



CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
OCH GÖTEBORGS UNIVERSITET

Institutionen för oorganisk kemi



NUTEK-FBT--95-1

S49507602

Studier avseende

SVAVEL- OCH KVÄVEOXIDERNAS KEMI VID FLUIDISERAD FÖRBRÄNNING

Projekt 276 358-3 "Kemiska förlopp FBC, CTH"

SLUTRAPPORT

Augusti 1993

Innehållsförteckning

Summary	2
Sammanfattning	3
Bakgrund	4
Projektinriktning	5
Resultat:	6
1. Analyslaboratoriet	6
Samverkan med inst. för Energiteknik	6
Vidareutveckling av röntgendiffraktionsmetodik	6
Karakterisering av bäddmaterial, aska och beläggningar	7
Anpassning till biobränslen	7
2. Provtagning och mätning	10
NH ₃ och HCN i förbränningsrummet (IFRF-sond)	10
Alkalimätningar i rökgas	10
Kalkstenskarakterisering	10
3. Kväveoxidernas kemi vid fluidiserad förbränning	11
Bildningsmekanismer	11
Sönderdelning av NO	12
Kvantkemiska beräkningar	15
4. Kemiska mekanismer för absorption av SO ₂	16
5. Simultan SO _x /NO _x och reduktion	17
6. Referenser	18

Bilaga 1-29, publikationer 1990-93.

Summary

At the Department for Inorganic Chemistry research has been carried out concerning chemistry of nitrogen and sulfur oxides, with relevance to fluidized bed combustion. Studies of the heterogeneous decomposition reactions of NO and N₂O molecules have also been carried out. The effect of O₂ on the heterogeneous reactions has been investigated and the results indicate that NO can deteriorate only in the reducing zones of a FBC. The formation of NO and N₂O as well as the question of what parameters affect this formation have been studied in a series of combustion experiments. In addition, it has also been demonstrated that the volatiles and the char are about equally important for the NO and N₂O formation. Quantum chemical calculations have been used to study the surface processes of the nitrogen oxides.

Investigations of the desulfurization reactions at high percentages of CO₂ with special regard to the PFBC technique have been made. In addition, the same reaction has been studied with e.g. spectroscopic methods at normal CO₂ percentages, but with varying amounts of O₂ and CO. CaSO₃ has been demonstrated to be an intermediary and CaS as being one of the products.

An important part of the project activities is the analytical work which primarily supports the full scale experiments on the 12 MW_{th} CTH FBC boiler. As a link between the CTH boiler and our analytical laboratory, a chemical engineer also has been employed. In this activity is also included the development of sampling and analytical methods, e.g. NH₃ and HCN sampling in the combustor. Time has also been allocated to measuring corrosive alkali metals (Na and K) in flue gases from a PFBC plant.

Sammanfattning

Vid Institutionen för Oorganisk kemi har forskning bedrivits om kväve- och svaveloxidernas kemi, med relevans till fluidiserad förbränning. Studier av NO och N₂O molekylernas heterogena nedbrytningsreaktioner har utförts. O₂'s inverkan på NO's heterogena reaktioner har undersökts, och resultaten tyder på att NO kan brytas ned endast i de reducerande zonerna i en FBC. Bildningen av NO och N₂O samt vilka parametrar som påverkar denna bildning, har också studerats i en serie förbränningsförsök. Dessutom har det visats att de flyktiga ämnena och koksen är ungefär lika viktiga för NO och N₂O bildningen. Kvantkemiska beräkningar har använts för att studera kväveoxidernas ytprocesser.

Undersökningar av sulfateringsreaktioner vid höga halter CO₂ (i trycksatt FBC) har utförts. Dessutom har samma reaktion studerats med bl.a. spektroskopiska metoder vid normala CO₂-halter, men vid varierande mängder O₂ och CO. CaSO₃ har påvisats som en intermediär och CaS som en av produkterna.

En viktig del av verksamheten är provtagnings- och analysarbete, som i första hand stödjer fullskaleförsöken vid Chalmers' 12 MW_{th} CFB-panna. Som en länk mellan CTH-pannans verksamhet och analyslaboratoriet har en provtagningsingenjör anställts vid institutionen. I denna aktivitet ingår också att utveckla mätmetoder för bl.a. provtagning och analys av NH₃ och HCN i förbränningsrummet. Vidare har tid ägnats åt mätning av korrosiva alkalimetaller (Na och K) i gasfasen i rökgaser från en PFBC-anläggning.

SVAVEL- OCH KVÄVEOXIDERNAS KEMI VID FLUIDISERAD FÖRBRÄNNING

Bakgrund

Sedan början av 80-talet har Institutionen för Oorganisk Kemi vid CTH/GU bedrivit forskning för att begränsa miljöstörande utsläpp vid fluidiserad förbränning. Exempel på områden som studerats är:

- Sulfatering av kalksten vid såväl trycksatt som atmosfärisk FBC.
- Heterogena reaktioner rörande reduktion av NO och N₂O.
- Utveckling av metoder för röntgenanalyser av bäddmaterial.
- Sintring och slaggbildning.

I början lades stor vikt vid problematiken kring svavelrening men på senare tid har mer av resurserna förts över till NO_x-kemin (N₂O inberäknad). Vi har koncentrerat oss på de viktiga heterogena processer som förekommer vid fluidiserad förbränning på grund av den rikliga tillgången på ytor (koks, sand, kalk, aska). Under den gångna tre-årsperioden har de traditionella studierna av heterogena processer givits nya inriktningar, dels noggranna kvantkemiska studier av ytreaktioner, dels förbränningsförsök med kolpartiklar som antänds i en laboratoriereaktor.

En viktig del av verksamheten är analyslaboratoriet som fungerar som stöd för den experimentella verksamheten vid Chalmers 12 MW_{th} CFB-panna. Prover på kol, aska och bäddmaterial analyseras med avseende på metaller, svavel, kväve, osv. På senare tid har även karakterisering av biobränslepartiklar utförts. Analysmetoderna har utvecklats och anpassats för att klara av de delvis annorlunda egenskaper som biobränslen har.

En länk mellan försöken som utförs på CTH-pannan och analyslaboratoriet är den provtagningsingenjör som är anställd vid Oorganisk kemi, men vars huvudsakliga verksamhet är förlagd till pannan under eldningssäsongen. I denna tjänst ingår också utvecklingsarbete av nya mätmetoder.

