

SVF--558

VÄRMEFORSK

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

RECEIVED

OCT 03 1996

OSTI

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED

RB

Utvärdering av de första SCR-anläggningarna i Sverige

Evaluation of the first SCR-plants in Sweden

Bengt Hanell et al.

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

101 53 STOCKHOLM - TEL 08/677 25 80

Maj 1996

ISSN 0282-3772

UTVÄRDERING AV DE FÖRSTA SCR-ANLÄGGNINGARNA I SVERIGE

Ett samarbetsprojekt mellan Vattenfall Energisystem AB, Vattenfall Utveckling AB, Lunds Tekniska Högskola och anläggningsägarna Tekniska verken i Linköping AB, Oskarshamn Energi AB, Vattenfall AB och Västerås Stads Kraftvärmeverk AB

Bengt Hanell et al.

MASTER

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Sida

FÖRORD	1
SAMMANFATTNING.....	2
1. INLEDNING.....	4
1.1 Bakgrund.....	4
1.2 Mål	4
1.3 Genomförande.....	5
2. DE FEM ANLÄGGNINGARNA.....	7
2.1 Allmänt.....	7
2.2 Linköping.....	8
2.2.1 Anläggningsbeskrivning.....	8
2.2.2 SCR-beskrivning.....	9
2.2.3 Driftbeskrivning.....	12
2.3 Oskarshamn.....	13
2.3.1 Anläggningsbeskrivning.....	13
2.3.2 SCR-beskrivning.....	14
2.3.3 Driftbeskrivning.....	17
2.4 Skultuna.....	18
2.4.1 Anläggningsbeskrivning.....	18
2.4.2 SCR-beskrivning.....	18
2.4.3 Driftbeskrivning.....	22
2.5 Visby	23
2.5.1 Anläggningsbeskrivning.....	23
2.5.2 SCR-beskrivning.....	24
2.5.3 Driftbeskrivning.....	27
2.6 Västerås.....	29
2.6.1 Anläggningsbeskrivning.....	29
2.6.2 SCR-beskrivning.....	30
2.6.3 Driftbeskrivning.....	33

3.	LINKÖPING.....	34
3.1	Drifterfarenheter.....	34
3.2	Emissionsmätningar.....	37
3.2.1	Översikt över genomförda emissionsmätningar.....	37
3.2.2	NO _x -reduktion och ammoniakslip.....	37
3.2.3	Profiler för gaskoncentrationer, flöde och temperatur.....	39
3.2.4	Trender och noteringar.....	40
3.2.5	Övriga mätparametrar.....	41
3.3	Katalysatoranalyser.....	41
4.	OSKARSHAMN.....	46
4.1	Drifterfarenheter.....	46
4.2	Mätningar.....	50
4.2.1	Översikt över genomförda emissionsmätningar.....	50
4.2.2	NO _x -reduktion och ammoniakslip.....	50
4.2.3	Profiler för gaskoncentrationer-, flöde och temperatur.....	52
4.2.4	Trender och noteringar.....	53
4.2.5	Övriga mätparametrar.....	54
4.3	Katalysatoranalyser.....	54
5.	SKULTUNA.....	60
5.1	Drifterfarenheter.....	60
5.2	Emissionsmätningar.....	62
5.2.1	Översikt över genomförda emissionsmätningar.....	62
5.2.2	NO _x -reduktion och ammoniakslip.....	63
5.2.3	Profiler för gaskoncentration, flöde och temperatur.....	64
5.2.4	Trender och noteringar.....	64
5.2.5	Övriga mätparametrar.....	65
5.3	Katalysatoranalyser.....	66
6.	VISBY.....	71
6.1	Drifterfarenheter.....	71
6.2	Emissionsmätningar.....	73
6.2.1	Översikt över genomförda emissionsmätningar.....	73
6.2.2	NO _x -reduktion och ammoniakslip.....	73
6.2.3	Gaskoncentrationsprofiler.....	75
6.2.4	Övriga mätparametrar.....	75
6.3	Katalysatoranalyser.....	76

7.	VÄSTERÅS	78
7.1	Drifterfarenheter.....	78
7.2	Emissionsmätningar.....	79
7.2.1	Översikt över genomförda emissionsmätningar.....	79
7.2.2	NO _x -reduktion och ammoniakslip.....	80
7.2.3	Gaskoncentrationsprofiler.....	82
7.2.4	Trender och noteringar.....	83
7.2.5	Övriga mätparametrar.....	83
7.3	Katalysatoranalyser.....	84
8.	KOSTNADER.....	86
9.	DISKUSSION OCH SLUTSATSER.....	88
9.1	Koncentrationsprofiler ger sämre reningsgrad.....	88
9.2	Med bra reglering undviks högt slip.....	89
9.3	Beläggningar ger problem.....	90
9.4	Deaktivering och garantier.....	91
9.5	Behövs by-pass och varmhållningssystem.....	93
9.6	Installation av nytt katalysatorlager.....	94
9.7	Hantering av katalysatorblock och moduler.....	94
9.8	Bildning av N ₂ O, CO och THC.....	95
9.9	Vilka resultat kan nås?.....	96
9.10	Katalysatoranalyser ger underlag om aktivitetsförlust.....	96
9.11	Kvarstående frågor.....	97
10.	REFERENSER.....	99
10.1	Underlagsrapporter.....	99
10.2	Referenser.....	100

BILAGOR

1. Beskrivning av SCR-tekniken
2. Ritning över ammoniaksystem
3. Metodbeskrivning för katalysatoranalyser
4. Sammanställd drifthistorik för anläggningen
5. Emissionsmätningar. Beskrivning av använda instrument och metoder
6. Reglerschema

SUMMARY

This report presents operational experience of SCR systems at five power plants in Sweden; the diesel cogeneration plants in Linköping, Oskarshamn, Skultuna and Visby and the coal fired power plant in Västerås. The experience represents the first years of operation of the SCR systems.

The SCR-systems involved in this project achieve the following:

Plant	NO _x - reduction %	inlet NO _x mg/MJ	outlet NO _x mg/MJ	NH ₃ slip ppm
Linköping diesel	93	1500	105	4
Oskarshamn diesel	93	1440	101	3
Skultuna diesel	98,5	1730	26	7
Visby diesel	93	1460	102	6
Västerås cogeneration	89	245	27	1

- Uneven flue gas flow and concentration of ammonia and NO_x through the SCR reactor results in lower efficiency. Hence it is important to achieve a thorough mixing of the ammonia in the flue gas in order to achieve high NO_x reduction efficiencies. Mixing elements or a turbulator downstream the ammonia injection point is a good way of solving this problem at small power plants using only a few ammonia injection points.
- Inferior control systems can cause unnecessary ammonia slip. In case the outlet NO_x emission of the SCR system increases - due to deactivation or uneven concentration of NH₃ and NO_x - the amount of ammonia injected must not exceed a reasonable value. There should be a limitation of the amount ammonia which is possible to inject, based on a reasonable NH₃/NO_x ratio established at normal conditions.
- The diesel plants with an operating time of a couple of thousand hours have had major problems with deposits on the catalyst surface. The deposits have mainly consisted of gypsum formed by the sulphur in the flue gases and calcium in the lubricant oil (given by the TBN-value). In addition to this, soot has been deposited. None of the plants have had any major problems with deposition of ammonia salts.

The activity of the catalyst is decreased by the deposits since they block the active sites. In addition they cause an increased pressure drop.

In order to avoid deposits a lubricant oil with as low a TBN-value as the diesel engine supplier can accept should be used. Also soot blowers are useful.

- Guarantees regarding the lifetime of the catalyst are important. At commissioning the catalyst has to be overdimensioned since the system has to reach the guaranteed emissions during the whole guarantee period, even when the catalyst is deactivated. As long as the activity is above what is necessary in order to achieve 100% conversion rate, the deactivation will not result in a lower efficiency. When the deactivation results in a lower efficiency, the efficiency can decrease rapidly. Removal of catalyst elements for laboratory tests give valuable information regarding trends.

The catalyst is poisoned by Na, K, Li and Ca. Ammonia solution, lubricant oil and fuel should be analysed for these substances.

The activity of the catalyst is affected directly after commissioning, even if there is no change of efficiency to prove this. The activity can increase initially, if there is vanadium in the fuel oil. Low concentrations of some alkaline sulphates can also increase the activity. In general the activity decreases as time passes. Given guarantees should be evaluated bearing this in mind. Be specific regarding the guarantees; number of years and number of operating hours without installation of additional catalyst layers. The supplier should have reference plants where the same combustion technology is used, the same fuel and the same type of catalyst.

- There should be enough space in the reactor to install additional catalyst layers. This project verifies that additional layers need to be installed at later stages.
- The mechanical construction of the SCR-reactor is important. The efficiency decreases when there is a leakage of flue gases past the reactor. There have been mechanical damages due to handling of catalyst elements and vibrations during operation.

This means it is important to be aware of how the handling system of the catalyst should be designed - i.e. whether the elements should be handled one by one or if the elements should be placed in modules. There is also need for a lot of space close to the SCR reactor for maintenance purposes, such as sootblowing. The space is also needed when new layers are installed and existing layers are moved to other locations in the reactor.

- No considerable amounts of N_2O are generated by the catalyst.

The amount of carbohydrate is reduced by the catalyst. High concentration of carbohydrate in the flue gases entering a SCR system causes an increased CO-emission downstream the reactor, since part of the carbohydrates are converted to CO.

Key words: SCR, diesel, coal power plant, NO_x -reduction, catalyst, emission monitoring, deactivation.

FÖRORD

Uppföljningen av drifterfarenheter från de första SCR- anläggningarna i Sverige har genomförts i ett samarbetsprojekt mellan Vattenfall Energisystem AB, Vattenfall Utveckling AB, Lunds Tekniska Högskola och anläggningsägarna Tekniska Verken i Linköping AB, Oskarshamn Energi, Vattenfall AB och Västerås Stads Kraftvärmeverk AB.

Finansiärer och personer som deltagit i projektet presenteras nedan.

