävs för fullständig förbränning undviks syre i rökgaserna. Det nya med den japanska brännaren är att sotbildningen också förhindras. Som en följd av tekniken fås låga flamtemperaturen och följaktligen låg NO_x-bildning, 80 ppm (0% O₂) motsvarande knappt 20 mg/MJ. En konventionell brännare för processen sägs ha NO_x-emissioner i området 200–300 ppm (50–75 mg/MJ).

I den aktuella brännaren, se figur 8.6, blandas förbränningsluften med gasen före huvudmunstycket, i vilket gas och luft blandas noga. Förbränningen fullbordas i brännkammaren.

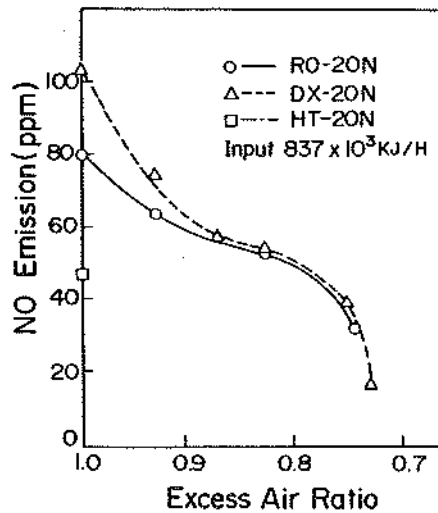
Brännarens prestanda, rökgassammansättning och NO_x-emissioner ses i figurerna 8.7 och 8.8. Notera de betydligt högre värdena för två andra brännartyper (DX och HT). I figur 8.8 ser man att NO_x-emissionerna minskar då brännaren eldas med allt mindre luft.



Figur 8.6 Osaka Gas understökiometriska brännare, typ RO



Figur 8.7 Rökgasinnehåll från tre understökiometriska brännare



Figur 8.8 NO_x-emissioner vid understökiometrisk förbränning

8.5 Slutord om forskning och utveckling

NO_x-reducerande åtgärder kan reducera NO_x-emissionerna högst betydligt. Både traditionella och nya metoder som innebär en ny syn på hur processkraven skall klaras uppfyller

detta. I genomgången av tänkbara utvecklingslinjer har främst metoder som utnyttjar gasens grundläggande egenskaper visats. Dessa metoder torde vara svåra att använda tillsammans med andra bränslen. Metoderna tycks ofta inte innebära några betydande kostnadsökningar, i något fall förväntas i stället betydande kostnadsbesparingar.

De NO_x -utsläpp som kan tänkas uppkomma vid naturgasförbränning är naturligtvis beroende på gränsvärdenas stränghet men torde för många industriprocesser kunna hamna under 50 mg/MJ, i en del fall långt därunder. En del processer och förbränningsmotorer kan inte klara detta utan sekundära åtgärder. Med tanke på tänkbara gränsvärden i framtiden tycks det som om naturgaseldade industriprocesser i de flesta fall med god marginal klarar gränsvärdena med enbart primära NO_x -reducerande åtgärder.

Referenser

- (1) *Från Riksdag & Departement*
Nr 26 1987
- (2) *Europas luft — Europas miljö*
Nordiska Ministerrådet, 1986
- (3) *Umweltchance Erdgas — Materialien*
Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V.
Frankfurt 1986
- (4) *Grundlagen der NO_x-Entstehung und -Minderung*
Hans Kremer
Gas Wärme International, Band 35
- (5) *Nitric Oxide Formation in Flames: The Importance of "Prompt" NO*
Hayhurst, A.N.; Vince, I.M.
Progress in Energy Combustion Science, 6, 35 (1980)
- (6) *Katalytisk förbränning*
Kasemo, Bengt; Keck, Karl-Erik
Gasnytt nr 3 1987
- (7) *Emission och reduktion av NO_x i förblandade naturgas-luftbrännare*
Holmstedt, Göran
Energigasinstitutet vid LTH, VÄRMEFORSK publikation nr 245
- (8) *Gasmotoren — System G234*
Reklambroschyr från Deutz MWM, Mannheim
- (9) *NATURGAS HÄLSA MILJÖ — "State of the Art"-rapport*
Vattenfall, september 1984
- (10) *NO_x-formation during Combustion*
Doelman, J., Bahlmann, F.
Report of Committee F, Industrial and Commercial Utilization of Gases, IGU/F-82
15th World Gas Conference, Lausanne 1982
- (11) *NO_x-reduction Technology in Japan*
K. Kurihara
Statens Energiverk, Projektrapport FBA-85/34
- (12) *Forskningsinsatser för att minska NO_x-utsläppen i USA*
Inge Pierre
Statens Energiverk, Projektrapport FBA-85/33

- (13) *NO_x-Grenzwerte und Emissionsminderungsmaßnahmen im internationalen Vergleich*
 J. Kolar
 Gas Wärme International, Band 35 (1986) Heft 4, Mai/Juni
- (14) Personlig kontakt med Leif Bernergård, Statens Naturvårdsverk
- (15) *Die neue Formel zur NO_x-Minderung bei Öl- und Gasverbrennung — Der ASR-Brenner*
 Mitteilung Nr. 165
 Deutsche Babcock Werke Aktiengesellschaft
- (16) *Field Evaluation of the Fiber Burner in Firetube Boilers*
 Krill, Wayne V., Kesselring, John P.
 Preprints of 1984 International Gas Research Conference
- (17) *Entwicklung eines schadstoffarmen Vormischbrenners*
 Altemark, D.; Sommers, H.; Vissel, F.
 gwf — gas/erdgas, heft 6 1981
- (18) *Stand der NO_x-Emissionen und Minderungsmaßnahmen bei Industrieöfen in der Metall- und Keramikindustrie*
 C.P. Beckervordersandforth; H. Kremer; M. Flamme; E. Lüth
 Gas Wärme International, Band 35 (1986) Heft 4 Mai/Juni
- (19) *Preliminary Developments of an Ultra-low NO_x Gas Turbine Combustor*
 Smith, K.O., Solar Turbines Inc., USA
 Angello, L.C., Electric Power Research Institute, USA
 Kurzynske, F.R., Gas Research Institute, USA
 Preprints of 1986 International Gas Research Conference
- (20) *Development of an Advanced Glass Melter System*
 Westra, L.F. Avco Research Laboratory, USA
 Donaldson, Gas Research Institute, USA
 Preprints of 1986 International Gas Research Conference
- (21) *Catalytic Radiant Tube — Exploratory Research*
 John Lannutti; Richard Schreiber, Alzeta Corp., USA
 Michael Lukasiewicz, Gas Research Institute, USA
 Preprints of 1986 International Gas Research Conference
- (22) *Development of Gas Burner for Sub-Stoichiometric Air/Fuel Ratio Combustion*
 M. Yanagigara, Industrial Technology Team, Osaka Gas, Japan
 Preprints of 1986 International Gas Research Conference