

23. december 2003

Telefon: 79 23 33 33
Telefax: 75 56 44 77

Vor ref.: BOS/ulfm
Dok. nr.: 182144
Sag nr.: T012368
K&M 2003-03.037

Side 1 af 13

Emissioner og restprodukter (PSO2000)

Slutrapport for Eltra PSO-projekt 3339
Elsam UP 133



Indholdsfortegnelse

Resumé	3
Sammenfatning og konklusion	4
1. Indledning	4
2. NO _x -reduktion ved SNR	4
2.1 Tidligere undersøgelser og modellering	4
2.2 Forsøgsanlæg og resultater	5
2.3 Konklusion vedrørende SNR-forsøg	6
3. SO ₂ -reduktion ved injektion af absorbenter	6
3.1 Absorbenter og forsøgsanlæg	7
3.2 Forsøgsresultater	8
3.3 Konklusion vedrørende SO ₂ -reduktion	9
4. Måling af SO ₂ i halmrøggas	9
4.1 Målekampagner	9
4.2 Måleresultater	10
4.3 Konklusion vedrørende SO ₂ -måling	11
5. Oparbejdning af bioaske til flydende gødning	11
5.1 Forsøgsanlæg og resultater	11
5.2 Ligevægtsberegninger	12
5.3 Konklusion vedrørende flydende gødning	13

Appendiks:

Appendiks 1: SNR-forsøg på Enstedværkets biokedel, dok. nr. 179621

Appendiks 2: Forsøg med reduktion af SO₂-emission ved halmfyring ved tør indblæsning af absorbenter, dok. nr. 162489

Appendiks 3: Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg, dok. nr. 179872

Appendiks 4: Forsøgsanlæg for udvinding af flydende gødning fra bioflyveaske, dok. nr. 143995

Resumé

PSO2000 F&U-projektet ”Emissioner og restprodukter” (Eltra 3339) har som formål at sikre, at biobrændselsfyrede kraftvarmeværker kan opfylde fremtidige emissionskrav, og at anlæggenes restprodukter kan nyttiggøres. Projektet er opdelt i fire delprojekter med følgende delmål:

- At demonstrere reduktion af NO_x ved hjælp af SNR-processen
- At demonstrere reduktion af SO₂ ved tør indblæsning af absorbenter
- At sikre korrekt måling af SO₂ i røggas fra halmfyrede anlæg
- At udvikle en proces til oparbejdning af bioaske til flydende gødning

Ved hjælp af provisorisk udstyr til inddysning af vandigt reduktionsmiddel er det undersøgt, om effektiviteten af SNR-processen til NO_x-reduktion på Enstedværkets halmkedel kan forbedres væsentligt ved fuld kedellast. Forsøg med inddysning af ammoniak i form af ammoniakvand og af urea i form af ureaopløsning har vist, at der ved fuld kedellast ikke kan nås NO_x-reduktionsgrader højere end 35%. Det må konkluderes, at Enstedværkets halmkedel under de gældende driftsforhold ikke er egnet til SNR ved høj kedellast på grund af for højt temperaturniveau og skæv røggasfordeling. Hvis SNR skal anvendes som virkemiddel til NO_x-reduktion i ristefyrede biokedler, skal der i designfasen tages højde for SNR-processens krav til et temperaturvindu på 850-1000⁰C samt en jævn hastighedsfordeling.

Der er gennemført to forsøgsserier med SO₂-reduktion ved indblæsning af kalkabsorbenter på Rudkøbing Kraftvarmeværk. Forsøgene viser, at den mest hensigtsmæssige løsning for overholdelse af EU's emissionsgrænseværdi for store biomassefyrede anlæg på 200 mg/Nm³ (tør, 6%O₂) er indblæsning af hydratkalk før posefilter. Ved en kalk-/svovl-støkiometri på 3 kan der opnås en afsvovlingsgrad på omkring 30%, hvilket er tilstrækkeligt til at sikre, at emissionsgrænseværdien altid kan overholdes på halmfyrede anlæg. Indblæsning af hydratkalk er dog ikke i sig selv en rentabel investering, da omkostningerne overstiger de sparede svovlafgifter. Indblæsning af Spongiacal før posefilter giver en højere afsvovlingsgrad end hydratkalk ved samme støkiometri, men er ikke et økonomisk interessant alternativ. Inddosering af kridt i halmstoker og over forbrændingsrist har ingen afsvovlings effekt på det undersøgte anlæg. Anvendelse af brændt kalk giver begrænset afsvovlings effekt og har arbejdsmiljømæssige ulemper.

På de halmfyrede kedler på Enstedværket og Rudkøbing Kraftvarmeværk er der udført målinger af SO₂ i røggassen med den manuelle referencemetode. En sammenligning med anlægsmålerens kontinuerlige registreringer viser, at disse måler korrekt. På Enstedværket blev der målt i flere perioder, hvor anlægsmåleren viste ”nul”. Også i disse perioder kan det på grundlag af referencemetodens resultater konkluderes, at anlægsmåleren viser korrekt. Målinger med to uafhængige sæt prøveudtagningssonder og analysatorer af samme fabrikat viser, at røggassen på begge anlæg er homogen med hensyn til SO₂.

Gennemførelse af to forsøgsserier på forsøgsanlægget til udvinding af flydende gødning fra bioflyveaske etableret på Enstedværkets biokedel har vist, at anlægget mekanisk fungerer tilfredsstillende, at filterkageafvandingen er effektiv, at kageskylnings effektivitet er høj, og at kaliumudbyttet ved et aske-/vandforhold på 1:2 udgør omkring 75% og er begrænset af sulfatopløseligheden. Der kan fremstilles et gødningsprodukt med et kaliumindhold på omkring 10%, og minimal kontaminering af gødningsproduktet med Cd, Cr og andre tungmetaller kan opnås ved justering af slurryens pH-værdi til 9,5-10. Resultaterne fra de tidligere udførte laboratorieforsøg er hermed blevet bekræftet i fuld skala, og der er etableret et grundlag for at videreføre udviklingen af processen.

Sammenfatning og konklusion

1. Indledning

PSO2000 F&U-projektet ”Emissioner og restprodukter” (Eltra 3339) har som formål at sikre, at biobrændselsfyrede kraftvarmeværker kan opfylde fremtidige emissionskrav, og at anlæggenes restprodukter kan nyttiggøres.

Projektet er opdelt i fire delprojekter med følgende delmål:

- At demonstrere reduktion af NO_x ved hjælp af SNR-processen
- At demonstrere reduktion af SO_2 ved tør indblæsning af absorbenter
- At sikre korrekt måling af SO_2 i røggas fra halmfyrede anlæg
- At udvikle en proces til oparbejdning af bioaske til flydende gødning

Projektets afrapportering omfatter nærværende sammenfatning og konklusion samt en slutrapport for hvert delprojekt, der er vedlagt som appendiks 1-4.

Projektet er gennemført af Elsam Kraft A/S/Elsam Engineering A/S med assistance fra Petro-miljø (SNR).

2. NO_x -reduktion ved SNR

Enstedværkets biokedel, der består af en halmkedel suppleret med en flisfyret overheder, er forsynet med et SNR-anlæg til reduktion af NO_x -emission ved hjælp af inddysning af ammoniak. Efter idriftsættelsen af biokedlen har det vist sig muligt at overholde NO_x -grænseværdien, og SNR-anlægget er derfor ikke i permanent drift. En afprøvning af SNR-anlægget i korttidsforsøg har imidlertid vist, at anlægget kun giver en effektiv NO_x -reduktion ved dellast. Ved fuld last er reduktionsgraden meget lav, hvilket kan tilskrives et for højt temperaturniveau på de etablerede inddysningspositioner.

Med henblik på at klarlægge mulighederne for anvendelse af SNR på ristefyrede biokedler er der gennemført en undersøgelse af, om SNR-anlæggets effektivitet ved fuld last kan forbedres væsentligt ved en optimering af ammoniakinddysningen (appendiks 1).

2.1 Tidligere undersøgelser og modellering

I SNR-processen reduceres NO_x i røggassen ved reaktion med ammoniak i temperaturvinduet $850\text{-}1000^\circ\text{C}$ under dannelse af frit kvælstof og vand. For at opnå tilfredsstillende NO_x -reduktion med begrænset ammoniakslip ved hjælp af SNR kræves det, at ammoniakken fordeles jævnt over røggasstrømmen i det optimale temperaturområde.

På Enstedværkets biokedel er SNR-processen installeret på halmkedlen, og der er her valgt at inddyse en 25% ammoniakopløsning til forbrændingsluft ved 280°C og at tilføre ammoniakken til kedlen med OFA-luft i to niveauer. I efteråret 1998 blev der udført en forsøgsserie med det formål at undersøge SNR-anlæggets effektivitet og ammoniakslip under velkontrollerede for-

hold. Det kunne her konstateres, at der ved 70% last er gunstige betingelser for SNR-processen i det øverste inddysningsniveau, og at der kunne opnås en NO_x-reduktionsgrad på 70%. Ved 100% last er temperaturen for høj, og NO_x-reduktionsgraden falder til 10%.

For at få belyst, hvor i halmkedlen det optimale temperaturområde for SNR-processen er beliggende ved fuld kedellast, er der udført temperaturmålinger i den øverste del af fyrrummet. Der er endvidere i et parallelt PSO-projekt opstillet en CFD-model for Enstedværkets halmkedel, der blandt andet er anvendt til vurdering af temperatur- og strømningsforhold.

Temperaturmålinger og CFD-simuleringer indikerer, at betingelserne for SNR i halmkedlen med den nuværende driftsform ved 100% last ikke er gunstige, idet der i rummet overfor skotoverhederen er et passende temperaturniveau, men dårlig røggasfordeling, og under overhederen, hvor hovedparten af røggassen passerer, er der en for høj temperatur. Flyttes OFA-luften med ammoniak højere op i fyrrummet fås en bedre røggasfordeling, men en for høj temperatur; og herudover er der risiko for en forøget primær NO_x-dannelse og belægningsproblemer.

2.2 Forsøgsanlæg og resultater

Ved budgettering af delprojektet blev det forudsat, at SNR-anlægget skulle ombygges ved at tilføje et nyt OFA-niveau højere oppe i fyrrummet. Da en sådan ombygning er forbundet med høje omkostninger, og da de udførte temperaturmålinger og CFD-simuleringer indikerede, at effekten var tvivlsom, blev det besluttet at gennemføre en afprøvning af SNR-processens potentiale på halmkedlen ved fuld last ved hjælp af provisoriske installationer.

Der blev indgået en aftale med det svenske firma Petromiljø, der er leverandør af SNR-anlæg og som udlejer mobilt udstyr til injektion af ammoniakvand. Petromiljøs SNR-teknik er baseret på injektion af ammoniakvand ved hjælp af lanser forsynet med trykluftdrevet atomizer til forstøvning af opløsningen. Der anvendes en 25% ammoniakopløsning, der fortyndes med afkalket vand i fornødent omfang inden inddysning. Fortyndingen afhænger af NO_x niveau og den ønskede kastelængde ind i kedlen.

Til forsøgene på halmkedlen er anvendt et manuelt betjent injektionssystem med 3 stk. lanser og tilhørende ventiler og ”flowmetre” til kontrol af ”flowet” af ammoniak/urea, vand og trykluft.

Der er gennemført forsøg med injektion af 25% ammoniakvand og en 35% ureaopløsning fra forvæggen i kote 29 overfor skotoverhederen og fra bagvæggen i kote 22 under overhederen. Urea er et alternativ til ammoniak. Urea reagerer langsommere og kan derfor anvendes op til 1100°C. Ulemperne er højere N₂O emission og ammoniakslip samt risiko for korrosion.

Der er gennemført elleve forsøg med ammoniaktilførsel, heraf et enkelt med ammoniaktilførsel i kote 22, resten i kote 29. Resultaterne viser, at der ved en ammoniak-/NO_x-støkiometri på omkring 1 i kote 29 kan nås en NO_x-reduktion på 20-25%. Der kan ikke observeres nogen forskel i NO_x-reduktionen ved indsprøjtningvinkler på 30° og 60°. Forøges ammoniak-/NO_x-støkiometrien til omkring 2, forøges NO_x-reduktionen til omkring 35%. Reduktion af lasten til 82% last har ingen effekt, og en forøgelse af vandmængden for at forøge indsprøjtningsslængden giver heller ingen forbedring.

Ved tilførsel af ammoniakvand i kote 22 ses ingen NO_x-reduktion, hvilket på grund af det høje temperaturniveau var forventet.

Det kan således konstateres, at ved anvendelse af ammoniak som reduktionsmiddel kan der med den nuværende driftsform på halmkedlen ikke nås NO_x-reduktion på mere end 35% ved kedellast over 80%. De begrænsede reduktionsmuligheder må tilskrives det forhold, at for hovedparten af røggasmængden er det optimale temperaturvindue placeret i selve overhederområdet, hvor det ikke er muligt at få tilført ammoniak.

Der er gennemført ti forsøg med ureatiltførsel. Tiltførsel af urea i kote 22 giver ingen NO_x-reduktion. I denne position er temperaturen således også for høj til anvendelse af urea, der er virksom op til 1100⁰C.

Ved tiltførsel af urea i kote 29 ved fuld last fås en NO_x-reduktion på 30-35% altså samme niveau som med ammoniak.

Ved 82% last giver urea i kote 29 en NO_x-reduktion på omkring 40% ved tiltførsel af 75 l/h. NO_x-reduktionen forbedres yderligere ved en forøgelse af tiltførslen af ureaopløsning til 100 l/h. I dette lastområde er urea således lidt mere effektivt end ammoniak.

Som tidligere nævnt er urea forbundet med ulemper i form af emission af N₂O og forøget korrosionsrisiko. Dette gør urea til et mindre attraktivt reduktionsmiddel, og da der ikke opnås væsentligt bedre resultater end med ammoniak, er løsningen ikke undersøgt yderligere.

2.3 Konklusion vedrørende SNR-forsøg

Ved hjælp af provisorisk udstyr til inddysning af vandigt reduktionsmiddel er det undersøgt, om effektiviteten af SNR-processen til NO_x-reduktion på Enstedværkets halmkedel kan forbedres væsentligt ved fuld kedellast.

Forsøg med inddysning af **ammoniak** i form af ammoniakvand og af **urea** i form af ureaopløsning har vist, at der ved fuld kedellast ikke kan nås NO_x-reduktionsgrader højere end 35%. Det må konkluderes, at Enstedværkets halmkedel under de gældende driftsforhold ikke er egnet til SNR ved høj kedellast på grund af for højt temperaturniveau og skæv røggasfordeling.

Hvis SNR skal anvendes som et effektivt virkemiddel til NO_x-reduktion i ristefyrede biokedler, skal der i designfasen tages højde for SNR-processens krav til et temperaturvindue på 850-1000°C samt en jævn hastighedsfordeling. På eksisterende kedler kan der ved hjælp af temperaturmålinger og CFD-modellering opnås et retningsgivende billede af mulighederne for NO_x-reduktion.

3. SO₂-reduktion ved injektion af absorbenter

I det reviderede EU-direktiv vedrørende emissionsbegrænsning for store fyringsanlæg er der indført en emissionsgrænse for SO₂ for store biomassefyrede anlæg på 200 mg/Nm³ (tør, 6%O₂). Driftserfaringer viser, at denne emissionsgrænse i perioder kan blive overskredet på halmfyrede kedler, idet emissionsværdier op til 300 mg/Nm³ (tør, 6% O₂) er observeret. I et tidligere PSO-projekt er det påvist, at tør indblæsning af absorbenter giver de laveste afsvovlingsomkostninger for denne type anlæg. Der er på denne baggrund gennemført en afprøvning af SO₂-reduktion fra

halmfyrede kedler ved fuldskalaforsøg med indblæsning af absorbenter (appendiks 2). Forsøgene er udført på Rudkøbing Kraftvarmeværk.

3.1 Absorbenter og forsøgsanlæg

Tørre absorbenter til SO₂-reduktion omfatter teknisk set både calcium- og natriumbaserede produkter. For at kunne fastholde en gødningsmæssig nyttiggørelse af bundaske og flyveaske fra halmfyrede værker er der her set bort fra de natriumbaserede absorbenter.

Processer til afsvovlung af røggas ved hjælp af tør kalkindblæsning kan opdeles i to hovedkategorier: 1) Indblæsning af kridt/kalksten (CaCO₃) i fyrrum og 2) Indblæsning af hydratkalk (Ca(OH)₂) eller brændt kalk (CaO) i røggaskanal før støvfilter.

Kridt og kalksten er de billigste absorbenter, men også de mindst reaktive. Ved indblæsning af kridt eller kalksten i fyrrummet udnyttes det, at CaCO₃ ved høje temperaturer dekomponerer til det mere reaktive produkt CaO. SO₂ reagerer med CaO under dannelse af calciumsulfat (CaSO₄). Calcinerung og sulfatering finder sted i temperaturområdet 1000-1200°C, og optimal indblæsningsposition er derfor afgørende for afsvovlingsprocessen. Herudover er kalkens partikelstørrelsesfordeling og porevolumen, opholdstiden i det optimale temperaturområde og det støkiometriske forhold mellem doseret kalk og svovl i røggassen vigtige parametre.

Ved indblæsning af CaO eller Ca(OH)₂ i røggaskanal før støvfilter udnyttes det, at disse absorbenter i temperaturområdet efter luftforvarmer (< 150°C) reagerer med SO₂ og HCl under dannelse af calciumsulfit (CaSO₃), calciumsulfat (CaSO₄) og calciumklorid (CaCl₂). Disse reaktioner foregår både i røggaskanalen og i støvfiltret. Også for denne proces er små kalkpartikler med stort porevolumen og en høj Ca/S-støkiometri fremmende for afsvovlingsgraden. En meget væsentlig parameter er herudover temperaturniveauet i indblæsningspositionen. Når afstanden til røggassens vanddugpunkt reduceres, forøges kalkens reaktivitet, og afsvovlingsgraden forøges.

Til gennemførelse af indblæsningsforsøgene blev der indkøbt et kalkdoseringsanlæg. Doseringsanlægget består af en "big bag-tømmestation", en rund tragt med vibrationsbund, som "big bag'en" hviler på, og et cylinderformet produktkammer med inspektionsluke under tragten. Under produktkammeret hænger doserapparat med omrører og udmadersnegl. For at undgå doseringsstop på grund af brodannelse i "big bag" og doseringsanlæg er der påbygget en vibrator på den tragtformede vibrationsbund samt monteret en omrører bestående af to stk. vinkelbøjede fladjern, der roterer vandret konstant lige over dosersneglen for at løsne og homogenisere kalken lige over sneglen. Dosersneglen mader kalken ud i et lodret faldrør til en ejektor. Fra afgangsrøret i bunden af ejektoren bliver kalken blæst gennem en to tommer tyk plasttrykslange op til indblæsningsstedet. Selve indblæsningsrøret til indblæsning i kanal eller fyrrum består blot af et to tommer tykt rør uden spreder, dyse eller andet.

Kalkdoseringsanlægget gav anledning til en række driftsproblemer og blev returneret til leverandøren for fejlretning. Dette medførte forsinkelser i forsøgsplanen og indebar, at forsøgene måtte udstrækkes over to fyringssæsoner.

3.2 Forsøgsresultater

Forsøgsplanen blev opdelt i to serier. I første serie var formålet at få testet forskellige absorberter i forskellige indblæsningspositioner med henblik på at få foretaget en ”screening” af mulighederne. I anden forsøgsserie var formålet at udføre en grundigere afprøvning af de mest lovende kombinationer inklusiv variation af støkiometri og udtagning af restproduktprøver. I anden forsøgsserie blev den eksisterende SO₂-måler efter posefiltret suppleret med en HCl-måler samme sted, og der blev installeret en provisorisk SO₂-måler efter lufo, men før kalkdosering. Herved kunne afsvovlingsgraden ved indblæsning af absorbent efter LUFO måles direkte som en differens mellem de to SO₂-målere.

Den første forsøgsserie viste, at den bedste indblæsningsposition for hydratkalk er efter lufo og for kridt i halmstoker eller fyrrum. På baggrund af begrænset afsvovlings effekt og arbejdsmiljømæssige forhold blev det besluttet ikke at arbejde videre med brændt kalk.

I den anden forsøgsserie blev der udført forsøg med indblæsning af hydratkalk og Spongiacal (hydratkalk med højt overfladeareal) efter lufo samt indblæsning af kridt i halmstoker.

I forsøgene med hydratkalk er der stor spredning på resultaterne, men der ses dog en systematisk forøgelse af afsvovlingsgraden ved forøget støkiometri. Typisk fås 25% afsvovlingsgrad ved en Ca/S-støkiometri på 2 stigende til 30-40% afsvovlingsgrad ved støkiometriske forhold på 3-4. Kalkudnyttelsen er således mindre end 15%. Den ringe kalkudnyttelse må tilskrives, at temperaturniveauet på omkring 120-125°C er forholdsvist højt i forhold til røggassens vanddugpunkt. HCl-reduktionen ved indblæsning af hydratkalk er mellem 50 og 80% og er således mere effektiv end SO₂-reduktionen.

Som ventet fås en bedre afsvovlingsgrad ved anvendelse af Spongiacal end med hydratkalk. Ved et Ca/S-støkiometrisk forhold på 2 opnås en afsvovlingsgrad på 40%, hvor der med indblæsning af hydratkalk fås omkring 25% afsvovlingsgrad. Også HCl-reduktionen forøges ved anvendelse af Spongiacal.

Kridtindblæsning direkte over forbrændingsristen samt i halmstokeren blev foretaget med maksimal mængde på omkring 30 kg/h svarende til et Ca/S-støkiometrisk forhold på omkring 9, uden at der kunne konstateres reduktioner i SO₂-emissionen. Det blev derfor konkluderet, at der ikke på det pågældende anlæg kan opnås SO₂-reduktioner ved dosering af kridt, og denne løsning er ikke undersøgt yderligere.

En teknisk/økonomisk vurdering af hydratkalkindblæsning viser, at meromkostningerne ikke modsvares af besparelsen i svovlafgifter, hvorfor det for et halmfyret kedelanlæg ikke vil være rentabelt at investere i anlægget blot for at reducere svovlafgifterne. Afsvovlingsomkostningerne udgør 18 DKK/kg fjernet SO₂. Da omkostningerne til Spongiacal er ca. 3 gange højere end for hydratkalk, vurderes det ikke at være et økonomisk attraktivt alternativ på trods af den lidt højere effektivitet.

Afsvovlingsgrad med tør kalkdosering på halmfyrede anlæg er derfor primært interessant for nye store fyringsanlæg, der periodevis overskrider EU-direktivets emissionsgrænseværdi på 200 mg/Nm³. Her vil en afsvovlingsgrad på op til 30% være tilstrækkelig til at sikre, at grænseværdien altid vil kunne overholdes.

3.3 Konklusion vedrørende SO₂-reduktion

På basis af de to gennemførte forsøgsserier med indblæsning af kalkabsorbenter på Rudkøbing Kraftvarmeværk kan det konkluderes, at på halmfyrede kraftvarmeværker er den mest hensigtsmæssige løsning for overholdelse af EU's emissionsgrænseværdi for store biomassefyrede anlæg på 200 mg/Nm³ (tør, 6% O₂) indblæsning af **hydratkalk** før posefilter. Ved en kalk-/svovl-støkiometri på 3 kan der opnås en afsvovlingsgrad på omkring 30%, hvilket er tilstrækkeligt til at sikre, at emissionsgrænseværdien altid kan overholdes på halmfyrede anlæg. Afsvovlingsomkostningerne udgør omkring 18 DKK/kg fjernet SO₂ og er dermed højere end svovlafgiften på 10 DKK/kg SO₂. Indblæsning af hydratkalk er således ikke i sig selv en rentabel investering.

Indblæsning af **Spongiacal** før posefilter giver en højere afsvovlingsgrad end hydratkalk ved samme støkiometri, men er ikke et økonomisk interessant alternativ på grund en væsentligt højere pris. Inddosering af **kridt** i halmstoker og over forbrændingsrist har ingen afsvovlingseffekt på det undersøgte anlæg. Anvendelse af **brændt kalk** giver begrænset afsvovlingseffekt og har arbejdsmiljømæssige ulemper.

Hvis der på værket er behov for at øge fjernvarmeproduktionen, kan etablering af et røggaskondenseringsanlæg være en alternativ løsning. Ved at kombinere røggaskondenseringen med et skrubbertrin kan der opnås en effektiv afsvovling med en god økonomi.

4. Måling af SO₂ i halmrøggas

Korrekt SO₂-måling i røggas fra halmfyrede kedler har betydning i forbindelse med afregning af svovlafgifter og overholdelse af emissionskrav. Koncentrationen af SO₂ i røggas fra halmfyrede kedler varierer meget, idet værdier fra 0 til 300 mg/Nm³ ikke er ualmindeligt på de enkelte anlæg. Ydermere kan variationerne forekomme indenfor meget korte tidsperioder. På flere anlæg observeres, at SO₂-måleren i perioder "går i nul". Hertil kommer, at der ved gennemførelse af måleprogrammer på halmfyrede kedler ofte er konstateret store afvigelser i svovlbilancen. På denne baggrund er der gennemført en undersøgelse af, om anlægsmålerens visning på halmfyrede anlæg er troværdig i hele koncentrationsområdet (appendiks 3). Især er det vigtigt at afgøre, om anlægsmålerens visning er korrekt i perioder, hvor de "går i nul".

4.1 Målekampagner

Hovedparten af de installerede målesystemer på afkast fra biomassefyrede anlæg i Danmark anvender ekstraktiv måling. Her udsuges der ved hjælp af en sonde kontinuerligt en delprøve i ét punkt i kanalen. For at undgå kondensering og tab af SO₂ ved afkøling i ledninger og analyser fortyndes den udsugede røggas, eller gassen holdes opvarmet, inden vanddampen fjernes i en køler, og den tørre røggas sendes til selve analysatoren. Det sidstnævnte princip er det fremherskende på de eksisterende anlæg. I analysatoren bestemmes koncentrationen af gasformig SO₂ ved lysabsorption på udvalgte bølgelængder i det ultraviolette (UV) eller infrarøde (IR) område.

Bestemmelsen af det sande indhold af en given komponent i røggas er en vanskelig opgave. Den europæiske standardiseringsorganisation, CEN, er derfor ved at udpege referencemetoder, som ved uoverensstemmelser imellem forskellige metoder per definition giver det sande resultat. For SO₂ er der valgt en metode, hvor der via en sonde udsuges en røggasprøve typisk i en

halv til en hel time. Røggasprøven ledes igennem glasflasker med absorptionsvæske til opsamling af SO₂. Væskerne analyseres herefter på laboratoriet.

Der er gennemført et forsøgsprogram bestående af fire målerækker.

- A) I den første serie af målinger deles den af anlægsmåleren udsugede røggas i to strømme, hvoraf den ene ledes til anlægsmåleren og den anden til en transportabel analysator med samme måleprincip. Resultaterne bruges til at vurdere **måleusikkerheden** på selve analysatoren.
- B) I den anden serie af målinger udføres en række parallelmålinger med anlægsmåleren og en transportabel måler, som nu måler på et separat prøveudtag. Den transportable mælers udtagssonde flyttes rundt i røggaskanalens tværsnit. Resultaterne bruges til at vurdere **homo-geniteten** af SO₂ i røggassen over kanalen i anlægsmålerens plan.
- C) Der udføres parallelmålinger med anlægsmåleren og referencemetoden på vilkårlige tidspunkter for at vurdere anlægsmålerens **nøjagtighed** i hele koncentrationsområdet.
- D) Der udføres parallelmålinger med anlægsmåleren og referencemetoden i perioder, hvor anlægsmålerens visning er tæt på nul. Resultaterne af disse målinger skal som nævnt give den endelige vurdering af, om anlægsmåleren viser korrekt i situationer med **nul-visning**.

Alle fire måleserier er gennemført på både Enstedværkets biokedel og på Rudkøbing Kraftvarmeværks halmfyrede kedel.

4.2 Måleresultater

Resultaterne fra måleserie A viser god overensstemmelse mellem anlægsmålerne og den transportable analysator bortset fra en tidsmæssig forskydning på 1-2 minutter for den ene anlægsmåler, hvilket kan skyldes forskellige opholdstider i analysator og konditioneringsenhed. Overensstemmelsen gælder også for perioder med nul-visning.

I måleserie B ses meget små differencer mellem forskellige målepunkter i røggaskanalen på begge anlæg. Det kan dermed konstateres, at røggassen med hensyn til SO₂-koncentration er homogen over kanaltværsnittet.

Med de entydige resultater fra måleserie A og B kan sammenligningen med referencemetoden i måleserie C og D udføres på et overbevisende grundlag. På Enstedværkets biokedel er der udført ni sammenlignende målinger mellem anlægsmåler og referencemetode i koncentrationsområdet 7-110 mg SO₂/Nm³. Der ses ingen systematiske afvigelser i måleresultaterne. Herudover er der udført fem målinger ved SO₂-koncentrationer tæt ved nul. Også her bekræftes anlægsmålerens visning af referencemetodens resultater. Det kan derfor konkluderes, at Enstedværkets SO₂-måler viser korrekt i hele koncentrationsområdet, og at perioderne med nul-visning er korrekte. På Rudkøbing Kraftvarmeværk er der udført fem sammenlignende målinger mellem anlægsmåler og referencemetode. Afvigelseerne er inden for usikkerheden på referencemetoden.

4.3 Konklusion vedrørende SO₂-måling

På de halmfyrede kedler på Enstedværket og Rudkøbing Kraftvarmeværk er der udført målinger af SO₂ i røggassen med den manuelle referencemetode. En sammenligning med anlægsmålerens kontinuerlige registreringer viser, at anlægsmålerne måler korrekt. På Enstedværket blev der målt i flere perioder, hvor anlægsmåleren viste "nul". Også i disse perioder kan det på grundlag af referencemetodens resultater konkluderes, at anlægsmåleren viser korrekt.

På baggrund af indledende målinger med to uafhængige sæt prøveudtagningssonder og analyseratorer af samme fabrikat kan det på begge anlæg konkluderes, at røggassen er homogen med hensyn til SO₂.

Forskellige opholdstider i prøveudtagnings- og konditioneringsystemer kan forskyde signaler og være en kilde til afvigelse imellem kontinuerlige målere, hvis disse sammenholdes på minutværdier. Måles over eksempelvis en time udjævnes disse forskydninger, og der opnås tilfredsstillende usikkerheder.

På baggrund af disse resultater må målesystemerne for SO₂-måling på halmfyrede værker vurderes generelt at give troværdige visninger i hele koncentrationsområdet.

5. Oparbejdning af bioaske til flydende gødning

Flyveaske fra halmfyrede kedler er karakteriseret ved et højt indhold af kalium, der er et værdifuldt gødningsstof. På grund af et for højt indhold af cadmium er det imidlertid ikke tilladt at udbringe flyveasken på landbrugsjord, og flyveasken må derfor deponeres.

I et forudgående PSO 99-projekt er det i laboratorieskala påvist, at der fra flyveasken kan udvindes en kaliumholdig opløsning, der kan anvendes som flydende gødning. Ved justering af pH-værdien kan cadmium og andre tungmetaller tilbageholdes i faststoffractionen.

Der er på denne baggrund etableret et forsøgsanlæg, hvor der kan udføres fuldskalaforsøg med udvinding af flydende gødning fra bioflyveaske (appendiks 4).

5.1 Forsøgsanlæg og resultater

Anlægget er placeret på Enstedværket i tilknytning til den halm- og flisfyrede biokedel, og forsøgene udføres med flyveaske fra biokedlen. Forsøgsanlægget omfatter blandetank med vejecelle, trykfilter og opsamlingsstanke til filtrat og skyllevand. Der er gennemført to forsøgsrækker med anlægget.

Det anvendte filter i forsøgsanlægget er stillet til rådighed af Esbjergværket. Filtret er et trykfilter af typen Larox PF 2,5 med et filterdugareal på 2,55 m². Filtrets arbejdsproces består af filtrering, membranpresning, kageskylling med rent vand, membranpresning, lufttørring og tømning.

I første forsøgsrække er der gennemført fem forsøg med anvendelse af tre forskellige bioaskepartier. Der ses en entydig korrelation mellem ledningsevne og kaliumindhold i opløsningerne, og en ledningsevne måling kan derfor anvendes som indikator for kaliumkoncentrationen. Koncen-

trationer af kalium og klorid i filtratet er positivt korrelerede, hvorimod koncentrationen af svovl reduceres, når koncentrationen af kalium forøges. Årsagen hertil er, at koncentrationen af svovl er begrænset af opløseligheden af K_2SO_4 , og at en forøget koncentration af kalium derfor undertrykker koncentrationen af sulfat. Den begrænsede opløselighed af K_2SO_4 kan også ses af filterkagesammensætningerne, idet op til omkring 50% af filterkagerne udgøres af K_2SO_4 . Derimod er indholdet af KCl i filterkagerne meget lavt.