Kontaktpersoner på anläggningarna

Anders Moritz	Tekniska Verken i Linköping AB
Christer Ragnheden	Oskarshamn Energiverk AB
Tom Alderheim	Gotlands Energiverk AB
Bert-Ola Bruce	Västerås Stads Kraftvärmeverk AB
Ragnar Hahn	Västerås Stads Kraftvärmeverk AB ¹⁾
Sten Andersson	Västerås Stads Kraftvärmeverk AB
Mats Strömberg	Västerås Stads Kraftvärmeverk AB ¹⁾

Emissionsmätningar

Christer Andersson	Vattenfall Utveckling AB
Laszlo Sarkösi	Vattenfall Utveckling AB

Katalysatoranalyser

Ingemar Odenbrand	Lunds Tekniska Högskola
Jan Brandin	Lunds Tekniska Högskola
Lars H Andersson	Lunds Tekniska Högskola

Sammanhållning av projektet

Bengt Hanell	Vattenfall AB
Britt-Marie Brännström-Norberg	Vattenfall Energisystem AB
Anders Berglund	Vattenfall Energisystem AB
Karin Oskarsson	Vattenfall Energisystem AB
Cecilia Tärnström	Vattenfall Energisystem AB

Finansiärer - kontaktpersoner

Karin Nielsen	Svensk Energiutveckling AB (SEU) ²⁾
Lars Guldbrand	NUTEK
Erik Larsson	Värmeforsk
medverkande anläggningsägare	

1) Arbetar inte längre på Västerås Stads Kraftvärmeverk AB

2) Arbetar inte längre på SEU

SAMMANFATTNING

Denna rapport redovisar erfarenheter av de första årens drift vid fem kraftverk med SCR i Sverige; dieselmotorsvärmeverken i Linköping, Oskarshamn, Skultuna och Visby samt det koleldade block 4 i kraftvärmeverket i Västerås.

SCR-anläggningarna i projektet uppnår följande:

Anläggning	NO _x -reduktions- grad %	NO _x in mg/MJ	NO _x ut mg/MJ	NH ₃ slip ppm
Linköpings diesel	93	1500	105	4
Oskarshamns diesel	93	1440	101	3
Skultunas diesel	98,5	1730	26	7
Visbys diesel	93	1460	102	6
Västerås kraftvärmeverk	89	245	27	1

- Snedfördelning av NO_x- och NH₃-koncentration och rökgasflöde genom SCR-reaktorn ger sämre reningsgrad. För att nå höga reduktionsgrader är det därför viktigt att åstadkomma en god inblandning av ammoniak i rökgasen. Blandningskammare eller turbolator efter doseringen av urea eller ammoniak är en bra lösning för mindre anläggningar med en eller få doseringspunkter.
- Dålig reglering av NH₃-dosering kan resultera i onödigt ammoniakslip. Om utgående NO_x-halt stiger - p g a att deaktivering eller snedfördelning av NO_x, NH₃ ger sämre reningsgrad - får inte regleringen dosera ammoniak utöver vad som är rimligt. Begränsning av ammoniakdoseringen bör ske utifrån en bedömning eller mätning av NH₃/NO_x-kvoten vid normala förhållanden.
- De dieslar som kört en längre tid har haft stora problem med beläggningar på katalysatorn. Beläggningarna har huvudsakligen bestått av gips som bildas av svavel i rökgasen och kalcium från smörjolja (anges i det sk TBN-talet). Dessutom förekommer ett visst sotpåslag. Däremot har anläggningarna i projektet inte haft några påtagliga problem med ammoniumsalter. Beläggningarna kan ge minskad aktivitet genom att blockera katalysatorytan. Dessutom ger beläggningarna ett ökat tryckfall.

För att undvika beläggningar bör man använda smörjolja med ett så lågt TBN-tal som motortillverkaren accepterar. Dessutom är sotblåsare bra.

- Garantier på katalysatorns livslängd är viktigt. Mängden katalysator är från början mycket väl tilltagen, för att klara givna garantier under hela garantitiden trots att katalysatorns deaktiveras. Så länge aktiviteten är större än erforderligt för 100% omsättning av NO_x märks inte deaktivering i form av försämrad reningseffekt. Men när deaktivering väl syns kan försämringen gå fort. Uttag och analys av provbitar kan ge information om trender.

Alkali förgiftar katalysatorn. Na, K, Li samt Ca bör analyseras i reduktionsmedel, smörjolja och bränsle.

Katalysatorns aktivitet påverkas direkt efter idrifttagning, även om det inte syns på reningsgraden. Inledningsvis kan aktiviteten öka, vilket kan bero på vanadinhalten i bränsleoljan. Även vissa alkalisulfater ger en ökad aktivitet vid låga halter. På det stora hela avtar emellertid aktiviteten med tiden. Garantier bör bedömas mot denna bakgrund. Tydliggör också villkoren för garantierna; antal år och antal drifttimmar utan installation av nytt lager. Leverantören skall ha referenser för anläggningar med samma förbränningsteknik, samma bränsle och samma typ av katalysator.

Man bör lämna plats för flera katalysatorlager i reaktorn. Erfarenheter från projektet bekräftar att ytterligare katalysatorlager behöver installeras efterhand.

- Den mekaniska uppbyggnaden av SCR-reaktorn är viktig. Reningsgraden minskas vid läckage förbi reaktorn. Mekaniska skador som följd av hantering vid omflyttningar av katalysatorlager och vibrationer vid drift har förekommit.

Därför är det viktigt att tänka igenom hanteringssystemet för katalysatorlagren - dvs om blocken ska vara placerade ett och ett eller i moduler. Det bör också finnas gott om plats i anslutning till SCR-reaktorn. Omflyttningar och renblåsning av lager blir vanligen nödvändigt.

- Lustgas bildas inte över katalysatorn i nämnvärd mängd.

Kolvätehalten reduceras över katalysatorn. En hög kolvätehalt i den ingående rökgasen kan däremot generera ett visst CO-utsläpp efter katalysatorn, eftersom en del av kolvätena omvandlas till CO.

1. INLEDNING

1.1 Bakgrund

För att uppfylla myndigheternas krav på kväveoxidutsläpp (NO_x) kan det bli nödvändigt att installera reningsutrustning i dieselkraftverk och i större konventionella förbränningsanläggningar med stränga NO_x -krav. Den helt dominerande metoden för begränsning av kväveoxidutsläppen är idag selektiv katalytisk reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR). SCR har installerats på anläggningar i bl a Japan sedan slutet av 1970-talet och i Europa sedan mitten av 1980-talet. De första SCR-anläggningarna i Sverige togs i drift under 1991 och 1992. Det är aktuellt med ytterligare några SCR-reaktorer vid nya och befintliga svenska anläggningar.

Denna rapport redovisar erfarenheter av idrifttagning och de första årens drift vid fem anläggningar med SCR i Sverige: dieselkraftvärmeverken i Linköping, Oskarshamn, Skultuna och Visby samt block 4 i det koleldade kraftvärmeverket i Västerås. Gemensamt för alla, utom för Skultuna, är att det krävs reduktionsgrader på över 90%. Skultunaanläggningen byggdes 1975 utan sådana krav. I världen finns det få installationer med så hög reduktionsgrad som samtidigt klarar ammoniakslip under 5 ppm. Långtidserfarenhet av drift med dessa krav saknas. Projektet har finansierats av Svensk Energiutveckling AB (SEU), NUTEK, Värmeforsk, Vattenfall AB samt de medverkande anläggningarna. SEU ingår sedan januari 1993 i Elforsk.

1.2 Mål

Detta gemensamma projekt att utvärdera gjorda SCR-installationer på fem anläggningar tjänar flera syften, bl a att:

- sammanställa praktiska erfarenheter och drifthändelser på ett sätt som ökar förståelsen av SCR-tekniken och möjliggör tolkning av genomförda emissionsmätningar och katalysatoranalyser.
- sammanställa erfarenheter på ett sätt som gagnar erfarenhetsutbytet mellan olika anläggningar och ger god kunskap inför framtida nya SCR-reaktorer.
- ge erfarenheter så att svaga lösningar kan identifieras och väljas bort vid framtida SCR-installationer.

1.3 Genomförande

Projektet har genomförts under åren 1993 till 1995. Projektet har bestått av tre delar som genomförts parallellt. Katalysatoranalyser har genomförts vid Avdelningen för kemisk teknologi på Lunds Tekniska Högskola. Vattenfall Utveckling AB har ansvarat för emissionsmätningar. Sammanhållande för projektet har Vattenfall Energisystem AB varit, som också har ansvarat för uppföljning och sammanställning av erfarenheter av drift och ekonomi. Projektet har genomförts i nära samarbete med representanter från de deltagande anläggningarna.

Katalysatoranalyser

Syftet med att följa upp katalysatoregenskaperna under projektets gång är att försöka beskriva orsaker till förändringarna och ändrade utsläpp. Det är också av intresse att bedöma om katalysatortest med provbitar som ofta offereras av katalysatorleverantörer har ett värde för anläggningsägaren i proportion till kostnaden.

Avdelningen för kemisk teknologi vid Lunds Tekniska Högskola har genomfört katalysatortester på katalysatorblock från Linköping, Oskarshamn, Skultuna och Visby. Tester på katalysatorblock från Västerås har genomförts av leverantören som därefter har utvärderats vid Lunds Tekniska Högskola.

Tester har utförts både på använda katalysatorblock och nollprov, dvs oanvända katalysatorblock. Testerna har omfattat:

1. Mätningar av ytor och porstorleksfördelningar.
2. Analys av katalysatorns sammansättning.
3. Aktivitet- och selektivitet för SCR-reaktionen.

Metoderna beskrivs utförligare i bilaga 3.

Katalysatorutvärderingarna försvåras av att prov inte har kunnat tas ut med jämna intervall. Dessutom bör ett större antal prov tas vid samma tillfälle för att ge ett mer representativt underlag. Utvärderingen baseras både på faktiska mätningar och teoretiska datormodeller.

Emissionsmätningar

Två typer av mätningar har genomförts; kampanjmätningar och långtidsmätningar. Långtidsmätningar syftar till att under en längre tid kartlägga halten av NO och NO₂ före katalysatorn samt halterna av NO, NO₂, NH₃, och N₂O efter katalysatorn i samtliga anläggningar.

Kampanjmätningarna kompletterar långtidsmätningarna genom att ytterligare parametrar mätts. Målsättningen med mätningarna var att:

- Undersöka ev samband mellan t ex last och rökgasens innehåll av föroreningar, före och efter SCR-reaktorn.
- Ge underlag för bedömningar av följsamhet hos olika slags system för styrning av reduktionsmedelsdoseringen.
- Klarlägga hur rökgasernas innehåll av föroreningar, före och efter SCR-anläggningen, varierar i tiden.
- Kartlägga eventuella NO_x -, NH_3 - och flödesprofiler.

Använda instrument och metoder beskrivs utförligare i bilaga 5.

2. DE FEM ANLÄGGNINGARNA

2.1 Allmänt

Följande fem anläggningar medverkar i projektet.

