VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Utvecklingsläget för heltorr rökgasavsvavling i Förenta Staterna

Gunnar Svedberg

BRÄNSLETEKNIK 283

KUNGL.
TEKNISKA
HÖGSKOLAN

Inst. (motsv.)

Handläggare, direktvalsnr

Datum

UTVECKLINGSLÄGET FÖR HELTORR RÖKGASAVSVAVLING

I FÖRENTA STATERNA

Slutrapport

1987−08−26

Gunnar Svedberg

Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning

Projekt B4−707.

Postadress
Kungl. Tekniska Högskolan
(inst. enl. ovan)
100 44 STOCKHOLM

Besöksadress

Telefon
Direktval se ovan t.v.
Vx 08 - 787 70 00

Telegramadress
Technology

Postgiro
1 56 53 - 9

SAMMANFATTNING

Heltorr rökgasavsvavling innebär att SO_2-innehållet i rökgas minskas genom inblåsning av någon torr, aktiv sorbent i rökgaskanalen. Den bildade restprodukten infångas sedan i ett efterföljande spärrfilter eller elfilter. Natriumvätekarbonat har visat sig vara en lämplig sorbent för bindning av svavel på detta sätt.

Utvecklingsarbetet med processen har hittills främst skett i Förenta staterna. Processen har demonstrerats i full skala, bl a under två månaders kontinuerlig drift vid en anläggning av storleken 223 MWel eldad med lågsvavligt kol. I Förenta staterna lär nu finnas ett par kommersiella anläggningar i drift. Dessutom finns i Österrike Europas första anläggning med heltorr rökgasavsvavling.

Marknaden för den heltorra tekniken och även annan avsvavlingsteknik är i stort vilande i Förenta staterna innevarande år (1987). Detta beror dels på en rådande överkapacitet inom kraftindustrin, dels på en väntan på skärpt lagstiftning vad gäller SO_2- och NO_x-utsläpp.

Den heltorra tekniken bedöms vara kommersiell teknik idag och flera amerikanska företag kan leverera utrustning och lämpliga sorbenter.

Flera försök med heltorr rökgasavsvavling och elfilter i stället för spärrfilter har genomförts under åren 1986 och 1987. SO_2-avskiljningsgraden ligger på ca 2/3 av vad man uppnår med spärrfilter. Typiska värden på SO_2-avskiljningen är att ca 70% nås med spärrfilter och ca 50% med elfilter vid ett molförhållande (Na_2/S) på ca 1. Reaktionen mellan SO_2 och sorbenten har visats vara snabb, vilket för övrigt är en förutsättning för att elfilter skall kunna användas.

Vid inblåsning av natriumbaserad sorbent har man funnit, att en viss del av rökgasens NO-innehåll oxideras till NO_2. Detta ger en röd-brun färgning av rökgasplymen, vilket upplevs som ett estetiskt problem. Fenomenet har studerats såväl teoretiskt som praktiskt. Man vet ännu inte de exakta reaktionsmekanismerna. Däremot har experimentellt i pilotförsök tagits fram flera metoder för att lösa problemet. De intressantaste bedöms vara att antingen tillföra natriumsorbenter vid en högre temperatur, t ex före luftförvärmaren, eller att tillföra urea till rökgasen.
De driftproblem som registrerades vid fullskaleförsök under en 55-dagarsperiod var av mekanisk natur och kunde relativt lätt åtgärdas.

Avfallsproblemet kvarstår som en begränsande faktor för den heltorra tekniken.

State-of-the-Art for Dry Injection FGD in the United States

ABSTRACT

Flue gas desulphurization by injection of a dry sorbent into the ductwork ahead of a bagfilter has been discussed as an alternative to wet scrubbing and spray drying. SO_2 reacts with the sorbent in the flue gas and on the surface of the bags, and the resulting products are collected together with the fly ash. The research and development work has until now mainly been made in the United States. A full scale demonstration and test program of dry injection has been conducted during a 55-day continous run at a boiler rated at 223 MW and using low-sulphur coal.

In the United States there is now said to be two commercial plants in operation. The first dry injection FGD plant in Europe has been built in Austria.

Little is happening this year (1987) on the American market concerning dry injection FGD and also concerning other FGD technologies. This is partly due to an overcapacity in the electric utility industry and partly due to the fact that the market is waiting for some kind of acid rain legislation.

The dry injection FGD technology is today commercially available from a number of companies. The same situation is prevailing concerning possible sorbents.

A number of tests with dry injection FGD using an electrostatic precipitator instead of a bagfilter have been conducted during 1986 and 1987. The SO_2 removal efficiency is typically 70% with a bagfilter and 50% with an ESP with a stoichiometric ratio (Na_2/S) of about 1. The reaction between SO_2 and the sorbent has been shown to be rapid. This is necessary to make the process work even with an ESP.

During injection of sodium based sorbents a portion of the NO in the flue gas is converted into NO_2 with a faint reddish-brown coloration of the plume. This is a concern from an esthetic standpoint. The phenomena has been studied both theoretically and experimentally, but the exact reaction mechanisms are still not known. Several methods for elimination of this effect have been developed via pilot scale tests. The most promising methods seem to be injection of the sorbent at a higher temperature e g upstream the air preheater, or addition of urea to the flue gas. The problem of waste disposal is still a key question for the dry injection FGD technology.

Key words: Dry Injection, Flue Gas, Desulphurization, Sulphur Dioxide Control, Environmental Technology.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Kapitel		Sid
Sammanfattning		
Abstract (in English)		
Innehållsförteckning		
1	Bakgrund och mål	1
2	Heltorr rökgasavsvavling	2
3	Fullskaleförsök i Colorado Springs	5
4	Problemet med rödfärgning av rökgasplymen	11
5	Metoder för att undvika rödfärgning av plymen	13
6	Elfilter i stället för spärrfilter	14
7	Avfallsfrågan	17
8	Det kommersiella läget för den heltorra tekniken	18
9	Kostnader	19
10	Slutsatser	21
11	Referenser	22

1 BAKGRUND OCH MÅL

Heltorr rökgasavsvavling innebär att SO_2-innehållet i rökgas minskas genom inblåsning av någon torr, aktiv sorbent i rökgaskanalen. Den bildade restprodukten infångas sedan i ett efterföljande spärrfilter eller elfilter. Natriumvätekarbonat har visat sig vara en lämplig sorbent för bindning av svavel på detta sätt.

Utvecklingsarbetet med processen har hittills främst skett i Förenta staterna. Processen har demonstrerats i full skala, bl a under två månaders kontinuerlig drift vid en anläggning av storleken 223 MWel eldad med lågsvavligt kol.

I Förenta staterna lär nu finnas ett par kommersiella anläggningar i drift. Dessutom finns i Österrike Europas första anläggning med heltorr rökgasavsvavling.

I ett VÄRMEFORSK-projekt, som avslutades under hösten 1984 (7), studerades möjligheterna att introducera den heltorra avsvavlingsmetoden i Sverige. Metoden befanns vara intressant från teknisk såväl som ekonomisk synpunkt.