En direkte beregning af kaliumudbyttet kan udføres for et af forsøgene. Udbyttet er beregnet som summen af filtrat og skyllevand. Udbyttet af kalium er tæt ved 80%, hvoraf bidraget fra skyllevandet udgør 14%. Udbyttet af phosphor er lavt. Udvaskningen af klorid fra filterkagen er meget effektiv.

Faststoffremansens udgør på tør basis 43% af den tilførte flyveaske, hvilket er i den høje ende af det forventede variationsområde. Til gengæld er fugtindholdet i filterkagen på omkring 20% lavere end forventet. Skylningens effektivitet kan beregnes til 92%.

Effekten af recirkulation af vaskevand er undersøgt i det sidste af de fem forsøg. Recirkulation af skyllevand medfører, at udbyttet af kalium reduceres 3-4%, hvilket skyldes opløselighedsbegrænsning af kaliumsulfat. Således ses også et betydeligt fald i udbyttet af svovl. Dette giver sig udslag i et forhøjet indhold af K og S i filterkagen.

På basis af tungmetalindholdet i filterkage og filtrat kan andelen af det enkelte tungmetal, der opløses i filtratet, beregnes. For Cu, Hg, Ni, Pb og Zn opløses mindre end 1% af flyveaskens indhold af disse tungmetaller i filtratet i alle fire forsøg. For Cd og Cr er den opløste andel højere og afhængig af pH-værdien i filtratet. Minimal opløselighed af Cd og Cr opnås i pH-området 9,5-10, og her vil der formodentlig kunne opnås værdier på mindre end 0,1 mg Cd/l og 0,2 mg Cr/l. Mindre end 5% af Cd og Cr vil hermed blive opløst i filtratet, hvilket må anses for tilfredsstillende.

I den anden forsøgsserie er der udført tre forsøg. Skylletiden er reduceret i forhold til første forsøgsserie. Skylningens effektivitet er dog fortsat meget høj. Filterkapaciteten er klart lavere end i de tidligere forsøg. Filterkapaciteten kan tilsyneladende variere forholdsvis meget muligvis på grund af forskelle i askens fysiske egenskaber. Da pumpens ydelse falder kraftigt i slutningen af cyklusperioden, kan kapaciteten ikke forøges ved at forlænge filtreringsperioden. Faststoffremansens udgør på tør basis 34-43% af den tilførte aske, hvilket ligger inden for det forventede variationsområde. Kaliumudbyttet udgør 77-80% inklusiv skyllevand.

5.2 Ligevægtsberegninger

Med henblik på at belyse, hvorledes kaliumudbyttet begrænses af opløseligheden af kaliumsulfat og om tilsætning af andre salte vil kunne forøge kaliumudbyttet, er der udført en række termodynamiske faststof/væske-ligevægtsberegninger ved $25^{\circ}C$ i en vandig opløsning af K^+ , Ca^{++} , Cl^- og SO_4^{--} . Beregningerne er udført med programmet SPECS udarbejdet af Center for Faseli-gvægte og Separationsprocesser (IVC-SEP) på Institut for Kemiteknik, DTU.

Tendensen til faldende opløselighed af sulfat ses i både de målte og beregnede værdier, men den teoretiske opløselighed er noget højere end den målte. Samtidigt ses, at de målte værdier af $Cl+2S$ er højere end de teoretiske værdier, hvilket viser, at der må være andre kationer til stede end K^+ , formodentlig Na^+ og Ca^{++} . Der er derfor udført en beregning, hvor der til et system med

overskud af kaliumsulfat tilføres Ca i form af CaSO_4 . Beregningsresultaterne viser, at tilførsel af Ca over et vist niveau medfører en væsentlig reduktion af sulfatopløseligheden på grund af udfældning af dobbeltsaltet $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dette kan således være en medvirkende årsag til, at de målte sulfatopløseligheder er lavere end forventet.

Med ligevægtsberegningsprogrammet kan det også undersøges, om kaliumudbyttet kan forøges ved tilsætning af kationer, der fælder sulfationen. Den mest nærliggende mulighed herfor er tilsætning af CaCl_2 med henblik på udfældning af gips. Resultaterne viser dog, at kaliumudbyttet ikke ændres mærkbart. Dette skyldes, at sulfat udfældes som det ovennævnte dobbeltsalt, der indeholder kalium.

5.3 Konklusion vedrørende flydende gødning

Efter gennemførelse af to forsøgsserier på forsøgsanlægget til udvinding af flydende gødning fra bioflyveaske etableret på Enstedværkets biokedel kan det konkluderes:

- At anlægget mekanisk fungerer tilfredsstillende.
- At filtrets kapacitet er mindre end forventet og udviser nogen variation.
- At filterkageafvandingen er mere effektiv end forventet.
- At kageskyllningens effektivitet er høj.
- At kaliumudbyttet ved et aske-/vandforhold på 1:2 udgør omkring 75% og er begrænset af sulfatopløseligheden.
- At kaliumudbyttet derfor er afhængig af sulfateringsgraden af kaliumklorid i flyveasken.
- At der kan fremstilles et gødningsprodukt med et kaliumindhold på omkring 10%.
- At minimal kontaminering af gødningsproduktet med Cd, Cr og andre tungmetaller kan opnås ved justering af slurryens pH-værdi til 9,5-10.

Resultaterne fra de tidligere udførte laboratorieforsøg er hermed blevet bekræftet i fuld skala, og det er påvist, at der kan fremstilles et egnet gødningsprodukt med et tilfredsstillende udbytte af kalium samtidigt med, at tungmetallerne tilbageholdes i faststofremanensen.

Der er herefter behov for at få demonstreret processen i et fuldskala procesanlæg over en længere periode med kontinuert drift. Herved kan de procesmæssige usikkerheder i form af styring af blandingsforhold og pH-værdi, effekten af recirkulation af skyllevand, betydningen af variationer i flyveaskens sammensætning, variation i gødningsproduktets sammensætning mv. blive belyst. Der vil endvidere kunne opnås praktiske erfaringer med udbringning af den flydende gødning til gyllebeholdere.

NOTAT
Appendiks nr. 1



Telefon: 79 23 33 33
Telefax: 75 56 44 77

Vor ref.: BOS/ulfm
Dok. nr.: 179621
Sag nr.: T012368
K&M 2003-03.036

Side 1 af 12

SNR-forsøg på Enstedværkets biokedel

Eltra PSO 3339, Elsam UP133

Indholdsfortegnelse

1. Baggrund og formål	3
2. Anlægsbeskrivelse og tidligere erfaringer	3
3. Temperaturmålinger og modelberegninger.....	5
4. Forsøgsbeskrivelse	8
5. Resultater	9
5.1 Forsøg med ammoniak	9
5.2 Forsøg med urea	10
6. Konklusion.....	11
7. Referencer	12

1. Baggrund og formål

Enstedværkets biokedel er forsynet med et SNR-anlæg til reduktion af NO_x-emission ved hjælp af inddysning af ammoniak, idet det, inden kedlen blev bygget, var usikkert, om grænseværdien på 400 mg NO_x/Nm³ ville kunne overholdes for et bredt brændselsbånd uden sekundære tiltag. Efter idriftsættelsen af biokedlen har det dog vist sig muligt at overholde NO_x-grænseværdien, og SNR-anlægget er derfor ikke i permanentdrift. En afprøvning af SNR-anlægget i korttidsforsøg har imidlertid vist, at anlægget kun giver en effektiv NO_x-reduktion ved dellast. Ved fuld last er reduktionsgraden meget lav, hvilket kan tilskrives et for højt temperaturniveau på de etablerede inddysningspositioner.

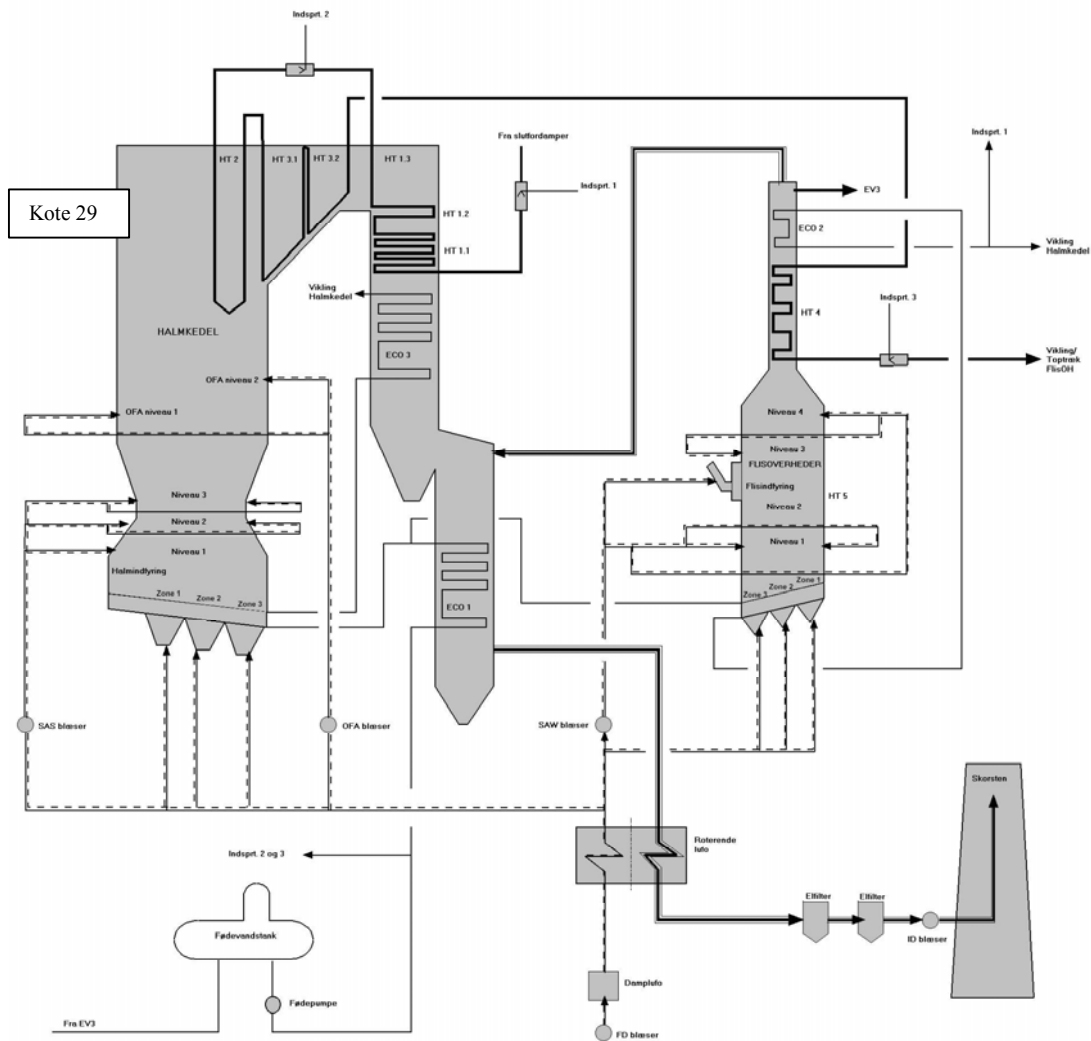
Med henblik på at klarlægge mulighederne for anvendelse af SNR på ristefyrede biokedler er der gennemført en undersøgelse af, om SNR-anlæggets effektivitet ved fuld last kan forbedres væsentligt ved en optimering af ammoniakinddysningen.

Undersøgelsen er udført som et af delprojekterne under Eltra PSO-projekt 3339 ”Emissioner og restprodukter”. I henhold til projektbeskrivelsen skal ammoniakinddysningen optimeres ved en ombygning af det eksisterende SNR-anlæg. Det har dog vist sig hensigtsmæssigt i stedet at gennemføre optimeringen ved hjælp af provisorisk udstyr. Delprojektet har herved kunnet gennemføres til betydeligt lavere omkostninger end budgetteret.

2. Anlægsbeskrivelse og tidligere erfaringer

Enstedværkets biokedel (se figur 1) består af en halmfyret Benson-kedel med et forbrændings-system bestående af skrueneddelere/-stokere og vibrationsriste. Kedlen forbrænder ved fuld last en halmmængde på ca. 5,7 kg/s (20,5 t/h) med en samtidig dampproduktion på 34 kg/s ved 200 bara og 470°C. Dampen fra halmkedlen slutoverhedes til 542°C i en separat flisfyret overheder med et forbrændingssystem bestående af spreaderstokere og vibrationsriste.

Røggasserne fra halmkedel og flisoverheder sammenføres inden luftforvarmeren, og NO_x-emissionsmålingen i skorstenen repræsenterer derfor den sammenblandede røggas. Der er ikke separat NO_x-måling for de to kedler.



Figur 1. Enstedværkets biokedel.

I SNR-processen reduceres NO_x i røggassen ved reaktion med ammoniak i temperaturvinduet 850-1000°C under dannelse af frit kvælstof og vand. Er temperaturen for lav, fås formindsket NO_x -reduktion og slip af ammoniak på grund af nedsat reaktionshastighed. Er temperaturen for høj, nedbrydes ammoniakken, og en NO_x -reduktion kan ikke opnås. For at opnå tilfredsstillende NO_x -reduktion med begrænset ammoniakslip ved hjælp af SNR kræves det derfor, at ammoniakken fordeles jævnt over røggasstrømmen i det optimale temperaturområde.

På Enstedværkets biokedel er SNR-processen installeret på halmkedlen, og det er her valgt at inddyse en 25% ammoniakopløsning til forbrændingsluft ved 280°C og at tilføre ammoniakken til kedlen med OFA-luft i kote 17 (OFA niveau 1) og kote 22 (OFA niveau 2) – se figur 1. Ammoniak kan også tilføres i kote 12, men her er temperaturen under alle lastforhold for høj, og denne position bliver ikke anvendt.

I efteråret 1998 blev der af Elsam udført en forsøgsserie med det formål at undersøge SNR-anlæggets effektivitet og ammoniakslip under velkontrollerede forhold /1/. Ved tilførsel af ammoniak i kote 17 med en ammoniak/NO_x-støkiometri på omkring 2 blev der ved 70% last (24 kg damp/s) konstateret en NO_x-reduktion i området 10-25%. Det blev konkluderet, at temperaturniveauet i kote 17 ved 70% last (og højere) er for højt, til at en effektiv NO_x-reduktion kan opnås.

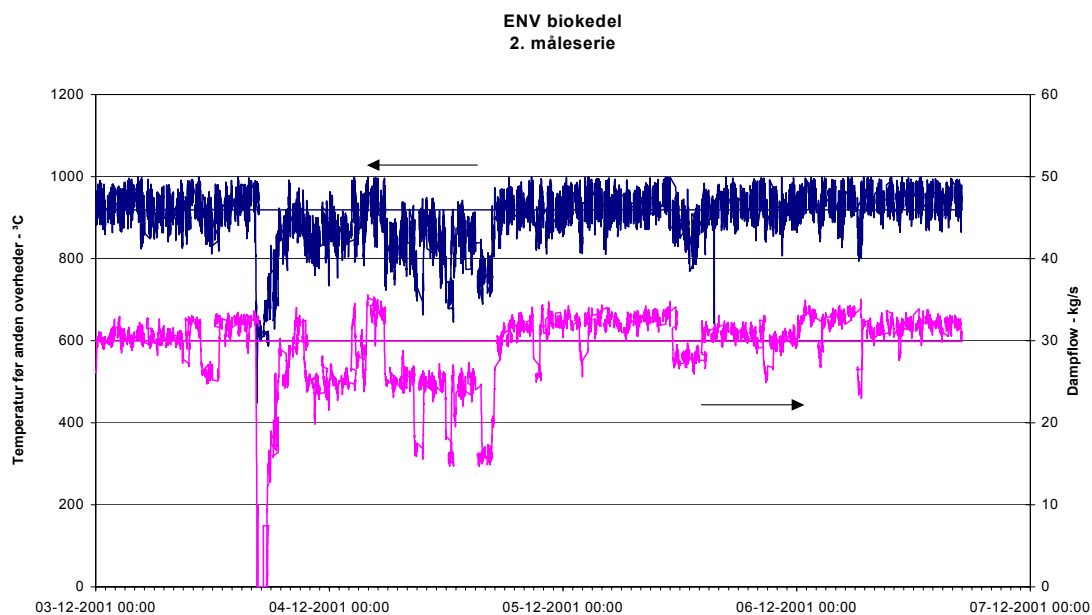
Ved tilførsel af ammoniakken med samme støkiometri og ved samme last i det øverste OFA-niveau i kote 22 kunne der opnås en høj NO_x-reduktion på 70% og et lavt ammoniakslip på under 1 ppm. Ved en forøgelse af lasten til 100% (34 kg damp/s) faldt NO_x-reduktionen til omkring 10%.

Ved 70% last er der således gunstige betingelser for SNR-processen i det øverste inddysningsniveau, hvorimod temperaturen er for høj ved 100% last. Med den eksisterende SNR-installation er det således ikke muligt at opnå en effektiv NO_x-reduktion ved fuld last. Disse konklusioner blev bekræftet af en tilsvarende undersøgelse udført af kedelleverandøren.

3. Temperaturmålinger og modelberegninger

Med henblik på at få belyst, hvor i halmkedlen det optimale temperaturområde for SNR-processen er beliggende ved fuld kedellast, er der i december 2001 udført temperaturmålinger i den øverste del af fyrrummet /2/. Med et infrarødt pyrometer placeret i kote 29 (se figur 1) umiddelbart overfor skotoverhederen i toppen af fyrrummet er der målt temperatur over 4 døgn.

Figur 2 viser forløbet af målt temperatur og last (dampmængde). Ved fuld last (34 kg damp/s) ligger temperaturen på et niveau omkring 900⁰C. I rummet overfor skotoverhederen er der således temperaturmæssigt gunstige betingelser for SNR-processen ved fuld last. Dette bekræftes af målinger udført på halmkedlen af Risø i november 2002 i Elkraft System PSO-projektet ”Reducerede emissioner ved optimeret forbrænding” /3/.



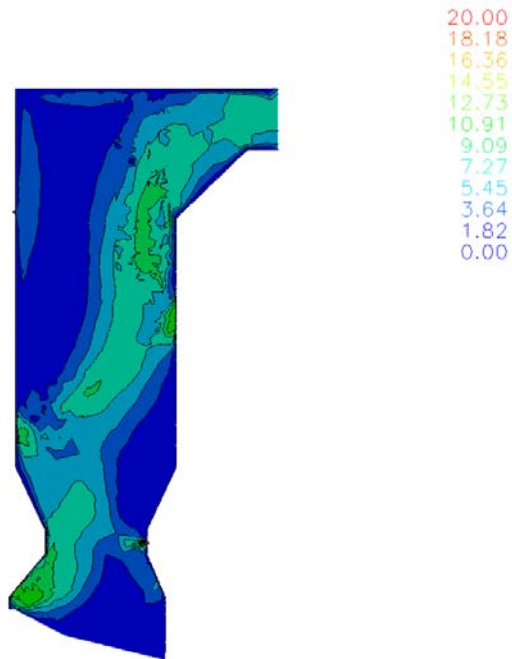
Figur 2. Røggasttemperatur i kote 29 (halmkedel) og kedellast.

Herudover er der i PSO-2000 projektet "Konceptoptimering af biokedel" /4/ opstillet en CFD-model for ENV's biokedel, der er anvendt til vurdering af blandt andet temperatur- og flowfordeling. Modellen er opstillet af Institut for Energiteknik, Aalborg Universitetscenter, og udført med CFD-koden FLUENT. Forudsætninger og resultater er detaljeret beskrevet i /4,5/, og kun enkelte hovedresultater vil blive fremhævet her.

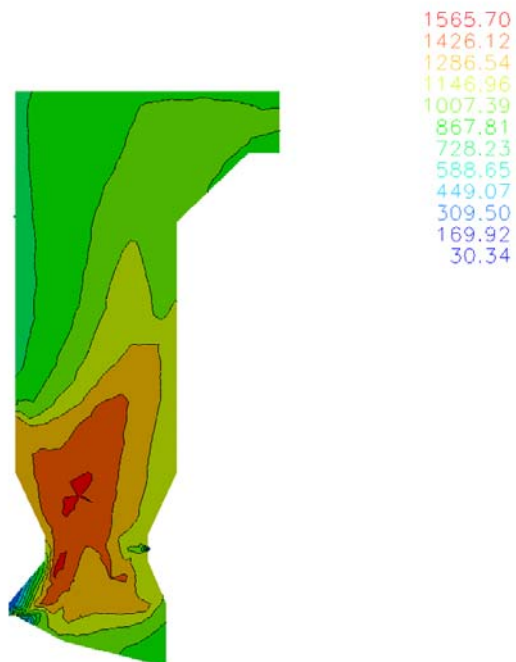
Der er udført en simulering af den nuværende driftsform ved 100% last. Figur 3 og 4 viser den beregnede temperatur- og hastighedsfordeling. Resultaterne indikerer, at der dannes en flow-allé langs fyrrummets bagvæg og op under skotoverhederen, og at rummet i toppen af fyrrummet er strømningmæssigt inaktivt. Endvidere ses det, at temperaturen umiddelbart under overhederen er noget højere end i rummet overfor overhederen. Sammenholdt med de ovenfor omtalte temperaturmålinger indikerer dette, at temperaturniveauet under overhederen ligger over SNR-vinduet.

Der er herudover udført to simuleringer, hvor en del af OFA-luften er flyttet op i et niveau over de nuværende OFA-niveauer og med luftdyser placeret på kedlens forvæg overfor skotoverhederen. Resultaterne indikerer at ved at flytte en meget stor del af luften længere op i fyrrummet, kan der opnås en bedre flow-fordeling, men samtidig forsinkes udbrændingen, og temperaturniveauet ved overhederen forøges, hvilket ikke er gunstigt for SNR-processen.

Temperaturmålinger og CFD-simuleringer giver samlet et fingerpeg om, at betingelserne for SNR i halmkedlen med den nuværende driftsform ved 100% last ikke er gunstige, idet der i rummet overfor skotoverhederen er et passende temperaturniveau, men dårlig røggasfordeling, og under overhederen, hvor hovedparten af røggassen passerer, er for høj temperatur. Flyttes OFA-luften med ammoniak højere op i fyrrummet fås en bedre røggasfordeling, men for høj temperatur, og herudover er der risiko for en forøget primær NO_x-dannelse og belægningsproblemer.



Figur 3. Beregnet hastighedsfordeling (m/s) for Enstedværkets halmkedel.



Figur 4. Beregnet temperaturfordeling (°C) for Enstedværkets halmkedel.

4. Forsøgsbeskrivelse

Ved budgettering af delprojektet blev det forudsat, at SNR-anlægget skulle ombygges ved at tilføje et nyt OFA-niveau højere oppe i fyrrummet. Da en sådan ombygning er forbundet med høje omkostninger, og da de udførte simuleringer som beskrevet indikerede, at effekten var tvivlsom, blev det besluttet at gennemføre en afprøvning af SNR-processens potentiale på halmkedlen ved fuld last ved hjælp af provisoriske installationer.

Der blev indgået en aftale med det svenske firma Petromiljø, der er leverandør af SNR-anlæg, og som udlejer mobilt udstyr til injektion af ammoniakvand.

Petromiljøs SNR-teknik er baseret på injektion af ammoniakvand ved hjælp af lanser forsynet med trykluftdrevet atomizer til forstøvning af opløsningen. Der anvendes en 25% ammoniakopløsning, der fortyndes med afkalket vand i fornødent omfang inden inddysning. Fortyndingen afhænger af NO_x -niveau og den ønskede kastelængde ind i kedlen.

Lansen har en diameter på 20 mm og stikker 150 mm ind i kedlen. Injektionsrøret skal udskiftes 1-2 gange om året. Lansen har en kastelængde på op til 5 meter i 2 meters bredde, og kastevinklen kan justeres efter behov. Under optimale forhold kan nås 80% NO_x reduktion ved et ammoniakslip på 10 mg/Nm^3 ved 11% O_2 .

Urea er et alternativ til ammoniak. Urea reagerer langsommere og kan derfor anvendes ved op til 1100°C . Ulemperne er højere: N_2O -emission og ammoniakslip samt risiko for korrosion.

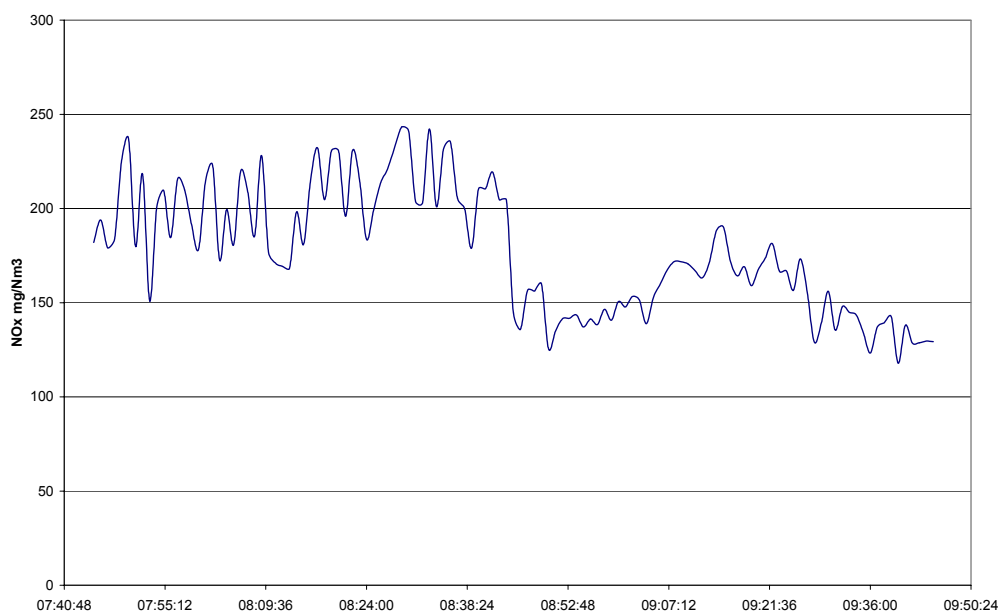
Til forsøgene på halmkedlen er anvendt et manuelt betjent injektionssystem med 3 stk. lanser og tilhørende ventiler og flowmetre til kontrol af flowet af ammoniak/urea, vand og trykluft.

Der er gennemført forsøg med injektion fra forvæggen i kote 29 overfor skotoverhederen og fra bagvæggen i kote 22 under overhederen. I kote 29 er der adgang via eksisterende åbninger. I kote 22 er der udboret tre 20 mm huller til indføring af lanserne. Der er endvidere fremført vand, trykluft og ammoniakopløsning til inddysningspositionerne. Urea er indkøbt som 35% opløsning i palletank. Den eksisterende ammoniakslipmåler er blevet serviceret og idriftsat.

Der er gennemført forsøgskampagner i de to perioder 23.-25. april og 21.-22. oktober 2003. Forsøgene er udført i et samarbejde mellem Petromiljø's teknikere og personale fra Enstedværket og Elsam Engineering A/S. Kortfattet rapportering er udarbejdet af Petromiljø.

Ved påbegyndelse af en forsøgsserie registreres NO_x -emissionen i en periode uden tilførsel af ammoniak/urea for at fastlægge kedlens basis NO_x -niveau. Herefter tilføres ammoniak/urea med de ønskede indstillinger af mængde, vandtilførsel og lansevinkel i typisk $\frac{1}{2}$ -1 time for at fastlægge NO_x -reduktionen.

Et eksempel er vist i figur 5. Der ses en betydelig variation i NO_x -niveauet både med og uden ammoniaktilførsel, men effekten af ammoniaktilførslen kan tydeligt observeres.



Figur 5. NO_x-emission uden (07:45-08:45) og med (08:45-09:45) inddysning af ammoniak (30 l/h) den 24. april 2003.

5. Resultater

5.1 Forsøg med ammoniak

Der er gennemført elleve forsøg med ammoniaktilførsel, heraf et enkelt med ammoniaktilførsel i kote 22, resten i kote 29. Resultaterne er vist i tabel 1. NO_x-emissionen er angivet ved aktuel O₂-% (typisk 7-8%).

Dato	Last (%)	Vinkel	NO _x (mg/Nm ³)	Ammoniak-vand (l/h)	Vand (l/h)	NO _x -reduktion (%)
Kote 29						
23. april	100	30 ned	155	20	200	23%
23. april	100	30 ned	155	30	200	23%
23. april	100	30 ned	175	30	200	13%
23. april	100	60 ned	151	30	200	25%
24. april	100	60 ned	151	30	200	25%
24. april	100	60 ned	131	50	200	35%
24. april	100	60 ned	134	70	200	33%
21. oktober	82	60 ned	155	50	200	31%
21. oktober	82	60 ned	166	50	400	26%
21. oktober	82	60 ned	147	75	400	35%
Kote 22						
24. april	100	30 ned	202	50	200	-1%

Tabel 1. Forsøgsresultater med injektion af ammoniakopløsning.

Basis-NO_x: 200 mg/Nm³ 23.-24.april og 230 mg/Nm³ 21. oktober

Ammoniak/NO_x-støkiometrien er varieret fra lidt under 1 til lidt over 2. Der er anvendt lansevinkler (pegende nead) på henholdsvis 30^o og 60^o, vandforbrug på henholdsvis 200 og 400 l/h, og kedellasten har været henholdsvis 100 og 82%. Ammoniakemissionsmåleren var i drift i forsøgene udført i oktober, og der kunne ikke observeres et målbart ammoniakslip.

Resultaterne viser, at der ved en tilført mængde ammoniakvand på 30 l/h i kote 29 kan nås en NO_x-reduktion på 20-25%. Der kan ikke observeres nogen forskel i NO_x-reduktionen ved indsprøjtningvinkler på 30^o og 60^o. Forøges tilførslen af ammoniakvand til 50-70 l/h, forøges NO_x-reduktionen til omkring 35%. Reduktion af lasten til 82% last har ingen effekt, og en forøgelse af vandmængden fra 200 til 400 l/h for at forøge indsprøjtningsslængden giver heller ingen forbedring.

Det kan konkluderes, at der ved ammoniaktilførsel i kote 29 kun kan nås en NO_x-reduktion på op til 35%. Dette resultatet stemmer godt overens med de tidligere nævnte temperaturmålinger og CFD-beregninger, der viste at der i kote 29 er et passende temperaturniveau, men en meget dårlig røggasfordeling.

Ved tilførsel af ammoniakvand i kote 22 ses ingen NO_x-reduktion, hvilket på grund af det høje temperaturniveau var forventet.

Det kan således konstateres at ved anvendelse af ammoniak som reduktionsmiddel kan der med den nuværende driftsform på halmkedlen ikke nås NO_x-reduktion på mere end 35% ved kedellast over 80%. De begrænsede reduktionsmuligheder må tilskrives det forhold, at for hovedparten af røggasmængden er det optimale temperaturvindue placeret i selve overhederområdet, hvor det ikke er muligt at få tilført ammoniak.

5.2 Forsøg med urea

Der er gennemført ti forsøg med ureatilførsel. Resultaterne er vist i tabel 2.

Dato	Last (%)	Vinkel (°)	NO _x (mg/Nm ³)	Urea-opløsning (l/h)	Vand (l/h)	NO _x -reduktion (%)
Kote 22						
25. april	100	30 ned	200	30	200	0%
25. april	100	30 ned	208	50	200	-4%
25. april	100	30 ned	203	70	200	-2%
25. april	100	30 op	187	70	200	7%
Kote 29						
22. oktober	94	60 ned	162	75	200	30%
22. oktober	94	60 ned	152	75	400	34%
22. oktober	82	60 ned	138	75	200	40%
22. oktober	82	60 ned	137	75	400	41%
22. oktober	82	30 ned	144	75	200	37%
22. oktober	82	60 ned	120	100	200	48%

Tabel 2. Forsøgsresultater med injektion af ureaopløsning.
Basis-NO_x: 200 mg/Nm³ den 25. april og 230 mg/Nm³ den 22. oktober

Tilførsel af urea i kote 22 giver ingen NO_x-reduktion. I denne position er temperaturen således også for høj til anvendelse af urea, der er virksom op til 1100°C.

Ved tilførsel af urea i kote 29 ved fuld last (på forsøgsdagen, den 22. oktober, var det dog ikke muligt at operere med over 94% kedellast) fås en NO_x-reduktion på 30-35%, altså samme niveau som med ammoniak.

Ved 82% last giver urea i kote 29 en NO_x-reduktion på omkring 40% ved tilførsel af 75 l/h. NO_x-reduktionen forbedres yderligere ved en forøgelse af tilførslen af ureaopløsning til 100 l/h. I dette lastområde er urea således mere effektivt end ammoniak, hvilket formodentligt hænger sammen med de høje temperaturer i kedlen.