Kunskapen om fluidiserad förbränning har förbättrats väsentligt de senaste tre åren tack vare NUTEK:s (STEV:s) satsning på forskningen kring FBC-tekniken. Trots detta är många förlopp ofullständigt kända. Som exempel kan nämnas: användning av alternativa bränslen, metoder för att eliminera N₂O-utsläpp, inverkan av korrosiva alkalimetaller i rökgaser, askans och bäddmateriallets betydelse för förbränning och utsläpp, askans sintringsegenskaper, m.m.

Projektinriktning

Forskningen inom projektet "Kemiska förlopp, FBC" har under perioden 900701 - 930630 syftat till kunskapsuppbyggnad rörande svavel- och kväveoxidernas kemi vid fluidiserad förbränning. Verksamheten har varit uppdelad inom i huvudsak fyra avsnitt:

- 1) Analyser
 - 2) Provtagning och mätning.
 - 3) Kväveoxidernas kemi vid fluidiserad förbränning.
 - 4) Kemiska mekanismer för bildning och infångning av SO_2 vid fluidiserad förbränning.
- 1) Analyslaboratoriets uppgift har varit att stödja övriga delar av FBC-verksamheten på CTH/GU. Uppgiften innebär dock även utveckling av nya och bättre analysmetoder. Rationell hantering av inkommande prover fram till analysrapport är inte enkel eftersom analysmängden varierar starkt beroende på verksamheten vid CTH-pannan. Analysnoggrannheten är väsentlig att kunna garantera.
- 2) Provtagningsstjänsten är förlagd till 12 MW-pannan på Chalmers, i syfte att få samarbetet mellan kraftcentralen vid CTH-pannan och vårt analyslaboratorium att fungera väl. Även här bestäms verksamheten huvudsakligen av vilka försök som utförs på pannan. Uppdraget innebär också utveckling av mätmetoder.
- 3) Processen i en FBC-panna kan betecknas som kaotisk involverande ett okänt antal simultana och konsekutiva kemiska reaktioner, både homogena och heterogena. FBC-pannor skiljer sig från andra typer av förbränningsanläggningar genom den rikliga tillgången av potentiellt aktiva katalytiska ytor; exempelvis CaO , $CaSO_4$, CaS , koks, askkomponenter och sand. Denna del av projektet syftar främst till att klarlägga vilka heterogena reaktioner som kan ha betydelse för bildning och nedbrytning av kväveoxider (NO och N_2O) i en FBC-panna, och studera mekanismen för dessa reaktioner. En god kunskap om de viktigaste reaktionerna är av stor betydelse för att förbränningen skall kunna styras på ett effektivt och samtidigt så miljövänligt som möjligt.
- 4) Kalksten tillsätts till en FBC-panna för absorption av SO_2 varvid $CaSO_4$ bildas. Studier av sulfateringsprocessen på ett mikroskopiskt plan under trycksatta förhållanden såväl som i atmosfärisk bädd har bedrivits inom detta projektavsnitt. Frågor som studerats inom projektet är: Sker en direkt sulfatering av $CaCO_3(s)$ eller är det de fria CaO -ytorna som reagerar vid PFBC? Bildas $CaSO_4$ via $CaSO_3$? Sker sulfateringen enligt s.k. "shrinking core modellen" eller inte? Dessutom har vi studerat stabiliteten av $CaSO_4$ under de reducerande betingelser som uppkommer i FBC-pannor. Frågeställningarna har

bl.a. varit: Kommer SO₂ att frigöras eller ej? Vilken blir produkten vid reducerande betingelser?

Resultat

1) Analyslaboratoriet

Samverkan med Inst. för Energiteknik.

Den största delen av arbetet på analyslaboratoriet består av analyser av prover från Energitekniks testprogram i Chalmers-pannan. Stora mängder prov tas ut och bereds vid panncentralen av en medarbetare från Oorganisk Kemi. Siktning, delning och malning av proven krävs för att få representativa och homogena prov för elementaranalys. Fukthalt, askhalt och halt av flyktiga ämnen bestäms med LECO-analysator MAC 400. Därefter levereras proven till analyslaboratoriet på Oorganisk Kemi, som genomför analysprogrammet. Resultaten används av Energiteknik för utvärdering av de storskaliga pannförsöken. De återstående provmängderna lagras för framtida behov. För närvarande finns ca 7000 prover i provbanken.

Vid analyslaboratoriet används om möjligt standardiserade metoder, exempelvis LECO's analysatorer för kol, väte, kväve respektive svavel, atomabsorptionsspektrofotometri för bestämning av metaller. Laboratoriet har emellertid även tillgång till bl.a. datoriserad röntgenpulverdifraktometer, jonkromatograf och elektronmikroskop med möjlighet till elementaranalys och bidrar också med specialanalyser inom projektet "Kemiska förlopp, FBC" som drivs av Oorganisk Kemi.

Största delen av arbetet vid analyslaboratoriet genererar således resultat som utvärderas och publiceras av Energiteknik. Dessutom bedrivs visst utvecklings- och forskningsarbete kring nya analysmetoder [1-4]. Till laboratoriets uppgifter hör också litteraturservice, genom vilken aktuell litteratur samlas i en databas.

Vidareutveckling av röntgendiffraktionsmetodik

Arbetet med att ta fram en metod att med hjälp av röntgendiffraktion kunna bestämma halterna av de olika kalciumföreningar, som förekommer i bäddmaterial från FBC påbörjades för några år sedan. Eftersom FBC-prover innehåller många olika kemiska föreningar varav vissa föreligger som amorft material kan uttolkningen av diffraktogrammen vara komplicerad. Sedan institutionen anskaffade en modern datoriserad pulverdifraktometer har möjligheten ökat att åstadkomma en tillfredsställande analys på rimlig tid. Utrustningen och den förbättrade metodiken presenterades på

FÖRPEX -92 [1] och kommer även att presenteras på 13th International Symposium in Combustion i Krakow 1993 [2]. Av särskild betydelse för FBC-forskningen är den högttemperaturlöslösning som anskaffats. Denna ger möjlighet att studera kemiska förlopp som funktion av temperatur och gassammansättning över provet (Figur 1).

Karakterisering av bäddmaterial, aska och beläggningar

I den del av FBC-projektet som har behandlat kväveoxidernas heterogenkemi i fluidiserade bäddar har identifiering av föreningar i aska ingått som en viktig del. Med den nya pulverdifraktometern erhålls en betydligt bättre känslighet i analysen än tidigare var möjligt. Detta har gett oss en bättre "innehållsförteckning" för FBC-prover och anvisningar om föreningar som är intressanta att studera med avseende på den heterogena kvävekemin. För att kunna förutsäga den katalytiska förmågan hos askan, är det mycket viktigt att veta om t.ex. magnesiumjonerna föreligger som magnesiumsilikat, som magnesiumoxid eller som någon annan förening.