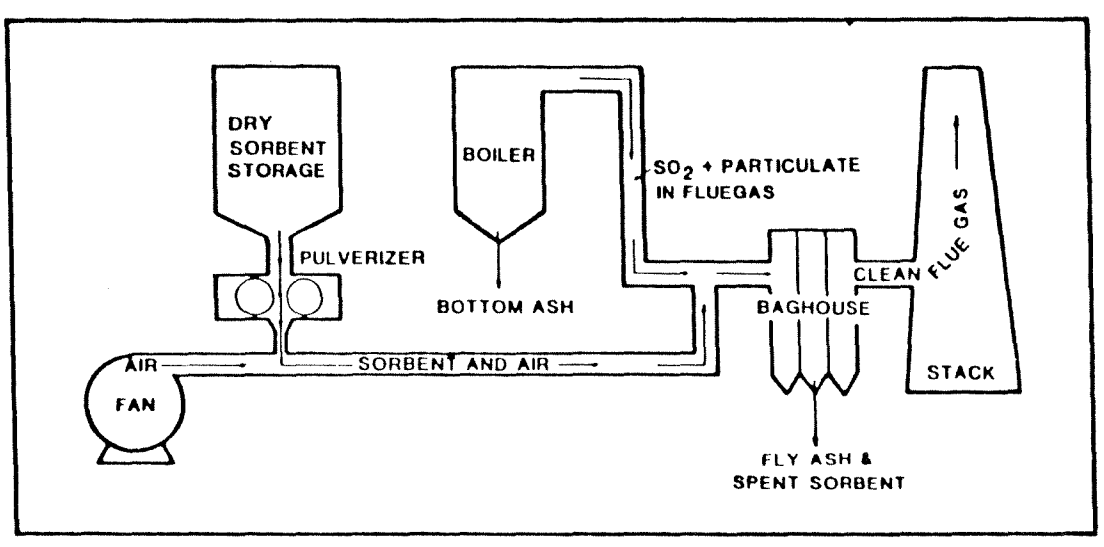
Genom försök i pilotskala undersöktes i ett nästa VÄRMEFORSK-projekt olika parametrars betydelse för avskiljning av SO_2 och NO_x ur rökgaser från kolförbränning (8). Processbetingelser och råvaror vid försöken bedömdes vara lämpliga för svenska förhållanden. Med de minsta partikelstorlekarna på natriumvätekarbonatet erhölls avskiljningsgrader för SO_2 på ca 80% vid stökiometrisk tillsats av sorbent ($Na_2/S=1$).

Under 1986 rapporterades, att försök i pilotskala med användning av elfilter i stället för spärrfilter har givit goda resultat (15). Även teoretiska studier av reaktionsförloppen visar, att svavelbindningen kan ske så snabbt att avskiljning i elfilter är möjlig (9).
Målet för det arbete som redovisas i föreliggande rapport var, att beskriva utvecklingsläget idag främst i Förenta staterna för svavelavskiljning genom heltorr rökgasavsvavling. Rapporten baseras till största delen på muntliga uppgifter och skriftliga rapporter som erhållits från representanter för olika amerikanska organisationer och företag vid en resa under april 1987.

2. HELTORR RÖKGASAVSVAVLING – PROCESSBESKRIVNING

För den vidare diskussionen är det lämpligt att här upprepa den kortfattade processbeskrivning, som givits i en tidigare VÄRMEFORSK–rapport (7).

Ett exempel på utformning av en heltorr rökgasavsvavlingsprocess ges i figur 1. Efter nedmalning till lämplig partikelstorlek blåses pulvret in uppströms spärrfiltret. Senare undersökningar har som nämnts visat, att det även är möjligt att använda metoden, när stoftavskiljningen görs i ett elfilter. Materialet transporteras med rökgasen till filtret, där reaktionsprodukten avskiljes tillsammans med flygaskan.



*F*igur 1. Heltorr rökgasavsvavling (Ur ref 12)
*D*ry injection FGD process

Natriumvätekarbonat, antingen industriellt framställt eller i form av mineralet nahcolite, reagerar snabbt med SO_2 vid den temperatur som råder i rökgaskanalen (ca 150−300 °C). Reaktionen sker troligen i två steg. Vid det första, kalcineringen, sönderfaller natriumvätekarbonat vid värmetillförsel till natriumkarbonat:

$$2\ NaHCO_3(s) \Longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

Den så erhållna natriumkarbonaten får en porös struktur p g a gasutvecklingen. Reaktionens andra steg, sulfateringen, innebär att natriumkarbonat reagerar med SO_2 enligt:

$$Na_2CO_3(s) + SO_2(g) \Longrightarrow Na_2SO_3(s) + CO_2(g)$$

Vid tillgång på syre oxideras natriumsulfiten vidare till sulfat:

$$Na_2SO_3(s) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \Longrightarrow Na_2SO_4(s)$$

Bruttoformel för reaktionen mellan natriumvätekarbonat och svaveldioxid blir således:

$$2\ NaHCO_3(s) + SO_2(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \Longrightarrow Na_2SO_4(s) + H_2O(g) + 2\ CO_2(g)$$

För varje mol reagerad SO_2 åtgår således 2 mol $NaHCO_3$. Molförhållandet mellan tillsatt mängd sorbent och mängd SO_2 i rökgasen anges därför i fortsättningen som mol Na/$\frac{1}{2}$ mol S, betecknat Na_2/S.

En genomgång av den litteratur, som har publicerats inom området heltorr rökgasavsvavling, har redovisats i en tidigare rapport till Värmeforsk (7). Nedan ges därför endast en kort sammanfattning av vad som tidigare har gjorts inom området.

Försök både i laboratorie− och pilotskala finns redovisade. Processen har dessutom demonstrerats i en 22 MWe−anläggning. Försöken har huvudsakligen utförts i Förenta staterna i EPRI:s regi. (EPRI = Electric Power Research Institute).

De sorbenter som har prövats är främst de naturligt förekommande mineralerna nahcolite och trona. Nahcolite består huvudsakligen av natriumvätekarbonat medan trona är en blandning av natriumkarbonat och natriumvätekarbonat. Även kommersiellt tillgänglig natriumvätekarbonat har prövats.

Nahcolite och kommersiell natriumvätekarbonat har givit mycket goda avskiljningsresultat; över 70% av rökgasens SO_2-innehåll kan avskiljas vid stökiometrisk tillsats av sorbent. En viktig parameter är sorbentens partikelstorlek. Enligt resultat från EPRI:s försöksanläggning i Denver, kan avskiljningsgrader på mer än 90% erhållas vid stökiometrisk tillsats av natriumvätekarbonat med partikelstorleken ca 10 μm (5). Enligt EPRI är den huvudsakliga orsaken till det kraftiga beroendet av partikelstorleken troligen inte att den specifika ytan ökar, utan snarare att små partiklar fördelas jämnare i spärrfiltret.