Anläggning	Bränsle	Gasflöde Nm ³ /h	Katalysatortyp	Reduktions- medel	SCR i drift
Dieselmotorsvärmeverk i Linköping	Eo5	2 x 45 000	Extrud. zeolit	Ammoniaklös- ning (25%)	Okt. 1991
Dieselmotorsvärmeverk i Oskarshamn	Eo1/gasol	41 500	Extrud. zeolit dopad med V	Ammoniaklös- ning (25%)	Nov. 1991
Dieselmotorsvärmeverk i Skultuna	Eo3	62 800	Extrud. monolit av TiO ₂ med V- och W-oxider	Urealösning (40%)	Nov. 1992
Dieselmotorsvärmeverk i Visby	Eo5	2 x 113 000	Extrud. monolit av TiO ₂ med V- och W-oxider	Ammoniaklös- ning (25%)	1992/93
Kraftvärmeverk i Västerås, block 4	Kolpulver	555 000	Plattkat. av TiO ₂ med V- och W-oxider	Koncentrerad ammoniak	Höst 1992

Katalysatorer av olika typer, storlekar och från olika leverantörer har installerats i respektive anläggning. Presentationen av anläggningarna nedan beskriver dagsläget 1995, efter de modifieringar som eventuellt gjorts.

2.2 Linköping

2.2.1 Anläggningsbeskrivning

Tornbyverket, som ägs av Tekniska Verken i Linköping AB, består av två identiska dieselmotorlinjer med Wasa 18V 32 motorer med SCR. Anläggningen köptes nyckelfärdig av Wärtsilä Diesel. Data för anläggningen framgår av tabell 2.1. Anläggningen är förberedd att konverteras till naturgas.

drifttagning av hela dieselkvv		oktober 1991
kapacitet per motor		
el	MW _e	7,1
värme	MW _v	6,5 varav 2,4 MW ånga
bränsle:		Eo5 (svavelhalt 0,3%)
drifttid:	h/år	design: 5 000 - 6 000 verklig: ca 4 000
antal starter:	st/år	50 - 100

Tabell 2.1 Anläggningsdata för Tornbyverket

Table 2.1 Plant data, Tornbyverket

2.2.2 SCR-beskrivning

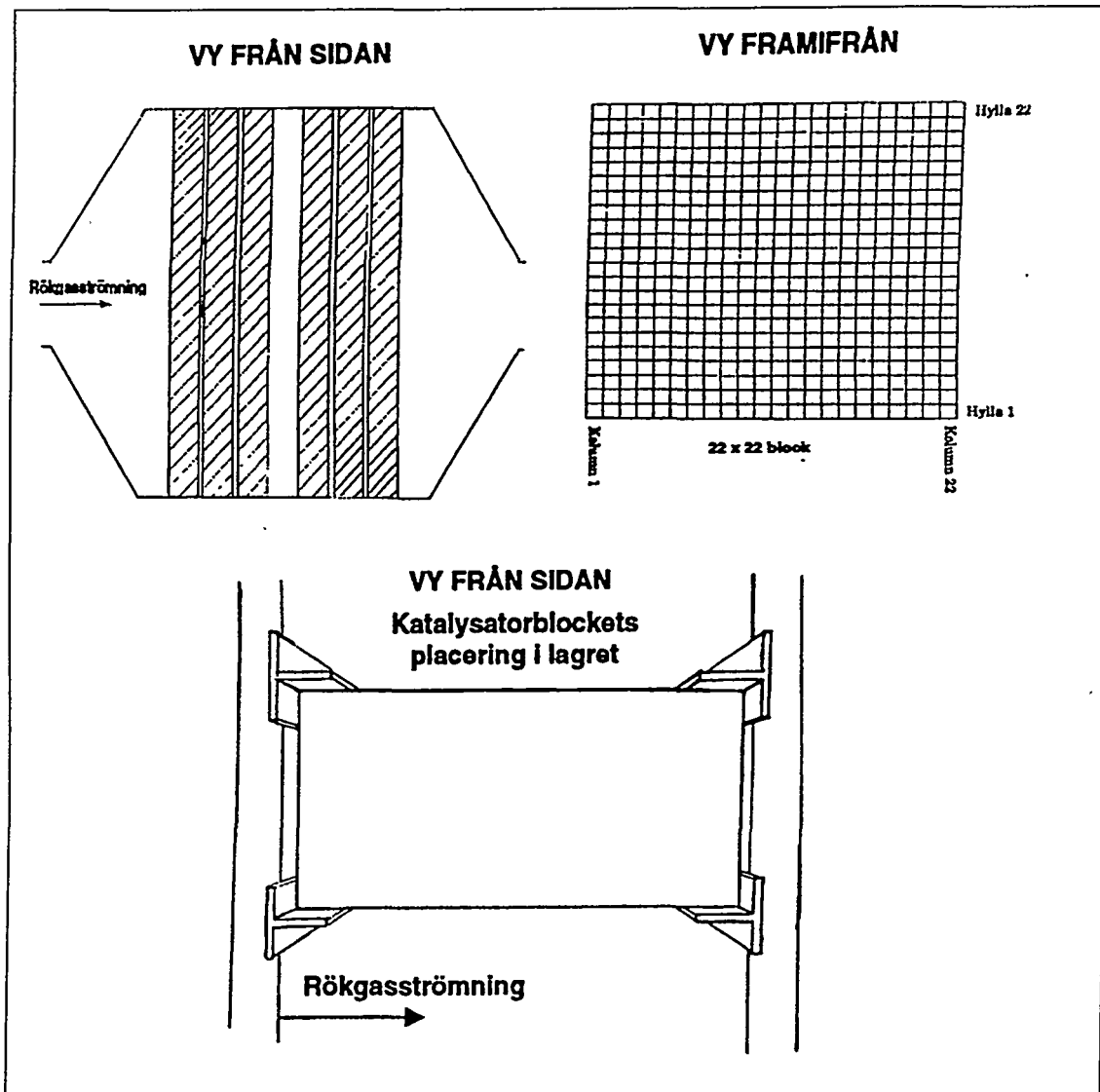
De två dieselmotorlinjerna är försedda med varsin identisk men oberoende SCR-reaktor. Data för SCR- anläggningen framgår av tabell 2.2.

SCR-data angivet per diesel		
drifttagningstidpunkt:		oktober 1991
SCR-leverantör:		Wärtsilä
katalysatorleverantör:		Steuler
katalysatortyp:		zeolit
installation:		före avgaspanna, horisontell genomströmning
katalysator by-pass:		nej
uppvärmningsanordning		nej
sotblåsningsutrustning		nej
ursprunglig katalysatorvolym:	m ³	ca 16,8
nuvarande katalysatorvolym	m ³	ca 20,2
blockmått:	mm	152 x 152 x 300
block/ lager		22 x 22 per lager
vikt/ block	kg	5
nuvarande antal lager		6 installerade, plats för totalt 6
hålstorlek i katalysatorblock:	mm	4 x 4
specifik kanalyta:	m ² /m ³	570
reduktionsmedel:		25%-ig NH ₃ -lösning
reduktionsmedel, dosering:		stys av NO _x efter SCR. Ingen "framåtkoppling"
garanterad livslängd på katalysatorblocken		20 000 h, dock max 3 år

Tabell 2.2 SRC-data i Linköping

Table 2.2 SCR-data, Linköping

Katalysatorblocken ligger på hyllor, utan tätning mellan blocken. Varje block är skyddat av ett finmaskigt metallnät. Avståndet axiellt mellan de olika katalysatorlagren är ca 5 cm förutom mellan lager 3 och 4 där det är ca 30 cm.



Figur 2.1 Schematisk bild över SCR-reaktorn i Linköping
 Figure 2.1 Drawing of the SCR-reactor in Linköping

Fullastdata per diesel		
tryckfall över SCRen	mbar	ca 5
drifttemperatur	°C	350
O ₂ -halt i avgas vid fullast	%	ca 13,2
stoffhalt	mg/MJ	ca 10
CO	ppm	ca 45
NO _x före SCR	mg/MJ	1 200 - 1 400
NO _x efter SCR	mg/MJ	ca 110 (tillstånd 120 mg/MJ) design 100
η _{NO_x}	%	95
NH ₃ -slip	ppm	varierat s (tillstånd 5 ppm)
omvandling av SO ₂ till SO ₃	%	2

Tabell 2.3 Fullastdata för katalysatorn i Linköping

Table 2.3 Full load data for the catalyst in Linköping

Ammoniaksystem

Reduktionsmedlet är 25%-ig ammoniak. Leverantör är Hydro Supra.

Ammoniaken lagras utomhus i en dubbelmantlad gummifodrad, underjordisk tank på 50 m³. Därifrån pumpas ammoniaken via en kulvert i marken in till anläggningen. Pumpen ger max 7 bar. Ammoniaken fördelas via två dyshållare med vardera sju dysor placerade centralt i rökgasflödet direkt efter turbon, 5,5 m före katalysatorn. Ammoniaken sprutas in motströms i rökgaskanalen via dysorna. Ammoniakdoseringen regleras av uppmätt halt kväveoxider i den i skorstenen utgående rökgasen. Maximal ammoniakkapacitet är 146 l/h. Avgasflödet med ammoniaken fördelas över katalysatorn med hjälp av två ledskenor strax efter ammoniakdoseringen. En illustration av ammoniaksystemet återfinns i bilaga 2.

Emissionsmätssystem

Linköping har kontinuerlig mätning av NO_x och stoft. Mätpunkten är belägen i rökgaskanalen efter avgaspannan före skorstenen. Emissionsmätssystemet är gemensamt för de båda motorlinjerna. Mätsignalerna insamlas dels till SCR-anläggningens styrsystem samt till en speciell miljödatalogger.

2.2.3 Driftbeskrivning

Anläggningens driftsäsong varar från september till och med maj. Vintertid går anläggningen veckan runt utan driftavbrott under helgen. Under resten av året går anläggningen tidvis för att i första hand producera industriånga. Driften växlar mellan de två motorlinjerna, som körs i ungefär lika stor utsträckning. När enbart industriånga behövs går anläggningen på låg last, 4 MW. Vid så låg last har katalysatorn en överkapacitet.

Start, stopp och drift

Motorerna startas ibland med lättolja, dock vanligen med Eo5. Systemet har ingen förvärmning eller by-pass av katalysatorn. Ammoniakdosering startar när temperaturen når 300°C. Ammoniakdoseringen under drift regleras av den utgående NO_x-halten. Doseringen har inlagda min- och maxgränser. Ammoniakdoseringen är temperaturstyrd, men upphör i princip samtidigt som motorn stängs av.

Bemanning och underhåll

4-5 personer är stationerade i Tornbyverket, varav 1-2 personer arbetar med dieseldriften. Tillsyn av katalysatorn tar ca en kvart per dag. Mät-systemet kontrolleras ca 1 gång per vecka med kalibrering etc.