Vidare pågår studier av beläggningar och påslag i olika delar av FBC-anläggningar. Syftet är att de kemiska mekanismer som ligger bakom depositionerna ska utredas. Hitills har ett antal prover på beläggningar analyserats med avseende på bildade kristallina faser och korngränsstruktur. Sammanhörande bränslen och askmaterial måste också analyseras som bakgrundsinformation. Bildningsmekanism för vissa typer av beläggningar har anvisats men arbete återstår att verifiera dessa experimentellt, t.ex. med hjälp av termogravimetri, fixbädd-studier och högttemperatur-difraktometri.

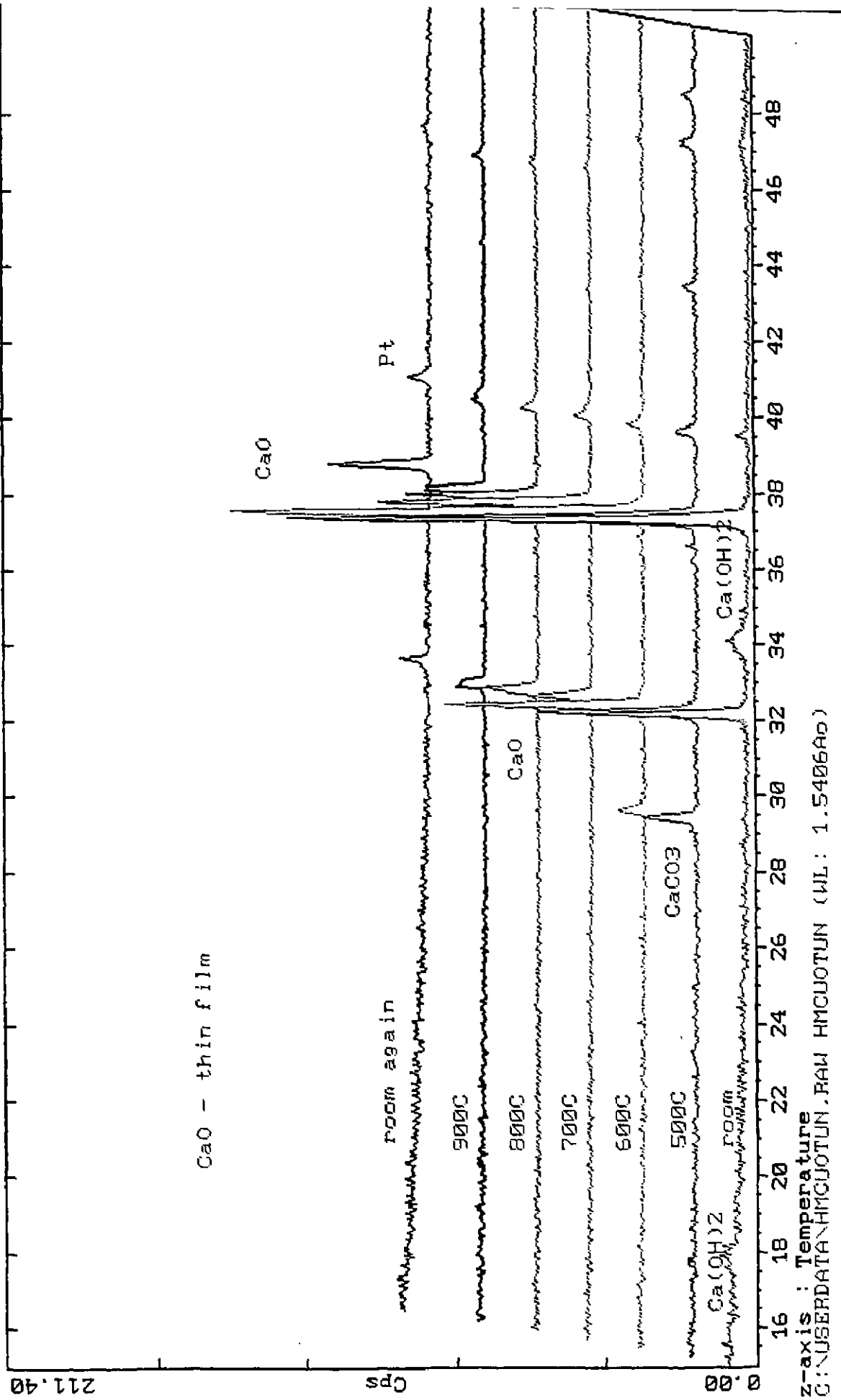
Anpassning till biobränslen

De standardmetoder som används för bränsle- och askanalyser är oftast framtagna för kol. Biobränslen har andra förbränningsegenskaper och annorlunda sammansättning, varför flera analysmetoder har utvärderats och i vissa fall justerats för att passa för biobränslen. Ett exempel är bestämning av halten kväve i flis som är mycket lägre än i kol, men tillräckligt hög för att ha betydelse när utsläppsmängder och balanser räknas. Noggrannheten i resultaten från LECO-analysatorn var inte tillräcklig för sådana balanser. En alternativ analysmetod har därför utvärderats - bestämning av kväve enligt Kjeldahl - och ny utrustning är nu under installation.

I anslutning till en studie av kväveoxidernas fördelning i eldstaden vid biobränsleförbränning undersöktes askor från flis/barkblandningar och från halm. Elementarsammansättning, mineralinnehåll och sintringsförlopp bestämdes. Resultaten från denna undersökning finns redovisade i [3, 4]. Syftet med studien var: 1) att ge

kunskap om vilka föreningar som bildas i askan när bibränslen brinner, 2) att visa i vilken mån dessa föreningar omvandlas som en funktion av uppehållstiden i förbränningsrummet vid högre temperaturer, 3) att visa om förbränningsstökiometrin har någon inverkan på vilka föreningar som bildas. Den kristallina delen av bibränsleaskorna bestod av CaO , CaCO_3 , SiO_2 , MgO , KCl , K_2SO_4 och silikater innehållande Ca , Mg , Al och K i olika kombinationer. Den alkalirika askan från halmen hade ca $500\text{ }^\circ\text{C}$ lägre smältpunkt än flis/barkblandningarna vilket också visade sig vid förbränningstest då halmaskan sintrade kraftigt. Vissa elements beteende under förbränningen är intressanta: en signifikant del av kalium och i det närmaste allt klor förflyktigades, medan kalium, natrium, magnesium och fosfor anrikas i smältfasen som en funktion av halmaskans uppehållstid vid förbränningstemperaturen.