Som tidligere nævnt er urea forbundet med ulemper i form af emission af N₂O og forøget korrosionsrisiko. Dette gør urea til et mindre attraktivt reduktionsmiddel, og løsningen er ikke undersøgt yderligere.

6. Konklusion

Ved hjælp af provisorisk udstyr til inddysning af vandigt reduktionsmiddel er det undersøgt, om effektiviteten af SNR-processen til NO_x-reduktion på Enstedværkets halmkedel kan forbedres væsentligt ved fuld kedellast. Ved 70% last kan der med det eksisterende SNR-anlæg opnås 70% NO_x-reduktion, men ved 100% last falder reduktionsgraden til 10% på grund af for høj temperatur på den øverste inddysningsposition i kote 22.

Forsøg med inddysning af **ammoniak** i form af ammoniakvand har vist, at der ved fuld kedellast ikke kan nås NO_x-reduktionsgrader højere end 35%. Dette kan tilskrives det forhold, at en stor del af røggassen passerer kedlen langs bagvæggen og op under skotoverhederen, og at temperaturvindet for denne del af røggassen er placeret i selve overhederområdet, der ikke er tilgængeligt for ammoniaktilførsel. Den opnåede NO_x-reduktion må formodes at finde sted i toppen af fyrrummet overfor skotoverhederen, hvor temperaturniveauet er passende, men gennemstrømningen dårlig. De forekommende temperatur- og strømningsprofiler i kedlen ved fuld last er således ikke gunstige for SNR-processen, og høje NO_x-reduktionsgrader kan derfor ikke opnås.

Forsøg med inddysning af **urea** i form af ureaopløsning har vist, at der ved fuld last ikke opnås højere NO_x-reduktionsniveau end med ammoniak. Ved omkring 80% last giver urea et lidt forbedret reduktionsniveau, formodentligt fordi urea er virksomt ved et højere temperaturniveau. Urea er dog forbundet med ulemper i form af emission af N₂O og forøget korrosionsrisiko.

Ved projektets opstart var det hensigten at ombygge det eksisterende SNR-anlæg, hvor ammoniak tilføres med OFA-luft ved at tilføje et nye OFA-niveau højere oppe i kedlen. CFD-modellering af halmkedlen viser, at denne løsning vil forbedre røggasfordelingen i kedlen, men samtidigt forøges temperaturniveauet, hvilket vil forringe SNR-processen. Denne løsning er derfor ikke implementeret.

Det må konkluderes, at Enstedværkets halmkedel under de gældende driftsforhold ikke er egnet til SNR ved høj kedellast på grund af for højt temperaturniveau og skæv røggasfordeling. Hvis SNR skal anvendes som virkemiddel til NO_x-reduktion i ristefyrede biokedler, skal der i designfasen tages højde for SNR-processens krav til et temperaturvindu på 850-1000°C samt

fasen tages højde for SNR-processens krav til et temperaturvindue på 850-1000⁰C samt en jævn hastighedsfordeling. På eksisterende kedler kan der ved hjælp temperaturmålinger og CFD-modellering opnås et retningsgivende billede af mulighederne for NO_x-reduktion.

7. Referencer

1. "Biokedel EV3. Forsøg med SNR anlæg", Sønderjyllands Højspændingsværk/AES, december 1998.
2. "NO_x-reducering på halmkedlen ENS2. Statusrapport pr. decmeber 2001", Tech-wise 01-1146/MJO, december 2001.
3. "Målinger på Enstedværkets biokedel, november 2002", Risø, Sønnik Clausen, 2003.
4. "Konceptoptimering af biokedel. PSO-2000", Tech-wise 01-1134/LW, januar 2002.
5. "Konceptoptimering 2000. CFD simulering af Enstedværkets halmfyrede blok 3", Institut for Energiteknik, Aalborg Universitet, H. Sørensen, S. Kær & L. Rosendahl, november 2000.

NOTAT

Appendiks nr. 2



24. januar 2003

Telefon: 79 23 33 33
Telefax: 75 56 44 77

Vor ref.: CLN/BOS/bf
Notat nr.: 162489
Projekt nr.: 12368
K&M nr. 2003-03.006

Side 1 af 22

Kontrol: Godkendt:

**Ristefyring - emissioner og restprodukter (PSO 2000)
Forsøg med reduktion af SO₂-emission ved halmfyring ved tør ind-
blæsning af absorbenter**

Eltra PSO-projekt nr. 3339

Elsam rekv. nr. 550. Axapta nr. UP133

Indholdsfortegnelse:

1.	Baggrund og formål	1
2.	Afsvovlingskemi ved tør kalkindblæsning	1
3.	Forsøgsbeskrivelse	2
3.1	Anlægsbeskrivelse	2
3.1.1	Rudkøbing Kraftvarmeværk	2
3.1.2	Kalkdoseringsanlæg	3
3.1.3	Drift af kalkdoseringsanlæg	4
3.2	Forsøgsplan	5
3.2.1	Første forsøgsserie	6
3.2.2	Anden forsøgsserie	7
3.3	Målesteder og måleudstyr	7
3.4	Provisorisk SO ₂ -måler	8
3.4.1	Provisorisk HCl-måler	9
4.	Forsøgsresultater	9
4.1	Absorbenter	9
4.2	Erfaring med kalkdoseringsudstyr	9
4.2.1	Erfaringer fra forsøgsserie 1	10
4.2.2	Erfaringer fra anden forsøgsserie	10
4.3	Resultater fra første serie	11
4.4	Resultater fra anden forsøgsserie	13
4.4.1	Resultater fra forsøg med hydratkalk i kanal efter lufo	15
4.4.2	Resultater fra forsøg med Spongiacal i kanal efter lufo	16
4.4.3	Resultater fra forsøg med kridt i fyrrum og halmstoker	18
4.4.4	Restproduktanalyser	18
5.	Anlægs- og driftsøkonomi	19
6.	Konklusion	21

1. Baggrund og formål

I det reviderede EU-direktiv vedrørende emissionsbegrænsning for store fyringsanlæg er der indført en emissionsgrænse for SO₂ for store biomassefyrede anlæg på 200 mg/Nm³ (tør, 6%O₂).

I PSO99-projektet: "Emissioner og restprodukter fra biokedel" blev der bl.a. foretaget en teknisk/økonomisk vurdering af metoder til begrænsning af emission af SO₂ og HCl fra halmfyrede kedler. Det kunne konkluderes, at:

- Emissioner af SO₂ og HCl fra halmfyrede kraftvarmeværker udviser store variationer uden nogen systematisk sammenhæng med halmens indhold af svovl og klor
- Grænseværdien for SO₂ på 200 mg/Nm³ (tør, 6%O₂) vil i perioder blive overskredet ved halmfyring
- Løsninger for SO₂-reduktion baseret på tør indblæsning af absorbenter giver de laveste omkostninger
- Svovlafgiften på 10 DKK/kg SO₂ ikke i sig selv er et tilstrækkeligt incitament til etablering af svovlrensning på halmfyrede anlæg

Det blev på denne baggrund anbefalet at afprøve tør indblæsning af absorbenter ved fuldskalaforsøg med henblik på en eftervisning af de tekniske og økonomiske muligheder. En sådan afprøvning er gennemført som et delprojekt under PSO2000-projektet: "Ristefyring - emissioner og restprodukter" og afrapporteres i dette notat.

Tørre absorbenter til SO₂-reduktion omfatter teknisk set både calcium- og natriumbaserede produkter. Af hensyn til bevarelse af den gødningsmæssige nyttiggørelse af bundaske og flyveaske fra halmfyrede værker er der her set bort fra de natriumbaserede absorbenter. De calciumbaserede produkter omfatter forskellige varianter af CaCO₃ (kridt, kalksten), CaO (brændt kalk) og Ca(OH)₂ (hydratkalk).

Forsøgene er udført på Rudkøbing Kraftvarmeværk (RKVV) af medarbejdere fra Techwise med assistance fra driftspersonalet på værket.

2. Afsvovlingskemi ved tør kalkindblæsning

Processer til afsvovling af røggas ved hjælp af tør kalkindblæsning kan opdeles i to hovedkategorier: 1) Indblæsning af kridt/kalksten (CaCO₃) i fyrrum og 2) Indblæsning af hydratkalk (Ca(OH)₂) eller brændt kalk (CaO) i røggaskanal før støvfilter.

Kridt og kalksten er de billigste absorbenter, men også de mindst reaktive. Ved indblæsning af kridt eller kalksten i fyrrummet udnyttes, at CaCO₃ ved høje temperaturer dekomponerer til det mere reaktive produkt CaO. SO₂ reagerer med CaO under dannelse af calciumsulfat (CaSO₄). Calcinerings- og sulfateringsprocessen finder sted i temperaturområdet 1000-1200°C, og optimal indblæsningsposition er derfor afgørende for afsvovlingsprocessen. Herudover er kalkens partikelstørrelsesfordeling og porevolumen, opholdstiden

i det optimale temperaturområde og det støkiometriske forhold mellem doseret kalk og svovl i røggassen vigtige parametre. Tør kalkindblæsning er afprøvet på kulfyrede kraftværker, hvor der kan opnås omkring 50% afsvovling ved Ca/S-støkiometrier på 2-4. Processen kan forbedres ved recirkulation af reaktionsprodukt og ved befugtning af røggassen før støvfiltret.

Ved indblæsning af CaO eller Ca(OH)₂ i røggaskanal før støvfilter udnyttes, at disse absorbenter i temperaturområdet efter luftforvarmer (< 150°C) reagerer med SO₂ og HCl under dannelse af calciumsulfit (CaSO₃), calciumsulfat (CaSO₄) og calciumklorid (CaCl₂). Disse reaktioner foregår både i røggaskanalen og i støvfiltret. Også for denne proces er små kalkpartikler med stort porevolumen og en høj Ca/S-støkiometri fremmende for afsvovlingsgraden. En meget væsentlig parameter er herudover temperaturniveauet i indblæsningspositionen. Når afstanden til røggassens vanddugpunkt reduceres, forøges kalkens reaktivitet, og afsvovlingsgraden forøges. Derfor kan en reduktion af temperaturen, eventuelt ved indsprøjtning af vand, anvendes til at forbedre processen, men i praksis begrænses mulighederne af, at reaktionsproduktets indhold af calciumklorid kan give problemer med korrosion og håndtering. En anden metode til forbedring af processens effektivitet og absorbentudnyttelse er recirkulation af reaktionsproduktet.

3. Forsøgsbeskrivelse

3.1 Anlægsbeskrivelse

3.1.1 Rudkøbing Kraftvarmeværk

RKVV er idriftsat i 1990 og tilhører første generation af de halmfyrede kraftvarmeværker. Anlægget fyres udelukkende med halm og rødgræs.

Anlægget har følgende data:

Damptryk	:	60 bar
Damptemperatur	:	450°C
Dampflow	:	13 t/h
Eleffekt	:	2,5 MW

Halmkedlen er ristefyret med indfødning af halm via opriver og stempelindføder. Halmforbruget ved fuld last udgør omkring 3 ton/h. Anlægget er udstyret med posefilter. Poserne renses/skylles alle i løbet af en 10 minutters cyklusperiode (25 poser pr. minut, 240 poser i alt).

Anlægget er stabilt i drift med høj rådighed. Dog stoppes anlægget ned på grund af rensestop hver mandag, onsdag og fredag fra kl. 12.30-14.00.

RKVV har i deres kontrakt med halmleverandørerne forbeholdt sig ret til kun at få leveret hvedehalm i perioden fra 1. november til 1. maj. I den øvrige del af året må halmleverandørerne levere rug, byg, hvedehalm og frøgræs.

RKVV kontrollerer fugtindholdet 3 steder i hver halmballe samt foretager en visuel kontrol af hver halmballe.

3.1.2 Kalkdoseringsanlæg

Til forsøg med indblæsning af forskellige kalktyper i kedel og kanalsystem hos RKVV blev der i efteråret 2000 indkøbt nyt doseringsanlæg hos firmaet Gericke (figur 1).

Doseringsanlægget består af en “big bag-tømmestation”, en rund tragt med vibrationsbund, som big bag'en hviler på, og et cylinderformet produktkammer med inspektionsluge under tragten. Det hele er ophængt i et stativ af rustfrie firkanttrør. Under produktkammeret hænger doserapparat med omrører og udmadersnegl.

Til at bære big bag'ene er der indbygget en hydraulisk galge bagerst i stativet, således at man kan hæve og sænke big bag'en til ønsket højde samtidig med, at man har mulighed for at kompensere for forskelle i størrelse og type af big bags.

For at undgå doseringsstop på grund af brodannelse i big bag og doseringsanlæg er der påbygget en vibrator på den tragtformede vibrationsbund. Vibratoren kører kontinuerlig, når doseringen er startet.



Figur 1: Kalkdoseringsanlæg.

Foruden vibrator til hindring af brodannelse er der i doserapparatet monteret en omrører bestående af to stk. vinkelbøjede fladjern, der roterer vandret konstant lige over dosersneglen for at løsne og homogenisere kalken lige over sneglen.

Dosersneglen mader kalken ud i et lodret faldrør til en ejektor. Fra afgangsrøret i bunden af ejektoren bliver kalken blæst gennem en 2"-plastrykslange op til inddoseringsstedet.

For at kunne regulere den udmadede kalkmængde er udmadersneglens motor styret af en frekvensomformer, således at den udmadede mængde kan reguleres inden for området 1-40 l/h.

Selve indblæsningsrøret til indblæsning i kanal eller fyrrum består blot af et 2"-rør uden spreder, dyse eller andet. I praksis viser det sig, at dette er tilstrækkeligt, idet kalken er helt fluidiseret, når den forlader indblæsningsrøret.

Til styring af doserapparatet er der monteret et styreskab med tænd-/slukfunktion for hele anlægget og bestående af frekvensomformer til trinløs regulering af udmadersnegl via drejepotentiometer, start-/stopknap af vibrator, start-/stopknap af dosering (udmadersnegl og omrører) samt betjeningsknapper for hæve-/sænkefunktion af galge for big bag.

Som luftforsyning benyttes der en separat kompressor fra Atlas Copco med en maks. kapacitet på 300 m³/h ved 7,5 bar. Der benyttes ikke separat køletørrer til at tørre luften.

Hele doseringsanlægget - med undtagelse af kompressoren - er placeret i et ca. 5 m højt skur med side, tag og bagvæg. Forvæggen udgøres af en presenning, der i den ene side er sømmet fast ved hjælp af en lægte og i den anden side holdt på plads ved hjælp af gummistropper placeret med passende mellemrum.

3.1.3 Drift af kalkdoseringsanlæg

Ophængning af big bag:

En big bag løftes op og fastgøres til ågene på den hydrauliske galge bagerst på stativet. Big bag'en sænkes ned til dens "skuldre" og hviler på gummidugen. Gennem inspektionslugen i produktkammeret løsnes snoren om "halsen" på big bag'en, og kalken kan falde ud af big bag'en.

Det skal undgås at tabe snore ned i doserapparatet, da sneglen, hvis den fanger en snor, bliver ødelagt.



Figur 2: Ophængning af big bag.

Føring af doserslange:

Det tilstræbes, at transportslangen ikke er længere end nødvendigt, da der ellers opstår unødvendigt modtryk i transportslangen. Ligeledes er det en fordel, hvis slangen kan føres frem til indblæsningsstedet, således at den stiger jævnt hele vejen. Hvis der opstår nedhængende buer på slangen, vil der i bunden af disse være en tendens til “drivedannelse”, som øger modtrykket i transportslangen og dermed vanskeliggøre kalktransporten samt giver ujævn dosering. Det er tillige vigtigt, at slangen ved sving ikke bøjer for skarpt.

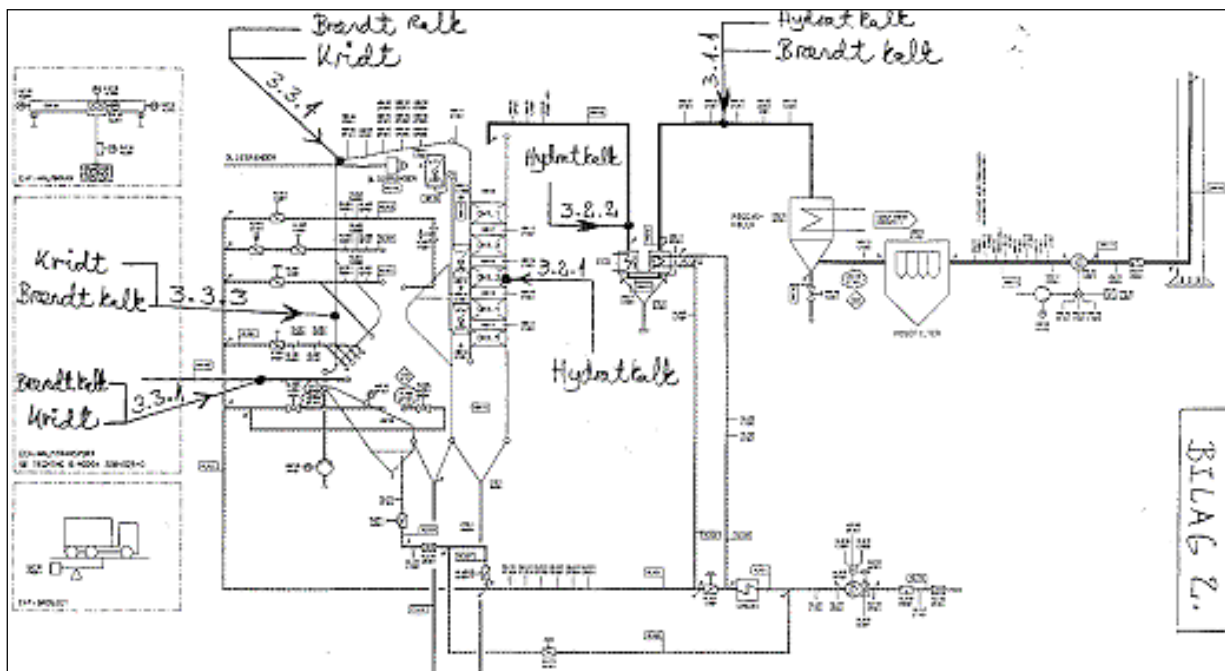
Opstart og justering af luft:

Før opstart sikres det, at doserrøret er monteret på inddoseringsstedet.

Kompressoren startes, og der åbnes for transportluften til ejektoren. Herefter trykkes på start dosering, hvilket starter vibratormotoren, omrører og dosersneglen. Dosersneglens omløbshastighed - og dermed den uddoserede kalkmængde - justeres til ønsket mængde ved at indstille frekvensomformereren til den ønskede frekvens.

3.2 Forsøgsplan

Forsøgsplanen blev opdelt i to serier. I første serie var formålet at få testet forskellige absorbenter i forskellige indblæsningspositioner (figur 3) med henblik på at få foretaget en screening af mulighederne. I anden forsøgsserie var formålet at udføre en grundigere afprøvning af de mest lovende kombinationer inklusive variation af støkiometri og udtagning af restproduktprøver.



Figur 3: Indblæsningspositioner.

3.2.1 Første forsøgsserie

I første serie, hvor kun den permanente SO₂-måler efter posefiltret blev anvendt, var det vanskeligt at detektere afsvovlingsgraden, da der ikke var en SO₂-måler, som registrerede niveauet i røggassen før kalkdosering. Hertil kommer, at der var meget varierende SO₂-værdier i rågassen under forsøgsserien. Alle forsøg i første serie er udført med en kalkstøkiometri på omkring 3.

I tabel 1 er vist en oversigt over de kombinationer af absorbent og indblæsningposition, der blev undersøgt i første serie.

Absorbent	Indblæsningsposition	Forsøgsdato
Brændt kalk	Fyrrum	26.03.01
	Fyrrumstop	27.03.01
	Efter lufo	26./27.03.01
Hydratkalk	Efter lufo	27.03.01
	I overheder 1	28.03.01
	Foran economiser	27./28.03.01
	Efter lufo	19./20.04.01
Kridt	Halmstoker	28.03.01
	Fyrrumstop	28.03.01
	Fyrrum	29.03.01

Tabel 1: Forsøgsoversigt for forsøgsserie 1. Alle forsøg med kalkstøkiometri på omkring 3.

I første forsøgsserie var der store problemer med at opnå en pålidelig kalkdosering, og en ombygning af udstyret var påkrævet. Dette medførte at gennemførelsen af forsøgsserie 1 blev forsinket, og at forsøgsserie 2 måtte udskydes til fyringssæsonen 2001-2002.

3.2.2 Anden forsøgsserie

I anden forsøgsserie blev den eksisterende SO₂-måler efter posefiltret suppleret med en HCl-måler samme sted, og der blev installeret en provisorisk SO₂-måler efter lufo, men før kalkdosering. Herved kunne afsvovlingsgraden ved indblæsning af absorbent efter LUFO måles direkte som en differens mellem de to SO₂-målere.

På basis af resultaterne fra første serie blev det besluttet ikke at arbejde videre med brændt kalk, men derimod at afprøve Spongiacal, der er et hydratalkprodukt med høj reaktivitet.

I tabel 2 er vist en oversigt over de kombinationer af absorbent og indblæsningposition, der blev undersøgt i anden serie

Absorbent	Indblæsningsposition	Forsøgsdato
Hydratkalk	Efter lufo	12./13./14./17.12.01
		25.01.02
		5./14.02.02
Spongiacal	Efter lufo	18./19./20./21.12.01
Kridt	Fyrrum / Halmstoker	04./07.01.02

Tabel 2. Forsøgsoversigt for serie 2.

Under hvert forsøg blev der udtaget en prøve af restproduktet fra posefiltret. Under kridtforsøget blev der desuden udtaget slaggeprøver. Udvalgte prøver er blevet analyseret på Enstedværkets laboratorium (glødetab og elementaranalyse) og på Studstrupværkets laboratorium (sulfit/sulfat/ureageret kalk).

3.3 Målesteder og måleudstyr

De i tabel 3 angivne målepositioner blev samlet i værkets SRO-anlæg og udtrukket elektronisk til videre behandling for forsøgsserie 2.

KKS-målestedsnr.:	Enhed	Måletype	Målestedsplacering
HBK11 CT202	°C	Røggastemp.måling	Før OH 2.1
HBK12 CT201	°C	Røggastemp.måling	Før OH 2.2
HBK13 CT201	°C	Røggastemp.måling	Efter OH 2.2
HBK14 CT201	°C	Røggastemp.måling	Efter OH 1.5
HBK15 CT201	°C	Røggastemp.måling	Efter OH 1.4
HBK16 CT201	°C	Røggastemp.måling	Efter OH 1.3
HNA10 CT201	°C	Røggastemp.måling	Før ECO

KKS-målestedsnr.:	Enhed	Måletype	Målestedspacering
HNA11 CT201	°C	Røggastemp.måling	Efter ECO
HNA12 CT201	°C	Røggastemp.måling	Efter lufo
HNA12 CT202	°C	Røggastemp.måling	Før posefilter
HNA13 CT201	°C	Røggastemp.måling	Efter posefilter
HNA10 CQ201	%	Røggasiltmåling	Før ECO
HNE12 CQ201	%	Røggasiltmåling	Tør røggas
HNA14 CQ201	mg/Nm ³	SO ₂ -måling	Før suger
HNE01 CF201	Nm ³ /h	Røggasflow	Før suger
HNA13 CQ201	mg/Nm ³	Støvmåling	Støv efter filter
HDD10 CP201	kPa	Differenstryk filter	Posefilter
HNA12 CQ201	ppm	Røggas CO	Efter lufo
HNA12 CQ202	mg/Nm ³	SO ₂ -måling (provisorisk)	Efter lufo, inden kalkdosering
HNA14 CQ202	mg/Nm ³	HCl-måling (provisorisk)	Før suger

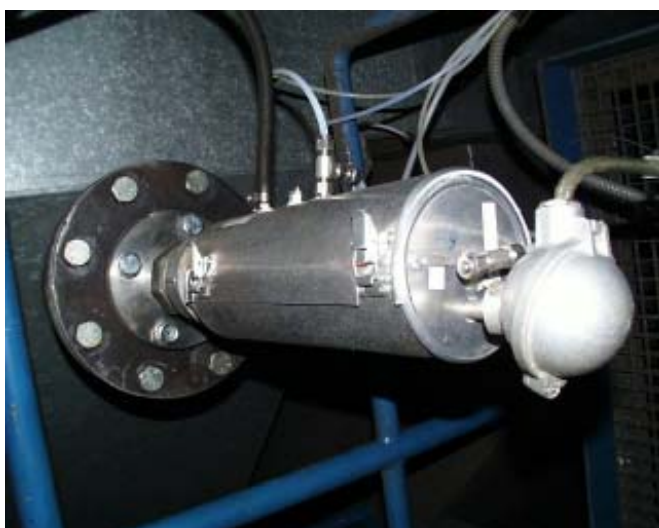
Tabel 3: Målesteder.

3.4 Provisorisk SO₂-måler

Den provisoriske SO₂-måler var under forsøgsserie 2 lejet fra firmaet Instrumatic. Måleren er baseret på en UV-fluorescent-analysator, som er koblet ind på værkets SRO-anlæg, hvorfra 10 s-målinger samples.

Proben er en fortyndingsprobe, hvilket er fordelagtigt, da røggassen på dette sted indeholder en betragtelig mængde partikler.

Den mindre røggasmængde medfører således en mindre tendens til tilstopning af filtrene i proben.



Figur 4: Provisorisk SO₂-måler.

3.4.1 Provisorisk HCl-måler

Den provisoriske HCl-måler var i perioden lejet fra FLS Airlog og ligeledes tilsluttet SRO-anlægget med 10 s-sampling. Røggassen blev udtaget på sammen lokation som den permanente SO₂-måler, hvilket er efter posefiltret, men før sugetræksblæseren.

4. Forsøgsresultater

4.1 Absorbenter

Produktdata for de anvendte absorbenter fremgår af efterfølgende tabel.

Leverandør	Produktnavn	Karakteristika
Dankalk	Brændt kalk Type D	Total CaO : 96,5% Aktiv CaO : 94,0% Sigterest på 90 µm : <20%
Dankalk	Danchalk (kridt)	CaCO ₃ : 97,0% MgCO ₃ : 0,6% BET-overflade : 4,7 m ² /g
Dankalk	Hydratkalk Type D	Ca(OH) ₂ : 91,5% BET-overflade : 15-18 m ² /g
Faxe Kalk	Spongiacal (hydratkalk)	Ca(OH) ₂ : 95% BET-overflade : 40 m ² /g

Tabel 4: Produktdata for anvendte kalkabsorbenter. Det bemærkes, at Spongiacal har et betydeligt højere overfladeareal end standard hydratkalk.

Absorbentforbruget afhænger af den ønskede støkiometri og af røggassens indhold af SO₂ og HCl. Røggassensammensætningen ved halmfyring varierer meget, men som typiske værdier kan anvendes 150 mg SO₂/Nm³ og 40 mg HCl/Nm³ (tør, 6% O₂). Ved fuldlast er det støkiometriske kalkforbrug svarende hertil på omkring 5 kg/h for kridt, 4 kg/h for hydratkalk og 3 kg/h for brændt kalk. Til sammenligning udgør flyveaskemængden i størrelsesordenen 20 kg/h. Dette indebærer, at ved dosering af kalk i høje støkiometriske forhold kan restproduktmængden, der skal udskilles i posefiltret, blive mere end fordoblet. Posefiltret har kapacitet til dette, og der har ikke under forsøgene været problemer med posefilterdriften.

4.2 Erfaring med kalkdoseringsudstyr

På grund af forskellige vanskeligheder med funktionen af kalkdoseringsanlægget har der specielt i første forsøgsserie været problemer med at gennemføre forsøgene som planlagt. Udstyret blev derfor mellem forsøgsrunde 1 og 2 sendt tilbage til leverandøren Gericke.

4.2.1 Erfaringer fra forsøgsserie 1

Erfaringerne fra første forsøgsserie viste, at en række komponenter - nævnt efterfølgende på doseringsanlægget - skulle ændres, inden serie 2 kunne opstartes.

1 - Omrører i den kegleformede silobund kan ikke hindre, at der periodevis opstår et cylinderformet lufthul ned gennem siloen, der påvirker dosering. Omrøreren er derfor vendt 90° i dosertragten.



Figur 5: Omrører i bunden af siloen efter ombygning set gennem inspektionslugen.

2 - Celleslusen er udskiftet med en ejektor.

3 - Dosersnegl. Dosersnegl er i forsøgsserie 1 havareret flere gange på grund af celleslusens funktionssvigt. Slusen er blevet proppet til, og materiale er bygget op bagud i systemet til sneglen, som derved er bøjet, da sneglen er konstrueret svagere end motoren. Sneglen er samtidigt kun lejret i den ene ende og uden gennemgående aksel, hvilket gør den meget sårbar. Sneglen vil dog ikke medføre driftsproblemer, hvis celleslusen/ejektoren fungerer optimalt.

4.2.2 Erfaringer fra anden forsøgsserie

I anden forsøgsserie er der kun konstateret problemer med ejektoren, som leverandøren indsatte i stedet for celleslusen. Ejektorer kan - grundet deres opbygning - ikke håndtere de samme trykdifferenser mellem ejektors afgang og tilgangen på kedlen uden, at kalken blæses op gennem faldrøret. Problemet blev delvist løst ved at sætte en plade over faldrøret.



Figur 6: Ejektorens faldrør inspiceret ved at løfte den påsatte plade.

I anden forsøgsserie opstod der desuden problemer med tilstopning af lansen tilhørende den provisoriske SO₂-probe. Fejlen opstod, da kalkdoseringen og SO₂-måleren var placeret i hver deres side af røggaskanalen.



Figur 7: Tilstopning af lanse ved provisorisk SO₂-probe.

Det var ikke ved opstilling forudset, at kalkindblæsningen kunne ramme SO₂-lansen i ca. 1 m horisontal afstand gennem røggassen, der her har en hastighed > 5 m/s. Problemet blev løst ved at blæse trykluft gennem probens to kanaler i 15 s hvert kvarter.

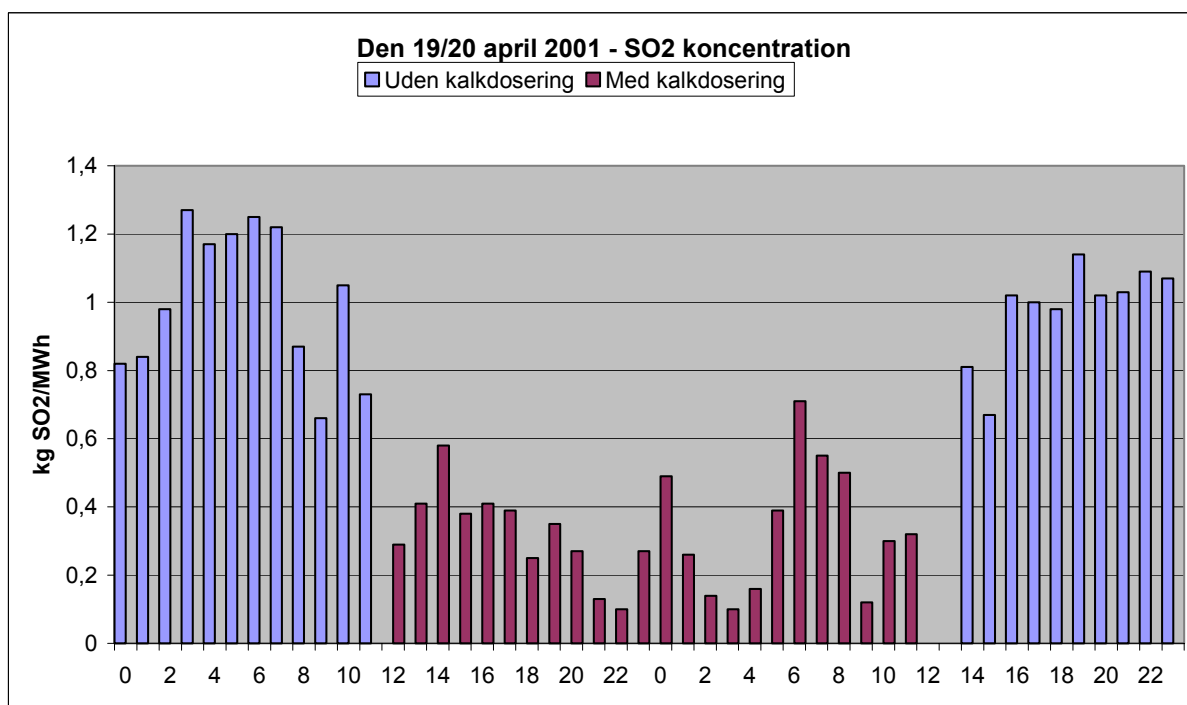
4.3 Resultater fra første serie

På grund af det meget varierende SO₂-niveau i rågassen er det vanskeligt at kvantificere afsvovlingsgraden ved korttidsforsøg. Resultaterne fra første forsøgsserie er derfor mere af kvalitativ karakter (tabel 5) med henblik på udvælgelse af de mest lovende løsninger.