Entydiga slutsatser om temperaturens inverkan på avskiljningen är svåra att dra utgående från de publicerade resultaten. Optimal spärrfiltertemperatur vid injektion av natriumvätekarbonat tycks dock ligga inom intervallet 150–300 °C. En ökning av temperaturen över detta intervall medför ingen förbättring av avskiljningen. Vid höga temperaturer (över ca 400 °C) finns risk för sintring av sorbenten.

Egna pilotförsök (8) har visat ett kraftigare beroende av temperaturen i intervallet 150–230 °C än vad som tidigare redovisats. Av pilotförsöken kunde slutsatsen dras, att såväl kalcineringsreaktionen som totalreaktionen mellan SO_2 och $NaHCO_3$ är snabb vid tillräckligt hög temperatur.

De två problem som har förknippats med den heltorra processen är dels möjligheterna att erhålla lämplig sorbent till en rimlig kostnad, dels hanteringen av den relativt vattenlösliga restprodukten.

Idag saluförs i Europa främst natriumvätekarbonat av livsmedelskvalitet. I princip all tillverkning i Europa sker via den s k Solvay–metoden för sodatillverkning utgående från kalksten ($CaCO_3$) och koksalt (NaCl). $NaHCO_3$ är i denna tillverkningsprocess en mellanprodukt.

I Förenta staterna baseras all industriell tillverkning av soda på naturliga förekomster av de $NaHCO_3$-rika mineralerna trona och nahcolite. Mindre rena kvaliteter av $NaHCO_3$ är därigenom lättare att tillgå på den amerikanska marknaden.

I Förenta staterna har leverantörerna av natriumvätekarbonat ökat drastiskt i antal under de senaste åren. Det finns nu ca 10 företag som marknadsför lämpliga produkter. Ett företag har också utvecklat en process för framställning av natriumvätekarbonat från natriumkarbonat med hjälp av CO_2 från renad rökgas (18). På så sätt kan fraktkostnaderna reduceras, eftersom natriumkarbonat är betydligt billigare att transportera (räknat per mol natrium) än natriumvätekarbonat.

Även restprodukthanteringen behandlas utförligt i en tidigare rapport (7). Den mest realistiska metoden för svenska förhållanden bedöms vara deponering med användning av speciella tätskikt.

3 FULLSKALETEST I COLORADO SPRINGS

En fullskaledemonstration med ett försöksprogram angående heltorr rökgasavsvavling genomfördes under tiden november 1985 till och med april 1986 vid en kraftverkspanna vid R.D. Nixon Power Plant nära staden Fountain ca 3 mil söder om Colorado Springs. Demonstrationskörningen genomfördes gemensamt av the Department of Utilities of the City of Colorado Springs, FMC Corporation och EPRI. Pannan är på 223 MW och eldas med lågsvavligt kol. Resultat från körningen rapporterades bl a vid en EPA/EPRI-konferens om torr avsvavling, som anordnades i Raleigh, North Carolina i juni 1986 (1).

Eftersom långtidsförsök i en fullskaleanläggning ger mycket information om de driftmässiga förutsättningarna för tekniken, ges här en sammanfattning av de resultat och erfarenheter som erhölls. Uppgifterna bygger såväl på publicerat material, som på opublicerade rapporter och samtal med representanter för EPRI och FMC Corporation.

Det övergripande målet för fullskaletestet var, att demonstrera att man med den heltorra rökgasavsvavlingstekniken klarar att vid en fullskaleanläggning minska SO_2-utsläppen med minst 70% mätt som månadsmedelvärde. Vidare ville man visa att

tekniken även är fördelaktig från ekonomisk synpunkt. Utöver detta hade var och en av de deltagande intressenterna i projektet sina egna skäl för att delta. Staden Colorado Springs ville följande med hänsyn till planerna på att använda heltorr rökgasavsvavling på panna nr 2 i samma anläggning, som skall vara i drift 1993:

* Ta fram tillräcklig mängd information för att kunna demonstrera för myndigheterna att heltorr rökgasavsvavling med natriumbaserade sorbenter utgör en s k Best Available Control Technology. Eftersom anläggningen ligger i ett område med liten nederbörd, där vattentillgångarna är begränsade, krävs att reningsprocessen förbrukar inget eller enbart små mängder vatten.

* Demonstrera det tekniskt möjliga och SO_2-avskiljningsgrader i praktiken för heltorr inblåsning av natriumseskvikarbonat, natriumvätekarbonat och trona.

* Få design-data som underlag för specifikationer vad gäller inblåsningssystemet, spärrfilter och system för avfallsdeponering.

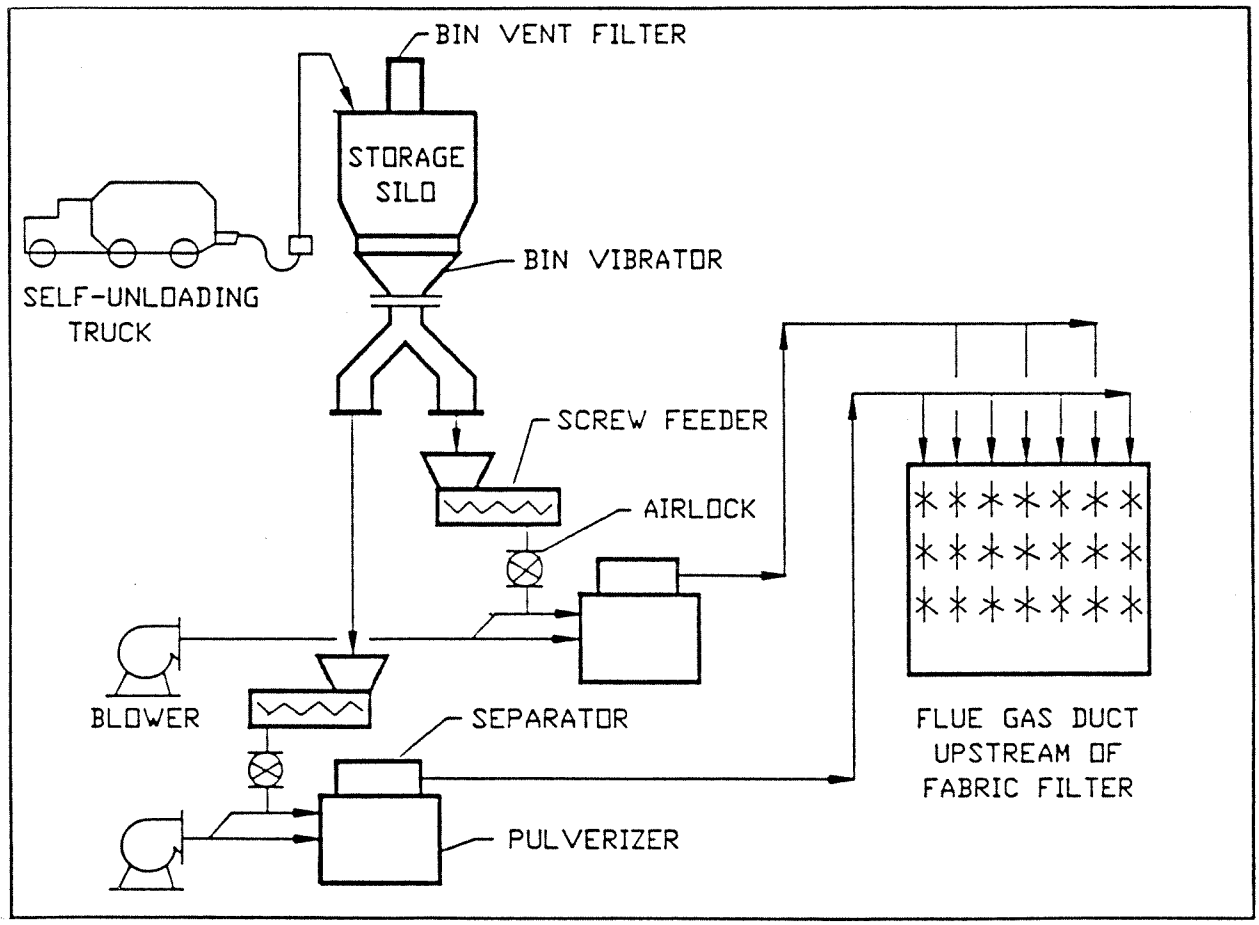
* Få tillräcklig mängd data som underlag för specifikationer beträffande sorbenter.