Fosfor har inte förelegat i någon kristallin förening i någon bibränsleaska som vi har studerat, utan torde ingå i fosfat-silikat-glaser. I samband med askåterföring av bibränsleaska är det viktigt att ha kunskap om vittringsegenskaper och andra komponenter i askan.



Figur 1. Röntgendiffraktogram, tagna vid upphetning av $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ till $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 1. X-ray diffraction diagrams, measured during heating of $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ up to $900\text{ }^\circ\text{C}$.

2) Provtagning och mätning

NH₃ och HCN i förbränningsrummet (IFRF-sond).

Under perioden har försök genomförts med en modifierad IFRF-sond för mätning av ammoniak och vätecyanid i eldstaden [5]. IFRF-sonden tillåter cirkulation av utspädda lösningar av NaOH resp. H₂SO₄ fram till den filterförsedda mätspetsen. På detta sätt kan vattenlösliga specier i rökgasen uppfångas och anrikas för senare analys. NH₃ och HCN kan bestämmas med jonselektiva elektroder eller genom destillation och titrering.

Alkalimätningar i rökgas

I samband med körningar i ABB Carbon's testrigg (CTF) i Finspong har halterna av Na och K i rökgasen bestämts. Proverna absorberas i aktiverad bauxit och efter uppslutning analyseras alkalimetallerna kvantitativt med atomabsorptionspektroskopi. Metoden, som har utarbetats vid Argonne Nat. Lab. i USA och applicerats i samarbete med deras forskare, har även presenterats för representanter från svensk kraftverksindustri, som har intresse att genomföra ytterligare sådana mätningar. Rapportering kommer att ske under hösten 1993.

Kalkstenskaraktisering

Under våren -93 påbörjades ett projekt rörande svavelinfångningskapaciteten hos kalkstenar. Projektet syftar till att studera kalkstenarnas svavelupptagning dels i fastbäddreaktor, dels i en pilotskalad FBC och resultaten kommer att användas vid modellering av sulfateringsprocessen i CTH-pannan. Metoden beräknas också kunna användas som en tillförlitlig laboriemetod för karakterisering av kalkstenar, och utgör därmed ett viktigt komplement till vår ursprungliga handledning "Svenska karbonatstenars kapacitet att absorbera svaveldioxid vid atmosfärstryck, rapport nr A8201, Chalmers och Göteborgs Universitet, 1982".

3) Kväveoxidernas kemi vid fluidiserad förbränning

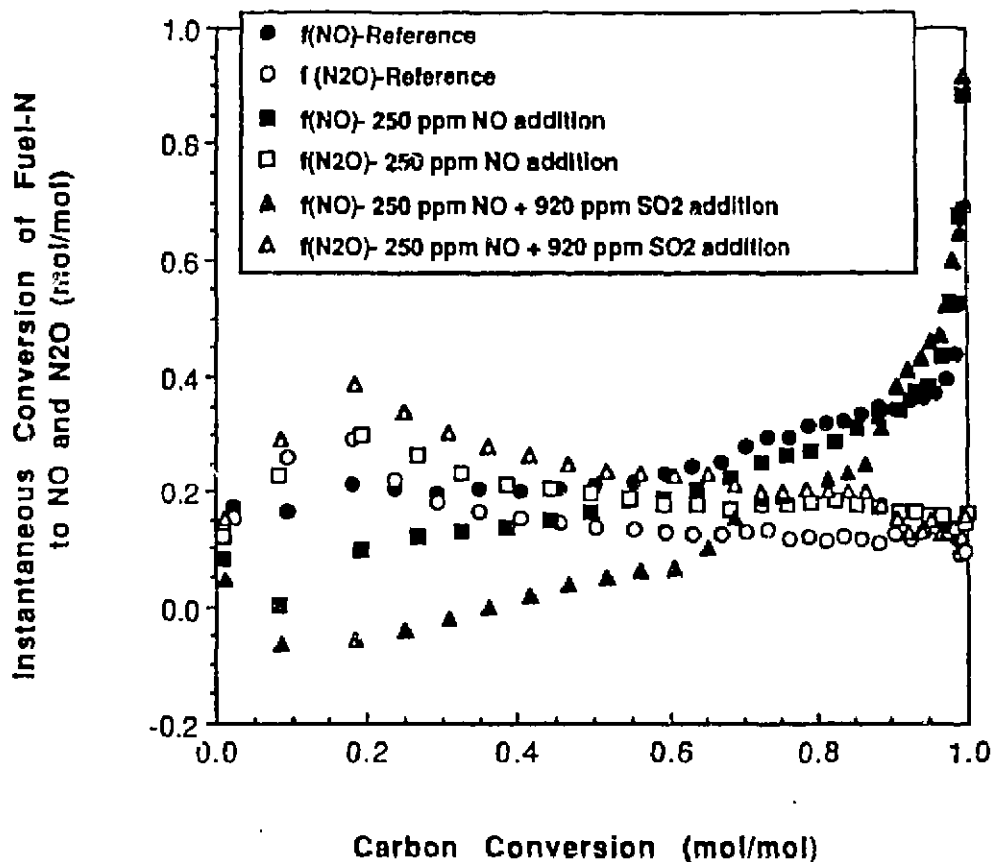
Heterogena reaktioner är betydelsefulla vid fluidiserad förbränning, bl.a. på grund av den rikliga tillgången på aktiva ytor i en FBC-panna. Effekten av flera olika föreningar har studerats under perioden: CaO, CaSO₄, MgO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ m.fl. De två kväveoxider vi har fokuserat på är N₂O och NO. Ingen av dessa gaser är termodynamiskt stabila under FBC-betingelser (850-900 °C, ca 4 % O₂) utan existerar endast tack vare att nedbrytningsreaktionerna är relativt sett långsammare än bildningsreaktionerna. I en FBC-panna sker omfattande nedbrytning av kväveoxider, endast ca 10 % av bränslekvävet släpps ut som NO. Mycket av det NO som bildats bryts ned i förbränningsrummet och cyklonen. Idag är kraven så höga att ytterligare optimering av dessa "naturliga" nedbrytningsprocesser är önskvärda. Även N₂O bildas och bryts ned i pannan men härvid råder andra kemiska och fysikaliska mekanismer jämfört med NO-förloppen. Det är därför viktigt att studera såväl bildnings- och nedbrytningsmekanismerna för kväveoxiderna.