Absorbent	Indblæsningsposition	Forsøgsresultat
Brændt kalk	Fyrrum	Begrænset afsvovlingseffekt i alle positioner. Produktet er arbejdsmiljømæssigt ubehageligt.
	Fyrrumstop	
	Efter lufo	
Hydratkalk	Efter lufo	God afsvovlingseffekt
	I overheder 1	Nogen afsvovlingseffekt, men ikke så god som ved indblæsning efter lufo.
	Foran economiser	
Kridt	Halmstoker	Nogen afsvovlingseffekt
	Fyrrumstop	Begrænset afsvovlingseffekt
	Fyrrum	Nogen afsvovlingseffekt

Tabel 5: Forsøgsresultater for forsøgsserie 1. Alle forsøg er udført med kalkstøkiometri på 3.

I figur 8 er vist timemiddelværdier for SO₂ i dagene 19.-20. april 2001, hvor der blev udført forsøg med indblæsning af hydratkalk efter lufo. Figuren omfatter perioderne både før og efter kalkdoseringen, og effekten er tydelig. Det er dog ikke muligt nøjagtigt at kvantificere afsvovlingsgraden på grund af manglende måling af SO₂ før indblæsningspositionen.



Figur 8: SO₂-timemiddelværdier 19.-20. april 2001.

På baggrund af begrænset afsvovlingseffekt og arbejdsmiljømæssige forhold blev det besluttet ikke at arbejde videre med brændt kalk. Det kunne endvidere konstateres, at den bedste indblæsningsposition for hydratkalk er efter lufo og for kridt i halmstoker eller fyrrum.

4.4 Resultater fra anden forsøgsserie

Som vist i forsøgsoversigten i tabel 2 blev der i anden forsøgsserie udført forsøg med indblæsning af hydratkalk og Spongiacal efter lufo og indblæsning af kridt i halmstoker. I denne serie blev absorbentstøkiometriens indflydelse på afsvovlingseffekten undersøgt, og der blev udtaget prøver af restproduktet.

Som det fremgår af tabel 4, er der gennemført syv forsøgsg dage med hydratkalk og fire forsøgsg dage med Spongiacal. Da rågassens SO₂-koncentration - som tidligere nævnt - varierer kraftigt ved halmfyring, er det ikke med det til rådighed værende udstyr muligt at fastholde kalkstøkiometrien. I stedet er det valgt at fastholde kalkdoseringen på en konstant værdi over hver forsøgsg dag, men at variere kalkdoseringen fra dag til dag (tabel 6).

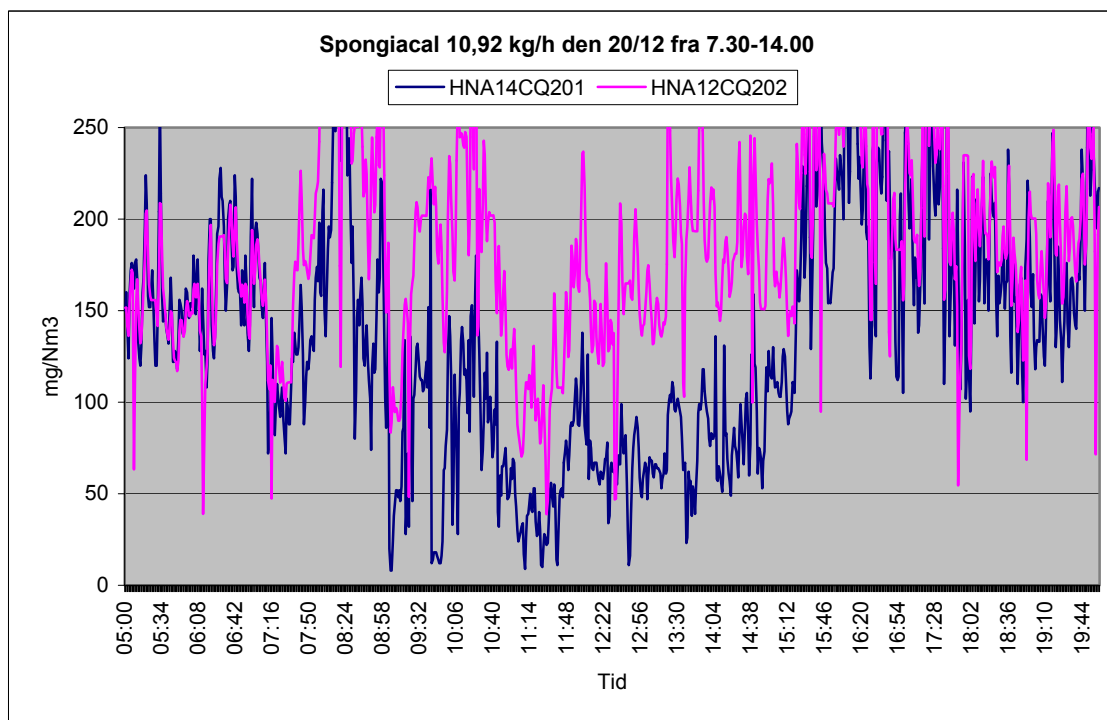
Absorbent	Dato	Kalkdosering kg/h
Hydratkalk	12.12.01	7,5
	13.12.01	3,9
	14.12.01	10,8
	17.12.01	1,2
	25.01.01	6,9
	05.02.02	1,2
	14.02.02	6,5
Spongiacal	18.12.01	6,2
	19.12.01	3,7
	20.12.01	10,9
	21.12.01	8,2
Kridt	04.0102	Ca 30 ¹
	07.0102	Ca 30
	08.0102	Ca 30

Tabel 6: Kalk doseringer under forsøgsserie 2.

Typiske eksempler på forsøgsforløb er vist på efterfølgende figurer, hvor HNA14-CQ201 og HNA12CQ202 er SO₂-målerne henholdsvis efter og før doseringspunktet. Driftstemperaturen i posefiltret ligger i alle de udførte forsøg i området 120-125°C.

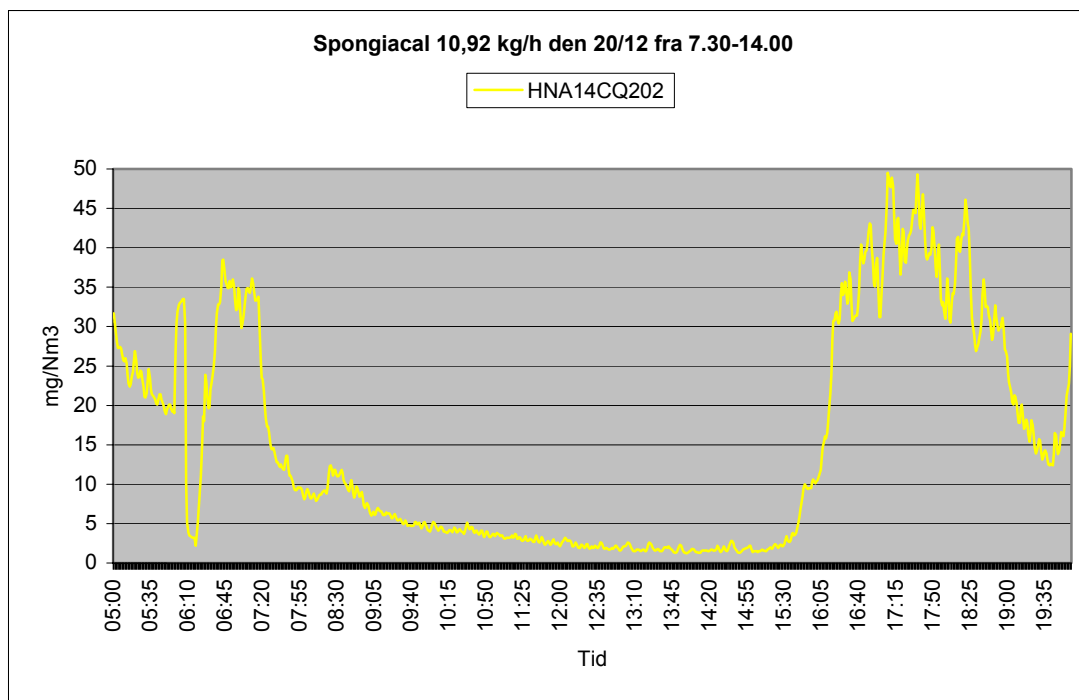
Som det fremgår, registrerer de to målere samme SO₂-værdi før doserstart kl. 7.30. Indenfor 30 min. efter doserstart er der en tydelig forskel (SO₂-reduktion) mellem de to målinger. Inden for ca. 2 timer efter doserstart opnås den maksimale afsvovling ved den pågældende kalkdosering (ca. 60 %).

¹ Maksimal dosering, som var afhængig af kridtets konsistens på forsøgsg dagen.



Figur 9: Måleværdier for de to SO₂-målere placeret før og efter kalkdosering.

Det fremgår ligeledes af efterfølgende figur 10, at HCl-emission falder fra ca. 30 til 5-10 mg/Nm³ (HNA14CQ202) kort efter doserstart.



Figur 10: HCl-emission på forsøgsdagen 20. december 2001.

Både HCl- og SO₂-niveauet falder først tilbage til niveauet før start af dosering ca. 2 timer efter doserstop kl. 14.00, hvilket kan tilskrives reaktion med ureageret kalk i posefiltret.

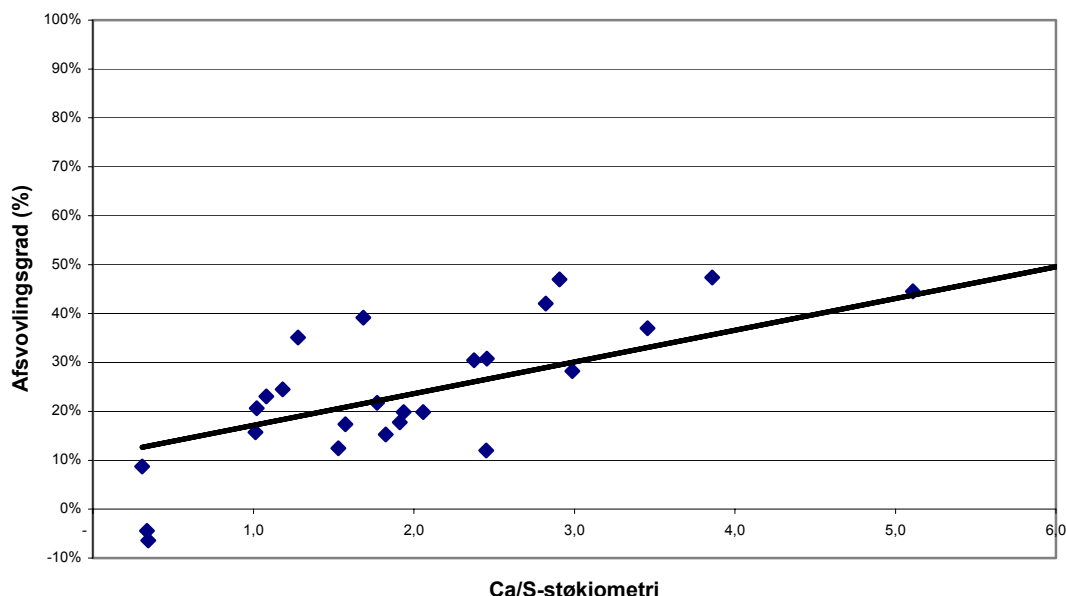
4.4.1 Resultater fra forsøg med hydratkalk i kanal efter lufo

Resultaterne fra forsøg med hydratkalkindblæsning før posefilter er vist i tabel 7.

Dato	Time	SO ₂ før mg/Nm ³ (t)	SO ₂ efter mg/Nm ³ (t)	Afsvovlings- grad (%)	Ca/S- støkiometri
12.12.01	10-11	138	119	14	2,6
	11-12	127	109	14	2,8
	12-13	130	113	13	2,8
13.12.01	10-11	156	118	24	1,2
	11-12	181	144	21	1,0
	12-13	144	94	35	1,3
14.12.01	11-12	149	94	37	3,5
	13-14	183	106	42	2,8
	14-15	177	94	47	2,9
17.12.01	10-11	184	168	9	0,3
	11-12	168	176	-4	0,3
	12-13	164	174	-6	0,3
25.01.02	10-11	143	99	30	2,4
	11-12	175	140	20	1,9
	12-13	138	96	31	2,5
	13-14	165	132	20	2,1
05.02.02	11-12	58	49	16	1,0
	12-13	24	21	12	2,5
	13-14	54	42	23	1,1
14.02.02	10-11	108	77	28	3,0
	11-12	63	35	45	5,1
	12-13	35	15	56	9,1
	13-14	83	44	47	3,9
	14-15	191	116	39	1,7
	15-16	182	142	22	1,8
	16-17	168	138	18	1,9
	17-18	176	149	15	1,8
	18-19	210	184	12	1,5
	19-20	204	169	17	1,6

Tabel 7: Resultater fra forsøg med hydratkalk som timemiddelværdier.

Rågassens SO₂-indhold som timemiddel varierer på forsøgstidpunkterne fra 35 til 210 mg/Nm³ (tør). På de individuelle forsøgsg dage er kalkdoseringen holdt på konstant masseflow, og Ca/S-støkiometrien varierer som følge af svingningerne i rågassens SO₂ koncentration. Der er således kørt forsøg med Ca/S-støkiometri fra 0,3 til 9,1. Afsvovlingsgrad som funktion af Ca/S-støkiometri er vist i figur 11.



Figur 11: Timemiddelværdier af afsvoivingsgrad versus Ca/S-støkiometri ved forsøg med hydratkalk.

Som det fremgår, er der en forholdsvis stor spredning på resultaterne, men der ses dog en systematisk forøgelse af afsvoivingsgraden ved forøget støkiometri. Typisk fås 25% afsvoivning ved en Ca/S-støkiometri på 2 stigende til 30-40% afsvoivning ved støkiometriske forhold på 3-4. Kalkudnyttelsen er således mindre end 15%. Den ringe kalkudnyttelse må tilskrives, at temperaturniveauet er forholdsvis højt i forhold til røggassens vanddugpunkt.

HCl-reduktionen ved indblæsning af hydratkalk er mellem 50 og 80% og er således - som forventet - mere effektiv end SO₂-reduktionen. Kalkforbruget til HCl-fjernelse udgør i størrelsesordenen 0,5 kg/h, hvilket - i forhold til det støkiometriske forbrug af hydratkalk til reduktion af SO₂ på omkring 4 kg/h - ikke spiller nogen større rolle for afsvoivningsprocessen.

4.4.2 Resultater fra forsøg med Spongiacal i kanal efter lufo

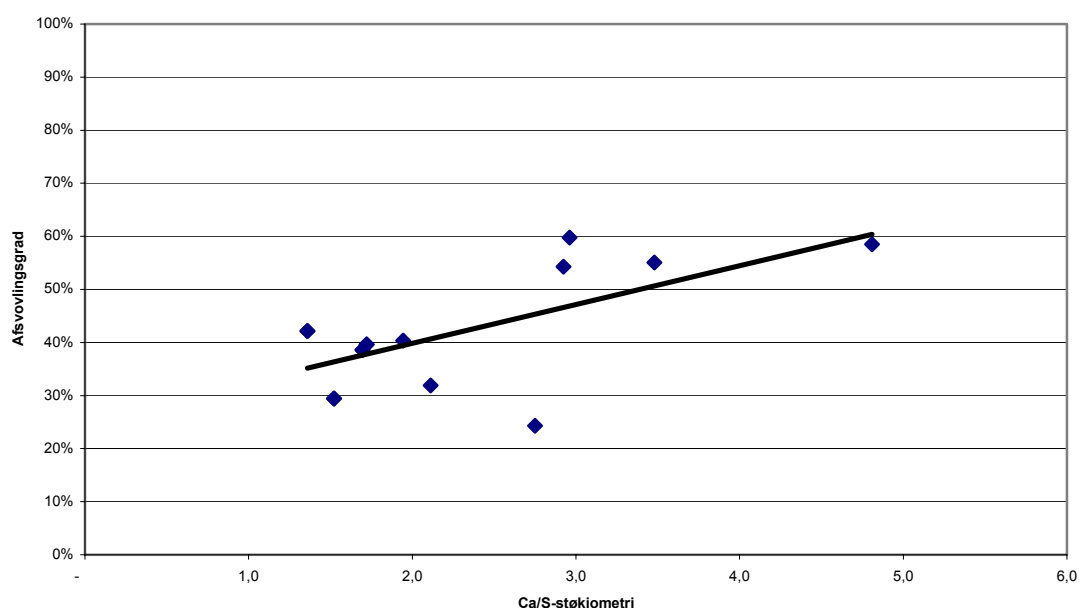
Resultaterne fra forsøg med indblæsning af Spongiacal før posefilter er vist i tabel 8.

Dato	Time	SO ₂ før mg/Nm ³ (t)	SO ₂ efter mg/Nm ³ (t)	Afsvoivings- grad (%)	Ca/S- støkiometri
18.12.01	11-12	182	112	39	1,7
	12-13	179	108	40	1,7
	13-14	226	131	42	1,4
	14-15	202	143	29	1,5
19.12.01	11-12	141	101	28	1,3
	12-13	153	121	21	1,2
	13-14	189	161	15	1,0
	14-15	176	146	17	1,0

Dato	Time	SO ₂ før mg/Nm ³ (t)	SO ₂ efter mg/Nm ³ (t)	Afsvovlings- grad (%)	Ca/S- støkiometri
20.12.01	11-12	113	47	59	4,8
	12-13	156	70	55	3,5
	13-14	184	74	60	3,0
	14-15	186	85	54	2,9
21.12.01	11-12	148	112	24	2,7
	12-13	193	131	32	2,1
	13-14	209	125	40	1,9

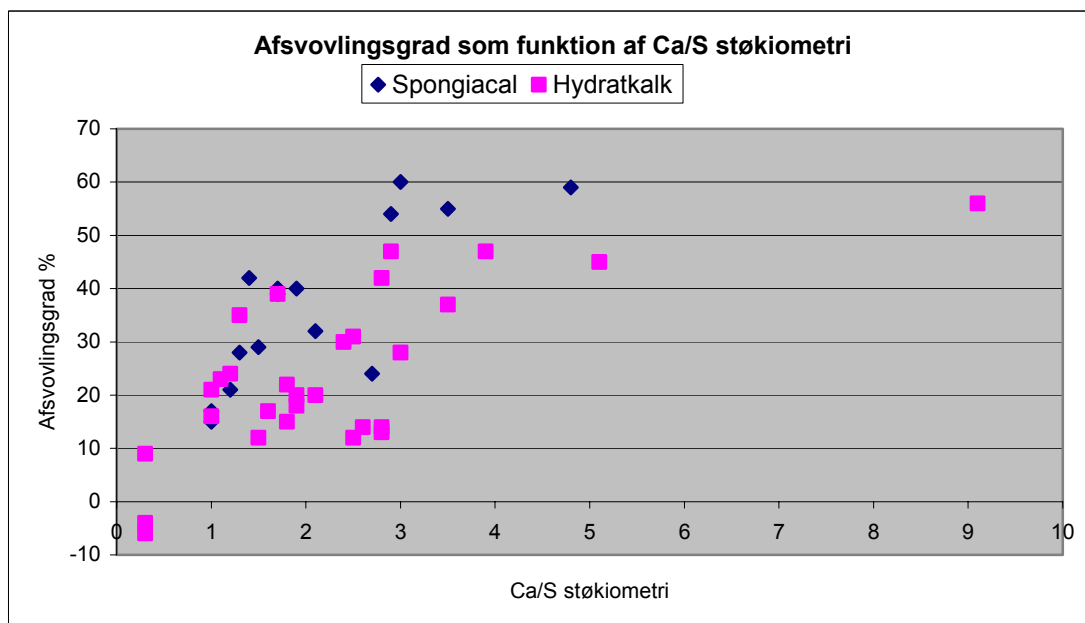
Tabel 8: Resultater fra forsøg med Spongiacal som timemiddelværdier.

Afsvovlingsgraden som funktion af Ca/S-støkiometrien er vist i figur 12.



Figur 12: Timemiddelværdier af afsvovlingsgrad versus Ca/S-støkiometri ved forsøg med Spongiacal.

Som ventet fås en bedre afsvovling ved anvendelse af Spongiacal end med hydratkalk. Ved et Ca/S-støkiometrisk forhold på 2 opnås en afsvovlingsgrad på 40%, hvor der med indblæsning af hydratkalk fås omkring 25% afsvovling. Også HCl-reduktionen forøges ved anvendelse af Spongiacal. I figur 13 er de to datasæt sammenlignet. Spredningen er stor, men det vurderes, at forskellen er signifikant.



Figur 13: Afsvovningsgrader med Spongiacal- og hydratkalkdosering.

4.4.3 Resultater fra forsøg med kridt i fyrrum og halmstoker

Den 4., 7. og 8. januar 2002 blev der kørt forsøg med kridtindblæsning direkte over forbrændingsristen samt i halmstokeren. Sidstnævnte for at sikre, at kridtet havde lagt sig på overfladen af halmen.

Doseringen blev foretaget med maksimal mængde på omkring 30 kg/h svarende til et Ca/S-støkiometrisk forhold på omkring 9 uden, at der kunne konstateres reduktioner i SO₂-emissionen. Den tilsyneladende positive effekt i forsøgsserie 1 kunne således ikke eftervises.

Det blev derfor konkluderet, at der ikke på det pågældende anlæg kan opnås SO₂-reduktioner ved dosering af kridt, og denne løsning er ikke undersøgt yderligere.

4.4.4 Restproduktanalyser

Der blev på hver forsøgsdag udtaget en prøve af restproduktet fra posefiltret, der består af en blanding af flyveaske, afsvovningsprodukt og ureageret kalk. Seks af disse prøver samt en prøve af flyveaske uden kalkdosering udtaget i november 2001 som reference er analyseret som vist i tabel 9. Analyserne er foretaget på Studstrupværkets og Enstedværkets laboratorier.

Dato		16.11.01	13.12.01	25.01.02	12.12.01	14.12.01	19.12.01	20.12.01
Absorbent		Ingen	Hydrat-kalk	Hydrat-kalk	Hydrat-kalk	Hydrat-kalk	Spon-giacal	Spon-giacal
Dosering	kg/h	0	3,9	6,9	7,5	10,8	3,7	10,9
C	%, tør	8,2	4,0	8,2	1,4	5,4	5,3	5,2
Al	%, tør	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1
Ca	%, tør	6,1	9,5	10,3	3,7	8,7	9,7	15,7
Fe	%, tør	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
K	%, tør	27,5	17,2	14,1	37,9	20,3	18,4	18,9
Mg	%, tør	0,9	0,9	0,8	0,5	0,8	0,8	0,6
Na	%, tør	0,9	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
P	%, tør	1,2	1,0	1,2	1,0	1,2	1,4	0,9
S	%, tør	3,4	2,7	2,8	5,8	2,8	3,6	4,4
Si	%, tør	10,9	17,2	17,6	5,4	15,3	14,4	8,8
Cl	%, tør	12,8	12,1	8,3	21,1	12,1	13,7	14,8
Sulfat	%, tør	7,1	5,4	5,3	14,9	5,0	8,1	10,2
Sulfit	%, tør	<1	1,1	<1	<1	<1	1,1	1,5
Ca(OH) ₂	%, tør	2,6	3,9	5,2	1,5	4,3	1,7	11,7
Karbonat	%, tør	19,8	14,2	18,4	8,8	16,9	12,5	25,3

Table 9: Analyse af restprodukter.

Som forventet er hovedbestanddelene i restproduktet uden kalkdosering (flyveasken) kalium, calcium, silicium, klor og svovl.

Der ses imidlertid ingen systematisk sammenhæng mellem kalkdosering og restproduktets indhold af Ca og S. Dette kan tilskrives, at flyveaskens mængde og sammensætning varierer kraftigt, og at det herudover er vanskeligt at udtage prøver af restproduktet, der er repræsentative for en given forsøgsperiode. Dette ses bl.a. af, at indholdet af Si i fire ud af de seks restproduktprøver med kalkdosering er højere end i referenceprøven uden kalkdosering. Som følge heraf ses også store afvigelser i massebalance, der opstilles på grundlag af referenceprøven.

Analysen af sulfit og sulfat viser, at afsvovlingsproduktet hovedsageligt forefindes som sulfat.

5. Anlægs- og driftsøkonomi

Anlægsinvesteringen for følgende doseringsudstyr til Rudkøbing Kraftvarmeværk:

- 1 stk. big bag-tømmestation
- 1 stk. hydraulisk galgesystem for ophængning af big bag
- 1 stk. doserapparat med dosermotor egnet for frekvensregulering og røreværk
- 1 stk. ejektor/cellehjulssluse

er i alt inklusive opstilling 128.725 DKK.

Herudover kommer investeringer i bygninger og luftkompressor, såfremt eksisterende ikke er tilstrækkelige.

Med udgangspunkt i ovenstående anlægsinvestering kan det estimeres, hvorvidt det vil være rentabelt at investere i anlægget med henblik på at reducere svovlafgiften.

Forudsætninger:

Årlig SO ₂ -produktion	:	13.000 kg/år
Ækvivalente fuldlasttimer	:	5.200 pr. år
Absorbenttype	:	Hydratkalk
Absorbentpris	:	984 DKK/tons
Støkiometrisk forhold	:	3
Absorbentforbrug	:	49,3 tons/år
Reduktionseffektivitet	:	30 %
SO ₂ -afgifter	:	10 DKK/kg SO ₂

Beregning:

Årlige afgifter uden afsvovling
13.000 kg SO₂/år × 10 DKK/kg SO₂ 130.000 DKK/år

Årlige afgifter med afsvovling
70% × 13.000 kg SO₂/år × 10 DKK/kg SO₂ 91.000 DKK/år

Samlet besparelse på årlige svovlafgifter 39.0000 DKK/år

Absorbentomkostninger
984 DKK/tons × 49,3 tons/år (48.511 DKK/år)

Eludgifter
Estimeret (5.000 DKK/år)

Kapitalomkostninger
ved 10 år, 6% 128.725 DKK (17.490 DKK/år)
Samlede meromkostninger ved implementering (71.001 DKK/år)

Årligt driftsresultat (32.001 DKK/år)

Følgende omkostninger er ikke vurderet og indgår ikke i den økonomiske evaluering:

- Øget driftspersonale (dog næppe aktuelt)
- Øget deponeringsomkostning på grund af større flyveaskemængde
- Eventuel ekstra service/vedligeholdelse

Som det fremgår, modsvares meromkostningerne ved implementering ikke af besparelsen i svovlafgifter, hvorfor det for et mindre halmfyret anlæg ikke vil være rentabelt at

investere i anlægget blot for at reducere svovlafgifterne. Dette bekræfter tidligere vurderinger. Afsvovlingsomkostningerne udgør 18 DKK/kg fjernet SO₂.

Da omkostningerne til Spongiacal er ca. 3 gange højere end for hydratkalk, vurderes det ikke at være et økonomisk attraktivt alternativ på trods af den lidt højere effektivitet.

For større værker som f.eks. Enstedværkets biokedel vil anlægsudgifterne udgøre en relativt mindre del af de samlede omkostninger, men det ses af ovenstående opstilling, at absorbentomkostningerne overstiger den sparede svovlafgift. For større halmfyrede værker er det således heller ikke rentabelt at foretage afsvovling ved tør kalkdosering.

Afsvovling med tør kalkdosering på halmfyrede anlæg er derfor primært interessant for nye store fyringsanlæg, der periodevis overskrider EU-direktivets emissionsgrænseværdi på 200 mg/Nm³. Her vil en afsvovlingsgrad på op til 30% være tilstrækkelig til at sikre, at grænseværdien altid vil kunne overholdes.

6. Konklusion

På basis af de to gennemførte forsøgsserier med indblæsning af kalkabsorbenter på Rudkøbing Kraftvarmeværk kan det konkluderes, at den mest hensigtsmæssige løsning for overholdelse af EU's emissionsgrænseværdi for store biomassefyrede anlæg på 200 mg/Nm³ (tør, 6%O₂) er indblæsning af hydratkalk før posefilter. Ved en kalk-/svovlstøkiometri på 3 kan der opnås en afsvovlingsgrad på omkring 30%, hvilket er tilstrækkeligt til at sikre, at emissionsgrænseværdien altid kan overholdes på halmfyrede anlæg.

Afsvovlingsomkostningerne udgør omkring 18 DKK/kg fjernet SO₂ og er dermed højere end svovlafgiften på 10 DKK/kg SO₂. Indblæsning af hydratkalk er således ikke i sig selv en rentabel investering.

Indblæsning af Spongiacal før posefilter giver en højere afsvovlingsgrad end hydratkalk ved samme støkiometri, men er ikke et økonomisk interessant alternativ på grund en væsentligt højere pris.

Inddosering af kridt i halmstoker og over forbrændingsrist har ingen afsvovlingseffekt på det undersøgte anlæg.

Anvendelse af brændt kalk giver begrænset afsvovlingseffekt og har arbejdsmiljømæssige ulemper.

Som alternativ til anvendelse af tørre kalkabsorbenter til afsvovling på halmfyrede værker kan nævnes to løsninger, der under særlige omstændigheder kan være økonomisk attraktive.

Hvis der på værket er behov for at øge fjernvarmeproduktionen, kan etablering af et røggaskondenseringsanlæg være en interessant løsning. Ved at kombinere røggaskon-

denseringen med et skrubbertrin kan der opnås en effektiv afsvovling med en god økonomi.

Hvis den halmfyrede kedel er placeret på en central kraftværksplads med en kulfyret blok udstyret med vådt afsvovlingsanlæg, kan det overvejes at etablere en skrubber med anvendelse af skrubbervand fra den kulfyrede blok. Dosering af kalksten, gipsafvanding og spildevandshåndtering vil kunne udføres med eksisterende faciliteter.

NOTAT

Appendiks nr. 3



**Elsam
Engineering**

1. december 2003

Telefon: 79 23 33 33

Telefax: 75 56 44 77

Vor ref.: JHJ/*ulfm*

Dok. nr.: 179872

Sag nr.: T012368

Side 1 af 17 + bilag

**Ristefyring – emissioner og restprodukter (PSO 2000)
Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg**

Eltra PSO-projekt nr. 3339

Elsam UP133

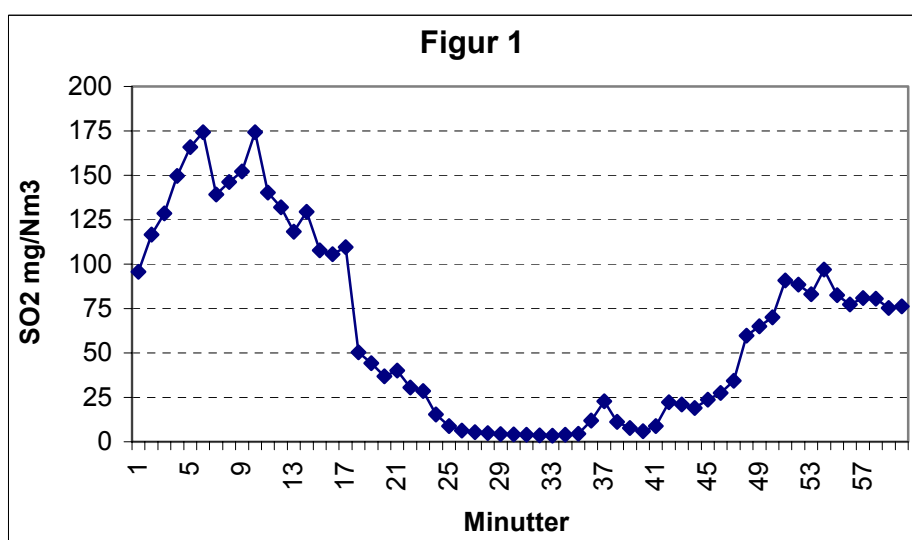
INDHOLDSFORTEGNELSE

1. Problemformulering.....	3
2. Indledning	3
2.1 Anlægsmålere.....	3
2.2 Interferenser.....	4
2.3 Sulfatering.....	4
2.4 Sand værdi.....	4
3. Projektplan	5
3.1 Diskussion.....	5
3.2 Målerækker.....	5
3.3 Valg af anlæg.....	6
4. Beskrivelser.....	6
4.1 Biokedlen Enstedværket.....	6
4.2 Måleudstyr Enstedværket.....	7
4.3 Rudkøbing	7
5. Målinger Enstedværket	8
5.1 Analyseusikkerhed.....	8
5.2 Homogenitet.....	10
5.3 Sammenligning med referencemetode.....	13
6. Målinger Rudkøbing	15
6.1 Måleprogram	15
6.2 Analyseusikkerhed	15
6.3 Homogenitet	16
6.4 Sammenligning med referencemetode.....	17
7. Konklusion.....	17

1. Problemformulering

Koncentrationen af SO₂ i røggas fra biomassefyrede kedler varierer meget, idet værdier fra 0 til 300 mg/Nm³ ikke er ualmindeligt på de enkelte anlæg. Ydermere kan variationerne forekomme indenfor meget korte tidsperioder. Disse forhold afspejler den komplekse og dynamiske røggaskemi.