För FMC var målen bl a att demonstrera funktionsförmågan hos malningsutrustningen för sorbent och inblåsningssystemet och att verifiera hur natriumseskvikarbonat (en raffinerad form av mineralet trona) fungerar i en tillämpning i full skala. Det bedömdes vara viktigt att demonstrera processens förmåga att uppnå erforderlig grad av svavelavskiljning utan att påverka spärrfiltret negativt. Dessutom var det önskvärt att få mer data om hur ett antal variabler påverkar processen. EPRI hade som sitt mål att testa den heltorra tekniken under en längre tids körning och följa upp hur spärrfiltrets funktion påverkades. Dessutom ville EPRI karakterisera och bestämma kraven på sorbenthanteringen och avfallsdeponeringen.

Stoftavskiljningen vid pannan åstadkoms i två parallella spärrfilter som rensas genom backblåsning. Vardera filtret har 18 moduler med 156 slangar i varje. Vart och ett av filtren är dimensionerade för hälften av det totala rökgasflödet på drygt 1 miljon acfm (ca 1,8 milj $m^3(n)/h$) med ett air-to-cloth ratio på ca 2,0 acfm/ft^2 (gasbelastning ca 40 $m^3(n)/m^2,h$). Slangarna är gjorda av glasfiber med 10% Teflon B finish.

Askhanteringen utgörs av ett pneumatiskt vakuumsystem. Askan lagras temporärt i en silo på 48 000 ft^3 (ca 140 m^3). Därifrån körs den per lastbil för användning som tillsats i cement eller för deponering.

FMC såväl byggde hela reningssystemet som levererade sorbent från företagets anläggning i Green River, Wyoming. Materialet fraktades per tåg till Denver, där det omlastades till självlossande lastbilar för transport till anläggningen. En schematisk figur över systemet visas i figur 2.



*F*igur 2. Schematisk bild av lagring, matning, pulvrisering och inblåsningssystem (ur ref 1).

Schematic of sorbent storage, feed, pulverization, and injection system.

Sorbenten blåstes in i rökgaskanalen ca 50 ft (15 m) uppströms spärrfiltret och i medström från 7 st 6-tums stålrör nedstuckna vertikalt genom det fyrkantiga rökgaskanaltvärsnittet (15 ft high, 9 ft broad) så att hela tvärsnittet täcktes. I rören hade man borrat 3 tums-hål med ett hålavstånd på 2 ft.

FMC levererade all instrumentering och reglerutrustning för systemet. Systemet för mätning av SO_2, 0_2 och $NO/NO_2/NO_X$ tillhörde Radian Corporation, som arbetade på uppdrag av EPRI.

I en första testperiod skedde inkörning av anläggning och vissa förberedande mätningar. Natriumseskvikarbonat användes som sorbent. De viktigaste slutsatserna från den första testperioden var följande:

* SO_2-avskiljningsgrader över 70% kunde lätt erhållas.

* Längden på tiden mellan rensningar av filterslangar (från 1 till 4 timmar) tycktes inte ha någon signifikant effekt på SO_2-avskiljning eller utnyttjningsgraden för sorbenten.

* Sorbentinmatningen förorsakade ett mindre tryckfall över spärrfiltret; från 0,5 till 1,5 "w.g. (ca 10-40 mm vp) mindre tryckfall än utan inmatning.

* Automatisk styrning av sorbentinmatning med hänsyn till pannlasten fungerade ganska bra via reglering i förhållande till kolmatningshastigheten.

* Sorbentutnyttjningen var känslig för ändringar i rökgastemperaturen. Rökgastemperaturen varierade med pannlasten. Inloppstemperaturen vid filtret men före inblåsningen av sorbent var omkring 270-280 °F (132-138 °C) vid full last och sjönk till 230-240 °F (110-116 °C) vid ca 40% last. Den senare lasten var för övrigt vanlig under nätter. Minskningen av sorbentutnyttjningen började när rökgastemperaturen sjönk under ca 260 °F (127 °C). Temperaturen i filtret var normalt ca 20 °F (11 °C) lägre än temperaturen uppströms inblåsningsstället.

* En svagt röd-brun färgning av rökgasplymen kunde noteras under perioder med inmatning av sorbent. Den troddes bero på omvandling av NO till NO_2. Plymfärgningen bedömdes vara ett problem av estetisk karaktär för staden. Ytterligare undersökningar av detta fenomen och hur man kan undvika det redovisas senare i föreliggande rapport.

Under den andra försöksperioden körde man med sorbentinmatning under 55 dagars kontinuerlig drift för att demonstrera minst 70 procents svavelavskiljning. Mätt över hela 55-dagarsperioden uppnådde man i medeltal 74% SO_2-avskiljning med en genomsnittlig utnyttjning av natriumseskvikarbonat på 56%.

Under fyra på varandra följande dagar under testperioden hade man mekaniska problem, som resulterade i att den genomsnittliga SO_2-avskiljningsgraden sjönk ner under målet 70%. De problem det gällde var, att slussmataren för sorbent blockerades av material, att skruvmataren överbelastades samt att sorbent samlades i kvarnen. Detta åtgärdades genom modifieringar av slussmatare, skruvmatare och kvarn. För ett kommersiellt system kan problemen undvikas via lämpligt utformade specifikationer för utrustningen.

När problemen hade åtgärdats märkte man att material hade ansamlats i inblåsningsrören. Materialet var dock mjukt och lätt att ta bort. Man tror för övrigt att detta problem hade sin orsak i de tidigare nämnda problemen.

För att kompensera för fyra dagars minskad SO_2-avskiljning p g a de mekaniska problemen, kördes systemet med 80-90 procent SO_2-avskiljning under den sista 14-dagarsperioden av den andra testperioden. Under den perioden blev SO_2-avskiljningen i genomsnitt 85% med en utnyttjning av sorbenten på ca 52%.