Under sommaren utförs revision på en motor i taget. Underhåll av katalysatorn tar normalt lite tid. Om blocken däremot måste tas ut för att renblåsas från beläggningar tar det ca en vecka.

Underhåll av system för ammoniaklösning tar betydligt kortare tid än för underhåll av system för koncentrerad ammoniak, som man i Linköping har vid en annan av sina anläggningar.

Byte av katalysatorblock

SCR-reaktorn är försedd med två manluckor på sidan ifrån vilka man kommer åt samtliga lager. Luckorna kan bara öppnas då anläggningen inte är i drift. Det tar ungefär en dag att montera upp luckan. Blocken dras ut relativt enkelt en och en från hyllorna med en ungefärlig tidsåtgång på en minut per block. Detta förfarande är därför relativt tidskrävande om alla katalysatorblock ska tas ut.

2.3 Oskarshamn

2.3.1 Anläggningsbeskrivning

Oskarshamn Energiverk ABs dieselmotorkraftvärmeverk består av en Wasa 18V 32 motor med avgaspanna samt SCR. Anläggningen köptes nyckelfärdig av Wärtisilä Diesel. Data för anläggningen framgår av tabell 2.4. Dieseln skall huvudsakligen köras på gasol och ha lättolja som reservbränsle. Hittills har dock motorn drivits med lättolja eftersom gasolsystemet ej har fungerat tillfredsställande, utan har visat sig kräva modifieringar och ombyggnader.

drifttagning av hela dieselmotorkraftvärmeverket		november 1991. övertagen för olja men ej för gasol
kapacitet:		
el	MW _e	7, körs dock på max 6,3 MW _e
värme	MW _v	8
bränsle:		lättolja (svavelhalt 0,1%) och gasol
drifttid:	h/år	design: 6 667
antal starter:	st/år	80

Tabell 2.4 Anläggningsdata för dieselmotorkraftvärmeverket i Oskarshamn

Table 2.4 Plant data, Oskarshamn diesel

2.3.2 SCR-beskrivning

Data för SCR- anläggningen framgår av tabell 2.5.

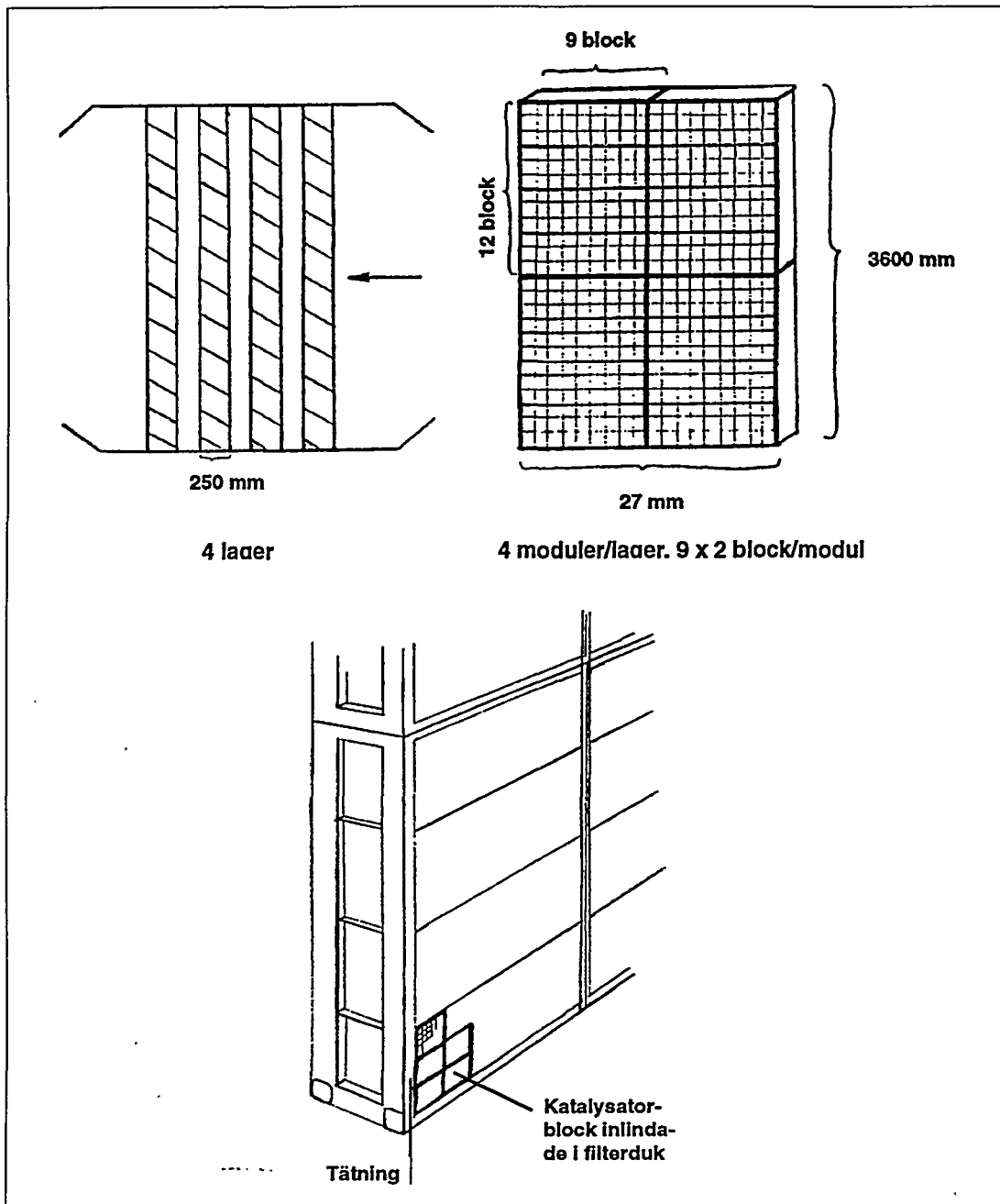
drifftagnings tidpunkt:		november 1991
SCR-leverantör:		Wartsila
katalysatorleverantör:		Norton
katalysatortyp:		zeolit, NC-300. Aluminiumsilikathydrater, dopad med vanadin
installation:		före avgaspanna, horisontell genomströmning
katalysator by-pass:		nej
uppvärmningsanordning:		nej
sotblåsningsutrustning		installerad i efterhand
ursprunglig katalysatorvolym:	m ³	7,4
nuvarande katalysatorvolym	m ³	10,3
blockmått:	mm	150 x 150 x 254, lager 1-3
	mm	150 x 150 x 300, lager 4
moduler mått:		9 x 12 block per modul, 4 moduler per lager, b: 3,16 m, h: 4,04 m
ursprungligt antal lager		3, plats för 5
nuvarande antal lager		4
hålstorlek i katalysatorblock:	mm	ca 2, lager 1-3
specifik yta:		uppgift lämnas inte ut
reduktionsmedel:		25%-ig NH ₃ -lösning
reduktionsmedel, dosering:		styrts genom feed-forward signal av bränsle in, NO _x in samt feed-back på NO _x efter katalysatorn
garanterad livslängd på katalysatorblocken		20 000 h, dock max 3 år

Tabell 2.5 SCR-data i Oskarshamn

Table 2.5 SCR-data, Oskarshamn

Blocken är placerade på varandra, inlindade i en filterduk, i moduler. Avståndet mellan två katalysatorlager är ca 20 cm.

Ledskenor före katalysatorn fördelar rökgaserna över tvärsnittet.



Figur 2.2 Schematisk bild över katalysatorn i Oskarshamn

Figure 2.2 Drawing of the catalyst in Oskarshamn

Fullastdata per diesel		
tryckfall över SCRen	mbar	ca 6
drifttemperatur	°C	350
O ₂ -halt i avgas vid fullast	%, torr gas	ca 13
stoffhalt	mg/Nm ³	3
CO efter SCR	ppm, torr gas	70
NO _x före SCR	mg/MJ	1450
NO _x efter SCR	mg/MJ	100 (tillstånd: 120 mg/MJ (gasol), 150 mg/MJ (olja))
ηNO _x	%	93
NH ₃ -slip	ppm	< 5 (tillstånd 5 ppm)
omvandling av SO ₂ till SO ₃	%	ej detekterbart

Tabell 2.6 Fullastdata för katalysatorn i Oskarshamn

Table 2.6 Full-load data for the catalyst in Oskarsamn

Ammoniaksystem

25%-ig ammoniak köps från Aminkemi AB i Helsingborg.

Ammoniaken förvaras utomhus i en 50 m³ tank gjord i kolstål. Därifrån pumpas ammoniaken via två 100%-iga pumpar in till anläggningen. Ammoniaken fördelas i rökgaskanalen via en lans placerad centralt i rökgasstråket. Ammoniaken sprutas via ett munstycke motströms in i rökgaserna. Lansen är utformad med två kanaler; en för tillflöde och en kanal för returflöde tillbaka till tanken. Alla komponenter i ammoniaksystemet, förutom tanken och dess tilloppsledning, är gjorda i rostfritt stål.

Emissionsmätsystem

I Oskarshamn finns två oberoende analysatorer av typ Horiba för kontinuerlig mätning av NO_x och O₂ före respektive SCR-katalysator. Gasuttagen är placerade före ammoniakinjiceringen respektive direkt efter katalysatorn. Signalerna loggas med en processdator.

2.3.3 Driftbeskrivning

Anläggningens driftsäsong varar från och med oktober till och med mars med stopp över helgerna.

Start, stopp och drift

Vid start går avgaserna direkt in i katalysatorn. Vanligtvis sker start efter ett helguppehåll. Då katalysatorns medeltemperatur har nått 325°C startar ammoniakdoseringen automatiskt. Vid den last motorn mestadels körs vid, ca 90%, är ingående NO_x-halt på ca 1150 ppm och utgående halt ca 70 ppm. Ammoniakdoseringen stängs av samtidigt som motorn stoppas.

Ammoniakreglering-dosering

Ammoniak doseras så att utgående NO_x-halt behålls konstant. Två oberoende mätsystem mäter kontinuerligt NO_x och O₂ före och efter katalysatorn.

Reglersystemet för ammoniakdoseringen styrs av två feed-forward signaler (tillförd bränslemängd och NO_x före katalysator) samt en feed-back signal (NO_x efter katalysator). Ammoniakpumparna ger ett konstant tryck i ledningen fram till insprutningslansen. Från insprutningslansen går en returledning för överskottsammoniak via en reglerventil tillbaka till ammoniaktanken.

Genom att variera flödet i returledningen med reglerventilen ändras trycket vid insprutningslansen och därmed mängden insprutad ammoniak till katalysatorn. Regleringen visas schematiskt i bilaga 6.