N₂O molekylen kan falla sönder utan katalytisk inverkan till N₂ och O₂. Nedbrytningen går dock mycket långsamt vid temperaturer under 850 °C men katalyseras av flera olika ytor (CaO m.fl.). Dessa reaktioner och deras syrehaltsberoende har studerats [6, 7, 8]. För närvarande undersöks den heterogena reaktionen mellan N₂O och CO.

Bildningsmekanismer

NO och N₂O bildas från bränslekväve. I syfte att undersöka bildningsreaktionerna har försök genomförts där enstaka kolpartiklar har förbränts i en FBC reaktor i laboratorieskala. Försöken har resulterat i en rad publikationer [9-11], i vilka olika parametrars inflytande på NO- resp N₂O-bildningen presenteras. Exempel på viktiga parametrar är temperatur, partikelstorlek, O₂-halt, SO₂-halt, NO-halt (för N₂O-bildningen) m.m. (se Figur 2).

Bildningen av N₂O gynnas av ökande NO-halt, ökande SO₂-halt, ökande O₂-halt samt låg temperatur. Bildningen av NO däremot, stimuleras av låga SO₂-halter, hög temperatur (optimal temperatur ≈ 800 °C) och låga O₂-halter. Dessa förbränningsförsök ger också information om hur mycket av NO och N₂O som bildas från de flyktiga delarna i bränslet respektive från koksen. Resultaten kan man uttrycka som att den flyktiga delen och koksandelen är ungefär lika viktiga för NO- och N₂O-bildningen. En hypotes för bildningsmekanismen för NO respektive N₂O presenteras liksom en datormodell över förloppen [10].



Figur 2. Momentan omvandling av bränsle-kväve till NO och N₂O som funktion av koncentrationen av NO och SO₂ i bulken; T = 1023 K; dp = 4 mm, O₂ = 12 % (balanserat med He).

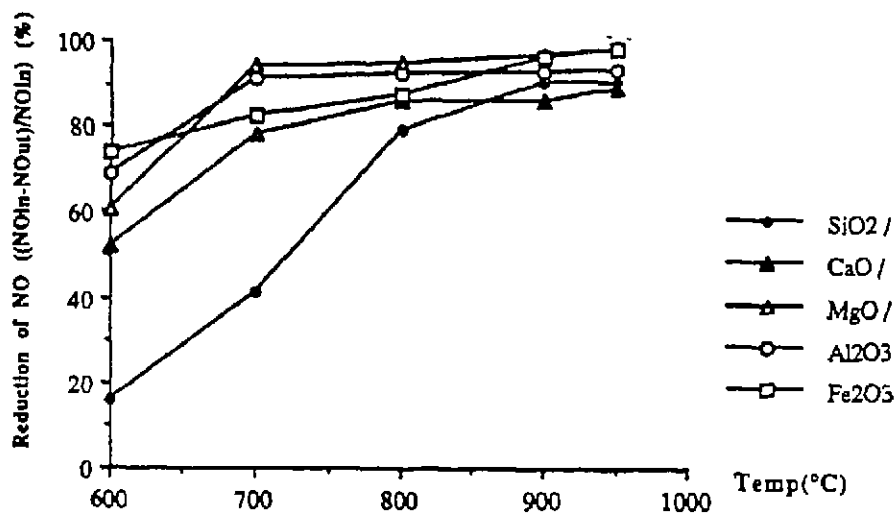
Figure 2. Instantaneous fractional conversion of fuel nitrogen to NO and N₂O as a function of NO and SO₂ bulk concentration; T = 1023 K; dp = 4 mm, O₂ = 12 % (balance He).

Sönderdelning av NO

NO molekylen kan termodynamiskt falla sönder till N₂ och O₂ vid FBC-betingelser. Detta är dock en oerhört långsam process och inga kända effektiva katalyserande ytor, som skulle kunna påskynda denna process, finns normalt närvarande vid FBC-förbränning. Nedbrytningen, som dock bevisligen sker i en FBC-panna, beror därför på någon eller några av följande tre processer:

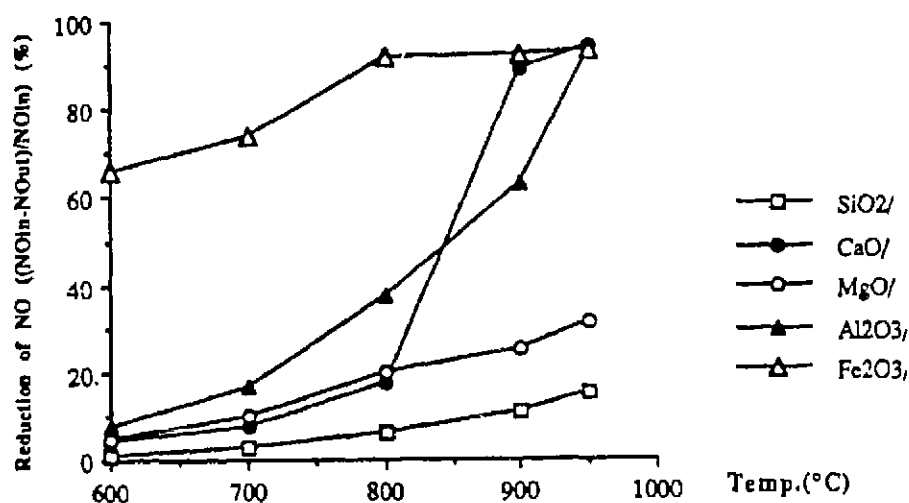
- homogen nedbrytning (ev. med radikalreaktioner)
- heterogena reaktioner med hjälp av något reduktionsmedel (CO, H₂S, H₂, NH₃) över en katalyserande yta
- direkt reaktion med kokspartiklar.

Vi har fokuserat studierna på den mellersta förklaringen och utfört experiment med NO + reduktionsmedel över olika ytor (se Figur 3).



Figur 3a. Reduktion av NO i gasblandning NO + H₂S över oxider.

Figure 3a. NO reduction when gaseous NO and H₂S are passed over oxides.



Figur 3b. Reduktion av NO i gasblandning NO + CH₄ över oxider.

Figure 3b. NO reduction when gaseous NO and CH₄ are passed over oxides.

I vissa försök har upp till fyra olika gaser blandats för att bättre efterlikna verkliga förhållanden. O₂-halten har visat sig vara en betydelsefull parameter. I närvaro av O₂ sjunker nedbrytningshastigheten drastiskt. Detta innebär att de heterogena reaktioner kan försiggå i de reducerande zoner som återfinns i främst de nedre partierna av fluidbädden. En del av de framtagna resultaten finns sammanställda i Tabell 1 och i [12, 13]. En kvantifiering av vilken betydelse dessa reaktioner har är svår att göra innan mängden och storleken av de reducerande zonerna har bestämts.