NO_x-avskiljningsgraden var under den andra testperioden i genomsnitt 23% och varierade inom intervallet 10 till 32%.

Under en tredje och sista testperiod på ca två månader gjorde man vissa kompletterande undersökningar. De viktigaste slutsatserna av dessa är följande:

* Ett molförhållande (Na_2/S) på 1,0-1,2 krävdes för 70% SO_2-avskiljning med natriumseskvikarbonat, medan motsvarande erforderliga motförhållande var 0,7-1,0 när natriumvätekarbonat användes.

* 90% SO_2-avskiljning demonstrerades med en utnyttjningsgrad på 45% när seskvikarbonat användes och 75% när bikarbonat användes.

* Den tryckfallsminskning över slangfiltret, som noterades när seskvikarbonat doserades, märktes inte när man körde med bikarbonat. Orsaken till denna skillnad i beteende är inte klarlagd.

* Förändringar i massmedeldiametern på sorbentmaterialet efter kvarnen inom intervallet 10 till 25 μm hade mycket liten inverkan på resultatet. Likaså hade gasbelastningen i filtret mycket liten inverkan.

* Seskvikarbonatet var det material, som gick lättast att hantera. Det största problemet hade man med det naturliga mineralet trona. Detta hade förmodligen p g a upptagning av fukt från luften hårdnat och gick inte att få ur lastbilen.

I framtiden kommer man att köra med uppvärmd luft till kvarnen och andra ställen, där luft tillförs för att slippa problem. Dock bör man inte gå över ca 120–130 °C, eftersom materialet då snabbt kalcineras (2).

För deponering av avfallet (flygaska blandad med restprodukt från svavelavskiljningen) hade man tillgång till en deponi med ett underlag med låg vattengenomsläpplighet. Dessutom fanns naturlig lera för att bilda tätskikt och dessutom en damm för uppsamling av infiltrerat vatten.

Från början av testet hade man avsevärda problem med dammbildning under asktransporten. Orsaken bedömdes vara, att det vatten, som normalt tillfördes för att binda aska, istället hydrerade någon av natriumföreningarna i avfallet och därmed inte gjorde tjänst för bindning av damm. Man gick då över till ett helt torrt och helt slutet askhanteringssystem med helt slutna lastbilar. Askan lossades vid en plats inom deponiområdet, där vatten från en annan våt askdeponi hade samlats. På detta sätt hade man stora dammproblem enbart när det blåste mycket. Då fick man helt enkelt undvika att tömma aska under sådana dagar.

Dammbildningen kunde minskas ytterligare genom att man gick tillbaka till det ursprungliga hanteringssättet, men tillsatte något vätmedel till vattnet.

Normalt användes, som tidigare nämnts, askan för cementframställning. Detta kunde inte ske så länge försöken pågick.

Radian Corporation samlade stora provmängder av restprodukter. De lär ha arbetat vidare med detta på uppdrag av EPRI.

4 PROBLEMET MED RÖDFÄRGNING AV RÖKGASPLYMEN

Vid fullskaleförsöken vid R.D. Nixon–anläggningen noterades som nämnts en röd–brun färgning av rökgasplymen. Detta har tidigare inte rapporterats från försök med heltorr rökgasavsvavling. Skälet till detta är sannolikt, att man då alltid arbetat med små delströmmar av rökgasflödet. Efter återinblandning av den svavelrenade rökgasen i övrig rökgas, har man därför inte kunnat notera någon färgändring i rökgasplymen. Däremot visar det sig, att samma problem med rödfärgning förekommer vid en anläggning med våt–torr rökgasavsvavling med natriumbaserad sorbent (Na_2CO_3–lösning). Två speciella utredningar (11, 4) har utförts vid Coyote Power Station i North Dakota. Man eldar där med lokalt lignitkol. För stoftavskiljning har man spärrfilter.

Problemet med rödfärgning av plymen har existerat alltsedan anläggningen kördes igång 1981. Man har genom fältmätningar visat att rödfärgningen orsakas av NO_2–halter i intervallet 40–70 ppm i rökgasen. Problemet anses vara rent estetiskt och orsakas av att en del av de 400–500 ppm NO, som finns i rökgasen, oxideras till NO_2 i rökgasavsvavlingssystemet. Oxidationen sker huvudsakligen i spärrfiltret och kan direkt relateras till mängden tillsatt natriumkarbonat i sprayskrubbern.

Under fullskaleförsöken med heltorr avsvavling vid R.D. Nixon–anläggningen noterade man, att NO_2–halten var 5–10 ppm utan tillsats av natriumsorbent och 60–70 ppm vid normal tillsats av sorbent. Man kom alltså upp i samma haltområde för NO_2 som vid Coyote–anläggningen. Det är sannolikt, att den NO–avskiljning, som noterades vid fullskaleförsöken till största delen berodde på att en oxidation av NO till NO_2 ägde rum.

En högre andel av NO_x–innehållet i rökgasen förekommande som NO_2 kan påverka dimensioneringen av skorstenar för svenska förbränningsanläggningar. Vid såväl biobränsle som vid koleldning med någon form av svavelavskiljning är normalt NO_2 den föroreningskomponent som bestämmer höjden av skorstenen. Vid nybyggnad av små förbränningsanläggningar dimensioneras skorstenar enligt en standardiserad metod angiven av naturvårdsverket. I denna antas för närvarande att 3 procent av det totala NO_x–innehållet föreligger som NO_2 i skorstenen. Vid en totalhalt på 500 ppm NO_x motsvarar detta således 15 ppm NO_2.

Från skorstenen och till immissionspunkter på marken i det område där bidraget till NO_2–halten är som störst, har man beräknat att oxidationen av NO till NO_2 gått så långt, att upp till 25 procent av totalhalten NO_x kan utgöras av NO_2. Värdet på NO_2–halten erhållet på detta grovt förenklade sätt används sedan när acceptabel halt av NO_2 fastställs. En enskild anläggning får vidare inte bidra med mer än en fjärdedel

till en tredjedel av maximalt tillåtet haltvärde i omgivningsluften.

Det är svårt att uppskatta hur en höjning av NO_2-andelen av den totala NO_x-halten i skorsten från 3 procent till storleksordningen 15 procent påverkar NO_2-halten i en punkt på marken. Det är rimligt att förvänta att inverkan på NO_2-halten vid marken blir relativt begränsad.

I existerande förbränningsanläggningar för koleldning utan svavelavskiljning eller oljeeldning är normalt SO_2 den föroreningskomponent som har bestämt skorstenshöjden. I sådana fall torde inte den förhöjda NO_2-halten vara något större problem om heltorr rökgasavsvavling installeras. Det estetiska problemet med röd-brunfärgningen måste definitivt bedömas vara allvarligare.

Det lär finnas en stor mängd data från laboratorieförsök och pilotskalaförsök med natriumbaserad rökgasavsvavling, där NO_2-bildning påvisas. Den exakta bildningsmekanismen är ännu inte exakt känd och problemet undersöks vidare.