Bemannning och underhåll

Driftpersonalen sköter inte bara dieselanläggningen utan också de gasoleldade hetvattenpannor som ingår i fjärrvärmenätet. För att sköta hela dieselanläggningen bedöms personalinsatsen vara ca 3 000 h/år.

Byte av katalysatorblock

Då katalysatorn skall tas ut placeras ett bord vid sidan av reaktorn. Sedan dras modulerna ut med hjälp av block och talja så att de två yttersta hamnar på bordet. Därefter monteras de två ned och flyttas bort innan de återstående två modulerna kan dras ut. Blocken lämnas kvar i modulerna hela tiden vilket är bra eftersom de är sköra.

2.4 Skultuna

2.4.1 Anläggningsbeskrivning

Dies elkraftvärmeverket i Skultuna ägs av Västerås Stads Kraftvärmeverk AB. Anläggningsdata framgår av tabell 2.7. En SCR-reaktor har installerats vid den befintliga anläggningen. SCR-reaktorn har installerats i en tillbyggnad ($L \times B \times H = 11,5 \times 13 \times 9$ m) till dies elkraftvärmeverket.

drifftagning hela dies elkvv		1975
anläggning:		Skultuna diesel, 18 cylindrig motor, Pielstick 18 PC3V
kapacitet:		
el	MW _e	12
värme	MW _v	12
bränsle:		Eo3 (svavel 0,36%)
drifttid:	h/år	1975-92: 20 000 h, 1992/93: 3 200 h med katalysator
antal starter:	st/år	20-200, beroende på körbehov

Tabell 2.7 Anläggningsdata för Skultuna diesel

Table 2.7 Plant data, Skultuna diesel

2.4.2 SCR-beskrivning

I Skultuna har både en reduktionskatalysator och en oxidationskatalysator installerats. Oxidationskatalysatorn sitter nedströms reduktionskatalysatorn och har som uppgift att oxidera CO och kolväten till koldioxid och vatten samt ta hand om eventuella urearester och ammoniakslip. Data för SCR-anläggningen och oxidationskatalysatorn framgår av tabell 2.8 och 2.9.

SCR-data

drifttagningstidpunkt:		november 1992
SCR leverantör:		Hug Engineering, Schweiz
katalysatorleverantör		BASF efter Hugs recept
installation:		före avgaspanna och oxidationskatalysator ¹⁾
katalysator by-pass:		nej
katalysatortyp:		extruderad monolit; Ti-, V-, W-, Si-, Mg- oxider
katalysatorvolym	m ³	9,7
blockmått:	mm	150 x 150 x 300
moduler		9 x 10 block per modul, 4 moduler per lager,
antal lager		4 installerade, plats för 5
delning	mm	3,7
specifik kanalyta:	m ² /m ³	870
sotblåsningsutrustning		ja, tryckluftimpulser
reduktionsmedel:		40%-ig urea-lösning, beredd på plats med 60 °C kranvatten
reduktionsmedel, dosering:		ureadosering styrs av motorns klämeffekt, in-koppling vid utgående reaktortemp 280 °C på avgaserna
garanterad livslängd på katalysatorblocken		8 000 h, dock max 3 år

1) SCR- och oxidationskatalysator finns i samma reaktor, se figur 2.3

Tabell 2.8 SCR-data i Skultuna

Table 2.8 SCR-data, Skultuna

Oxidationskatalysator		
drifttagningstidpunkt:		november 1992
katalysator leverantör:		Hug Engineering, Schweiz
installation:		före avgaspanna, efter SCR katalysator
katalysator by-pass:		nej
katalysatortyp:		extruderad monolit; Al-, Si-, Mg-, Pt- oxider
katalysatorvolym	m ³	2,4
blockmått:	mm	150 x 150 x 300
moduler		9 x 10 block per modul, 4 moduler per lager,
antal lager		1, med plats för 2
delning	mm	3,7
specifik kanalyta:	m ² /m ³	520

Tabell 2.9 Data för oxidationskatalysator i Skultuna

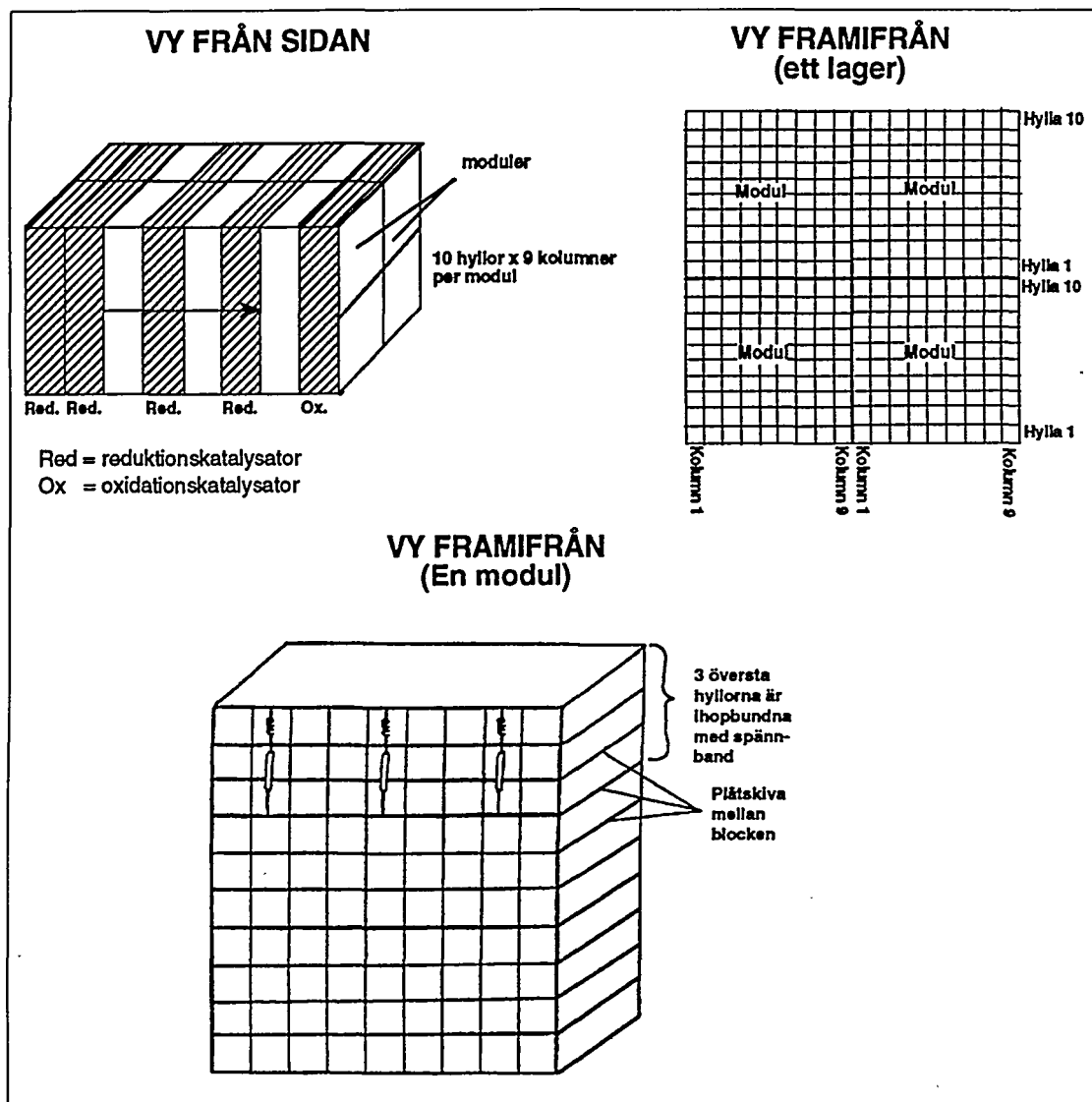
Table 2.9 Oxidation catalyst data, Skultuna

En skiss över katalysatormodulerna visas i figur 2.3. Blocken i en modul är travade på varandra, åtskilda av en plåtskiva. Blocken är travade ett och ett och de tre översta hyllorna har bundits ihop en med stålwire. Blocken är omslutna av en glasfiberfilt.

Fullastdata		
tryckfall över SCRen	mbar	23
drifttemperatur	°C	447
O ₂ - halt i avgas vid fullast	%, torr gas	11,9
stoffhalt	mg/nm ³	27
NO _x före SCR	mg/MJ	1760
NO _x efter SCR	mg/MJ	30
ηNO _x	%	98,6
NH ₃ - slip efter ox.kat.	ppm	2
omvandling av SO ₂ till SO ₃ över SCR:n	%	1,5

Tabell 2.10 Fullastdata för katalysatorn i Skultuna

Table 2.10 Full-load data, Skultuna catalyst



Figur 2.3 Schematisk bild över blockens placering i Skultuna
Figure 2.3 Drawing of the catalyst elements and modules, Skultuna

Ureasystem

Skultunaanläggningen använder till skillnad från övriga anläggningar urea som reduktionsmedel. Urean levereras med bulkbil till en 70 m³ silo. Urean levereras som granulat med ca 2 mm kornstorlek.

Urealösning bereds satsvis om 4000 liter per sats. Från ureasilons botten transporteras urea granulatet med en skruvtransportör till en blandningstank. Blandningstanken har fyllts med 60°C varmt vatten. Urea tillsätts så att en 40%-ig lösning erhålls. Det är mycket viktigt att koncentrationen hålls konstant. När urean löser sig sjunker temperaturen till 20°C. När lösningen är färdigberedd efter en omrörningstid av en timme förs den över till en lagertank. För skiss över ureasystemet se bilaga 2.

Emissionsmätutrustning

I skorstenen mäts NO, CO, CO₂ och O₂. Parametrarna registreras på skrivare tillsammans med övriga driftdata.

2.4.3 Driftbeskrivning

En normal driftsäsong innebär mellan 1200-1500 timmars körning under den kalla delen av året.

Start, stopp och drift

SCR-reaktorn går på automatisk drift. När dieseln startar sätts även luftkompressorn för insprutningsdysorna igång, så att de får erforderlig kylning. Reaktorns ureapump och indysningen kopplas in när avgastemperaturen vid SCR-reaktorn uppgår till 280°C. Urealösningen sprutas in i avgasflödet i förhållande till en NO_x/last-kurva. Kurvan har fastställts i tester för hela belastningsområdet och har programmerats in i reglersystemet. Kurvan kan vid behov justeras. I princip styrs alltså ureaflödet av motorns klämeffekt.

Ureareglering-dosering

Från lagertanken pumpas lösningen via filter och reglerventil till tre dysor i avgaskanalen. Finfördelning av urealösningen sker med tryckluft. Den 40%-iga urealösningen sprutas in i avgaskanalen via tre dysor. För att få en homogen blandning av avgaser och reduktionsmedel har tre korsströmningselement byggts in i kanalen. Dessa består av veckad plåt lagda i viss vinkel mot varandra.