I ett parallellt NUTEK projekt (nr 92-01282P) görs försök att hitta ett katalyserande material lämpligt att tillföra en FBC-panna t.ex. tillsammans med kalken [14, 15].

Tabell 1. Resultat från försök i laboratoriereaktor rörande heterogen nedbrytning (i %) av NO vid 850 °C med olika reduktionsmedel och olika katalyserande ytor^a.

Table 1. Results from laboratory studies of heterogeneous degradation (%) of NO at 850 °C as a function of reducing gases and catalysing surfaces^a.

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
NO+CO	16(0) ^b	63(1)	74(0)	-	-
NO+NH ₃	69(19)	90(-)	-	-	-
NO+CH ₄	8(2)	52(1)	20(2)	50(3)	90(1)
NO+H ₂ S	84(2)	84(2)	95(3)	90(3)	90(2)
NO+SO ₂	0(0)	10(2)	0(0)	0(1)	2(1)

a) Försöksbetingelser finns beskrivna i referenserna [12, 16]

b) Resultaten inom parentes hänför sig till försök med O₂ närvarande.

a) Experimental conditions are given in references [12, 16]

b) Results in parenthesis related to experiments with O₂ present.

Försöken där H₂S har blandats med NO och som givit en kraftig reduktion av NO, kan i någon mån förklara den koppling mellan NO_x- och SO₂-halter man har upptäckt på CTH-pannan, nämligen att när SO₂-halten ökar så minskar NO-halten och tvärtom. H₂S fungerar som ett effektivt reduktionsmedel endast i frånvaro av O₂, dvs i de reducerande zonerna i eldstaden.

I PFBC används dolomit (MgCa(CO₃)₂) som svavelabsorbent. Även vid atmosfärisk FBC har man prövat dolomit. Förhoppningen är att kalciumdelen av dolomiten skall sulfateras och därmed minskas SO₂ utsläppen, medan magnesiumdelen skall förbli i form av MgO och kunna fungera som katalysator för nedbrytningen av NO_x och N₂O i pannan. En förutsättning för att denna ide skall kunna fungera är att dolomiten, som ju är en kemisk förening och inte en blandning av MgCO₃(s) och CaCO₃(s), bildar separerade MgO(s)- och CaO(s)-delar när den kalcinerar. I annat fall uppstår inga katalyserande MgO-ytor. Röntgenanalys av kalcinerad dolomit visar att separerade MgO(s) och CaO(s) verkligen bildas. Nedbrytningen av NO över både kalcinerad dolomit och pro analysi MgO(s) har studerats [16]. Reduktionsmedel var CO i höga halter för att efterlikna reducerande zoner i pannan. Resultaten visar att MgO är en god katalysator för nedbrytning av NO med CO, men att tillsats av O₂ stoppar nedbrytningen.

Syrekoncentrationen har varierats i syfte att ta reda på varför reduktionen av NO upphör i närvaro av O₂. Orsaken är att CO förbrukas av närvarande O₂, dvs CO + O₂ är en mycket

snabbare reaktion på MgO(s) än NO+CO på samma yta. Vår slutsats är att fria MgO-ytor borde kunna fungera som katalysatorytor för reduktion av NO i en FBC i de reducerande zonerna. Preliminära resultat på CTH-pannan visar dock på att tillsats av dolomit ej har någon nämnvärd effekt på NO-halten. Orsakerna till denna diskrepans kan vara flera: dålig separation av CaO och MgO under FBC-förhållanden, igensättning av porerna, anrikning av CaO på ytan osv. Kalcineringsförloppets inverkan på dolomitens katalyserande inverkan bör undersökas i fortsatta laboratoriestudier.