Enligt Baltisberger et al. (4) finns fyra olika möjliga oxidationsmekanismer för att bilda NO_2 av NO nämligen

* termisk reaktion i gasfas
* katalys på ytan av oxid, metall eller salt i gasströmmen
* reaktion med ett kraftigt oxidationsmedel eller fria radikaler i gasströmmen
* sönderdelning av NO till N_2O (lustgas) och NO_2.

Av olika skäl är den katalytiska reaktionen den troligaste.

5 METODER ATT UNDVIKA RÖDFÄRGNING AV PLYMEN

Genom undersökningar såväl vid Energy Reseach Center vid University of North Dakota (4) som vid ERPI:s testanläggning i Arapahoe, Denver, Colorado (10), har man tagit fram några olika metoder för att undvika det estetiska problemet med rödfärgning av rökgasplymen. Man kan antingen välja att förhindra bildningen av NO_2 fysikaliskt eller kemiskt eller avskilja NO_2 efter bildning.

Ett sätt att avskilja NO_2 är katalytisk denitrifiering genom tillsats av ammoniak, NH_3, för en reaktor innehållande någon lämplig katalysator. Ett annat sätt att avlägsna redan bildad NO_2 är via skrubbning med vattenlösning. Båda dessa metoder är dock dyra och kommer sannolikt endast ifråga om en avsevärd NO_x-avskiljning eftersträvas i sig.

De bästa metoderna för att undvika rödfärgningen bygger på att bildningen av NO_2 förhindras. Det är dock relativt lite känt om hur NO oxideras av O_2 över olika ytor eller hur NO sönderdelas till NO_2 och N_2O. Mer forskning behövs här.

Vid försök i en pilotanläggning vid EPRI:s Arapahoe-teststation har man funnit att åtminstone två metoder för att förhindra NO_2-bildning fungerar bra (10). Den ena är, att sorbenten injiceras vid högre temperatur lämpligen före luftförvärmaren i temperaturområdet 560-660 °F (210-350 °C). Ett annat sätt som fungerade väl var att i torr eller våt form spruta in urea ($NH_2CO\ NH_2$). Hur detta påverkar oxidationen av NO till NO_2 är inte särskilt väl klarlagt.

Urea har för övrigt använts vid senare försök för att minska NO_x totalt sett. Enligt muntliga uppgifter lär man ha nått upp till 50-60% NO_x-avskiljning. Innan utgången av 1987 lär tillsats av urea prövas i fullskaleanläggningar där heltorr avsvavling utförs (2).

6 ELFILTER I STÄLLET FÖR SPÄRRFILTER

När den heltorra avsvavlingstekniken med natriumsorbent introducerades i början av 80−talet talade man sällan om annat än att använda textila spärrfilter för stoftavskiljning. Vissa undersökningar tydde dock på att reaktionen mellan en natriumsorbent och SO_2 var så snabb, att en hel del hann reagera redan i rökgaskanalerna.

Under våren 1986 gjordes försök i en pilotanläggning vid en stokereldad panna för lågsvavligt kol (0,57% S) vid University of Washington, Seattle, (15, 16). Anläggningen är försedd med elfilter och skall byggas till med någon form av svavelrening. Det bedömdes därför lämpligt att via pilotförsök skaffa data angående den heltorra metoden.

En rökgasdelström på 500 cfm (850 m^3/h) togs ut nedströms luftförvärmaren vid en genomsnittlig temperatur på 405 °F (207 °C). SO_2−halten i rågasen låg i intervallet 350 − 500 ppm och typiska värden på CO_2, 0_2 och H_2O var 8, 4 resp 7 volymprocent. Fyra olika torra natriumsorbenter provades nämligen processad finkornig $NaHCO_3$ (ca 10 μm massmedeldiameter, MMD), processad grovkornig $NaHCO_3$ (ca 28 μm MMD), $NaHCO_3$ utvunnet genom utkristallisation från naturlig förekomst av $NaHCO_3$ lösning samt processad finkornig natriumseskvikarbonat ($NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$).

Sorbenterna doserades på enkelt sätt in i rökgasen före ett pilot−elfilter. Inloppstemperaturen hölls vid 400−410 °F (204−210 °C). Uppehållstiden för rökgasen mellan inblåsningsstället och elfiltret var ca 2,5 s. SO_2−avskiljningsgraderna mättes som funktion av molförhållandet Na_2/S, partikelstorlek, uppehållstid i rökgaskanalen, ingående SO_2−halt samt arbetsspänningen i elfiltret.

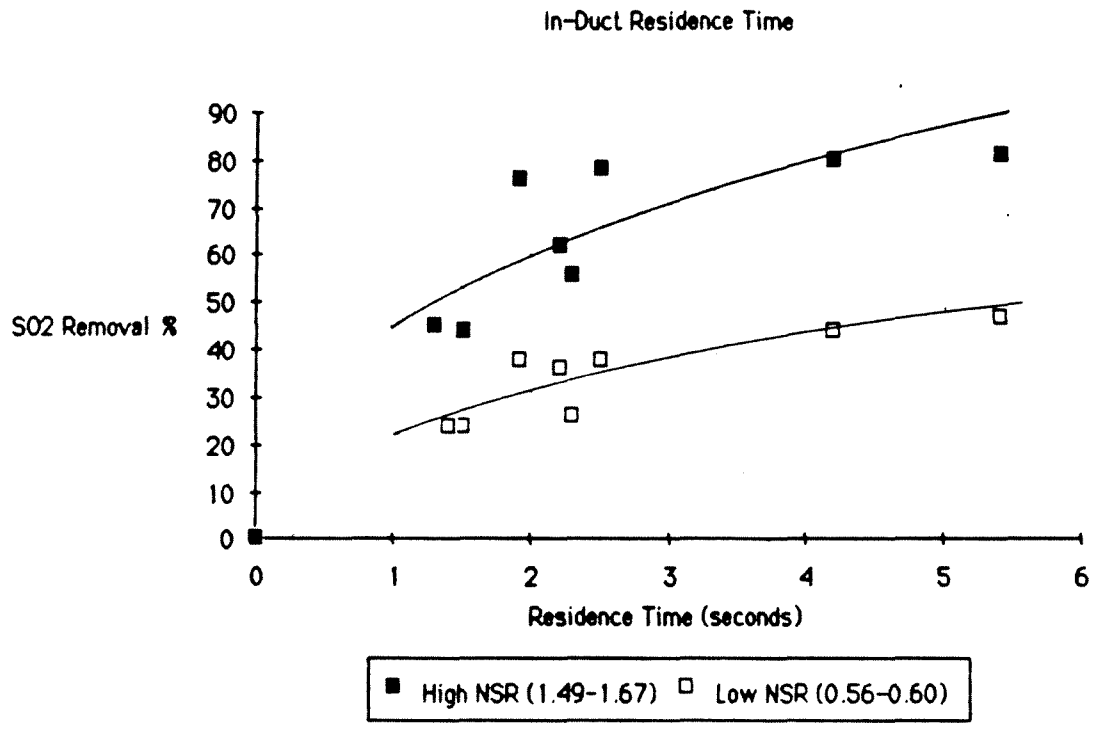
Resultaten visade, att finmald natriumvätekarbonat var den effektivaste sorbenten. SO_2−avskiljningsgraden varierade för denna sorbent från 40% till 80% när molförhållandet Na_2/S varierade från 0,5 till 3,0. En variation av ingående SO_2−halt inom intervallet 300 till 2500 ppm hade ingen inverkan på avskiljningsgraden. För att få 50% SO_2−avskiljning måste $NaHCO_3$ doseras med $Na_2/S = 1$, vilket ger 50% utnyttjning av sorbenten. För att få motsvarande SO_2−avskiljning med seskvikarbonat som sorbent måste detta doseras med $Na_2/S = 2{,}5$, vilket ger en sorbentutnyttjning på 20%.