På flere anlæg er det oplyst, at SO₂-måleren i perioder ”går i nul”. Et eksempel herpå er vist i figur 1, idet punkterne repræsenterer minutværdier. Der er også eksempler på at eksternt udstyr ”går i nul” i forbindelse med parallelmålinger.



På kulfyrede anlæg ses typisk et andet billede med meget mere konstante koncentrationer uden at målerne ”går i nul”. Der anvendes i vidt omfang samme type målere på begge typer anlæg, men den største erfaring ligger i måling på røggas fra kulfyrede anlæg.

Formålet med projektet er således at afgøre om anlægsmålerens visning på biomassefyrede anlæg er troværdig i hele koncentrationsområdet. Især er det vigtigt at afgøre om anlægsmålerens visning er korrekt i perioder, hvor de ”går i nul”. Med andre ord en vurdering af om anlægsmålerne er fejlbehæftede eller røggassens indhold af SO₂ reelt er nul.

2. Indledning

2.1 Anlægsmålere

Hovedparten af de installerede målesystemer på afkast fra biomassefyrede anlæg i Danmark anvender ekstraktiv måling. Her udsuges der ved hjælp af en sonde kontinuerligt en delprøve i ét punkt i kanalen. For at undgå kondensering og tab af SO₂ ved afkø-

ling i ledninger og analysator, fortyndes den udsugede røggas til under svovlsyredugpunktet eller gassen holdes opvarmet inden vanddampen fjernes i en køler og den tørre røggas sendes til selve analysatoren. Det sidstnævnte princip er det fremherskende på de eksisterende anlæg. I analysatoren bestemmes koncentrationen af gasformig SO₂ ved lysabsorption på udvalgte bølgelængder i det ultraviolette (UV) eller infrarøde (IR) område.

Målerne kan kalibreres ved hjælp af reference-/kalibreringsgasser med kendt indhold af SO₂. I denne kalibrering mangler imidlertid forstyrrelser (interferens) fra andre røggaskomponenter, ligesom gassen normalt føres direkte til analysatoren udenom sonde og konditioneringsenhed. Anlægsmålerne kan kontrolleres ved at sammenholde visningerne med resultater af en uafhængig ekstern måling, hvor hele målesystemet incl. prøveudtagning dermed kontrolleres.

2.2 Interferenser

En grundlæggende risiko for fejlvisning ved anvendelse af UV- og IR-målere er, at andre gasformige komponenter absorberer lys ved de valgte bølgelængder. Dette er dog et generelt problem, som på andre typer forbrændingsanlæg ikke har givet anledning til nul-visning. På DTU har CHEC i laboratorieregi ikke kunnet påvise betydende interferens fra vanddamp, NO og HCl for deres UV-analysatorer.

En anden mulighed for at analysatoren viser nul er, at indhold af partikler og aerosoler binder den gasformige SO₂, så analysatoren viser falske lave værdier. CHEC's laboratoriarbejde har dog heller ikke sandsynliggjort dette.

2.3 Sulfatering

Der er i anden sammenhæng lavet forsøg med additivering af brændsler for at reducere korrosion i biomasse- og affaldsfyrede anlæg. Fra disse forsøg vides det at SO₂ i røggassen kan reagere med kaliumchlorid (KCl) og danne kaliumsulfat (K₂SO₄) og HCl. Hvis denne reaktion i perioder forløber fuldstændigt, vil røggassen ikke indeholde gasformig SO₂, og kan dermed forklare hvorfor anlægsmåleren i perioder viser minimalt indhold af SO₂.

2.4 Sand værdi.

Bestemmelsen af det sande indhold af en given komponent i røggas er ofte en vanskelig opgave. Hvor man for faste prøver kan analysere et referencemateriale med kendt sand værdi samtidig med sin naturlige prøve, kan man ved røggasmålinger ikke måle på en pose referencerøggas for at eftervise at den anvendte metode giver korrekte resultater. Den europæiske standardiseringsorganisation CEN er derfor ved at udpege referencemetoder, som ved uoverensstemmelser imellem forskellige metoder per definition giver det sande resultat. For SO₂ er der valgt en metode, hvor der via en sonde udsuges en røggasprøve typisk i en halv til en hel time. Røggasprøven ledes

røggasprøve typisk i en halv til en hel time. Røggasprøven ledes igennem glasflasker med absorptionsvæske til opsamling af SO₂. Væskerne analyseres herefter på laboratoriet.

3. Projektplan

3.1 Diskussion

En forsøgsplan består i princippet ”kun” af én måleserie, hvor anlægsmåleren viser nul og der samtidig måles med referencemetoden. Til dette knytter der sig imidlertid en række principielle og praktiske problemer.

Ved samtidige målinger med anlægsmåler og referencemetode suges der røggas ud fra to punkter i skorstenen. Variationen af SO₂-koncentrationen over kanalen må kendes før det kan afgøres hvornår en forskel imellem anlægsmåler og referencemetode kan siges at være ægte (signifikant), og ikke blot skyldes naturlige variationer i koncentrationen. Homogeniteten af røggassen med hensyn til SO₂ kan imidlertid ikke bestemmes ved at flytte anlægsmålerens sonde rundt i måleplanet, da SO₂-koncentrationen ikke er konstant over tid. Dette løses ved at måle i forskellige punkter med transportabelt udstyr af samme princip som anlægsmåleren og bruge sidstnævnte som referencepunkt. Endelig bør der laves målinger med anlægsmåler og transportabel måler på samme udtag for at bestemme usikkerheden på selve analysen og dermed hvilken inhomogenitet, der overhovedet kan påvises.

De indledende undersøgelser udføres med kontinuerligt virkende målere og kan udføres ved en vilkårlig SO₂-koncentration og dermed et vilkårligt tidspunkt. Den afgørende parallelmåling med anlægsmåler og referencemetode skal derimod udføres når anlægsmåleren viser nul. Da røggassens indhold af SO₂ akkumuleres i vaskeflaskerne får man en gennemsnitsværdi for den periode, hvor der er udsuget røggas. Da det endegyldige bevis er en referencemåling nær nul, skal udsugningen af røggas til denne kun ske ved SO₂-koncentrationer omkring nul.

3.2 Målerækker

Ovennævnte betragtninger fører til en forsøgsplan bestående af fire målerækker.

A) I den første serie af målinger deles den af anlægsmåleren udsugede røggas i to strømme, hvoraf den ene ledes til anlægsmåleren og den anden til en transportabel analytator med samme måleprincip. Resultaterne bruges til at vurdere måleusikkerheden på selve analysatoren.

B) I den anden serie af målinger laves en række parallelmålinger med anlægsmåleren og en transportabel måler, som nu måler på et separat prøveudtag. Den transportable målere

udtagssonde flyttes rundt i røggaskanalens tværsnit. Resultaterne bruges til at vurdere homogeniteten af SO₂ i røggassen over kanalen i anlægsmålerens plan.

C) Der laves parallelmålinger med anlægsmåleren og referencemetoden på vilkårlige tidspunkter for at vurdere anlægsmålerens nøjagtighed i hele koncentrationsområdet.

D) Der laves parallelmålinger med anlægsmåleren og referencemetoden i perioder, hvor anlægsmålerens visning er tæt på nul. Resultaterne af disse målinger skal som nævnt give den endelige vurdering af om anlægsmåleren viser korrekt i situationer med nulvisning.

3.3 Valg af anlæg

Målingerne gennemføres på ét anlæg og konklusionerne herfra efterprøves i en mindre målekampagne på et andet anlæg.

Det største måleprogram gennemføres på biokedlen på Enstedværket (ENV) i Åbenrå og laboratoriet på ENV, som er akkrediteret til røggasmålinger, gennemfører målingerne med transportabelt udstyr og med referencemetoden fordi:

- Anlægsmåleren på ENV ofte har vist nul i kortere eller længere perioder.
- Eksterne målere har vist nul i forbindelse med parallelmålinger på ENV.
- Anlægsmålerens princip falder ind under beskrivelsen i indledningen, og dermed er almindeligt forekommende.
- Laboratoriet på ENV har udstyr af samme princip og fabrikat som anlægsmåleren.
- Kedlen er i kontinuerlig drift.
- Røggaskanalen har et stort tværsnitsareal.

Under forudsætning af vellykkede forsøg på ENV vil en mindre målekampagne blive gennemført på Rudkøbing Kraftvarmeværk.

4. Beskrivelser

4.1 Biokedlen Enstedværket

Anlægget består af en halmfyret kedel og en flisfyret kedel, hvor sidstnævnte fungerer som slutoverheder for dampen inden denne ledes til turbinen på den kulfyrede blok EV3. Halmkedlen er en ristefyret kedel, hvis fuldlastforbrug på 20 tons i timen forsynes fra 4 indfødningslinier. På hver linie kører halmballer frem til en skrueoprøver, der løser halmen før indfyring på kedlens vibrationsrist. Flis kan også indfyres i halmkedlen og erstatte op til 20 % halm. Flis kedlen er ligeledes en ristefyret kedel, hvor flisen blæses ind på en vibrationsrist. Fullastforbruget er 5 tons i timen.

Røggassen fra de to kedler samles i en fælles skorsten. Typiske data for røggassen er en mængde på 40 m³/s, temperatur omkring 125 °C og et vandindhold på 13-14 %.

4.2 Måleudstyr Enstedværket.

Biokedlens anlægsmåler for SO₂ indgår i et samlet målesystem omfattende SO₂, NO_x og O₂. Systemet benævnt Satgas 800 er leveret af FLS Airloq. Via en sonde udsuges kontinuerligt en delprøve af røggassen. Udtagssonden sidder på et kvadratisk kanalstykke på 3x3 meter i bunden af skorstenen og ca. tre meter efter en bøjning. Den udsugede røggas holdes opvarmet frem til konditioneringsenheden. Her fjernes vanddamp i en køler og den tørre røggasprøve ledes til de forskellige analysatorer. Konditioneringsenheden og de tre analysatorer er placeret i et måleskab. SO₂-analysatoren er en UV-måler af fabrikat Fisher-Rosemount, type NGA 2000 MLT. Den kalibreres ugentligt med nul-gas og en span-gas omkring 400 mg/Nm³.

I målerække A og B anvendes transportabelt udstyr af samme fabrikat og princip som anlægsmåleren. Det vil sige kontinuerlig udsugning af en røggasprøve som holdes opvarmet frem til en køler. SO₂-analysatoren er ligeledes en Fisher-Rosemount NGA 2000 MLT leveret af FLS Airloq.

Målingerne med referencemetoden i målerække C og D udføres efter Miljøstyrelsens metodeblad nr. MEL-04, som bygger på ISO 7934 og ISO 11632. Via en sonde udsuges en røggasprøve, som ledes igennem vaskeflasker med H₂O₂ til absorption af SO₂. Den opsamlede SO₂ oxideres til SO₃, som danner sulfat. Absorptionsvæskernes indhold af sulfat bestemmes på laboratoriet ved hjælp af ionchromatografi.

4.3 Rudkøbing

Kedlen er ristefyret med indfødning af halm via opriver og stempelføder. Halmforbruget ved fuld last udgør omkring 3 tons i timen.

SO₂-analysatoren er af samme fabrikat som på ENV og indgår i et Satgas-system med fælles prøveudtagningssonde placeret i bunden af skorstenen. Kanaldiameteren er her ca. 0,6 meter.

Typiske data for røggassen er en mængde på 4 m³/s, temperatur omkring 120 °C og et vandindhold på 12-13 %.

5. Målinger Enstedværket

5.1 Analyseusikkerhed

I den første målerække blev røggassen fra anlægsmålerens sonde delt i to strømme, som blev ledt til den stationære og den transportable SO₂-analysator. Der blev i dagene 27. til 30. august 2001 gennemført i alt 7 måleserier. De 4 blev lavet i dagtimerne og havde en varighed af ca. 1 time. I de sidste 3 serier samlede analysatorerne data op ”natten over”, hvorfor disse perioder er på ca. 1 døgn. Under hele perioden blev der opsamlet minutværdier fra de to analysatorer. Alle værdier er i mg/Nm³.

Tabel 1 viser forsøgsplanen til bestemmelse af måleusikkerhed.

Tabel 1	Målerække A	ENV
Serie	Dato	Tidspunkt
1	27.08.2001	13:55 – 15:00
2	27.08.2001	15:12 – 16:05
3	27.-28.08.2001	16:20 – 10:00
4	28.08.2001	10:25 – 11:45
5	28.-29.08.2001	12:10 – 11:54
6	29.08.2001	12:05 – 12:45
7	29.-30.08.2001	13:20 – 10:20

I bilag 1 ses resultaterne fra serie 1 afbildet grafisk. Den umiddelbare vurdering er en god overensstemmelse, især når koncentrationændringerne tages i betragtning. I bilag 1 er desuden vist delresultater fra serie 3. Dette eksempel viser, at analysatorerne også følges ad når der opstår perioder med nul-visning.

Den gode overensstemmelse imellem analysatorerne gælder for alle måleserierne. I tilfælde med meget store koncentrationsændringer fra minut til minut, typisk kortvarige stigninger (peaks) kan der dog forekomme forskydninger imellem de to datasæt på grund af opholdstiderne i de to separate systemer af køler og analysator. I den efterfølgende beregning af måleusikkerhed er der i enkelte tilfælde lavet en udjævning af disse forskydninger.

Eneste markante og længerevarende afvigelse er i serie 2, som er gengivet i bilag 2. Her er der tale om en større forskydning over 20 minutter. Et gennemsnit af målingerne giver en god overensstemmelse imellem målerne, hvilket indikerer at den samme mængde SO₂ er nået frem til de to analysatorer. Da der er tale om en enkeltstående afvigelse, som ikke er repræsentativ for almindelig målekvalitet i resten af perioden, men som vil forringe den beregnede usikkerhed, er resultaterne udeladt i beregningerne.

Hvis man havde haft en stabil referencerøggas fra biomasseafbrænding med sand værdi af SO₂, ville analyseusikkerheden kunne bestemmes ved gentagne målinger med den samme måler og en beregning af standardafvigelsen på resultaterne. Indenfor røggasmålinger er man nødt til at gå andre veje. Bestemmelse af måleusikkerheden udføres derfor

ved at lave parvise målinger på samme naturligt varierende prøve og udnytte differenserne imellem de to målere.

Måling	Måler A	Måler B	Differens A – B
1	A ₁	B ₁	A ₁ – B ₁
2	A ₂	B ₂	A ₂ – B ₂
3	A ₃	B ₃	A ₃ – B ₃
i	A _i	B _i	A _i – B _i
i+1	A _{i+1}	B _{i+1}	A _{i+1} – B _{i+1}
n	A _n	B _n	A _n – B _n

$$\text{Standardafvigelsen (stdafv)} \text{ beregnes som } \text{stdafv} = \sqrt{\frac{\sum (A_i - B_i)^2}{2 \cdot n}}$$

De beregnede standardafvigelser for hver måleserie er samlet i tabel 2. Bemærk at for de 4 serier af en times varighed er beregningen sket på grundlag af minutværdierne, mens beregningerne for de 3 serier af et døgn's varighed er baseret på timemiddelværdier. Skemaet indeholder også middeldifferensen imellem de to analysatorer. Alle værdier er i mg/Nm³.

Tabel 2	Målerække A ENV		
Serie	stdafv	Anlæg-transp	Tid
1	1,74	-0,72	66 min.
2	1,46	0,20	30 min.
4	2,91	-2,55	81min.
6	1,52	-0,72	41min.
3	1,74	1,40	18 timer
5	2,45	2,70	23 timer
7	4,81	6,60	20 timer

Usikkerheden på et måleresultat kan bestå af en systematisk afvigelse og de tilfældige variationer, som alle analyser er behæftet med. I dette tilfælde, hvor to analysatorer sammenlignes, burde der alene være tale om tilfældige variationer, idet systematiske afvigelser i princippet elimineres ved at kalibrere analysatorerne med referencegas. Da der er en usikkerhed ved selve kalibreringen og justeringen af analysatorerne, vil der dog kunne introduceres en systematisk afvigelse imellem analysatorerne, som med den valgte beregningsformel vil bidrage til standardafvigelsen. Dette er illustreret i den øverste graf i bilag 3, hvor resultaterne fra måleserie 1 (bilag 1) er afbildet på ny, men nu med differensen imellem de to analysatorer som funktion af middelværdien. Der er en klar tendens til at differensen skifter fortegn med stigende koncentrationer. Denne afvigelse vil være forskellig i størrelse og fortegn fra kalibrering til kalibrering, og vil

derfor over en længere periode, indeholdende flere kalibreringer, få karakter af en tilfældig fejl.

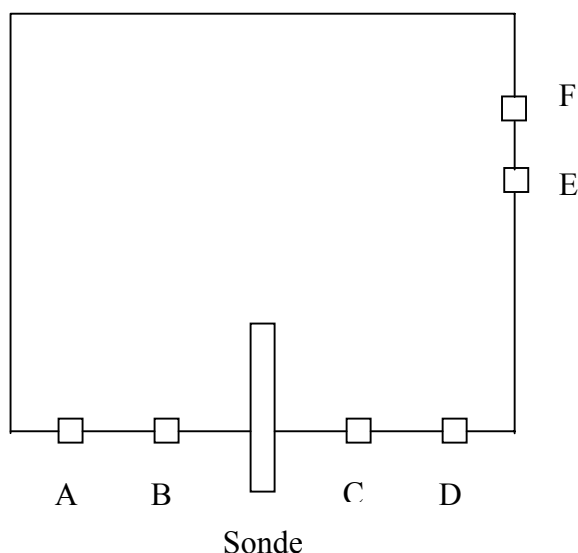
I bilag 3 er også resultaterne fra måleserie 7 gengivet på denne måde. Igen ses der en tendens til at differensen imellem de to analysatorer er afhængig af koncentration og dermed kalibrering. I måleserie 1 er der imidlertid differenser med begge fortegn, hvor det i måleserie 7 i næsten alle tilfælde er samme fortegn. Dette betyder selvfølgelig at middeldifferensen imellem de to målere bliver større, men også at standardafvigelsen beregnet på basis af de enkelte differenser bliver større. Da billedet i serie 7 vurderes at være dårligere end normal standard/kvalitet ses der bort fra denne i vurderingen af usikkerheden.

På basis af de øvrige beregnede værdier vurderes usikkerheden (stdafv) at ligge omkring 2-2,5 mg/Nm³. Endvidere er der ingen systematisk eller betydende forskel imellem analysatorerne.

5.2 Homogenitet

På røggaskanalen, hvor anlægsmålerens udtagssonde er placeret, er der fire studie/måleporte på samme væg og i samme højde som sonden. Derudover er der to studie på væggen vinkelret på sonden. Placering og navngivning af måleportene (A-F) er skitseret i figur 2.

Figur 2



På grund af de fysiske forhold på stedet er det kun muligt at føre en transportabel sonde af en længde på ca. 1,5 meter ind gennem portene. Hele tværsnitsarealet bliver dermed

ikke dækket, men der opnås en tilstrækkelig dækning til at vurdere om SO₂-koncentrationen er inhomogen.

Tabel 3 viser forsøgsplanen til vurdering af homogenitet.

Tabel 3			
Målerække B ENV			
Serie	Dato	Tidspunkt	Port
1	13.09.2001	09:47 – 10:47	B
2		10:52 – 11:49	C
3		11:53 – 12:55	B
4		13:00 – 15:00	C
5	13.-14.09.2001	15:05 – 09:38	B
6	14.09.2001	09:42 – 10:38	A
7		10:41 – 11:47	B
8		11:51 – 12:51	D
9		12:55 – 14:13	B
10		14:19 – 15:18	F
11	14.-17.09.2001	15:22 – 10:35	B
12	17.09.2001	14:33 – 15:35	B
13	17.-18.09.2001	15:37 – 08:14	F
14	18.09.2001	08:17 – 10:19	B
15		10:25 – 11:48	E
16		11:50 – 12:49	B

Som det fremgår af oversigten udføres hver anden måleserie i port B, og de mellemliggende måleserier på skift i de øvrige porte. Formålet med at vende tilbage til port B er at vurdere om en eller begge analyser "driver" under målingerne i de øvrige porte. Hvis der eksempelvis findes en differens på 2 imellem port B og anlægsmåleren og derefter en differens på 10 imellem port C og anlægsmåleren er det væsentligt om en efterfølgende måling i port B stadig viser omkring 2, eller denne differens er steget til 10.

I bilag 4 er resultaterne fra måleserie 1 i port B gengivet i den øverste graf. Igen er den umiddelbare vurdering, at der er en god overensstemmelse imellem de to målinger, som jo nu omfatter to uafhængige målesystemer og udtagspunkter. I bilag 4 ses desuden resultaterne fra måleserie 2 i port C. De to eksempler er repræsentative for alle måleserierne.

Gennemsnitsværdier fra de to målesystemer fra de i alt 16 måleserier er samlet i tabel 4.

Tabel 4					
Serie	Port	Målerække B ENV			
		Gennemsnit		Differens Anlæg- transp	Stdafv
		Anlæg	Transp.		
1	B	49,5	49,0	0,5	2,6
2	C	69,1	69,7	-0,6	1,4
3	B	52,7	53,7	-1,0	2,9
4	C	98,2	99,6	-1,4	3,7
5	B	92,0	93,7	-1,7	1,4
6	A	89,7	91,5	-1,8	5,4
7	B	83,0	84,5	-1,5	2,9
8	D	101,2	104,0	-2,8	4,0
9	B	107,4	110,4	-3,0	4,3
10	F	109,9	112,3	-2,5	3,3
11	B	76,3	78,1	-1,8	1,6
12	B	122,3	119,6	2,7	3,7
13	F	58,9	56,5	2,4	2,4
14	B	94,4	90,1	4,3	4,0
15	E	15,3	12,7	2,6	2,1
16	B	23,8	23,3	0,5	1,7

På nær måleserie 14 er differenserne i alle målepunkter mindre end 3 mg/Nm³, hvilket er på niveau med differenserne imellem de to analysatorer alene, se tabel 2. Der er ikke lavet en statistisk behandling af resultaterne for at afgøre om det kan påvises, at de fundne differenser statistisk set er forskellige fra nul. Dels viser generel erfaring indenfor røggasmålinger, at de opnåede forskelle er indenfor måleusikkerheden, og dels er de fundne differenser så små, at de er umiddelbart acceptable.

I tabel 4 er det underforstået at differenserne imellem anlægsmåler og transportabel måler holdes op mod en sand værdi på nul. På grund af ”almindelig” måleusikkerhed og eventuelle små forskelle i kalibrering vil differenserne aldrig blive præcis nul. For målingerne i port A og C-F er det derfor relevant at sammenligne forskellen til anlægsmåleren med de tilsvarende forskelle i port B i måleserierne umiddelbart før og efter. Eksempelvis findes der i måleserie 4 en forskel imellem port C og anlægsmåleren på -1,4 mg/Nm³. I port B er der imidlertid fundet forskelle overfor anlægsmålerne på -1,0 og -1,7 mg/Nm³ før og efter målingerne i port B. I stedet for at holde -1,4 mg/Nm³ op mod en sand værdi på 0 mg/Nm³ sammenholdes værdien nu med et gennemsnit af de to målinger i port B. I tabel 5 er alle resultater fra port A og C-F sammenlignet med værdier beregnet på denne måde (”B-værdier”).

Tabel 5	Målerække B ENV		
Serie	Port	Differens	"B-værdier"
2	C	-0,6	-0,3
4	C	-1,4	-1,4
6	A	-1,8	-1,6
8	D	-2,8	-2,3
10	F	-2,5	-2,4
13	F	2,4	3,5
15	E	2,6	2,4

Der er nu en usædvanlig god overensstemmelse og koncentrationen af SO₂, målt med det pågældende udstyr, kan dermed konkluderes at være homogen hen over kanalen. At dette ikke kun gælder ved høje indhold af SO₂, men også ved lave indhold og hurtige koncentrationsændringer, er der flere eksempler på. I bilag 5 ses således delresultater fra måleserierne 13 og 15 i port F og E, hvor den transportable sonde er placeret forholdsvis langt fra anlægsmålerens sonde.

I tabel 4 er de primære resultater, i form af differenser, suppleret med beregnede værdier for standardafvigelser. Disse værdier er fundet på samme måde som i målerække A. Generelt ses standardafvigelserne at være større i målerække B, men det er kun naturligt, da der udover selve analysatorerne nu også er to prøveudtagssystemer. En afbildning af differenserne som funktion af middelværdien for værdierne fra måleserie 2 er vist i bilag 6. De to prøveudtagningssystemer giver en større tilfældig variation, hvor systematik fra kalibrering ikke kan ses på samme måde som eksemplet fra målerække A i bilag 3.

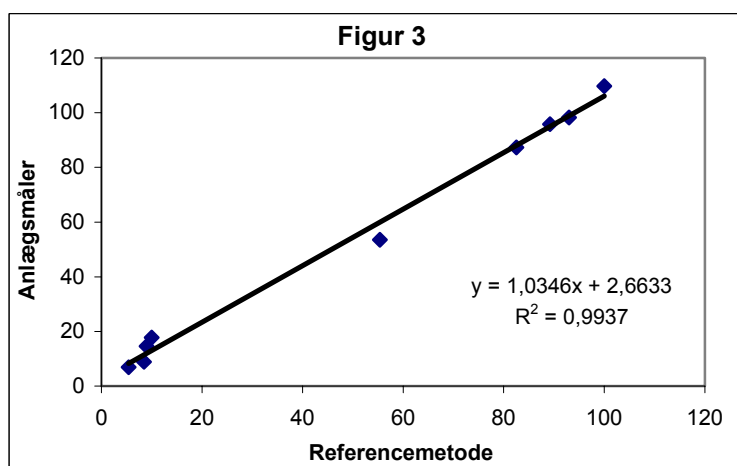
5.3 Sammenligning med referencemetode

Med de entydige resultater fra målerækkerne A og B kan de afgørende målinger med referencemetoden gennemføres. Det vides nu, at når anlægsmåleren viser nul, gælder det i hele kanalværsnittet og ikke kun lokalt. Hvis referencemetoden kan påvise indhold af SO₂ imens anlægsmåleren viser nul, er der derfor tale om en reel forskel og dermed en fejlvisning på anlægsmåleren.

I perioden 24.09.2001 til 15.10.2001 blev der udført 9 sammenlignende målinger ved forskellige SO₂-koncentrationer for at vurdere den generelle overensstemmelse imellem anlægsmåleren og referencemetoden. I tabel 6 ses datoer og resultater.

Tabel 6	Målerække C ENV		
Serie	Dato	Reference	Anlægsmåler
1	24.09	95,8	89,2
2	24.09	109,7	100,0
3	24.09	98,3	93,0
4	24.09	17,8	~10
5	01.10	53,5	55,4
6	01.10	87,3	82,5
7	11.-12.10	8,8	8,5
8	14.-15.10	6,9	5,4
9	15.10	14,6	9,0

I figur 3 er resultaterne fra anlægsmåleren afsat som funktion af referencemetodens resultater.



Der ses at være en flot lineær sammenhæng, og ingen tegn på en betydende systematisk forskel. Det kan derfor konkluderes at anlægsmåleren over et større koncentrationsområde giver korrekte resultater.

Med resultaterne i måling 7 og 8 synes der endvidere at være belæg for at anlægsmåleren også viser korrekt ved meget lave værdier. Resultaterne er imidlertid gennemsnitsværdier og kan i værste fald dække over at anlægsmåleren ”går i nul” i en del af tiden, men til gengæld måler højere end referencemetoden i den øvrige tid.

Der blev derfor gennemført en fjerde og sidste målerække koncentreret om perioder med lav visning på anlægsmåleren. I praksis blev pumpen til udsugning af røggas til vaskeflaskerne i referencemetoden styret af visningen på anlægsmåleren. Ved fald i SO₂ til under 10 mg/Nm³ på anlægsmåleren aktiveredes pumpen, som stoppedes igen når SO₂ atter blev højere end 10 mg/Nm³. På denne måde blev der i juni 2002 gennemført 5 målinger, som vist i tabel 7.

Tabel 7	Målerække D ENV		
Serie	Dato	Reference	Anlægsmåler
1	11.06	2	<3
2	11.-12.06	5	4
3	12.06	<1	4
4	17.-18.06	6	<3
5	18.-20.06	1	4

Med disse resultater konkluderes det at anlægsmålerens visning omkring nul er korrekt og der laves ikke yderligere målinger på biokedlen ENV.

Da der som nævnt i punkt 5.1 altid vil være en lille usikkerhed på målingen og da indholdet af SO₂ i røggassen i perioder er nul eller meget tæt på, vil der kunne opstå situationer hvor anlægsmåleren viser negative resultater. Så længe de ikke er væsentligt større end den usikkerhed måleren arbejder med, er dette ikke tegn på fejl.

6. Målinger Rudkøbing

6.1 Måleprogram

Som nævnt i indledningen tjener målingerne på Rudkøbing Kraftvarmeværk (RUKV) til at eftervise konklusionerne fra ENV. Måleprogrammet er derfor en gentagelse af målerækkerne fra ENV, men med færre måleserier i hver række.

E) Gentagelse af målerække A.

F) Gentagelse af målerække B.

G) Gentagelse af målerække C.

H) Gentagelse af målerække D.

6.2 Analyseusikkerhed

I lighed med den første målerække på ENV blev halvdelen af den udsugede røggas fra anlægsmålerens sonde sendt til den transportable analysator for at vurdere usikkerheden på selve analysen. Der blev udført i alt 8 måleserier af en times varighed fordelt over to dage. I bilag 7 ses resultater fra måleserie 5 og 7, som er typiske for alle otte serier. Den umiddelbare vurdering er, at analysatorerne har en god overensstemmelse, idet de viser de samme koncentrationsforløb over tid. Der er dog tale om en forskydning af værdierne på 1-2 minutter, som kan skyldes forskellige opholdstider i analysatorerne og deres konditioneringsenheder. Usikkerheden i form af en standardafvigelse er beregnet på samme måde som for målingerne på ENV. Disse resultater er vist i tabel 8 sammen med differenserne imellem gennemsnitsværdierne for de to analysatorer.

Tabel 8		Målerække E RUKV		
Serie	Dato	Std.afv	Anlæg – transp.	Minutter
1	07.08.200 2	7,5	-2,1	60
2		9,4	-4,2	60
3		12,6	-3,3	60
4		9,9	-0,5	60
5		11,3	-1,4	62
6	12.08.200 2	4,9	-0,9	71
7		9,4	-0,5	72
8		9,6	-1,5	72

Standardafvigelseerne er markant højere end for de tilsvarende målinger på ENV, se tabel 2. Til gengæld er forskellen imellem analysatorerne ikke større. Da standardafvigelsen netop beregnes på grundlag af de parvise minutværdier, hvor der som nævnt er en forskydning, bliver usikkerheden på RUKV større end på ENV. Med andre ord er der en større usikkerhed på den aktuelle minutværdi, men dette udjævnes i timemiddelværdier, som ikke afviger afgørende fra hinanden. I bilag 8 ses resultaterne fra bilag 7 igen, men nu med differenserne som funktion af middelværdien. Der er ingen tegn på systematik.

6.3 Homogenitet

Da røggaskanalen på RUKV er betydeligt mindre end på ENV, bestod kontrol af homogenitet af SO₂ i måleplanet kun af to målepunkter udover anlægsmålerens sonde. Den 13.08.2002 blev der gennemført 5 måleserier, idet der på samme måde som på ENV blev målt skiftevis i de to punkter benævnt Nord og Syd. I bilag 9 er resultaterne fra serie 3 og 4 gengivet grafisk. Det samlede billede ligner det fra målerække E. I tabel 9 er resultaterne gengivet analog til tabel 4.

Tabel 9		Målerække F RUKV			Stdafv
Serie	Port	Gennemsnit		Diff Anlæg- transp	
		Anlæg	Transp.		
1	Nord	149,9	149,3	0,6	6,8
2	Syd	102,7	108,7	-6,0	9,4
3	Nord	104,3	106,3	-2,0	8,1
4	Syd	85,7	90,6	-4,9	10,0
5	Nord	119,8	122,1	-2,3	7,8

Måleserie 2 blev kun på 8 minutter, hvilket er så kort en periode, at forskydningen af de to kurver giver en højere differens på de to gennemsnit. De øvrige differenser bygger på resultater fra en times målinger og her er differenserne ikke større end for ENV. Der er ikke lavet en vurdering af om differenserne kan påvises at være statistisk forskellige fra nul. De fundne værdier er så små, at de er umiddelbart acceptable og røggassen konkl-

deres derfor at være homogen med hensyn til SO₂. De beregnede standardafvigelser er ikke større end i målerække E. Hvis der beregnes en standardafvigelse på grundlag af de i alt 12 timemiddelværdier fra måleserierne i målerække E og F bliver den 1,7 mg/Nm³, hvilket er på niveau med resultaterne fra ENV.