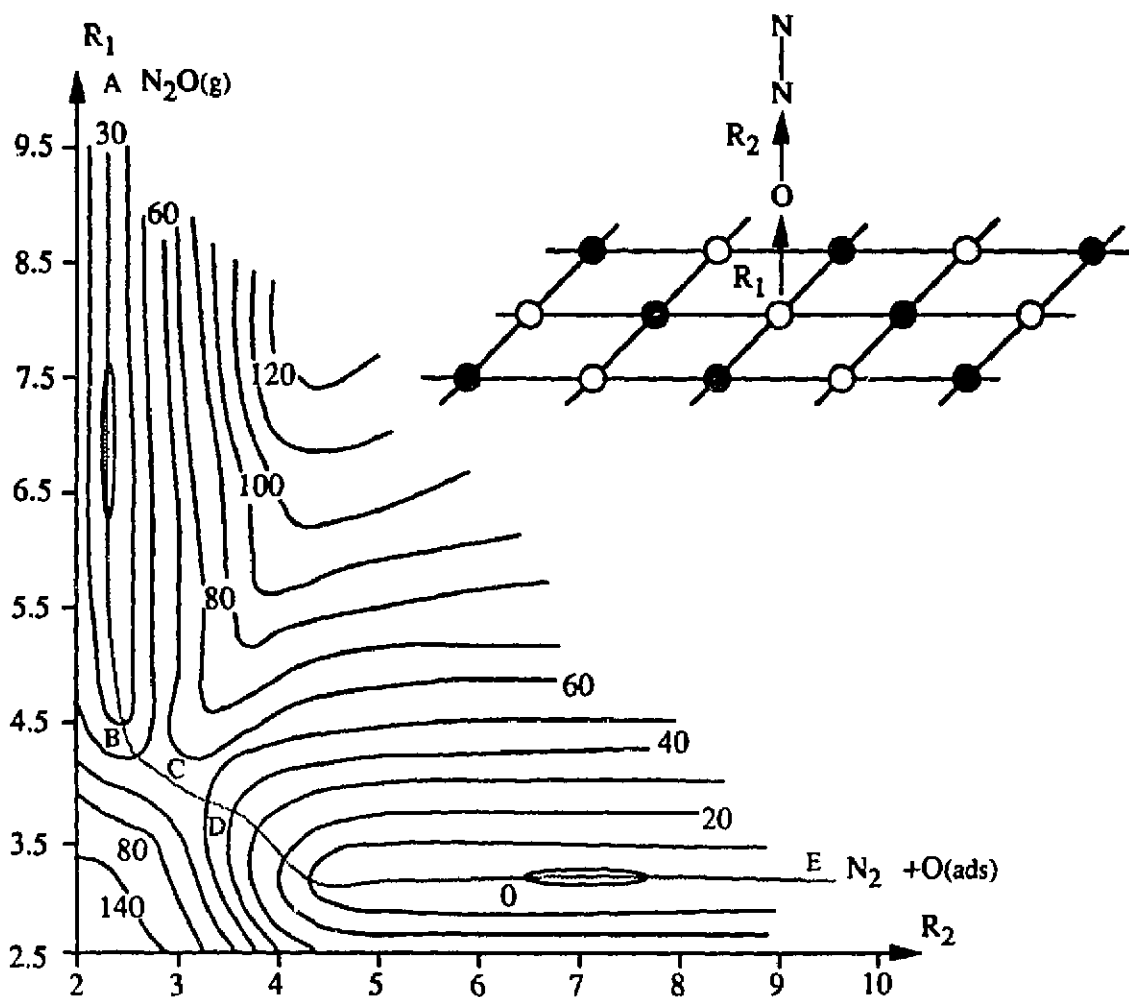
Kvantkemiska beräkningar

För att komplettera och fördjupa kunskaperna om heterogena processer bedrivs kvantkemiska studier av relevanta ytreaktioner inom projektet "Kemiska Förlopp, FBC". Vi har valt att göra en kvantkemisk modell för en CaO (100) yta*, eftersom CaO ytor vanligtvis finns närvarande i en FBC-panna. På denna yta har vi undersökt följande processer:

- sönderdelning av en N₂O-molekyl på ytan (Figur 4),
- bindning av N₂O, NO, CO, CO₂ till ytan,
- bindning och migration av en O-atom på ytan,
- rekombination av två adsorberade O-atomer till en O₂-molekyl.

Vi har vidare gjort en modell av ett hörn och undersökt om ett hörn har andra heterogena egenskaper jämfört med (100) ytan. Ofta spekuleras det i litteraturen huruvida ett hörn har andra katalytiska egenskaper än den perfekta ytan. Detta har inte vi funnit, utan våra resultat tyder på att för den joniska CaO har hörn och ytan mycket likartade egenskaper p.g.a. två motverkande effekter (elektrostatik och Pauli-repulsion). Dessutom har vi studerat syrevakanser på ytan och beräkningar tyder på att i den mån de kan existera, är de mycket reaktiva och binder en syreatom mycket kraftigt till sig. Bindningen till syre är så pass stark att ett katalytiskt förlopp vid syrevakansen är otänkbart eftersom denna förmodligen inte kan nybildas på ett energimässigt acceptabelt sätt. Tre publikationer återfinnes i referenslistan [17-19], och fler arbeten kommer att publiceras inom en snar framtid. Resultaten rapporteras utförligare i NUTEK-projekt nr 276 524 - 1.

* (100) är ett kristallografiskt index som definierar ytans kemiska sammansättning för varje känd kristallstruktur.



Figur 4. Energipotentialyta i kcal/mol för dissociation av en N_2O molekyl ovanpå en O^{2-} jon i en CaO (100) yta. Resultat från ref. [18].

Figure 4. The potential energy surface in kcal/mol, obtained when a N_2O molecule was dissociated on top of an O^{2-} ion in a CaO (100) surface. Results from ref. [18].

4) Kemiska mekanismer för bildning och infångning av SO_2

Den för svavelreningen så viktiga reaktionen mellan $CaCO_3/CaO$ och SO_2 har studerats ur flera synvinklar. De resultat som tagits fram [22, 25] utgör en kemisk/mekanistisk grund för kvantitativ modellering av avsvavling i FBC. Pågående arbete tillsammans med Energiteknik syftar till realistisk modellering inkluderande även partikelstorleksfördelning och dynamiska processer, i första hand i CTH-pannan.

I en serie på tre publikationer och en lic-uppsats [20-23] redovisas hur sulfateringen av kalkstenar sker vid höga CO₂-halter, dvs under förhållanden som är relevanta för PFBC. Vid dessa förhållanden sker en direkt sulfatering av kalkstenen utan föregående kalcinering. Laboratorieförsök visar att när en förkalcinerad kalksten (dvs CaO) sätts till en PFBC, sker en omedelbar karbonatisering och först därefter en sulfatering av bildad CaCO₃(s). Sulfateringsgraden skulle därför bli bättre om kalkstenen tillsatts utan förbehandling, dvs det är inte meningsfullt att förkalcinera kalkstenen. Ett annat resultat från dessa arbeten är att sulfateringen av kalkstenen beror av CO₂-trycket och går långsammare ju högre CO₂-partialtrycket är. Verksamheten initierades 1989 - 1991 inom ett separat projekt "Absorbenter, PFBC", men har därefter förts vidare inom "Kemiska förlopp, FBC".

Huvuddelen av arbetet inom "Kemisk förlopp, FBC" har rört de kemiska mekanismerna som styr SO₂-upptaget i AFBC.

IR-spektroskopi och röntgenanalyser har använts för att karaktärisera de bildade fasta faserna vid sulfateringsförsök gjorda i en termovåg. O₂'s inverkan på sulfateringshastigheten har undersökts och CaSO₃(s) har identifierats som en intermediär, både under reducerande och oxiderande förhållanden. Under reducerande förhållanden bildas CaS(s). Denna förening bildas också i viss utsträckning om CaSO₄(s) utsätts för CO(g). I detta fall får man också en avgång av SO₂(g). Resultaten är betydelsefulla för att skapa en ökad kunskap om hur svavelinfångningen går till under såväl reducerande som under oxiderande betingelser. Resultaten presenteras i referenserna [24-28].

5) Simultan SO_x/NO_x reduktion

Ur teknisk och ekonomisk synvinkel är en gemensam process för eliminering av NO och SO₂ ur rökgaserna önskvärd. Flera sådana processer är kända (torra, våta, våt-torra). De flesta torra processerna baserar sig på katalytisk reduktion av NO och samtidig absorption av SO₂/SO₃ på t.ex. recirkulerande material. En sammanställning av torra simultana metoder som skulle kunna vara tillämpliga i FBC-sammanhang, har gjorts i samband med en litteraturgenomgång [29].