Med hänsyn till den relativt låga utnyttjningsgraden för sorbenten gjorde man några försök med återcirkulering av sorbent. Detta gav dock mycket liten SO_2-avskiljning. Förmodligen hindrar de skikt av Na_2SO_4 som bildats "i första vändan" så att någon speciellt snabb reaktion inte kan ske.

Små (ca 11 μm MMD) och något större (ca 28 μm MMD) natriumvätekarbonatpartiklar jämfördes med en uppehållstid i rökgaskanalen på 5,0–5,5 s. För att uppnå 50% SO_2-avskiljning krävdes $Na_2/S = 0,9$ för de mindre partiklarna, medan motsvarande värde var $Na_2/S = 1,4$ för de större.

Mätningar visade att det mesta av SO_2-avskiljningen skedde före elfiltret. En viss avskiljning skedde dock också i elfiltret och denna ökade något när spänningen över filtret minskades. Denna effekt hänfördes till den ökade gas–partikel–kontakttid som därvid erhölls.

I figur 3 visas SO_2-avskiljningsgraden som funktion av uppehållstiden i rökgasen. Som synes är reaktionen snabb och det mesta av avskiljningen sker under den första sekunden. Dessa resultat överensstämmer med våra egna slutsatser utgående från tidigare pilotförsök och teoretiska studier (9).



Figur 3. Effekt av uppehållstiden i rökgaskanalen för två intervall för molförhållandet.
11 μm $NaHCO_3$; rökgastemp. 204–210 °C; SO_2–ingångshalt 350–380 ppm (ur ref 16).

Effect of in–duct residence time, for two ranges of sorbent stoichiometric ratio. 11 micron sodium bicarbonate; 400–410 °F flue gas temperature

Heltorr avsvavling med elfilter har under våren 1987 studerats experimentellt även i ett pilotfilter vid Arapahoe-anläggningen (10). Till skillnad från resultaten vid University of Washington har man här funnit att SO_2-avskiljningen är beroende av ingående SO_2-halt; ju högre SO_2-halt, desto högre avskiljning. Vid t ex 800 ppm SO_2 erhöll man 65% SO_2-avskiljning med $Na_2/S \approx 1$.

Vidare fann man att SO_2-avskiljningen blev högre vid högre rökgastemperatur. Under 300 °F (150 °C) minskade avskiljningen markant.

Även i Arapahoe-försöken har man konstaterat, att reaktionen är snabb. Man hade före elfiltret en så kort uppehållstid som 0,2 s, medan uppehållstiden i den första delen av elfiltret var 2-3 s. Detta hade till följd, att det mesta av SO_2-avskiljningen skedde i denna första filterdel.

7 AVFALLSFRÅGAN

Inga nämnvärda framsteg vad gäller avfallsfrågan i samband med heltorr rökgasavsvavling har publicerats under de allra senaste åren. Förmodligen pågår en del FoU-arbete inom olika företag. Eftersom frågan är av mycket stor betydelse för den heltorra teknikens framtid i alla geografiska områden utom de som är allra torrast, är dock de flesta företag mycket förtegna med att tillkännage vilka eventuella metoder de arbetar med för att ta hand om avfallet.

För svenskt vidkommande är deponering med användning av speciella täckskikt för att minska infiltrationen av nederbörd det mest realistiska sättet idag för att ta hand om avfallet. Infiltrationen av nederbörd bör kunna nedbringas till sådan nivå, att utspädningen med omgivande grundvatten gör lakvattnet ofarligt även relativt nära en deponi.

Miljövårdande myndigheter i Förenta staterna har väckt frågan huruvida det är möjligt att utlösta salter från avfallet kan mobilisera tungmetaller i t ex den vanliga kolaskan. Ingenting tyder på detta, men EPRI konstaterar dock att denna typ av frågor måste kunna besvaras t ex via experiment, som bevisar hur det egentligen förhåller sig.

8 DET KOMMERSIELLA LÄGET FÖR DEN HELTORRA TEKNIKEN

De två företagen FMC Corporation och Church & Dwight Co. bedöms idag vara marknadsledande i Förenta staterna när det gäller heltorr rökgasavsvavlingsteknik. FMC kan leverera såväl all utrustning som sorbent. Den huvudsakliga sorbent detta företag offererar är natriumseskvikarbonat i en processad kvalitet. Church & Dwight är en ren kemikalieleverantör och är bl a världens största tillverkare av bakpulver, Arm & Hammer's Baking Soda. Andra företag på främst marknaden för natriumbaserade sorbenter är Kerr McGee, Texas Gulf och General Chemicals.

Church & Dwight har utvecklat en intressant torr metod för omvandling av kommersiell soda (Na_2CO_3) till natriumvätekarbonat med hjälp av någon CO_2-rik gas som t ex rökgas. Den stora vinsten skulle då vara, att transportkostnaden för sorbent blir avsevärt mindre eftersom Na_2CO_3 innehåller två Na per mol medan $NaHCO_3$ bara innehåller en. Kommersiella sådana anläggningar har levererats till Venezuela och Brazilien, där dock produkten $NaHCO_3$ används för helt andra ändamål än rökgasrening (14).

Läget under 1987 på den amerikanska marknaden för den heltorra tekniken och även annan rökgasavsvavlingsteknik är, att efterfrågan är mycket liten. Kraftföretagen står med ca 35% överkapacitet och någon egentlig utbyggnad sker inte (3). Först under början av 1990-talet lär behoven av ny produktionskapacitet öka.

Ytterligare en faktor som gör marknaden i stort sett vilande just nu är osäkerheten angående den framtida lagstiftningen när det gäller utsläpp av SO_2 och NO_x. Allmänt väntas något slag av skärpt lagstiftning, när innevarande presidentperiod går mot sitt slut, d v s under hösten 1988.

Enligt muntliga uppgifter från EPRI lär det idag ligga enbart två beställningar på nya anläggningar för heltorr rökgasavsvavling inom kraftindustrin. Därutöver kan någon finnas inom övrig industri (6).