6.4 Sammenligning med referencemetode.

Under målingerne til vurdering af analyseusikkerhed og homogenitet på RUKV blev der ikke observeret perioder med nul-visning for SO₂. Den afsluttende målerække, hvor anlægsmåleren sammenholdes med referencemetoden, blev derfor begrænset til målinger på én vilkårlig dag.

Den 26.08.2002 blev der udført 5 målinger. Resultaterne heraf er samlet i tabel 10.

Tabel 10	Målerække G RUKV	
	Reference	Anlægsmåler
1	174	185
2	183	196
3	183	194
4	185	195
5	177	190

Anlægsmåleren viser i alle tilfælde højere indhold af SO₂ end referencemetoden. Afvigelserne er imidlertid kun 5-7 % af referencemetodens resultater, hvilket ikke er mere end usikkerheden på referencemetoden.

7. Konklusion

På de halmfyrede kedler på Enstedværket og Rudkøbing Kraftvarmeværk er der lavet målinger af SO₂ i røggassen med den manuelle referencemetode. En sammenligning med anlægsmålerens kontinuerlige registreringer viser, at disse måler korrekt. På Enstedværket blev der målt i flere perioder, hvor anlægsmåleren viste ”nul”. Også i disse perioder kan det på grundlag af referencemetodens resultater konkluderes, at anlægsmåleren viser korrekt.

På baggrund af indledende målinger med to uafhængige sæt prøveudtagningssonder og analysatorer af samme fabrikat kan det på begge anlæg konkluderes, at røggassen er homogen med hensyn til SO₂. I den forbindelse er det værd at bemærke at anlægsmåleren på Enstedværket ikke sidder optimalt i forhold til gældende anbefalinger.

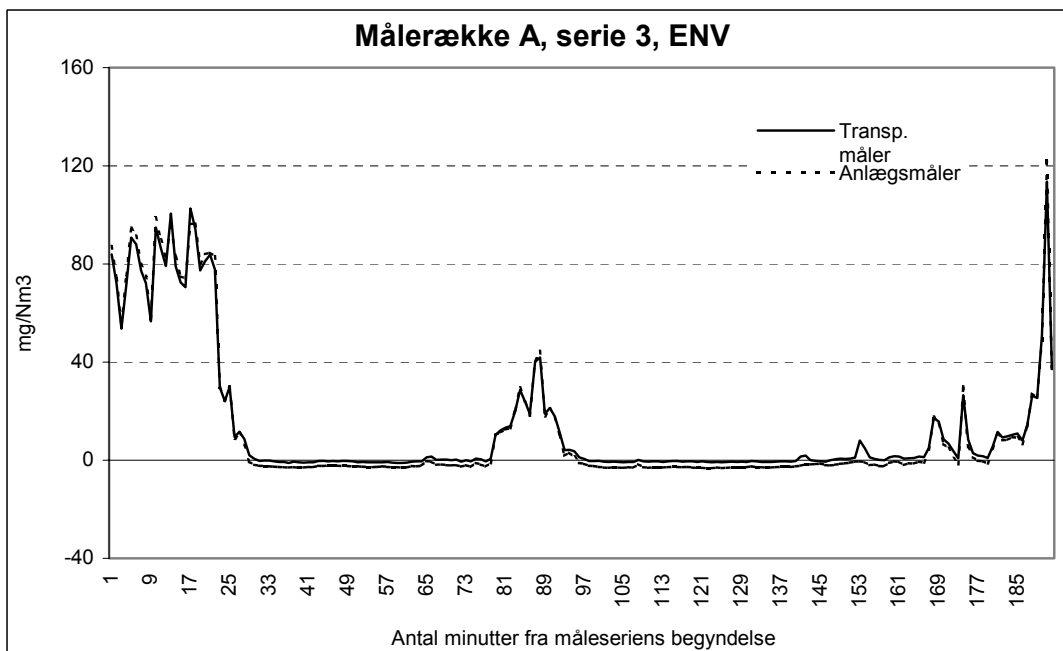
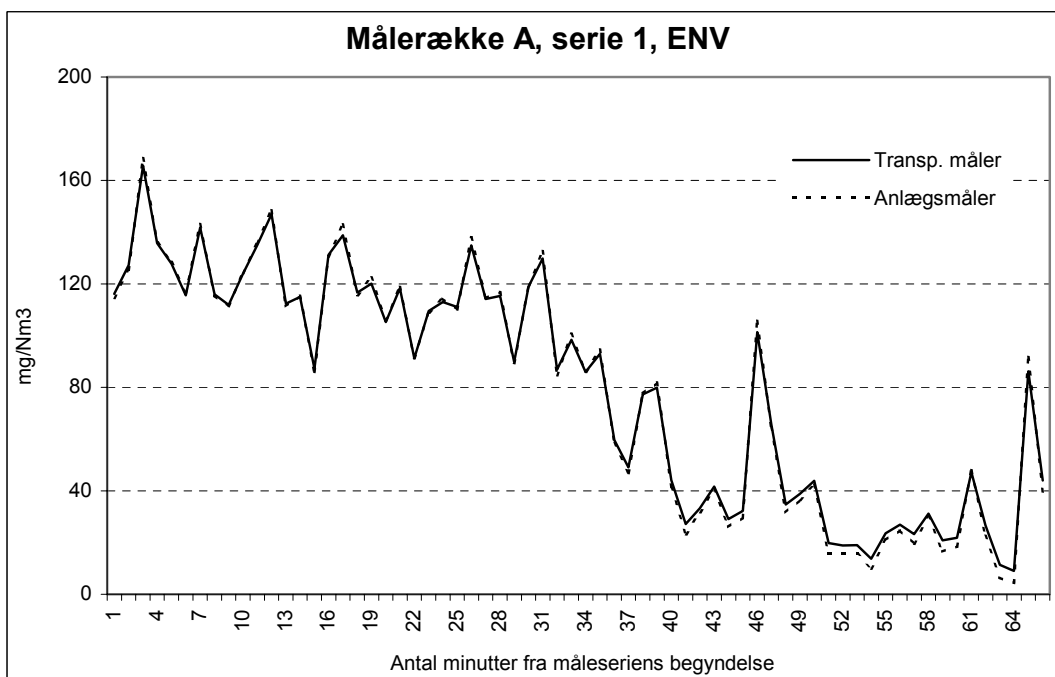
Forskellige opholdstider i prøveudtagnings- og konditioneringsystemer kan forskyde signaler og være en kilde til afvigelse imellem kontinuerlige målere, hvis disse sammenholdes på minutværdier. Laves en midling over eksempelvis en time udjævnes disse forskydninger og der opnås tilfredsstillende usikkerheder.

PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 1

Bestemmelse af analyseusikkerhed.

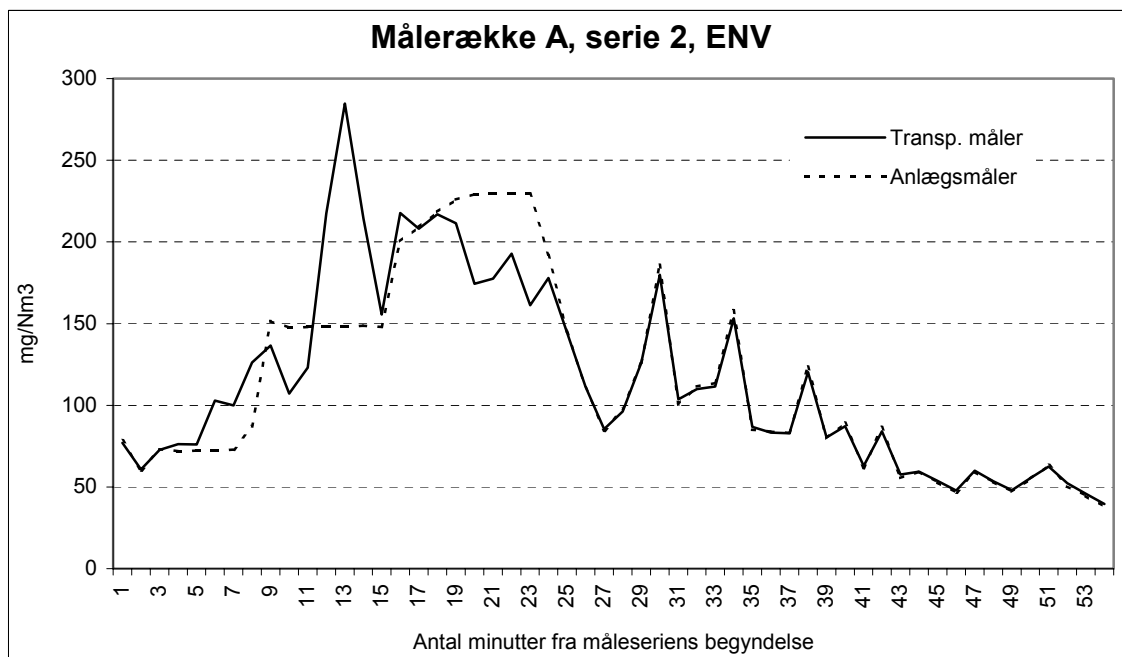
Anlægsmåler og transportabel måler på samme prøveudtag



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 2

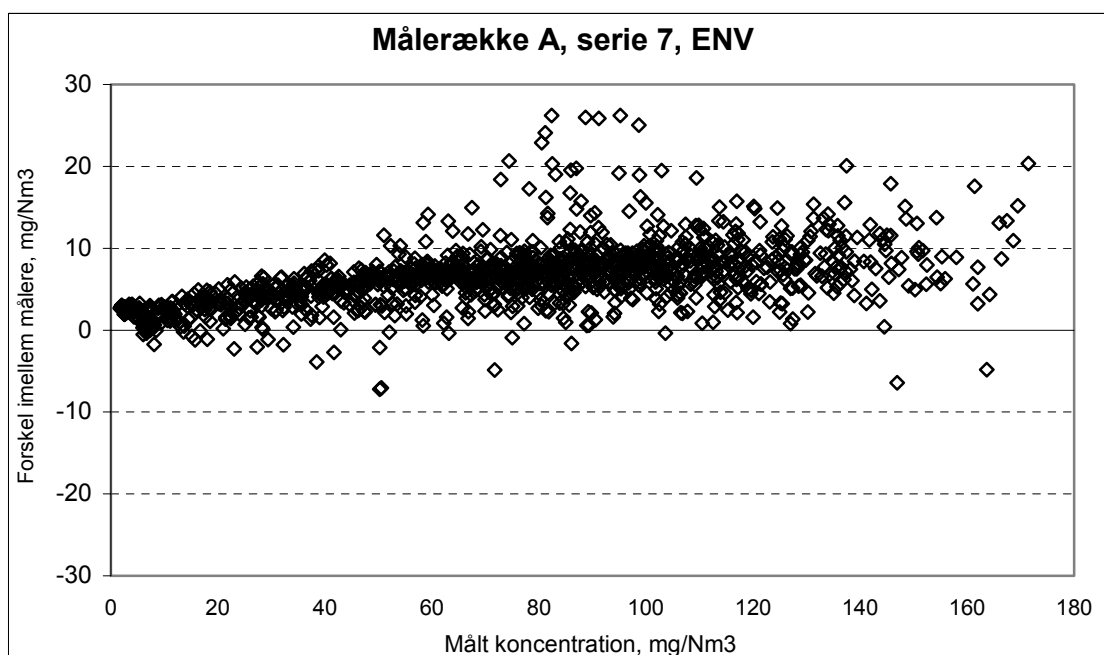
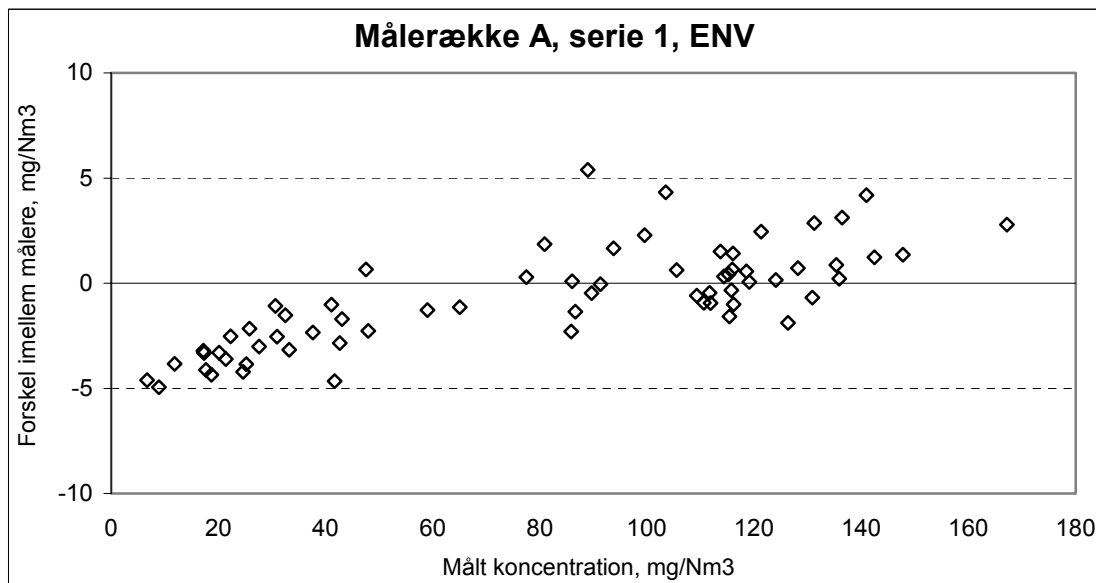
Bestemmelse af analyseusikkerhed.
Anlægsmåler og transportabel måler på samme prøveudtag.



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 3

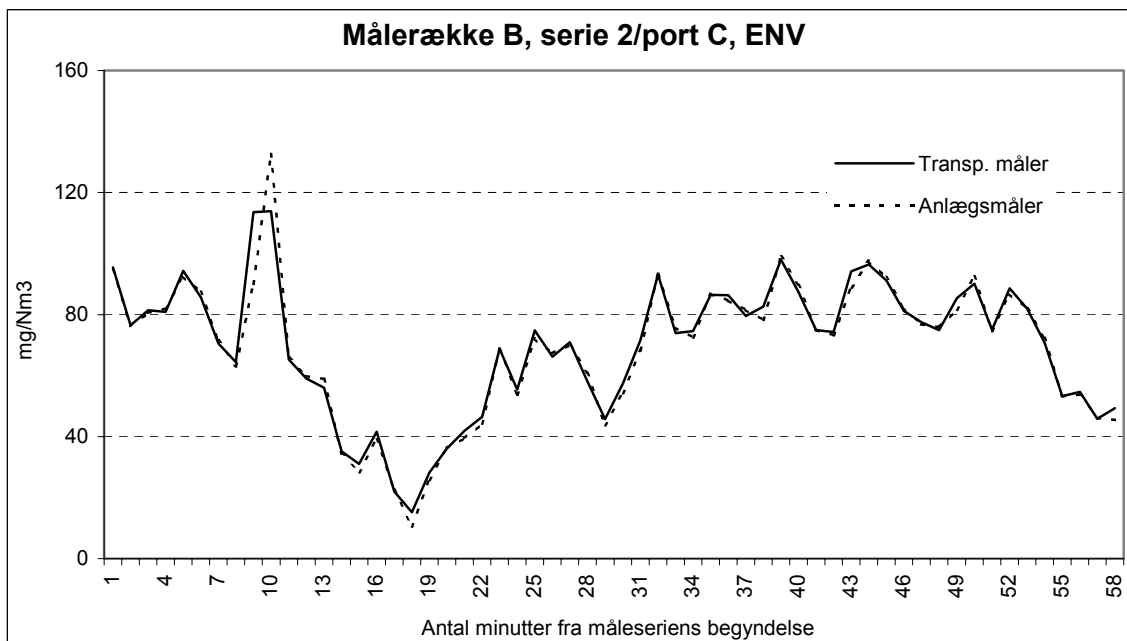
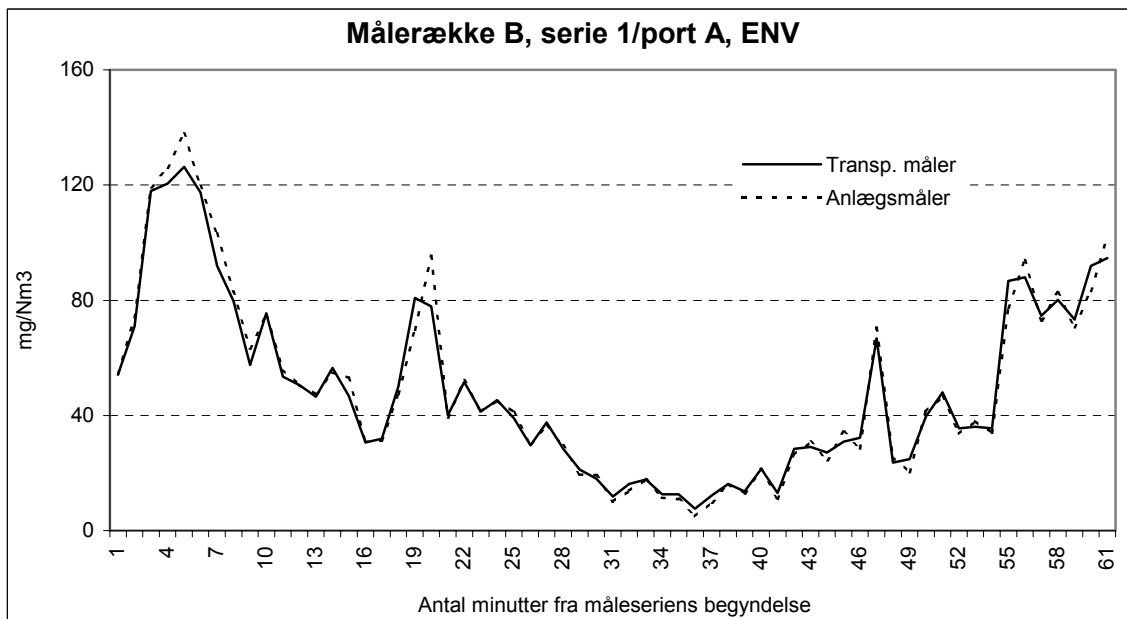
Forskel imellem målere afhængig af målt koncentration.
Anlægsmåler og transportabel måler i samme prøveudtag.



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 4

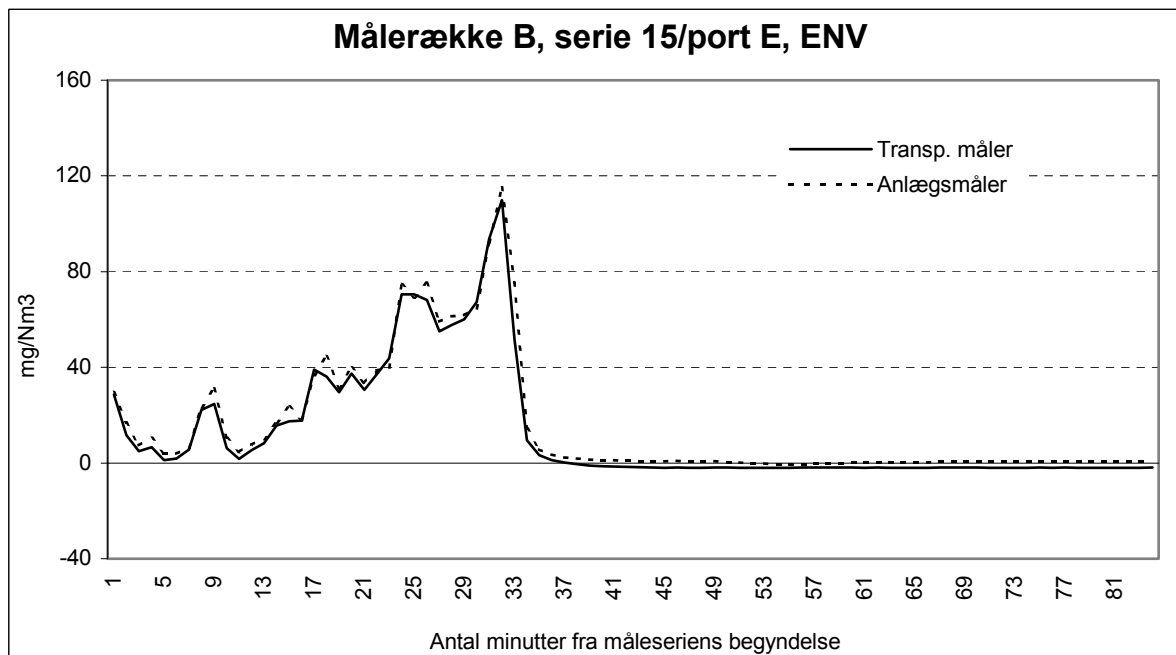
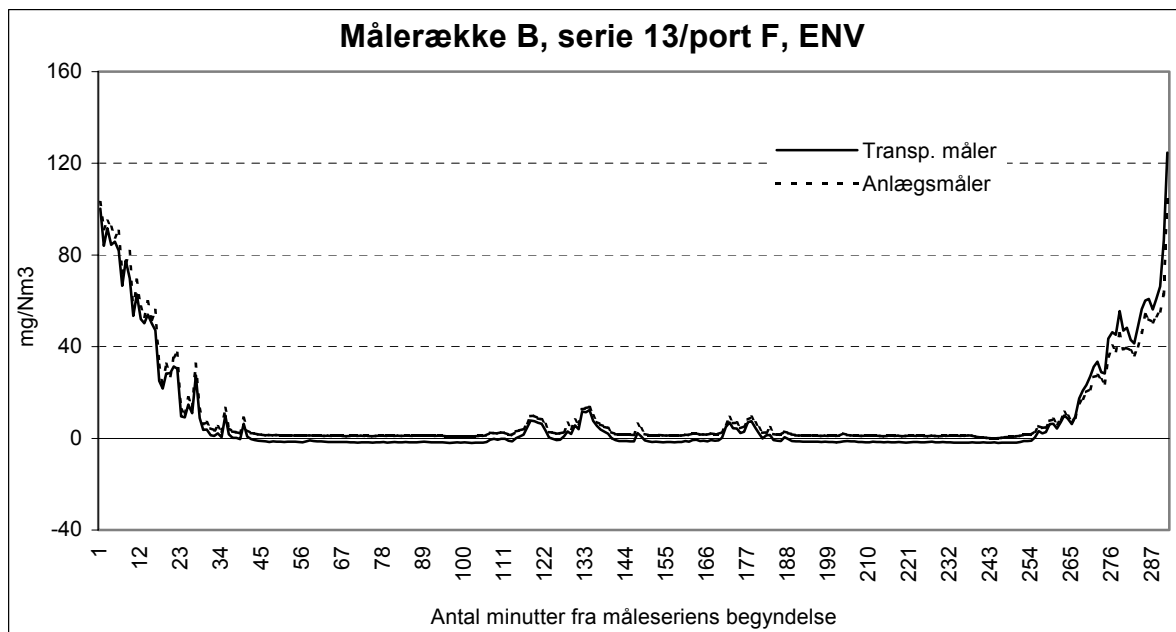
Bestemmelse af homogenitet i røggaskanal.
Anlægs måler og transportabel måler i forskellige udtagspunkter.



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 5

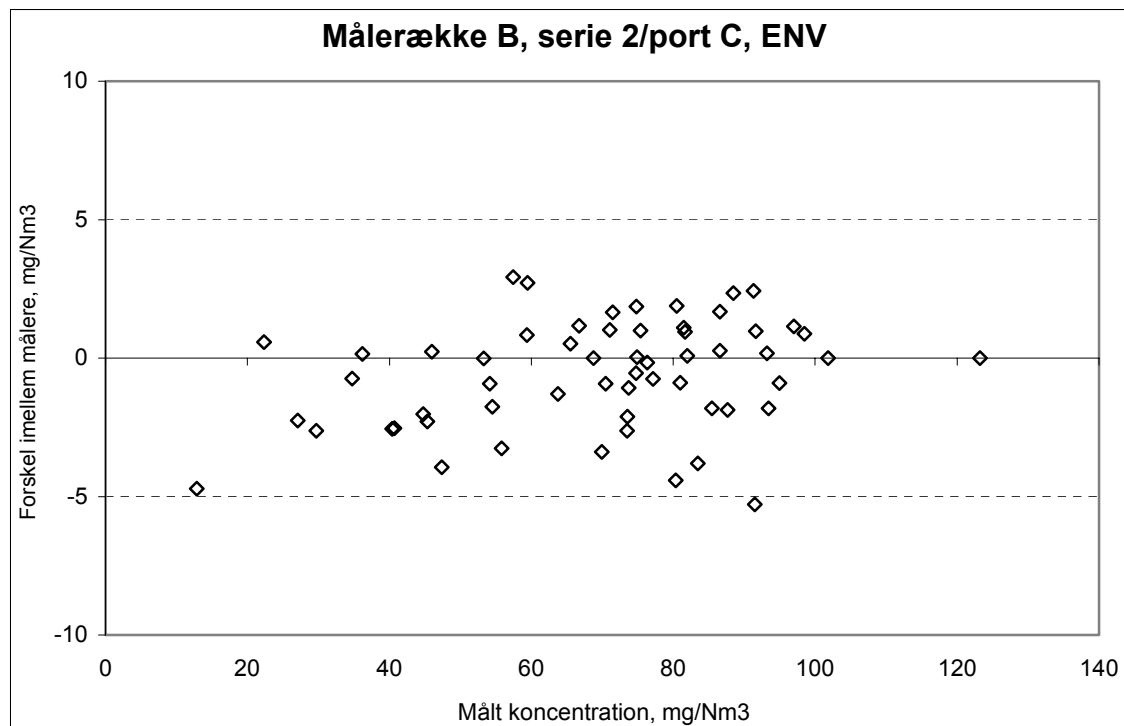
Bestemmelse af homogenitet i røggaskanal.
Anlægsmåler og transportabel måler i forskellige udtagspunkter.



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 6

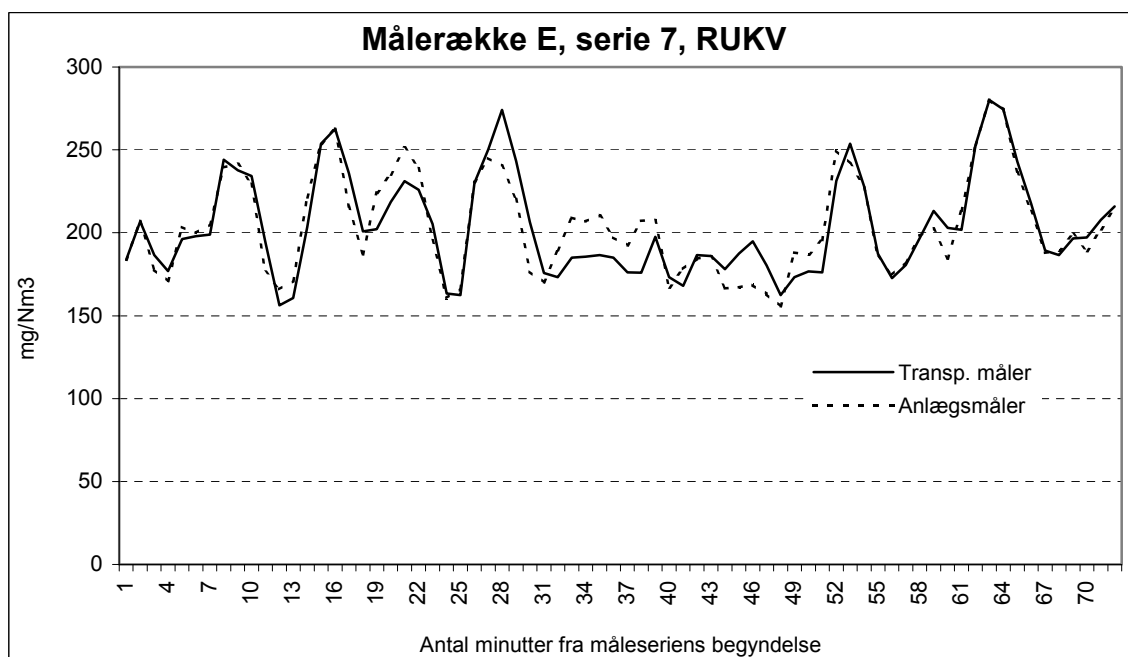
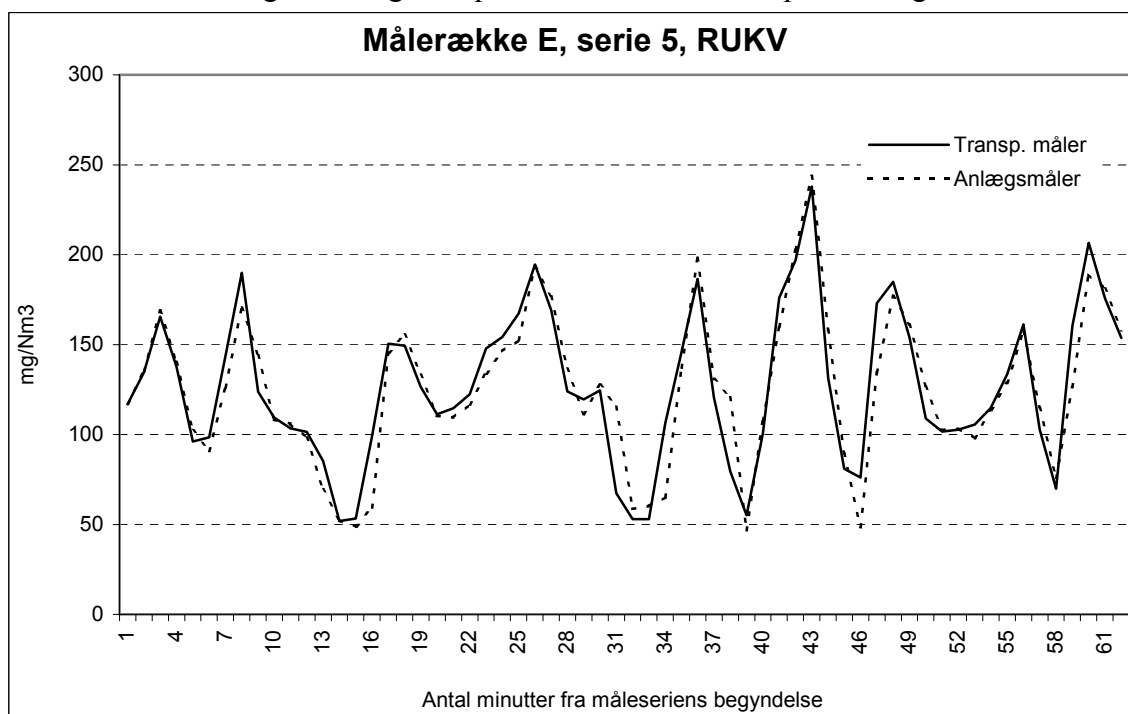
Forskel imellem målere afhængig af målt koncentration.
Anlægsmåler og transportabel måler i forskellige udtagspunkter.