Bemanning och underhåll

Ordinarie driftpersonal sköter anläggningen.

Byte av katalysatorblock

När katalysatorn ska bytas eller rengöras måste blocken tas ut ett och ett för hand, efter att förankringen i sidan har låsts upp och spännbanden lossats.

2.5 Visby

2.5.1 Anläggningsbeskrivning

Vattenfalls dieselkraftvärmeverk vid Skrubbs i Visby har huvudsakligen utnyttjats för reserv- och spetskraft. Vattenfall äger dieselmotorerna medan drift och underhåll sköts av Gotlands Energiverk AB. Anläggningen består av två identiska dieselmotorer, typ SEMT Pielstick 18 PC 4 med överladdningsaggregat. En SCR-reaktor har installerats efter var och en av de befintliga dieselaggregaten.

1995 såldes anläggningen och monterades ned.

anläggning:		2 motorer, 4- taks/ SEMT Pielstick 18 PC med överladdning, driftagna 1980
kapacitet:		
el	MW _e	19
värme	MW _v	15
bränsle:		Eo5 (0,3% svavelhalt)
drifttid:	h/år	design: 2 000
antal starter:	st/år	design: 200

Tabell 2.11 Anläggningsdata för dieselkraftvärmeverket i Visby

Table 2.11 Plant data, Visby diesel

2.5.2 SCR-beskrivning

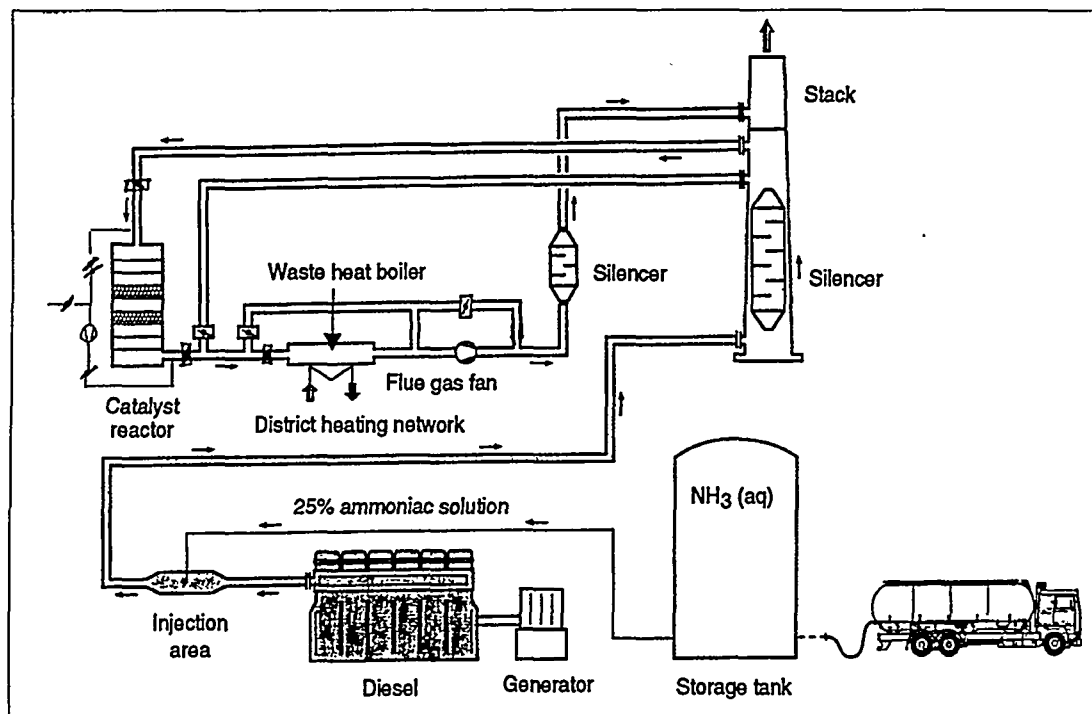
SCR-data framgår av tabell 2.12. Det finns möjlighet till senare komplettering med oxidationskatalysator.

Fullastdata per diesel		
drifttagningstidpunkt:		1992/93
SCR-leverantör:		Götaverken Miljö AB och Austrian Energy & Environment
katalysatorleverantör:		Mitsubishi Heavy Industries licens
katalysatortyp:		extruderad monolit, TiO_2 , V_2O_5 , WO_3
installation:		före avgaspanna, vertikal genomströmning
katalysator by-pass:		ja
uppvärmningsanordning		ja
sotblåsningsutrustning		nej
katalysatorvolym	m^3	29,5
blockmått:	mm	150 x 150 x 1010
moduler		6 x 9 block per modul, 12 moduler per lager,
antal lager		2 installerade, plats för 3. dessutom plats för oxidationskatalysator.
delning	mm	7
vägg tjocklek	mm	1,1-1,2
specifik kanalyta:	m^2/m^3	490
reduktionsmedel:		25%-ig ammoniaklösning
reduktionsmedel, dosering:		stys av bränsleflöde och finregleras av NO_x -halt efter SCR
garanterad livslängd på katalysatorblocken	h	14 000 h, eller max 8 år

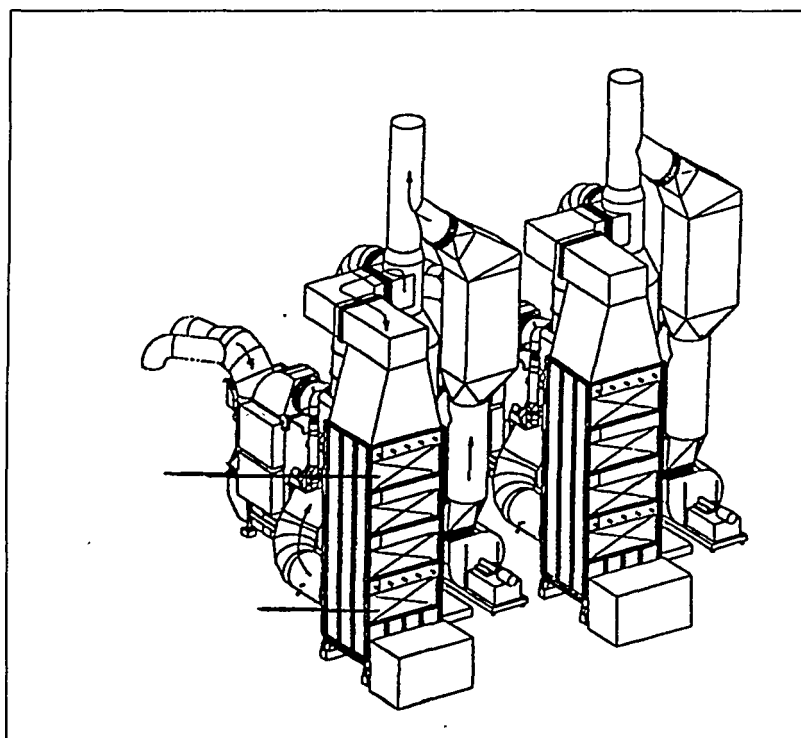
Tabell 2.12 Fullastdata för Visby

Table 2.12 Full-load data, Visby

För att minska stoftbelastningen från dieselaggregatet under uppstart är katalysatorn försedd med en by-passkanal för rökgas. By-pass spjällen är dubbelspjäll med spärrluft för tätning. Dieselmotorernas mottryck var tidigare fullt utnyttjat, varför det tillkommande tryckfallet över SCR-reaktorn kompenseras med en rökgasfläkt installerad efter avgaspannan. SCR-reaktorn är utrustad med varmhållningssystem. Detta innebär att reaktorn hela tiden kan hållas varm. Extra uppvärmningstid för att nå acceptabel katalysatoraktivitet och därmed ammoniakslip elimineras härmed. På så sätt kan de höga NO_x -kraven klaras även vid start.

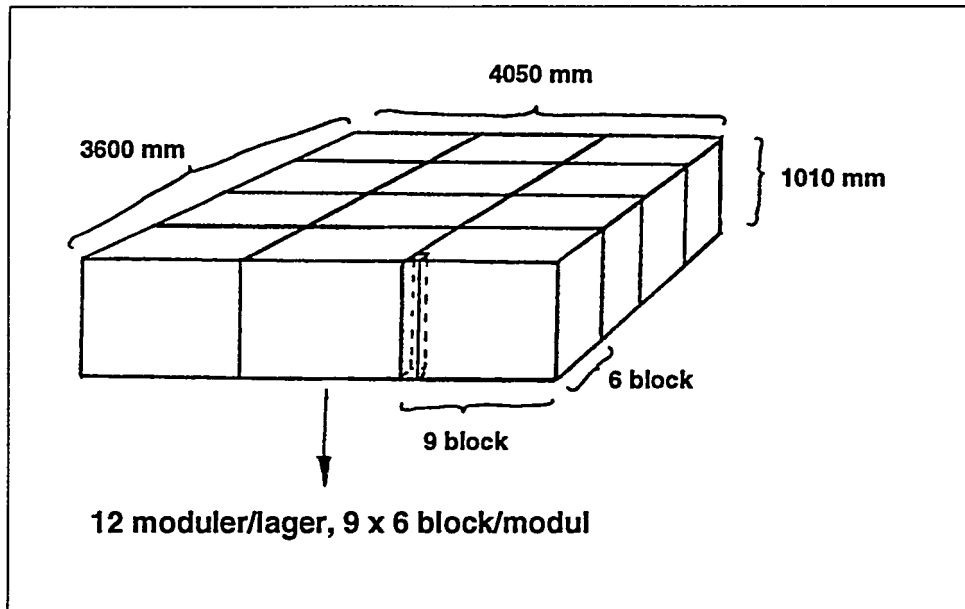


Figur 2.4 Processchema över rökgassystemet i Visby
Figure 2.4 Process flow sheet, flue gas system, Visby



Figur 2.5 Schematisk bild över katalysatorn i Visby
Figure 2.5 Drawing of the SCR-system, Visby

Vinkeljärn tätar mellan modulerna, men det saknas tätning mellan blocken i modulen. Katalysatormodulerna ligger på T-järn med "glapp" emellan. Modulerna är konstruerade så att varje block får fyra cirkelformade hörn att stå på.