9 KOSTNADER

Sonnichsen et al (15) har nyligen presenterat en ekonomisk jämförelse mellan olika rökgasavsvavlingsteknik tillämpad vid två anläggningsstorlekar, 100 MWel resp 500 MWel. Anläggningarna antogs kompletteras med avsvavling, s k retrofit. Natriumvätekarbonat antogs användas i den heltorra varianten. Övriga anläggningstyper var en kalkbaserad våt–torr process och en våt kalkstensprocess. I alla fall antogs 50% svavelavskiljning. Två olika svavelhalter i kol antogs, 0,5% resp 2%. Antagna sorbentkostnader var $60/ton (380 kr/ton) för kalk, 125/ton (790 kr/ton) för bikarbonat i lågsvavelfallet (western low–sulphur coal) och 150/ton (950 kr/ton) i högsvavelfallet mid–western high–sulphur coal). Molförhållandena (Na_2/S) 0,6 resp 0,8 antogs för svavelhalterna 2% resp 0,5%. Avskrivningstiden sattes till 20 år. Kapacitetsfaktorn 64% användes för 500 MWel–anläggningen resp 50% för 100 MWel–anläggningen. Avfallsdeponeringskostnader sattes till 4,60/ton (29 kr/ton) för avfall från de kalkbaserade processerna och 7,40/ton (47 kr/ton) för avfallet från heltorr avsvavling. Kostnaderna för alla anläggningarna gäller exklusive stoftavskiljning.

Vad gäller kapitalbehoven för komplettering av ett verk med våt–torr och våt teknik gjordes påslag med 30 till 50% på kapitalbehoven för anläggningar för nya verk. Detta gjordes p g a de modifikationer av dessa typer av utrymmeskrävande anläggningar som krävs för att de skall kunna installeras vid en befintlig panna.

Kostnadssammanställningen redovisas i tabell 1 nedan. Alla priser i dollar har omräknats med den rådande dollarkursen 6,30 SEK (juli 1987). Observera att kapitalbehov och kostnader är räknade på elproduktionen och inte på totalt tillförd bränsleeffekt. För att erhålla motsvarande värden per kW tillförd bränsleeffekt resp per kWh tillfört bränsle skall värdena i tabell 1 divideras med en faktor ca 2,5.

	Heltorr avsvavling		Våt-torr teknik		Våt teknik	
500 MWel	Kap. behov kr/kWel	Kostnad öre/kWhel	Kap. behov kr/kWel	Kostnad öre/kWhel	Kap. behov kr/kWel	Kost. öre/ kWhel
0,5% S	130	5,0	910-1040	6,3-7,6	1070-1260	8,2-9,5
2,0% S	250	15	1100-1260	10-12	1230-1420	11-13
100 MWel						
0,5% S	320	9,5	2400-2700	19-22	2800-3200	22-26
2,0% S	630	28	2800-3300	25-32	3250-3700	28-33

Tabell 1. Uppskattning av kostnader för komplettering av kraftverkspannor med rökgasavsvavling (15). FGD retrofit cost estimates for utility boilers.

Som synes är kapitalbehovet för den heltorra processen avsevärt lägre än för övriga. Även totalkostnaden per producerad elenergienhet är lägre upp till en svavelhalt i kolet på ca 2%.

Naturligtvis är alla kostnadsdata av ovan angivet slag mycket osäkra. Lokala förutsättningar kan variera kraftigt.

10 SLUTSATSER

Den heltorra rökgasavsvavlingstekniken utvecklas vidare. Fullskaleförsök under längre tid har visat att tekniken är pålitlig. Vissa problem som dykt upp under utvecklingsarbetets gång, som t ex rödfärgningen av rökgasplymen, visar sig kunna lösas med relativt enkla metoder.

För närvarande är den amerikanska marknaden avvaktande, men när en skärpt lagstiftning angående utsläpp av sura substanser kommer, vilket förväntas ske under hösten 1988, bedöms intresset åter ta fart för bl a den heltorra tekniken.

Kostnaderna för denna teknik är avsevärt lägre än för alternativa metoder. Möjligheten att använda den heltorra tekniken även vid anläggningar med elfilter ökar tillämpningsområdet väsentligt för svenskt vidkommande.

Avfallsfrågan har ännu ingen riktigt bra lösning.

11 REFERENSER

1. Ablin D.W., Hammond J.J., Watts D.B., Ostop R.L., Hooper R.G., "Full scale demonstration of dry sodium flue gas desulfurization at city of Colorado Springs Ray D. Nixon Power Plant", 1986 Joint Symposium on SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technologies, Raleigh, North Carolina, June 2–6, 1986.

2. Ablin D.W., FMC Corporation, Schaumburg, Illinois, personlig kontakt, april 1987.

3. Anon. "Utilities: On the Prowl", New York Times, April 1987.

4. Baltisberger R.J., Miller S.J., Bobman M.H., "NO_2 removal feasibility study", Confidential draft final report from Energy Research Center, Univ. of North Dakota, Oct. 1986.

5. Bland V., Hooper R.G., "Characterization of alternate sodium sorbents for fabric filter SO_2 capture", The 1st joint symposium on dry SO_2 and simultaneous SO_2/NO_x control technologies, San Diego, Nov. 1984.

6. Mc Elroy M.W., Offen G.R., EPRI, Palo Alto, Calif., Personlig kontakt, april 1987.

7. Gårding M., Svedberg G., "Heltorr rökgasavsvavling", Rapport Bränsleteknik 178, Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning, Stockholm 1985.

8. Gårding M., Svedberg G., "Heltorr rökgasavsvavling – Försök i pilotskala", Rapport Bränsleteknik 204, Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning, Stockholm, 1985.

9. Gårding M., Svedberg G., "Modeling of dry injection flue gas desulfurization", Manuscript submitted to Journal of Air Pollution Control Association, 1986.

10. Hooper R.G., EPRI, Arapahoe Test Facility, Denver, Colorado, Personlig kontakt, april 1987.

11. Miller S.J., Baltisberger R.J., "Plume coloration study at Coyote Power Station", Confidential report from Energy Research Center, Univ. of North Dakota, May 1986.

12. Shah N.D., "Dry scrubbing of SO_2", Chem. Eng. Progress, June 1982, p. 43−46.

13. Shaffery R.J., "Sodium bicarbonate for sulfur dioxide emission control", The 1st Joint Symposium on Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_X Control Technology, San Diego, Nov. 1984.

14. Shaffery R.J., Gregus J.E., Church & Dwight Co., Inc., Princeton, New Jersey, Personlig kontakt, april 1987.

15. Sonnichsen T.W. Pilat M.J., Wilder J.C., "Flue gas desulfurization by dry alcaline sodium sorbent injection using an electrostatic precipitator", Unpresented paper at 1986 Joint Symposium on SO_2 and Simultaneous SO_2NO_X Control Technologies, Raleigh, North Carolina, June 2−6, 1986.

16. Wilder J.M., Pilat M.J., Sonnichsen T.W., "Pilot scale SO_2 control by dry sodium injection using an electrostatic precipitator", Dept. of Civil Eng., Univ. of Wash., Manuscript submitted to Journal of Air Pollution Control Association, Oct. 1986.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37