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 7

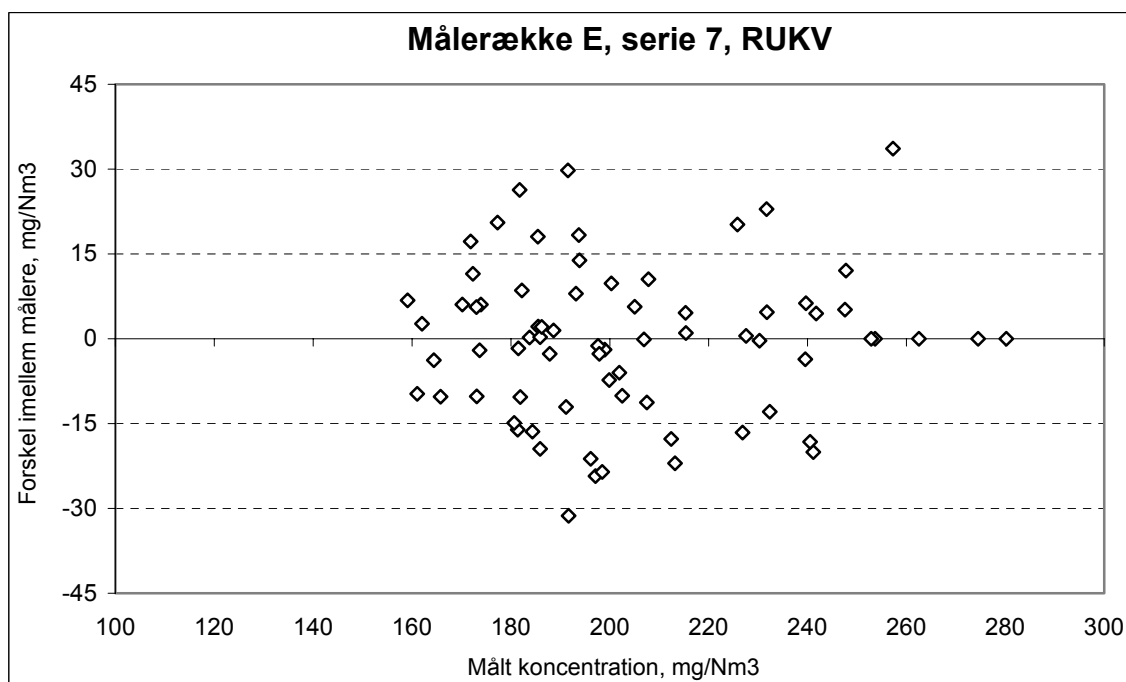
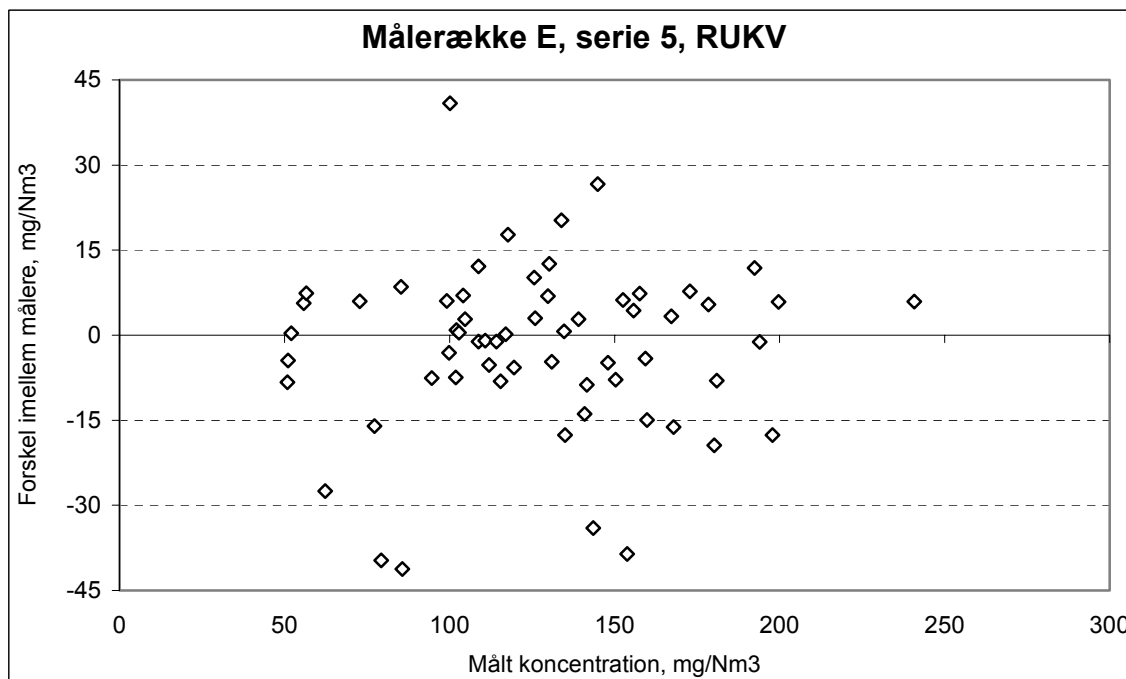
Bestemmelse af analyseusikkerhed.
Anlægsmåler og transportabel måler i samme prøveudtag.



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 8

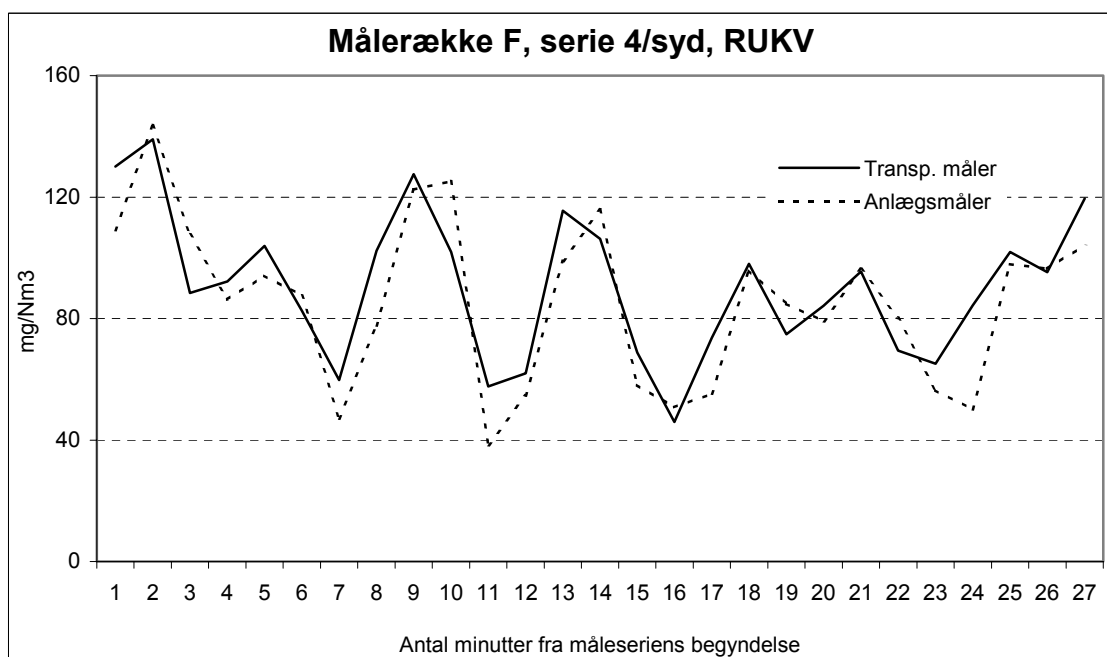
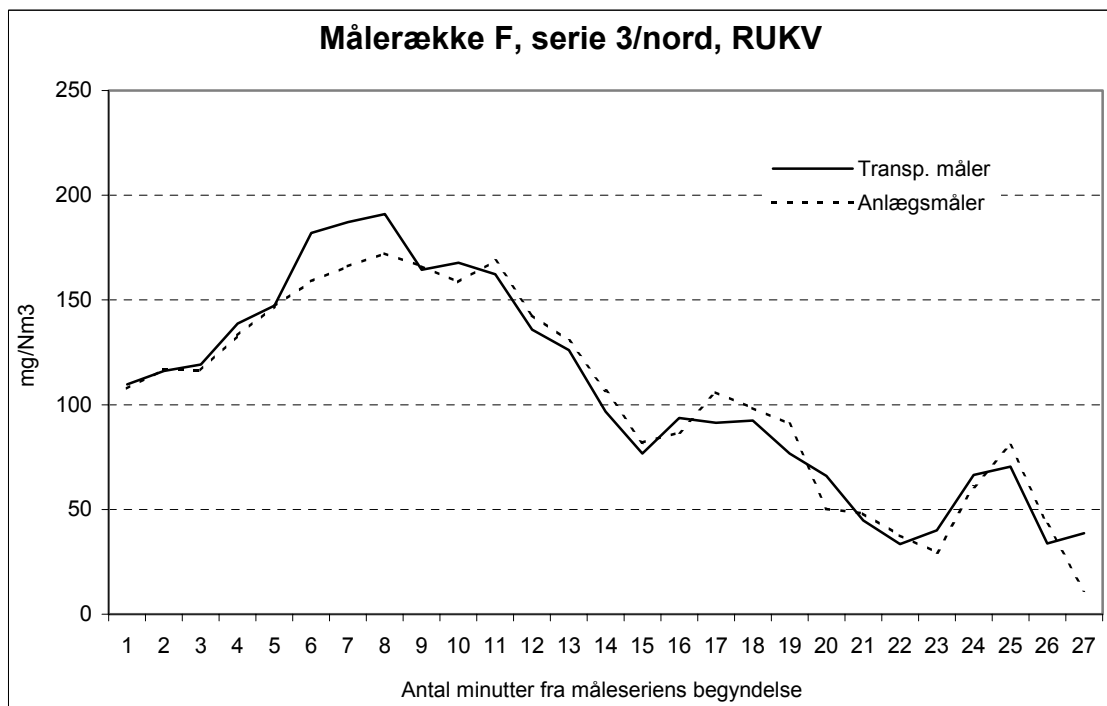
Forskel imellem målere afhængig af målt koncentration.
Anlægsmåler og transportabel måler i samme prøveudtag.



PSO-projekt ”Måling af SO₂ i røggas fra biomassefyrede anlæg”

Bilag 9

Bestemmelse af homogenitet i røggaskanal.
Anlægsmåler og transportabel måler i forskellige udtagspunkter.



NOTAT

Appendiks nr. 4



Fordeling:

NBP, SAJ, HLS, EAT, NOK, KWH, RUB, FOF, BOS

23. november 2001

Telefon: 79 23 33 33

Telefax: 75 56 44 77

Vor ref.: BOS/bf

Notat nr.: 01-1010

Projekt nr.: 12368.04

Side Side 1 af 19 + bilag

Kontrol: FOF Godkendt: BOS

Forsøgsanlæg for udvinding af flydende gødning fra bioflyveaske Slutrapport

1. Baggrund

Flyveaske fra halmfyrede kedler er karakteriseret ved et højt indhold af kalium, der er et værdifuldt gødningsstof. På grund af et for højt indhold af cadmium er det imidlertid ikke i dag tilladt at udbringe flyveasken på landbrugsjord, og flyveasken må derfor deponeres.

I et forudgående PSO 99-projekt er det i laboratorieskala påvist, at der fra flyveasken kan udvindes en kaliumholdig opløsning, der kan anvendes som flydende gødning. Ved justering af pH-værdien kan cadmium og andre tungmetaller tilbageholdes i faststof-fractionen.

Der er på denne baggrund etableret et forsøgsanlæg, hvor der kan udføres fuldskalafor-søg med udvinding af flydende gødning fra bioflyveaske. Anlægget er placeret på En-stedværket i tilknytning til den halm- og flisfyrede biokedel, og forsøgene udføres med flyveaske fra biokedlen. Forsøgsanlægget omfatter blandetank med vejecelle, trykfilter og opsamlingsstanke til filtrat og skyllevand.

Projektet er et delprojekt under PSO 2000-projektet ”Ristefyring - emissioner og rest-produkter” (Elsams rekv. nr. 2000-550, Eltras nr. 3339). Dette notat udgør slutrapporte-ringen for delprojektet.

2. Filterforsøg hos Larox

Det anvendte filter i forsøgsanlægget er stillet til rådighed af Esbjergværket. Filtret er et trykfilter af typen Larox PF 2,5 med et filterdugareal på 2,55 m².

Filtrets arbejdscyklus består af følgende trin:

- Filtrering.
- Membranpresning.
- Kageskylning med rent vand.

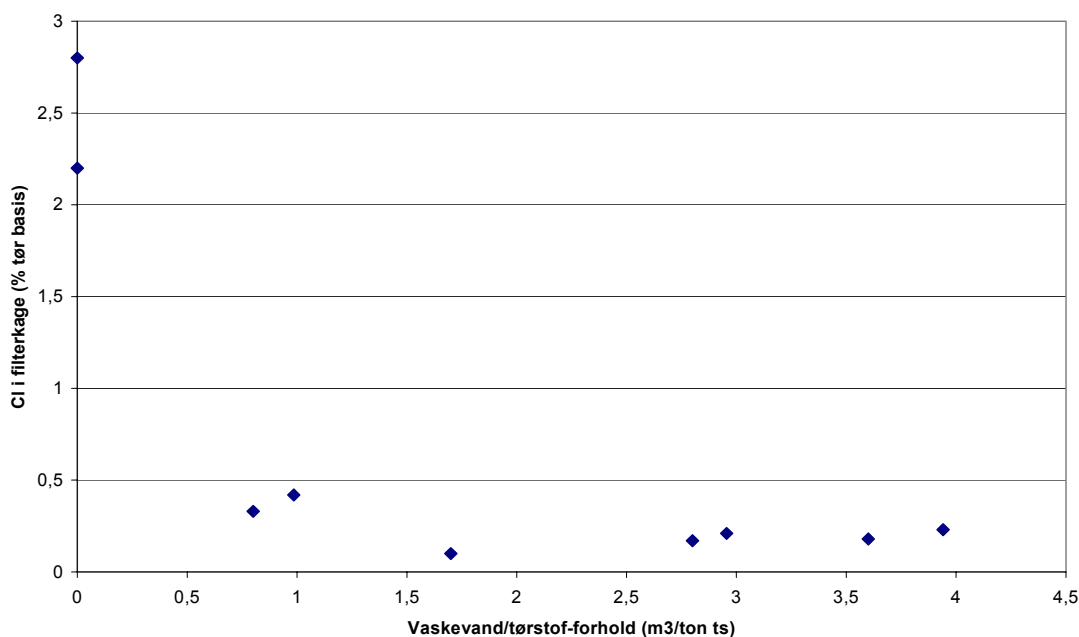
- Membranpresning.
- Lufttørring.
- Tømning.

Illustration og beskrivelse af disse trin fremgår af bilag 1.

Med henblik på fastlæggelse af optimale driftsforhold for afvanding af opslemmet bio-flyveaske i trykfiltret er der i to omgange udført filtreringsforsøg i laboratorieskala hos Larox i Finland.

Cyklustider, presstryk og vaskevandsforbrug blev varieret under forsøgene. Alle forsøg er udført med en opslemning af bioflyveaske i vand med et aske/vandforhold på 1:2. Der er udført i alt 9 testforsøg, og resultaterne fremgår af bilag 2. Omkring 65% af flyveasken går i opløsning, og de anførte tørstofbaserede resultater refererer til den uopløste faststoffraktion.

I forsøg nr. 2 er kloridindholdet i filterkagen målt som funktion af tilførslen af vaskevand, og i forsøg 1, 3, 5, 6 og 8 er kloridindholdet målt ved de aktuelle forbrug af vaskevand. Kloridindhold i filterkagen som funktion af forholdet mellem vaskevand og faststoffraktion er vist i figur 1. Udskyllingen af klorid er effektiv, og restindhold af klorid på under 0,4% på tør basis nås ved vaskevandsmængder på lidt over 1 m³/ton ts.



Figur 1. Klorid i filterkage som funktion af vaskevandsforbrug.

Antages det, at 65% af flyveasken går i opløsning i opslemningen, svarer et blandingsforhold på 2 m³ vand til 1 ton aske til et vandforbrug på 5,7 m³/ton ts filterkage. Da vaskevandet skal genbruges, er dette det maksimalt tilladelige forbrug, men det ses, at et betydeligt mindre forbrug er tilstrækkeligt for at opnå en høj udskylling af klorid.

På basis af forsøgsresultaterne anbefaler Larox en filterbelastning på 85 kg ts/m² h og et forbrug af vaskevand på 1,7 m³/ton ts. Restfugt i filterkagen kan i laboratoriefiltret nedbringes til 25%. Endvidere har Larox opstillet anbefalinger vedrørende cyklustider og pressetryk.

3. Pilotanlægget

Pilotanlægget er placeret i umiddelbar nærhed af askehåndteringssystemet for Enstedværkets biokedel.

Flyveasken opslemmes i vand i en lukket blandebeholder med omrører, der er placeret under et af udtagene i big-bag-systemet (foto nr. 1). Blandebeholderen står på vejeceller, således af opblanding foregår ved først at afveje den ønskede mængde vand for derefter at dosere flyveaskemængden til det rette blandingsforhold.

Efter blanding af slurry-batchen indstilles pH med NaOH/HCl til mellem 9 og 10. Batchen er nu klar til filtrering.

Slurrien pumpes via slurry-pumpen til trykfiltret (foto nr. 2), der arbejder i henhold til ovennævnte driftscyklus.

Filtreringsprocessen styres fra lokal styretavle, hvori tiderne for de enkelte trin kan ændres.

Filterkagerne falder ned i dertil indrettet container. Filtrat og skyllevand ledes til hver deres rustfrie ståltank (foto nr. 3) via manuelle ventiler.

Efter filtrering kan skyllevandet - via en dykpumpe - pumpes retur til blandebeholderen for fremstilling af en ny slurry-batch.



Foto nr. 1. Blandebeholder.



Foto nr. 2. Trykfilter.



Foto nr. 3. Tanke til filtrat og skyllevand.

Filtret var under forsøgene indstillet med følgende cyklostider. I alt varer en total cyklus omkring 17 minutter:

- Indfødnig 175 s.
- Første presning 100 s.
- Vask af filterkage 180 s.
- Anden presning 170 s.
- Lufttørring 90 s.
- Trykudligning 25 s.
- Udtømning/dugvask 30 s.

Pressetryk: 16 bar.

4. Første forsøgsserie

I den første forsøgsserie er der udført 5 forsøg i henhold til tabel 1.

Forsøg nr.	Flyveasketype	Dato	pH-justering	Bemærkninger
A1	A	29.09.00	Nej	
B1	B	03.10.00	Nej	
B2	B	05.10.00	Ja	
C1	C	13.10.00	Ja	
C2	C	19.10.00	Ja	Recirkulation af skyllevand

Tabel 1. Forsøgsoversigt for første forsøgsserie.

Alle forsøg er udført med et flyveaske-/vandforhold på 1:2. De tre flyveasketyper A, B og C stammer fra tre forskellige big-bags. Alle analyser af filterkage, filtrat og skyllevand er udført af Enstedværkets laboratorium.

4.1 Resultater

4.1.1 Forsøg A1

Forsøg A1 blev foretaget med henblik på afprøvning af anlæggets funktion og med et begrænset analyseomfang. Analyseresultater fremgår af tabel 2.

Filtrat						
pH	Ledningsevne mS/cm	Densitet g/l	Cl g/l	K g/l	S g/l	P g/l
8,5	295	1120	110	109	3,6	0,53
Filterkage						
Fugt (%)	20					

Tabel 2. Resultater for forsøg A1.

4.1.2 Forsøg B1 og B2

Forsøg B1 og B2 er udført henholdsvis uden og med pH-justering. Analyseomfanget er endvidere udvidet. Analyseresultater fremgår af tabel 3.

Filtrat							
	pH	Ledningsevne mS/cm	Densitet g/l	Cl g/l	K g/l	S g/l	P g/l
B1	8,5	340	1140	136	130	2,7	0,59
B2	9,9	340	1140	136	133	3,1	0,33
	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
B1	0,37	0,63	<0,01	<0,0002	<0,02	<0,05	<0,02
B2	0,062	0,6	0,016	<0,0002	<0,02	<0,05	<0,02
Filterkage							
	Fugt %	Cl g/kg	K g/kg	S g/kg	P g/kg		
B1	19	1,1	235	125	20		
B2	21	1,4	210	120	18		
	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
B1	18	40	150	2,3	12	110	2400
B2	22	42	151	2,3	13	110	2400

Tabel 3. Resultater for forsøg B1 og B2.

4.1.3 Forsøg C1 og C2

I forsøg C1 er filtrat, skyllevand og filterkager afvejet og analyseret med henblik på at kunne opstille en massestrømsfordeling for forsøget. I forsøg C2 er der delvist anvendt skyllevand fra forsøg C1 til opslerning af flyveaske for at simulere recirkulation af skyllevand i processen. Resultater er anført i tabel 4.

De anførte produktmængder omfatter to filtercyklusperioder.

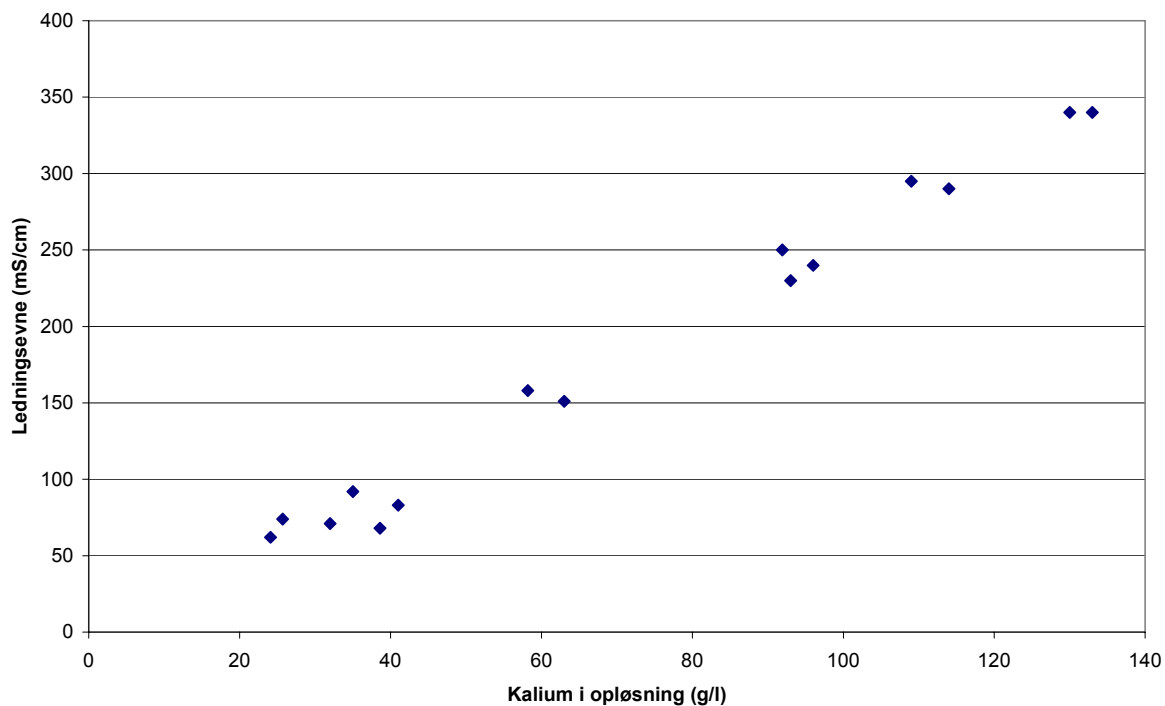
Filtrat							
	pH	Ledningsevne mS/cm	Densitet g/l	Cl g/l	K g/l	S g/l	P g/l
C1	8,6	250	1090	86	92	5,1	0,03
C2	8,7	290	1110	106	114	3,9	0,35
	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
C1	0,23	0,18	<0,01	<0,0002	<0,02	<0,05	<0,02
C2	0,077	0,4	<0,01	<0,0002	<0,02	<0,05	<0,02
Skyllevand							
	pH	Ledningsevne mS/cm	Densitet g/l	Cl g/l	K g/l	S g/l	P g/l
C1	8,7	62	1018	7,3	24	7,6	0,04
C2	8,7	92	1019	20,9	35	6,0	0,11
Filterkage							
	Fugt %	Cl g/kg	K g/kg	S g/kg	P g/kg		
C1	21	3,1	175	77	19		
C2	19	3,4	205	120	18		
	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
C1	15	250	170	2,0	100	105	2100
C2	17	86	140	1,9	34	100	2150
Produktstrømme							
	Slurry kg	Filtrat Liter	Skylle- vand liter	Filterkage kg			
C1	726	600	500	131			
C2	738	550		130			

Tabel 4. Resultater for forsøg C1 og C2.

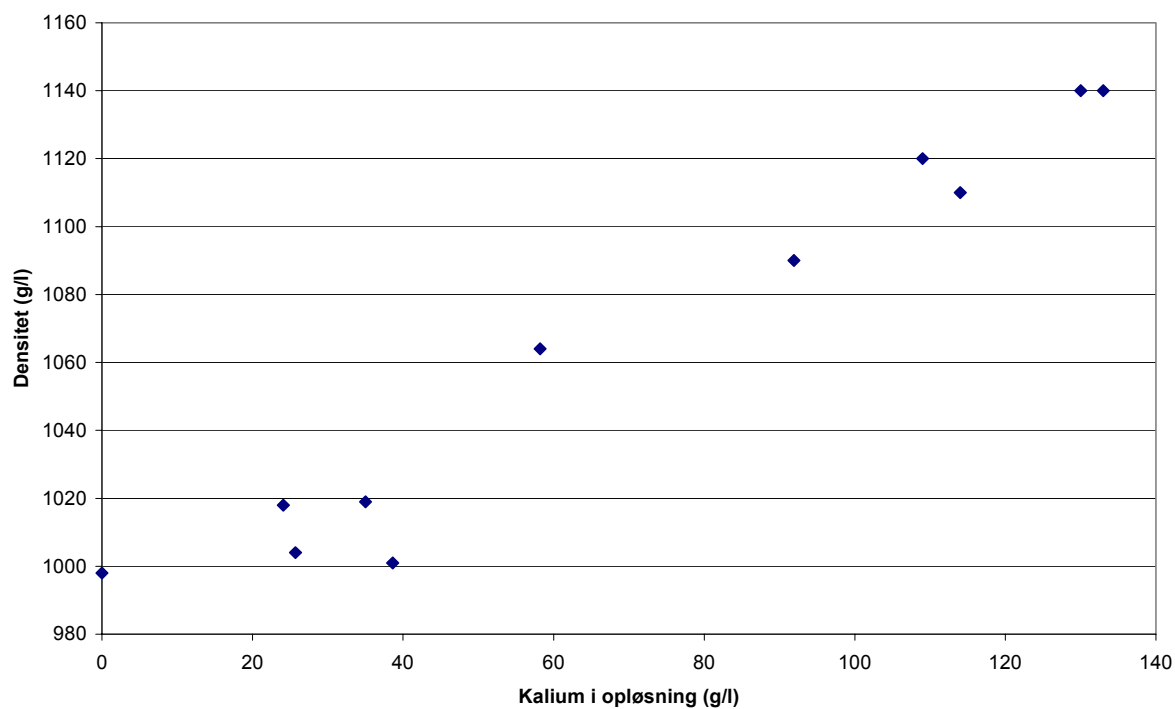
4.1.4 Ledningsevne og densitet

Opløsningernes ledningsevne som funktion af koncentrationen af kalium er vist i figur 2. Ud over resultater fra tabel 1, 2 og 3 omfatter figuren også data fra supplerende skyllevandsprøver og prøver fra Larox-forsøgene. Der ses at være en entydig korrelation mellem ledningsevne og kaliumindhold, og en ledningsevнемåling kan derfor i praksis anvendes som indikator for kaliumkoncentrationen. Ledningsevnen (i mS/cm) omsættes til kaliumkoncentration (i g/l) ved at multiplicere med 0,38.

Opløsningernes densitet som funktion af koncentration af kalium er vist i figur 3.



Figur 2. Ledningsevne som funktion af kaliumkoncentration.

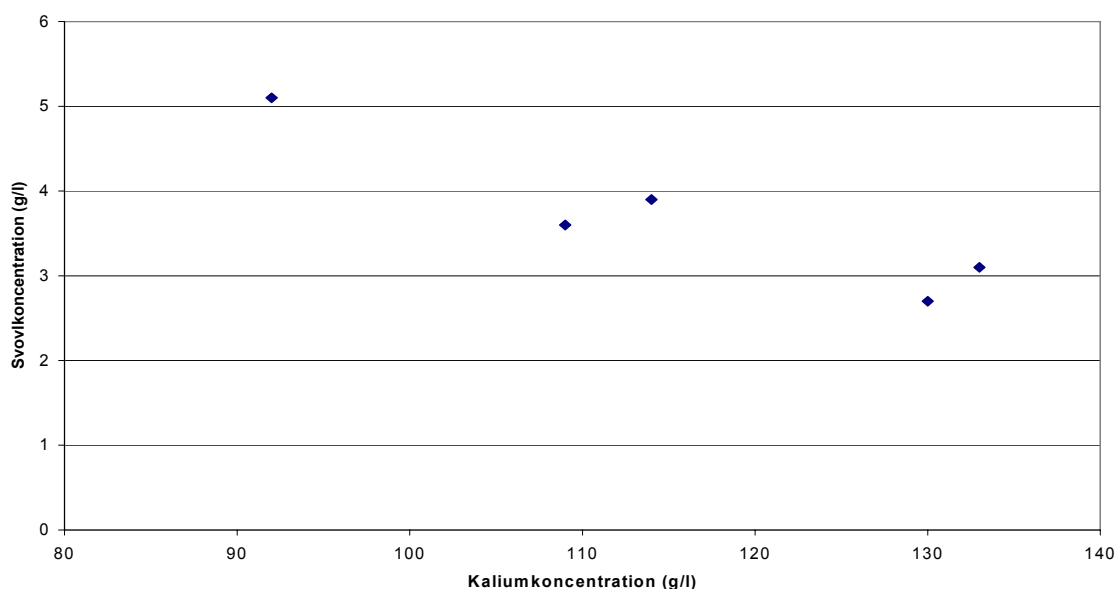


Figur 3. Densitet som funktion af kaliumkoncentration.

4.1.5 Kaliumudbytte

Koncentration af kalium i filtraterne varierer fra 92 g/l i forsøg C1, over 109 g/l i forsøg A1 til omkring 130 g/l i forsøg B1/B2. Dette forholdsvis store variationsområde må tilskrives forskelle i de tre anvendte flyveaskers kemiske sammensætning, herunder specielt indholdet af KCl og K_2SO_4 .

Koncentrationerne af kalium og klorid er positivt korrelerede og har stort set samme værdi i enheden g/l. Derimod reduceres koncentrationen af svovl, når koncentrationen af kalium forøges, som vist i figur 4. Samme effekt blev observeret i de forudgående laboratorieundersøgelser (se FK-notat nr. 2000-3.026). Årsagen hertil er, at koncentrationen af svovl er begrænset af opløseligheden af K_2SO_4 , og at en forøget koncentration af kalium derfor undertrykker koncentrationen af sulfat.



Figur 4. Opløst svovl som funktion af kaliumkoncentration i filtrater.

Den begrænsede opløselighed af K_2SO_4 kan også ses af filterkagesammensætningerne, idet op til omkring 50% af filterkagerne udgøres af K_2SO_4 . Derimod er indholdet af KCl i filterkagerne meget lavt.

En direkte beregning af kaliumudbyttet kan udføres for forsøg C1 på basis af data i tabel 4. De udgående massestrømme er 600 l filtrat, 500 l skyllevand og 131 kg filterkage (svarende til 103,5 kg tørstof). Den beregnede fordeling af kalium, klor, svovl og fosfor er vist i tabel 5. Udbyttet er beregnet som summen af filtrat og skyllevand. På basis af flyveaskeforbruget på 242 kg er der endvidere foretaget en beregning af flyveaskens indhold af disse grundstoffer.

	Enhed	K	Cl	S	P
Filterkage	kg	18,1	0,3	8,0	1,98
Filtrat	kg	55,2	51,6	3,1	0,02
Skyllevand	kg	12,0	3,7	3,8	0,02
Total	kg	85,3	55,6	14,8	2,0
Udbytte	%	78,8	99,4	46,3	1,9
I flyveaske	g/kg	352	230	61	8

Tabel 5. Grundstofffordeling i forsøg C1.

I forhold til typisk sammensætning af halmflyveaske er indholdet af K og Cl normalt, men indholdet af S er forholdsvis højt.

Udbyttet af kalium er tæt ved 80%, hvoraf bidraget fra skyllevandet udgør 14%. Skyllevandet indeholder en del sulfat, og da dette skal recirkuleres til processen, vil kaliumudbyttet - på grund af opløselighedsbegrænsningen af kaliumsulfat - blive reduceret. Udbyttet af S er i dette tilfælde højt - formodentligt på grund af den forholdsvis lave kaliumkoncentration i filtratet. Udbyttet af phosphor er lavt. Udvaskningen af klorid fra filterkagen er meget effektiv.

Faststoffremanensen udgør på tør basis 43% af den tilførte flyveaske, hvilket er i den høje ende af det forventede variationsområde. Til gengæld er fugtindholdet i filterkagen på omkring 20% lavere end forventet. Fugtig filterkage til deponering eller anden disponering udgør dermed 54% af flyveaskemængden, hvilket er et lavere niveau end forudsat i de tidligere gennemførte beregninger af processens økonomi.

Skylnings effektivitet kan på basis af kloridindholdet i filterkage (0,3 kg) og skyllevand (3,7 kg) beregnes til 92%.

For forsøg B1 og B2 kan der ikke udføres den samme beregning, da produktstrømmene ikke er målt. Filtratets indhold af kalium er i disse forsøg noget højere end i forsøg C1, hvilket indikerer, at faststoffremanensen er mindre. Hvis det antages, at remanensen på tør basis udgør 35% af flyveaskemængden, kan det for forsøg B2 beregnes, at kaliumudbyttet - eksklusive skyllevand - udgør 81%. I forsøg C1 udgør kaliumudbyttet - inklusive skyllevand - 79%, og skyllevand udgør heraf 14%. Kaliumudbyttet for asketype B er således betydeligt højere end for asketype C. I praksis betyder dette, at ved anvendelse af et fast aske-/vandforhold vil kaliumkoncentrationen i produktet variere. For at undgå dette kan tilførsel af vand styres efter ledningsevne måling i henhold til en ønsket kaliumkoncentration - f.eks. 110 g kalium/l svarende til 10 vægt-% K. Udbyttet af svovl i forsøg B2 beregnes til 14% eksklusive skyllevand, hvilket er lavere end for forsøg C1. Dette kan tilskrives, at det højere indhold af KCl i filtratet undertrykker opløsning af kaliumsulfat.