Figur 2.6 Schematisk bild över katalysatorblockens placering, Visby
Figure 2.6 Drawing of the catalyst elements and modules, Visby

Fullastdata per diesel		
tryckfall över SCRen	mbar	7
drifttemperatur	°C	390
O ₂ halt i avgas vid fullast	%	ca 12
stoffhalt	mg/MJ	37
NO _x före SCR	mg/MJ	1500
NO _x efter SCR	mg/MJ	< 100 (tillstånd 300 mg/MJ)
ηNO _x	%	> 93
NH ₃ -slip	ppm	5 (tillstånd 30 ppm)

Tabell 2.13 Fullastdata för katalysatorn i Visby
Table 2.13 Full-load data for the catalyst in Visby

Ammoniaklösningen levereras av Hydro Supra i Köping.

Ammoniaksystemet är utfört helt i rostfritt material. Matningen från tank via grovsilar och finfilter sker med 2 pumpar vilka vardera klarar driften för båda SCR-enheterna, se bilaga 2. Ammoniaken tillsätts medströms gasflödesriktningen med luftatomisering genom 5 st dysor/enhet. Vid installationen trimmades ammoniakfördelningen för att ge en bra verkningsgrad och lågt ammoniakutsläpp.

Emissionsmätutrustning

I Visby finns utrustning för kontinuerlig mätning av NO_x , O_2 och CO installerat efter katalysatorn. För mätning av NO_x finns dubbel analysatoruppsättning där den ena uppsättningen täcker mätområdet utan ammoniakdosering ($0\text{--}3067 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$) och den andra täcker det normala området ($0\text{--}460 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$). Signalerna samlas in till processdatorn.

2.5.3 Driftbeskrivning

Dieselmotorsvärmeverket nyttjas för reserv- och spetskraft. Eftersom elförsörjningen från fastlandet är god och dieslar omfattas av CO_2 -skatt har anläggningen körts i liten utsträckning.

Start, stopp, drift

Det finns möjlighet att hålla katalysatortemperaturen på ca 175°C m h a elvärmd luft. 60 kW åtgår för att hålla 175°C . Värmningen är nödvändig för att hålla NO_x -utsläppet på max 200 mg/MJ under de tre först timmarna efter start.

Vid start by-passas katalysatorn. När rökgastemperaturen 115°C uppmätts efter diesel, träder startsekvensen för deNO_x -drift i funktion. Vid ca 175°C efter reaktorn ges klartecken för deNO_x -drift.

Ammoniaktilförsel och dieselmotorn stängs av samtidigt. Katalysatorn vädras automatiskt under stoppsekvensen. Vädring sker i ca 5 minuter.

Ammoniakreglering-dosering

Ammoniakdoseringen är laststyrd och styrs på bränsleflöde till dieseln. Finjustering sker m h a utgående NO_x -halt i skorsten.

Bemannning och underhåll

Anläggningen utgör stand-by och har därför inga inplanerade sommarstopp. Katalysatorn kontrolleras årligen avseende bl a stoftpåslag.

Byte av katalysatorblock

I jämnhöjd med varje katalysatorlager finns en manlucka insvetsad. När man ska byta katalysatorblock skärs luckan upp och en speciell vagn körs in genom luckan. Med hydraulik lyfts blocken i moduler, körs ut och firas ned med travers.

2.6 Västerås

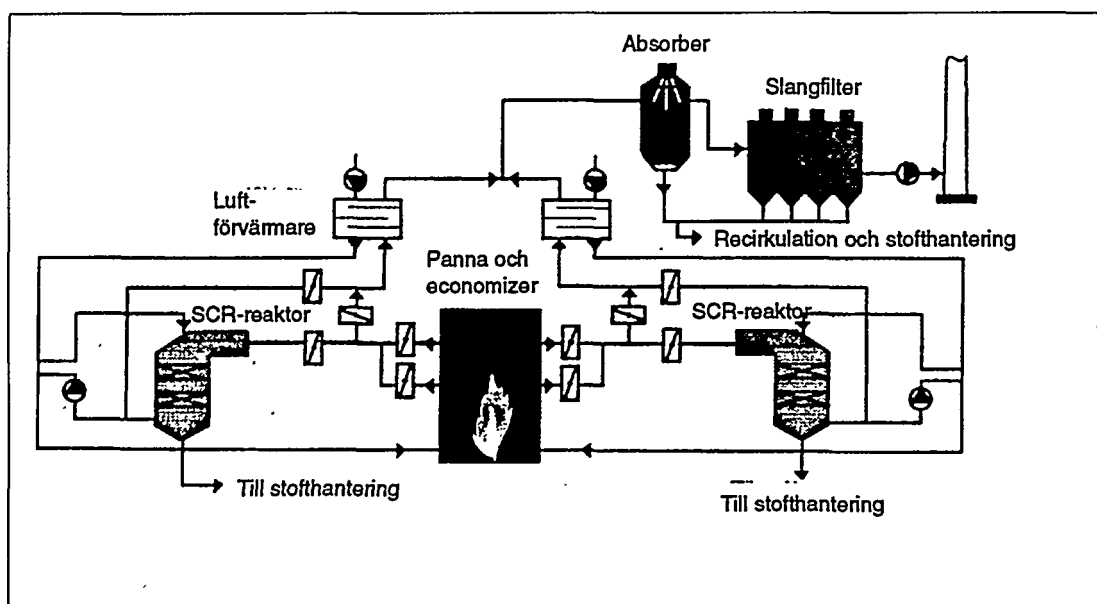
2.6.1 Anläggningsbeskrivning

Kraftvärmeverket i Västerås har fyra ursprungligen oljeeldade kraftvärmeblock, varav tre (block 1, 2 och 4) har konverterats till att också kunna eldas med kolpulver. Detta projekt omfattar endast SCR-reaktorerna för block 4. Block 4 ägs av AB Aroskraft och kan leverera $150 \text{ MW}_{\text{el}}$ och $270 \text{ MW}_{\text{värme}}$ vid mottrycksdrift med kol eller $180 \text{ MW}_{\text{e}}$ vid kondensdrift. Blocket är även utrustat med en våt- torr rökgasavsvavlingsanläggning. Efterföljande filter för avskiljning av avsvavlingsprodukter och flygaska byggdes 1994 om från elektrofilter till slangfilter. Förutom installation av SCR-anläggning har omfattande primäråtgärder vidtagits för att minska NO_x -utsläppen från blocket.

anläggning:		Västerås KVV, Aroskraft P4.
storlek:		$150 \text{ MW}_{\text{e}}$ och $270 \text{ MW}_{\text{v}}$ eller $180 \text{ MW}_{\text{e}}$ kondens
bränsle:		kolpulver (svavel 0,7-0,8%) Eo5 (svavel 0,3%)
drifttid:	h/år	ca 5 000
antal starter:	st/år	< 20

Tabell 2.14 Anläggningsdata för block 4 i Västerås

Table 2.14 Plant data, Västerås unit 4



Figur 2.7 Processchema över rökassystemet, block 4, Västerås

Figure 2.7 Process flow sheet showing the flue gas cleaning system in Västerås, unit 4

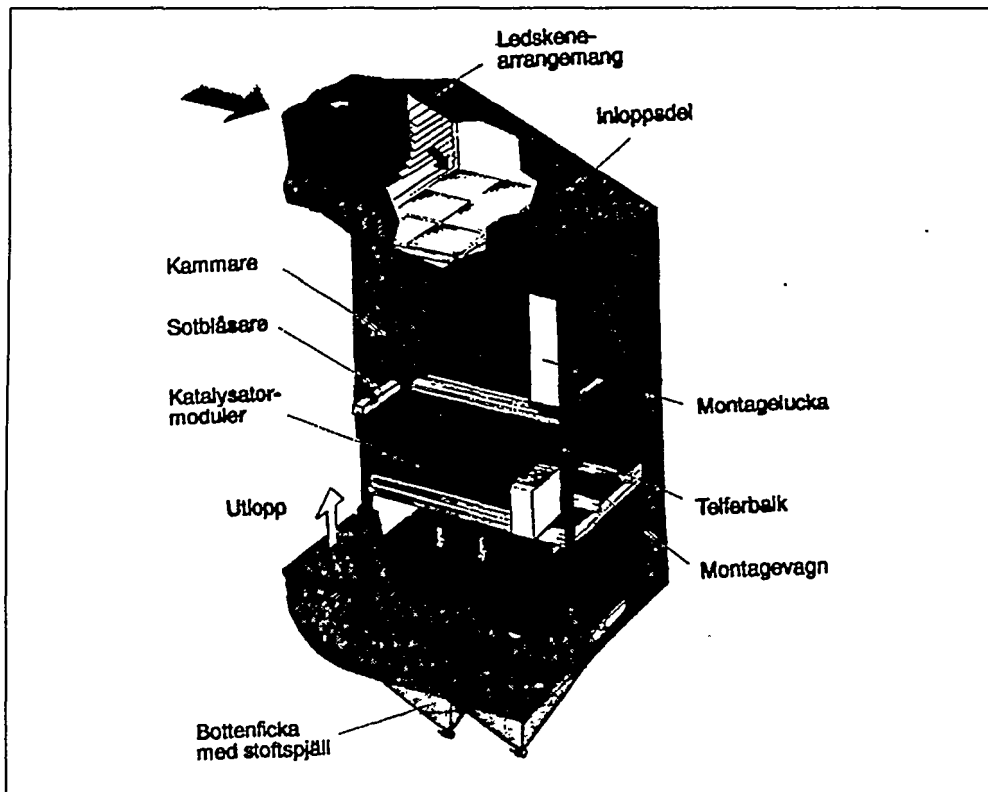
2.6.2 SCR-beskrivning

SCR- anläggningen består av två parallella reaktorer.