Referenser

- 1) Langer, V. and Puromäki, K., *Snabb kvantitativ fasanalys av bränsleaskor.*, Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 2) Langer, V., Puromäki, K. and Lindqvist, O., *A Rapid Quantitative phase analysis of Calcium compounds in Bed-Ashes from CFB.*, 13th International Symposium on Combustion Processes, Krakow, Polen..
- 3) Olanders, B. and Steenari, B-M., *Characterization of ashes from wood and straw*, ISSN 0283-8575, Report OOK 92:03, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden.
- 4) Olanders, B. and Steenari, B-M., *Fasanalys och smältförlopp hos askor från bark/spån och halm.* Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 5) Kassman, H., Åmand, L-E. and Jacobsson, S-O., *Mätning av NH₃ i förbränningsrummet på en cirkulerande fluidiserad bäddpanna.*, Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 6) Miettinen, H., Strömberg, D. and Lindqvist, O., *The Influence of some Oxide and Sulphate Surfaces on N₂O Decomposition*, Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Ed. E.J. Anthony Canmet, Book No. 10312B (1991) 999-1003.
- 7) Miettinen, H., Strömberg, D. and Lindqvist, O., *The influence of oxide and sulphate surfaces on N₂O decomposition*, Anden Nordiske Konference om Svovldioxid- og Kvaelstofoxidbegrænsning ved Forbrænding af Faste Brændsler, 12-13 november 1990, Lyngby, Danmark.
- 8) Miettinen, H. and Strömberg, D., *Lustgasnedbrytning i temperaturintervallet 600-950 °C på oxidiska ytor i närvaro av syre.* Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 9) Tullin, C., Sarofim, A., Beér, J., *Formation of NO and N₂O in Coal Combustion: The Relative Importance of Volatile and Char Nitrogen*, Presented at the 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion, San Diego, May 1993.
- 10) Tullin, C., Goel, S., Morihara, A., Sarofim, A., Beér, J., *NO and N₂O Formation for Coal Combustion in a Fluidized Bed: Effect of Carbon Conversion and Bed Temperature*, Submitted to Energy and Fuels, April 1993.
- 11) Tullin, C., Sarofim, A. and Beér, J., *Bildning och nedbrytning av N₂O vid förbränning av kol i fluidiserade bäddar.* Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 12) Abul-Milh, M. and Nilsson, O., *The effect of ash components on the NO reduction and formation in the presence and absence of air*, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden.
- 13) Lindstedt, A., *Heterogena reaktioner mellan Fe₃O₄ och rökgaskomponenter*, Rapport NUTEK, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden and Section of Combustion Technology National Defence Research Establishment.

- 14) Lindstedt, A., *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A literature review*, ISSN 0283-8575, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden, Report OOK 91:01.
- 15) Lindstedt, A. and Lindqvist, O., *Katalytisk reduktion av NO utan NH₃ i temperaturintervallet 600-950 °C*. Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 16) Olanders, B. and Strömberg, D., *Heterogenous reduction of nitrogen monoxide with high concentrations of carbon monoxide*, in manuscript, paper that will be presented at the Swedish-Finnish Flame Days in Gothenburg sept 1993,
- 17) Strömberg, D., *The bonding and migration of an O atom on a CaO(100) surface: a theoretical study*, Surface Science **275** (1992) 473-481.
- 18) Snis, A., Strömberg, D. and Panas, I., *N₂O adsorption and decomposition at a CaO (100) surface studied by means of theory*, accepted for publication in Surf.Sci.
- 19) Snis, A. and Strömberg, D., *Kvantkemiska studier av N₂O's reaktioner på en CaO yta.*, Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 20) Iisa, K., Tullin, C., Hupa, M., *Simultaneous Sulfation and Recarbonation of Calcined Limestone under PFBC Conditions*, Proceedings 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991, 83-90.
- 21) Tullin, C., Nyman, G., Ghardashkhani, S., *Direct Sulfation of CaCO₃: The Influence of the CO₂ Partial Pressure*, Energy and Fuels, In press.
- 22) Tullin, C., *Sulphur Capture in Pressurised Fluidised Bed Combustion*, ISSN 0283-8575, Report OOK 90:04, Licentiat thesis, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden.
- 23) Tullin, C. and Nyman, G., *Sulfatering av CaCO₃ vid varierande partialtryck av CO₂*. Proc. Förpex-92, 4-5 nov. 1992, Chalmers University of Technology, Sweden.
- 24) Ghardashkhani, S. and Cooper, D.A., *A Thermogravimetric Study of the Reaction between Sulfur Dioxide and Calcium Oxide*, Thermochimica Acta **161** (1990) 327-337.
- 25) Ghardashkhani, S., *The Chemistry Behind the Sulfur Dioxide Removal by Calcium Oxide in Fluidized Bed Coal Combustion*, Thesis, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden (1991) 1-73.
- 26) Ghardashkhani, S. and Lindqvist, O., *Some aspects of calcium sulphite reduction with carbon monoxide*, Thermochim. Acta **190** (1991) 307-318.
- 27) Ghardashkhani, S. and Lindqvist, O., *The influence of carbon monoxide on the reaction between sulphur dioxide and calcium oxide*, Thermochim. Acta **195** (1992) 113-128.
- 28) Ghardashkhani, S., Lindqvist, O. and Tullin, C., *The influence of O₂ on the reaction between CaO and SO₂*, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden.

- 29) Nilsson, O., *Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gases*, ISSN 0283-8575, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Sweden, Report OOK 91:03.

RECEIVED
DEC 08 1995
OSTI

SVAVEL- OCH KVÄVEOXIDERNAS KEMI VID
FLUIDISERAD FÖRBRÄNNING. SLUTRAPPORT

Titel: Svavel- och kväveoxidernas kemi vid
fluidiserad förbränning. Slutrapport

Författare: Studier vid CTH, Inst för Oorganisk kemi
Göteborg

RAPPORT INOM OMRÅDET FÖRBRÄNNING/FÖRGASNING

Rapportnummer: FBT-95/1

Projektledare: Oliver Lindqvist

Projektnummer: 276 358-3 Kemiska förlopp FBC, CTH

Projekthandläggare Rolf Ingman
på NUTEK:

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED



Rapportnummer: FBT-95/1

Sammanfattning:

Studier av nedbrytningsförloppen hos NO och N₂O har visat att dessa endast bryts ner i de reducerande zonerna i den fluidiserade bädden. Vid studier av dessa molekylers bildning har det kunnat visas att de flyktiga ämnena och koksen i panna har lika stor betydelse för bildningsfrekvensen. Kvantkemiska beräkningar har använts för att studera NOx's ytprocesser.

Vad gäller sulfateringsreaktionerna har det framkommit att höga halter CO₂ bidrar till bättre svavelinfångning. Kalkstenen i bädden reagerar med svavlet och CaS bildas. Detta går via intermediären CaSO₃.