Effekten af recirkulation af vaskevand er undersøgt i forsøg C2. Svarende til den anvendte askemængde på 246 kg er der recirkuleret 397 l skyllevand fra forsøg C1 til opslæmning i forsøg C2. Der er herudover suppleret med rent vand. Der er fremkommet

550 l filtrat og 130 kg fugtig filterkage (svarende til 105,3 kg tørstof). Skyllevandsmængden i forsøg C2 er ikke målt, men antages samme mængde som i forsøg C1 (500 l), kan der opstilles en massebalance for forsøg C2, idet den beregnede askesammensætning fra forsøg C1 anvendes. Massebalancen er opstillet i tabel 6. Udbyttet er beregnet på basis af forholdet mellem filterkage og aske.

	Enhed	K	Cl	S	P
IND					
Aske	kg	86,6	56,6	15,0	1,97
Rec. væske	kg	9,5	2,9	3,0	0,02
I alt IND	kg	96,1	59,5	18,0	1,99
D					
Filterkage	kg	21,6	0,4	12,6	1,90
Filtrat	kg	62,7	58,3	2,2	0,19
Skyllevand	kg	17,5	10,5	3,0	0,06
I alt UD		101,8	69,1	17,8	2,15
Afvigelse	%	5,6	13,9	-1,1	7,4
Udbytte	%	75,1	99,4	15,8	3,6

Tabel 6. Massebalance for forsøg C2.

Massebalancerne stemmer rimeligt godt. Årsager til de konstaterede afvigelser kan være usikkerhed på skyllevandsmængden og forskelle i flyveaskesammensætningen i de to batch.

Recirkulation af skyllevand medfører, at udbyttet af kalium reduceres 3-4%, hvilket - som tidligere nævnt - skyldes opløselighedsbegrænsning af kaliumsulfat. Således ses også et betydeligt fald i udbyttet af svovl. Dette giver sig udslag i et forhøjet indhold af K og S i filterkagen.

Faststoffremansenen udgør på tør basis 43% af den tilførte flyveaske, hvilket er uændret i forhold til forsøg C1.

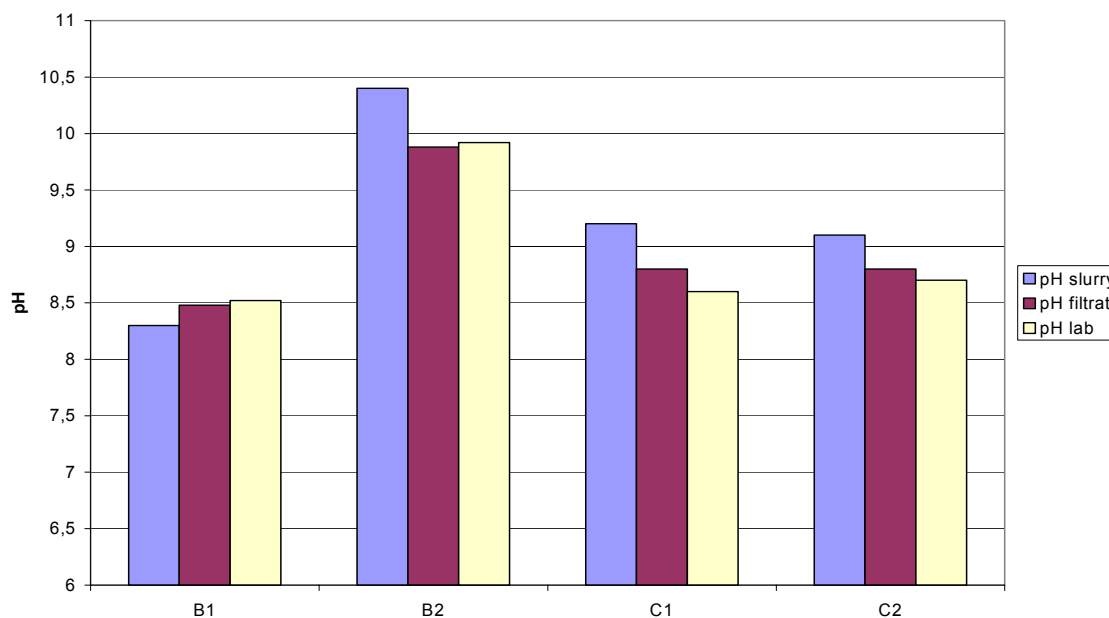
4.1.6 Tungmetaller

På basis af tungmetalindholdet i filterkage og filtrat kan andelen af det enkelte tungmetal, der opløses i filtratet, beregnes som vist i tabel 7:

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
B1	12	9	<0,04	<0,06	<1	<0,3	<0,005
B2	2	9	0,07	<0,06	<1	<0,3	<0,005
C1	8	0,4	<0,03	<0,06	<0,1	<0,3	<0,005
C2	2	2,4	<0,04	<0,06	<0,3	<0,3	<0,005

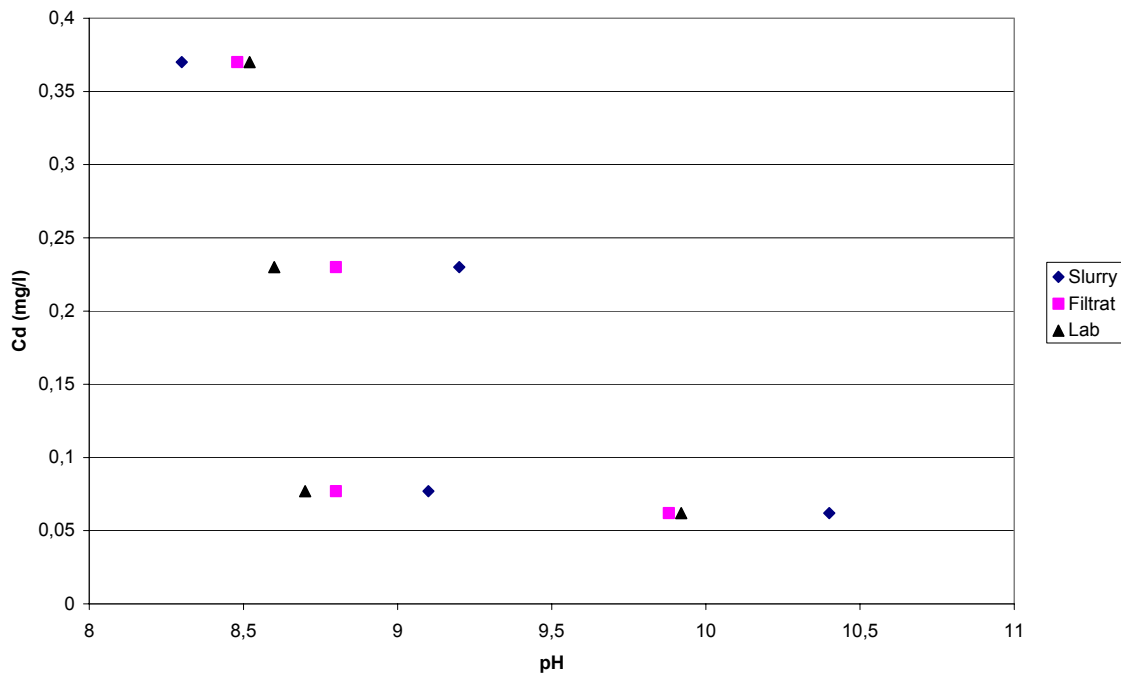
Tabel 7. Tungmetalandel opløst i filtrat (%).

For Cu, Hg, Ni, Pb og Zn opløses mindre end 1% af flyveaskens indhold af disse tungmetaller i filtratet i alle fire forsøg. For Cd og Cr er den opløste andel højere og afhængig af pH-værdien i filtratet. I figur 5 er vist de målte pH-værdier i slurry og filtrat (onsite og i laboratorieprøve).

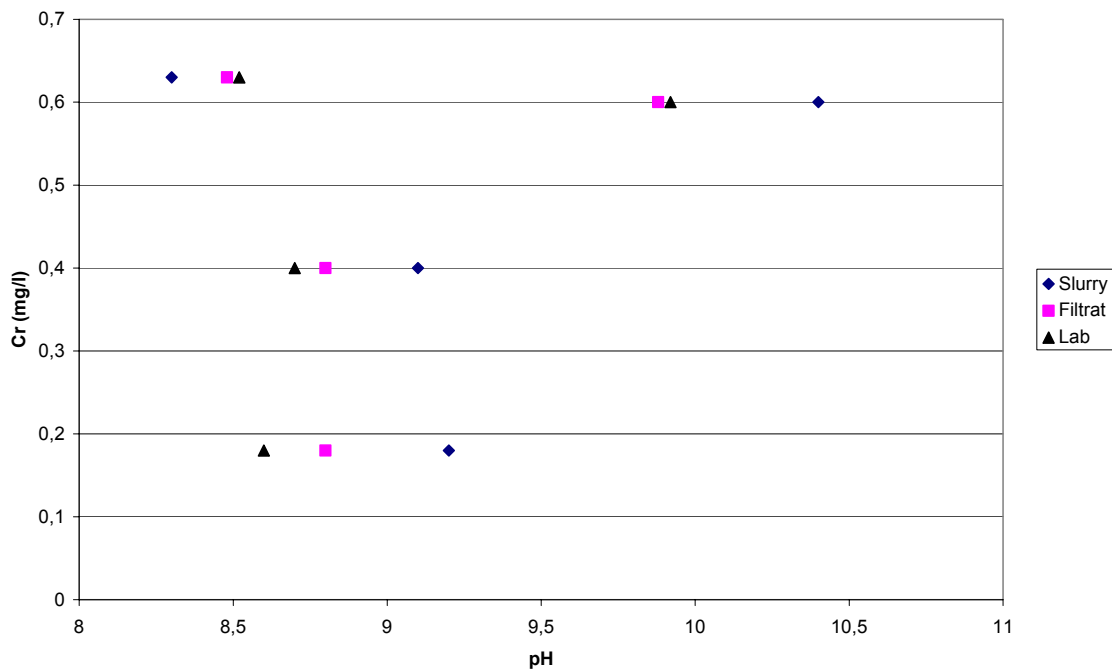


Figur 5. pH-værdi i slurry og filtrat (onsite og i laboratorieprøve).

I de forsøg, hvor der er foretaget en pH-justering af slurrien, er pH-værdien i filtratet 0,3-0,5 enheder mindre end i slurrien. Årsagen hertil kendes ikke. pH-afhængigheden af opløseligheden af Cd og Cr er derfor i figur 6 og 7 afbildet med alle tre pH-værdier som parameter.



Figur 6. Koncentration af Cd i filtrat som funktion af pH-værdi.



Figur 7. Koncentration af Cr i filtrat som funktion af pH-værdi.

Minimal opløselighed af Cd og Cr opnås i pH-området 9,5-10. Her vil der formodentligt kunne opnås værdier på mindre end 0,1 mg Cd/l og 0,2 mg Cr/l, men flere forsøg er nødvendige for at få bekræftet dette. Mindre end 5% af Cd og Cr vil hermed blive opløst i filtratet, hvilket må anses for tilfredsstillende.

På basis af tungmetalindhold i filterkagen og faststoffremansens andel af flyveaske-mængden kan det oprindelige indhold af tungmetal i flyveasken beregnes, og resultaterne kan sammenlignes med tidligere målinger af tungmetalindhold i flyveaske fra Enstedværkets biokedel. Resultaterne viser generelt god overensstemmelse mellem filterkageanalyser og tidligere flyveaskeanalyser, dog er indholdet af Cd i filterkagerne lidt lavere end forventet. Endvidere er indholdet af Cr og Ni i forsøg C1 usædvanligt højt. Da der samtidigt for Cr og Ni, men ikke for de øvrige tungmetaller, er stor forskel mellem forsøg C1 og C2, selvom der er anvendt aske fra samme big-bag, er der sandsynligvis tale om kontaminering i forsøg C1.

Ludforbruget er i forsøg C1 opgjort til 1 liter 46% NaOH for at opnå en forhøjelse af pH-værdien i slurryen fra 7,4 til 9,2.

4.1.7 Filterparametre

Med en filterkageproduktion pr. cyklus på 104 kg ts : 2 = 52 kg ts og en cyklostid på 17 min. fås en filterbelastning på omkring 70 kg ts/m² h, hvilket er lidt mindre end forventet. Til gengæld er restfugtindholdet på 19-21% lavere end det forventede niveau på 25%.

Vaskevandsforbruget udgør med den anvendte skylleperiode på 3 minutter 500 l svarende til 4,8 m³/ton ts. Dette er noget højere end det anbefalede forbrug på 1,7 m³/ton ts.

5. Anden forsøgsserie

I den anden forsøgsserie er der udført 3 forsøg i henhold til tabel 8.

Forsøg nr.	Flyveasketype	Dato	pH-justering	Bemærkninger
D1	D	22.02.01	Nej	
D2	D	23.02.01	Ja	
E1	E	23.02.01	Ja	Recirkulation af skyllevand

Tabel 8. Forsøgsoversigt for anden forsøgsserie.

Flyveaske-/vandforholdet er i alle forsøg omkring 1:2. Skylltiden er i forhold til første forsøgsserie reduceret fra 180 s til 120 s, og skyllevandsforbruget er tilsvarende formindsket. Forsøgsresultater fremgår af tabel 9.

Filtrat					
	pH	Ledningsevne mS/cm	Cl g/l	K g/l	S g/l
D1	10,0	262	86	98	3,8
D2	10,0	306	107	115	3,2
E1	10,1	297	102	111	3,8
Skyllevand					
	pH	Ledningsevne mS/cm	Cl g/l	K g/l	S g/l
D1	10,0	122	26	48	8,1
D2	10,0	104	18	43	9,3
E1	10,3	121	25	49	9,0
Filterkage					
	Fugt %	Cl g/kg	K g/kg	S g/kg	
D1	22	3,1	240	96	
D2	20	0,9	290	120	
E1	20	1,9	250	98	
Produktstrømme					
	Slurry kg	Filterkage kg	Filterkage kg ts		
D1	522	75	59		
D2	Ikke målt	ikke målt			
E1	520	92	74		

Tabel 9. Resultater for forsøg D1, D2 og E1.

Relationen mellem ledningsevne og koncentration af kalium i opløsning i anden forsøgsserie svarer nøje til tidligere data vist i figur 2, og koncentrationerne af kalium, klorid og svovl i filtratet er på samme niveau som i første forsøgsserie.

På grund af det reducerede skyllevandsforbrug er koncentrationen af kalium, klorid og svovl i skyllevandet generelt højere i forsøg D og E end i forsøg C. Som følge heraf er ledningsevnen også forøget. Skylningens effektivitet er dog stadig meget høj, da faststoffremansens indhold af klorid i forsøg D og E er på samme lave niveau som i de tidligere forsøg. Som tidligere set er koncentrationen af svovl højere i skyllevandet end i filtratet, hvilket skyldes opløsning af kaliumsulfat under skylningen.

Med en filterkageproduktion på henholdsvis 59 kg ts i forsøg D1 og 74 kg ts i forsøg E1 udgør filterbelastningen 41 og 51 kg ts/m² h, hvilket er klart lavere end i de tidligere forsøg. Filterkapaciteten kan tilsyneladende variere forholdsvis meget, muligvis på grund af forskelle i askens fysiske egenskaber. Da pumpens ydelse falder kraftigt i slutningen af cyklusperioden, kan kapaciteten ikke forøges ved at forlænge filtreringsperioden.

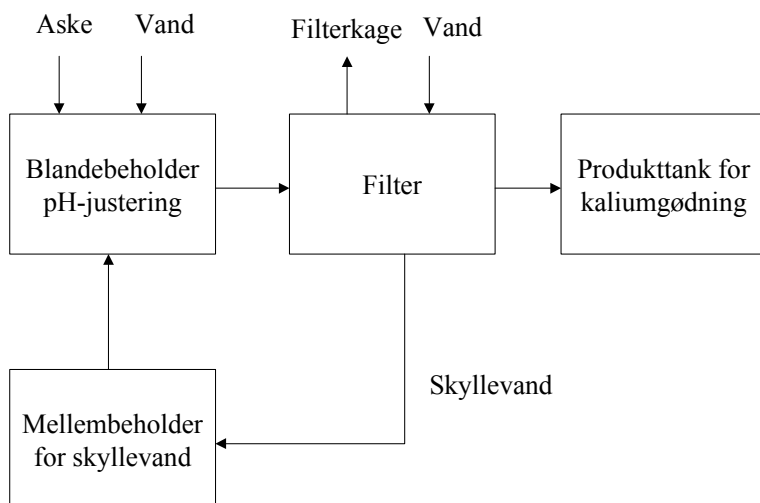
Faststoffremansen udgør på tør basis 34% af den tilførte aske i forsøg D1 og 43% i forsøg E1, hvilket ligger inden for det forventede variationsområde.

pH-værdien i opslemmet flyveaske er ikke stabil og er vanskelig manuelt at indstille til et ønsket setpunkt. pH-værdien kan endvidere være både lavere og højere end den optimale værdi på omkring 9,5, og dosering af både NaOH og HCl skal således være mulig på et driftsanlæg. Der er behov for supplerende laboratorieundersøgelser, der kan belyse kinetikken for pH-justering.

Under antagelse af, at skyllevandsmængden er reduceret med 1/3 i forhold til tidligere forsøg, og filtratmængden kan beregnes ud fra slurryforbrug og filterkagemængde, kan kaliumudbyttet beregnes til henholdsvis 80% i forsøg D1 og 77% i forsøg E1 inklusive skyllevand. Ved recirkulation af skyllevand vil kaliumudbyttet blive lidt mindre på grund af genudfældning af kaliumsulfat.

6. Driftsanlæg

Et driftsanlæg til fremstilling af flydende kaliumgødning på basis af bioflyveaske vil kunne etableres som vist i figur 8.



Figur 8. Processkema for udvinding af flydende gødning.

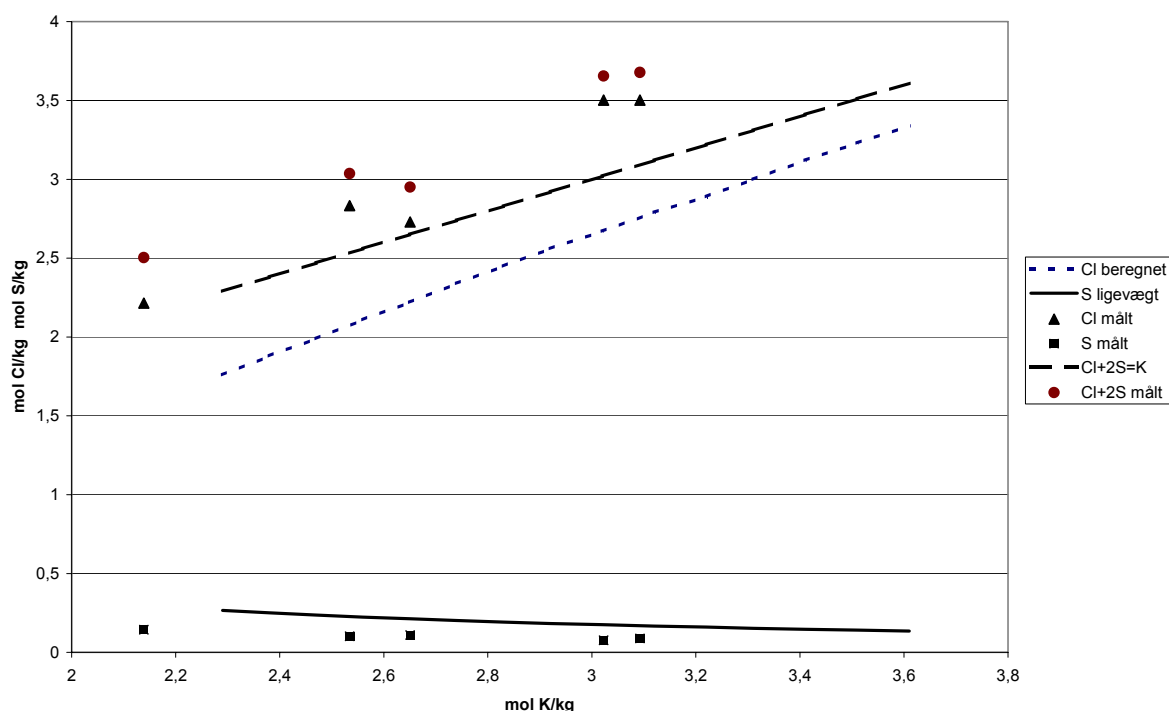
Aske og vand tilføres en blandebeholder med omrøring, således at kalium bringes på opløst form. Blandingsforholdet justeres på basis af en ledningsevne måling, således at det ønskede kaliumindhold i produktet kan fastholdes. For at minimere opløsning af tungmetaller i gødningsvæsken foretages en pH-justering. Opslemningen føres til et to-trinsfilter. I første trin separeres kaliumgødningen fra remanensen, der består af de uopløselige askebestanddele. Gødningsproduktet føres til en produkttank og er herefter klar til nyttiggørelse. For at sikre maksimalt kaliumudbytte skylles filterkagen i filterets andet trin med råvand. Det kaliumholdige skyllevand føres til en mellembeholder, hvorfra det recirkuleres til blandebeholderen.

7. Opløselighedsberegninger

Som tidligere beskrevet begrænses kaliumudbyttet af opløseligheden af kaliumsulfat. Med henblik på yderligere at belyse denne effekt og at vurdere, om tilsætning af andre salte vil kunne forøge kaliumudbyttet, er der udført en række termodynamiske faststof/væske-ligevægtsberegninger ved 25°C i en vandig opløsning af K^+ , Ca^{++} , Cl^- og SO_4^- . Beregningerne er udført med programmet SPECS udarbejdet af Center for Faseligevægte og Separationsprocesser (IVC-SEP) på Institut for Kemiteknik, DTU.

Indledningsvist er opløseligheden af kaliumsulfat som funktion af opløsningens kaliumindhold i $KCl-K_2SO_4$ systemet beregnet. I figur 9 er vist beregningsresultaterne sammenlignet med de målte ionkoncentrationer omregnet til mol/kg vand. Kurverne viser den beregnede koncentration af S i væsken og den tilhørende koncentration af Cl samt summen af koncentration af Cl og to gange koncentrationen af S, der støkiometrisk svarer til koncentration af K. De tilsvarende data fra forsøgsanlægget er vist som punkter.

Tendensen til faldende opløselighed af sulfat ses i både de målte og beregnede værdier, men den teoretiske opløselighed er noget højere end den målte. Samtidigt ses, at de målte værdier af $Cl+2S$ er højere end de teoretiske værdier, hvilket viser, at der må være andre kationer til stede end K^+ , formodentligt Na^+ og Ca^{++} .



Figur 9. Faststof/væske-ligevægtsberegning i vandig opløsning af kaliumklorid og kaliumsulfat ved 25°C.

Der er derfor udført en beregning, hvor der til et system med overskud af kaliumsulfat tilføres Ca i form af $CaSO_4$. Beregningsresultaterne ses i tabel 10. Det ses, at tilførsel af

Ca over et vist niveau medfører en væsentlig reduktion af sulfatopløseligheden på grund af udfældning af dobbeltsaltet $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, hvilket således kan være en medvirkende årsag til, at de målte sulfatopløseligheder er lavere end forventet. Dette vil kunne belyses ved en udvidet analyse af filtratsammensætningen. Også temperatureffekter kan spille en rolle.

Indgangssammensætning			Ligevægtsberegning		
KCl mol/kg	K_2SO_4 Mol/kg	$CaSO_4$ mol/kg	K^+ mol/kg	SO_4^- mol/kg	Udfældet salt
2,22	0,31	0	2,65	0,21	K_2SO_4
2,22	0,31	0,05	2,64	0,21	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$
2,22	0,31	0,2	2,47	0,14	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$

Tabel 10. Ligevægtsberegning med tilførsel af $CaSO_4$.

Med ligevægtsberegningens program kan det også undersøges, om kaliumudbyttet kan forøges ved tilsætning af kationer, der fælder sulfationen. Det mest nærliggende mulighed herfor er tilsætning af $CaCl_2$ med henblik på udfældning af gips. Der er derfor udført en beregning med tilsætning af $CaCl_2$ til samme system som ovenfor. Resultaterne ses i tabel 11. Som ventet fås en reduceret opløselighed af sulfat, men kaliumudbyttet ændres ikke mærkbart. Dette skyldes, at sulfat udfældes som det ovennævnte dobbeltsalt, der indeholder kalium. Først ved tilførsel af større mængder af $CaCl_2$ udfældes gips, der kan bidrage til en reel forøgelse af kaliumudbyttet, men da dette vil medføre en uønsket høj koncentration af $CaCl_2$ i gødningsproduktet, er denne løsning ikke anvendelig. Det må derfor konkluderes, at der ikke i praksis kan opnås et forøget kaliumudbytte ved tilsætning af $CaCl_2$.

Indgangssammensætning			Ligevægtsberegning		
KCl mol/kg	K_2SO_4 Mol/kg	$CaCl_2$ mol/kg	K^+ mol/kg	SO_4^- mol/kg	Udfældet salt
2,22	0,31	0	2,65	0,21	K_2SO_4
2,22	0,31	0,2	2,59	0,05	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$
2,22	0,31	0,4	2,56	0,03	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$
2,22	0,31	0,8	2,78	0,02	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Tabel 11. Ligevægtsberegning med tilførsel af $CaCl_2$.

8. Konklusion

Efter gennemførelse af de to forsøgsserier på forsøgsanlægget til udvinding af flydende gødning fra bioflyveaske kan det konkluderes:

- At anlægget mekanisk fungerer tilfredsstillende.
- At filtrets kapacitet er mindre end forventet og udviser nogen variation.
- At filterkageafvandingen er mere effektiv end forventet.
- At kageskyllningens effektivitet er høj.
- At kaliumudbyttet ved et aske-/vandforhold på 1:2 udgør omkring 75% og er begrænset af sulfatopløseligheden.

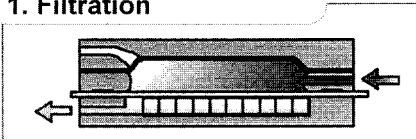
- At kaliumudbyttet derfor er afhængig af sulfateringsgraden af kaliumklorid i flyveasken
- At der kan fremstilles et gødningsprodukt med et kaliumindhold på omkring 10%.
- At minimal kontaminering af gødningsproduktet med Cd, Cr og andre tungmetaller kan opnås ved justering af slurryens pH-værdi til 9,5-10.
- At resultaterne fra de tidligere udførte laboratorieforsøg er blevet bekræftet i fuld skala.

Da kaliumudbyttet begrænses af kaliumsulfatens opløselighed, kan udbyttet i princippet forøges ved at reducere sulfateringen af kaliumklorid i røggassen. Dette kræver en forøget indbinding af svovl i bundasken, og dette planlægges undersøgt på Rudkøbing Kraftvarmeverk ved dosering af kridt til halmindfødingen. Et forøget kaliumudbytte vil reducere kaliumindholdet i filterkagen, hvilket vil forbedre mulighederne for indfyring af filterkagen på en kulfyret kedel. Ligevægtsberegninger viser, at kaliumudbyttet ikke kan forøges ved tilførsel CaCl_2 til vaskeprocessen.

Processen kan optimeres ved at tilføje et nyt trin til processen, hvor Cd i filterkagen opløses ved sur pH. Det Cd-holdige spildevand kan behandles i spildevandsanlægget på et vådt afsvovlingsanlæg, og den kaliumsulfatholdige remanens uden Cd kan sammenblandes med slagge fra biokedlen og udsprede på landbrugsjord.

PF Filtration Steps

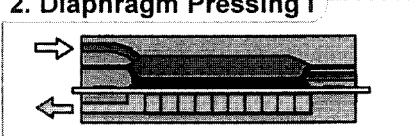
1. Filtration



1. FILTRATION

After filter plate pack has been closed, slurry is fed through the distribution pipe into each filter chamber. The filtrate passes through the cloth into filtrate space and exits the chamber. Cake begins to form on the cloth.

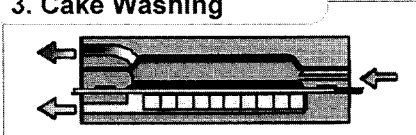
2. Diaphragm Pressing I



2. DIAPHRAGM PRESSING I (OPTIONAL)

In the pressing stage pressing water is pumped into the space above the rubber diaphragm. The liquid in the filter chamber is then pressed through the cloth and cake is formed.

3. Cake Washing



3. CAKE WASHING (OPTIONAL)

The wash liquid is fed into the filter chamber in the same way as the slurry. As it fills the filter chamber, it lifts the rubber diaphragm against the plate while the pressure water flows out.

The wash liquid penetrates the cake. The wash liquid replaces the mother liquid in the cake giving an effective washing results.

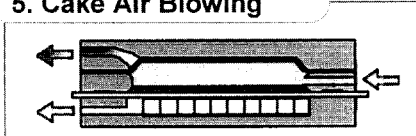
4. Diaphragm Pressing II



4. DIAPHRAGM PRESSING II

On completion of the washing phase the wash liquid remaining in the filtrate chamber is pressed out by the pressing water (or compressed air) and diaphragm as in the first pressing phase.

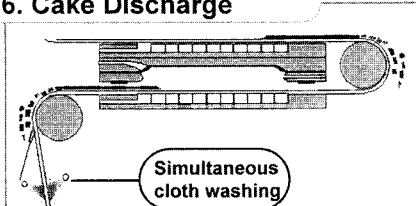
5. Cake Air Blowing



5. CAKE AIR BLOW

Final drying of the cake is accomplished with compressed air. The air raises the rubber diaphragm and the pressing water flows out. The air penetrates through the cake and reduces the moisture content in the cake.

6. Cake Discharge



6. CAKE DISCHARGE

Finally the plate pack opens and the cake is discharged with simultaneous cloth washing.

LAROX[®]

TEST FILTRATION NO. PF-00117G Page 1

TEST FILTER	PF-0.1H2	Date	12-heinä-00
Filter Fläche	0.1 m ²	Testengeneer	Stefan Stützer
Customer	Elsam A/S	Place	Lappeenranta

INDUSTRY GROUP

Suspension fly ash

Remark

Test Nr.			1	2	3	4	5	6	7
Duration of	pumping	min	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	pressing 1	min	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	washing	min	-	7,0	5,5	2,5	0,8	6,5	8,5
	pressing 2	min	-	2,0	3,0	3,0	4,0	4,0	3,0
	drying	min	5,0	4,0	4,0	5,0	4,0	5,0	6,0
	technical time	min	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Total time used		min	13,5	19,5	19,0	17,0	15,3	22,0	24,0

Pressure of	feed	bar	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	press water 1	bar	16,0	10,0	10,0	10,0	10,0	16,0	10,0
	wash water	bar	-	6,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	press water 2	bar	-	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Pressure of drying Air	at start	bar	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	after 1 min	bar	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	at the end	bar	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0

Air flow	at start	l/min	40	40	50	40	30	30	30
	after 1 min	l/min	50	50	60	60	40	40	40
	at the end	l/min	100	110	120	120	70	100	140

quantity of	slurry	l							
	wash water	l	-	15,5	8,0	4,0	2,0	6,0	12,0
	filtrate	l							

Temperature of	slurry	°C	19				19		
	wash water	°C	16						
	filtrate	°C							
	drying air	°C	amb.						

pH of	slurry		12,5						
-------	--------	--	------	--	--	--	--	--	--

solids in	slurry	%	17,5						
	filtrate	mg/l							
	wash filtrate	mg/l							

Slurry density		g/l	1250						
Liquid density		g/l							
Cake thickness		mm	31		28	31	32	28	27
Cake weight		kg	3,77	2,78	2,99	3,20	3,41	2,89	2,42

Moisture in cake		% w/w	23,3	26,9	26,3	24,7	24,9	24,9	25,9
Dry solids in cake		kg	2,89	2,03	2,20	2,41	2,56	2,17	1,79
Filtration rate (dry solids)		kg/m ² h	128,5	62,5	69,6	85,0	100,4	59,2	44,8

Wash result									
Chloride in filter cake	wt % dry solids		2,8	-	0,23	-	0,42	0,21	-
Wash liquid consumption		m ³ /t (p.s)	0,0	7,6	3,6	1,7	0,8	2,8	6,7
Filter cloth	Tarnfelt 71-		2102 L1 K3						
Chamber thickness		mm	45	45	45	45	45	45	45
Membran			flat						