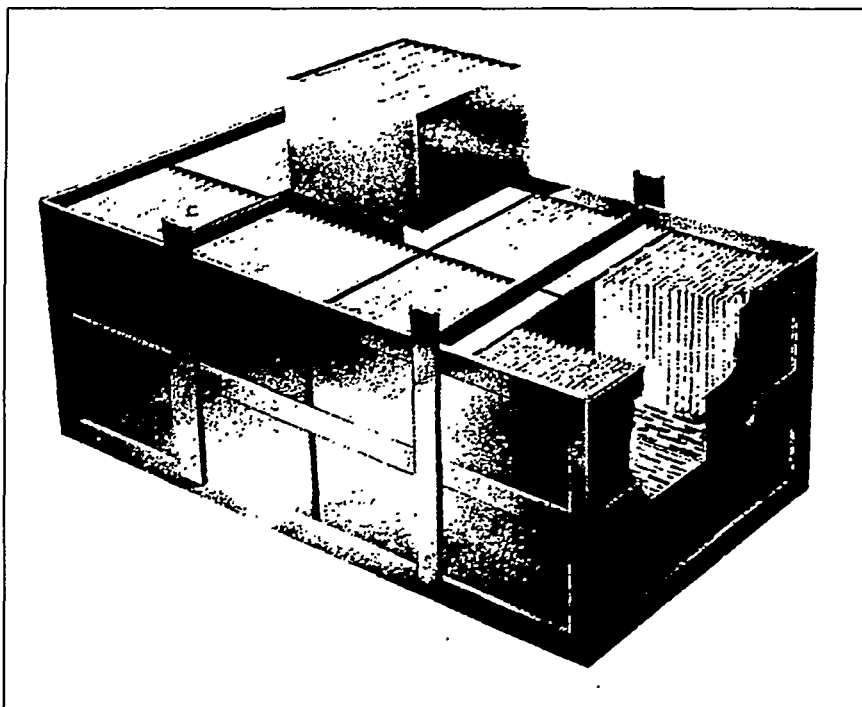
SCR		
drifftagnings tidpunkt:		hösten 1992
SCR-leverantör:		Fläkt Industri AB
katalysatorleverantör:		Babcock-Hitachi
katalysatortyp:		plattkatalysator rostfritt sträckmetall belagd med TiO_2 , vanadin- och wolframoxider
installation:		high dust, före luftförvärmarna, vertikal genomströmning
antal stråk	st	2 stråk. En SCR- reaktor per stråk.
katalysator by-pass:		ja
uppvärmningsanordning:		ja, varmhållning vid 60°C
torkningsanordning:		torr luft vid stillestånd
sotblåsningsutrustning:		ja, ångsotningsutrustning
katalysatorvolym:	m^3	325 (162,5 per reaktor)
blockmått:	mm	500 x 500 x 500 sammansatta i moduler med 24 st block per modul
moduler:		9 x 3 katalysatormoduler per lager
antal lager		2 + 1 reservlager
delning:	mm	6
specifik ytteryta:	m^2/m^3	330
reduktionsmedel:		koncentrerad NH_3 i ångfas
reduktionsmedel, dosering:		dosering påbörjas vid avgastemp. på 310°C och har lagts ut för ökad avskiljning vid lägre last, för jämnare utnyttjning av katalysatorn. 100 kg/h, reaktor.
garanterad livslängd på		
katalysatorblocken	h	15 000 h, dock max 3 år

Tabell 2.15 SCR-data för Västerås block 4

Table 2.15 SCR data, Västerås unit 4



Figur 2.8 Schematisk bild över katalysatorn i Västerås
Figure 2.8 Drawing of the catalyst in Västerås



Figur 2.9 Bild över blockens placering i Västerås
Figure 2.9 Catalyst module, Västerås

Fullastdata		
tryckfall över SCRen	mbar	10 (totalt inkl kanaler)
drifttemperatur	°C	340
O ₂ -halt i rökgas vid fullast	%	3,5
NO _x före SCR	mg/MJ	240
NO _x efter SCR	mg/MJ	30 (tillstånd: 80)
ηNO _x	%	87,5
NH ₃ -slip	ppm	1 (tillstånd 5)
omvandling av SO ₂ till SO ₃	%	1

Tabell 2.16 Fullastdata för katalysatorn i Västerås

Table 2.16 Full-load data, Västerås catalyst

Ammoniakhäntering och dosering

Handelsammoniak, dvs koncentrerad ammoniak, lossas från järnvägs-vagnar i en särskild ammoniakanläggning som är gemensam för kraft-värmeverkets alla SCR- reaktorer. Anläggningen är byggd med hög säkerhet. Byggnaden är uppdelad i fyra skilda sektioner. I lagerhallen finns två tankar på vardera 110 m³, se bilaga 2. I ammoniakstationen förångas sedan ammoniaken varefter den leds till respektive SCR- reaktor, blandas med luft och blåses in i rökgaserna genom ett gitter av dysor.

Emissionsmätutrustning

Ett extraktivt mätsystem från Hartmann & Braun mäter NO före och efter katalysatorerna. Samma typ av mätsystem mäter NO i utgående rökgas, som ligger till grund för redovisningen av NO_x-emissionen. Blocket har i nuläget inget kontinuerligt mätsystem för ammoniak. Ammoniakslipet efter katalysatorerna mäts vid ett antal tillfällen per år av egen personal (våtkemiskt). Emissionen av NH₃ i utgående gas fastställs vid den årliga periodiska besiktningen.

2.6.3 Driftbeskrivning

Start, stopp, drift

Vid stillestånd konserveras katalysatorerna. Inför start förvärms de med sekundärluft till ca 60°C.

Vid start av pannan kopplas en SCR- reaktor in i taget. När rökgastemperaturen efter panna överskrider 150°C öppnas in- och utloppsspjällen till den ena katalysatorn och bypass-spjället stängs. Ammoniakindysningen startas när rökgastemperaturen når 310°C i reaktorns utlopp.

När rökgasflödet över luftförvärmaren efter reaktor 1 nått ett visst värde indikeras att det är dags att starta reaktor 2. In- och utloppsspjällen pulsas till öppet läge och bypass-spjället står kvar i stängt läge. När rökgastemperaturen i reaktor 2:s utlopp når 310°C startar ammoniakindysningen för reaktor 2. SCR-reaktorerna kan tas i drift ca 4 timmar efter kallstart.

Vid stopp av reaktor 2 stoppas indysningen och spjällen i reaktorns in- och utlopp stängs. Därefter stängs pannspjällen mot reaktor 2 och hela rökgasmängden körs genom reaktor 1.

Reaktor 1 stoppas på motsvarande sätt.

Ammoniakreglering-dosering

De två katalysatorstråken regleras separat. Som börvärde för regleringen används en av leverantören fastställd kurva över maximal reduktionsgrad vid olika lastlägen. NO mäts i kontinuerliga system före och efter katalysatorerna. Aktuell avskiljningsgrad beräknas i driftdatorn. Flödet av ammoniak till indysningen styrs alltså mot ett börvärde på reduktionsgraden, varför halten NO i rökgasen varierar med lastläge och halt NO från förbränningen.

Bemannning och underhåll

Kontrollrumspersonalen sköter både drift av panna, turbin och miljöanläggning.

Byte av katalysatorblock

När man ska byta katalysatorblock öppnas luckor och en speciell vagn körs in. Med hydraulik lyfts blocken i moduler, körs ut och firas ned med travers.

3. LINKÖPING

Anläggningen i Linköping har haft problem med stoftbeläggningar och NH_3 -slip. Katalysatorn byttes ut sommaren 1995. Erfarenheter från den nya katalysatorn saknas. För en summerad bild av anläggningens drifthistoria, emissionsmätningar och katalysatoranalyser, se bilaga 4.

3.1 Drifterfarenheter

SCR-reaktorerna beställdes samtidigt med dieselanläggningen. Montage av anläggningen startade 1991 och anläggningens idrifttagning skedde i augusti 1991. Provdriften avslutades i oktober 1991.

Linköping		91-92/93		1993/94		1994/95	
		Linje 1	Linje 2	Linje 1	Linje 2	Linje 1	Linje 2
Drifttid	h	7980	7650	4100	5060	4630	3900
Ack. drifttid	h	7980	7650	12080	12710	16710	16610
Ekvivalent fullasttid	h	6499	6499	3718	3718	2802	2802
Ack. ekv. fullasttid	h	6499	6499	10217	10217	13019	13019
Starter/säsong	st	20	20	20	20	20	20
Ack. antal starter	st	20	20	40	40	60	60
Otillgänglighet	h	0	0	277	195	0	0

Tabell 3.1 Drifttider och tillgänglighet för SCR i Linköping

Table 3.1 Operating time and availability. Linköping's SCR system

Som bränsle används normalt Eo5 med en svavelhalt på 0,3%. Smörjolja med TBN 30 har använts. Smörjoljeförbrukningen har uppgått till 0,5 g/kWh el.

En i projektet genomförd analys på ammoniaklösningen visar föroreningshalterna:

Li mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l
< 0,02	0,3-0,5	< 5	0,1

Tabell 3.2 Analys av ammoniaklösningen i Linköping

Table 3.2 Analyses of the ammonia solution in Linköping

Stoft och beläggningar

Sommaren 1992 öppnades katalysatorn eftersom tryckfallet ökade och NO_x -reduktionen inte var tillräcklig trots högre ammoniakdosering. Det visade sig då att katalysatorn hade en beläggning, troligen av gips (CaSO_4). Katalysatorn blåstes ren från gipsfällningen med tryckluft. När katalysatorn öppnades i juni 1993 fann man stoftpåslag på nytt. Det första lagret var relativt kraftigt igensatt, men även det andra och tredje lagret hade gips- och sotfällning. Vare sig tryckfall, ammoniakdosering eller NO_x -utsläpp hade ökat. Detta kan förklaras av att anläggningen har körts på så låg last att katalysatorn har haft överkapacitet. På framsidan av katalysatorblocken var sotet blandat med gips och även ovanpå blocken fanns gips till följd av läckage på utsidan av blocken.

När katalysatorn öppnades sommaren 1993 rann vatten ur, pga otäta ventiler till avgaspannans sotblåsare. Tydliga spår av hur rökgasen har läckt förbi de tätningar som finns mellan reaktorväggen och de yttersta katalysatorblocken kunde noteras.

Beläggningarna efter katalysatorn analyserades med röntgendiffraktion 1994. Resultatet visade främst på innehåll av $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ samt lägre halter av $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ och CaSO_4 .

Tryckfallet över SCR-reaktorn har varit högt under slutet av driftsäsongen 94/95. Katalysatorn var kraftigt stoftbelagd då katalysatorn öppnades. Beläggningarna bestod framförallt av gips, både löst och hårt packat, och sot men även i mindre omfattning av hårda gröngula beläggningar samt klibbiga beläggningar. De nedersta raden block var lite fuktiga. Lager 1 och lager 4 är hårdast belagda. Trots tätning mellan katalysatorlagren och väggen "smiter" en del av rökgaserna förbi.

Katalysator

När man tog ut och tvättade alla block i början av 1994 visade det sig att de nedersta blocken i varje lager hade förstörts (hade ändrat färg och spruckit) pga att ångpannans sotblåsare hade läckt vatten.

Under driftåret 93/94 har man haft problem med hög ammoniakförbrukning och högt ammoniakslip. Problemen uppstod troligen redan under våren 1993, men uppmärksammades först under hösten.

Leverantören Steuler tvättade alla katalysatorblock vid årsskiftet 1993/94. Eftersom ammoniakslipet ändå inte kunde sänkas i tillräcklig omfattning dopades det halva sista lagret med platina för att oxidera ammoniakslipet till NO_x . Dessutom byttes ett befintligt lager ut och ytterli-

gare ett katalysatorlager installerades näst sist (lager 5) i SCR-reaktorn under april. Blocken behöll inte sina inbördes platser i katalysatorlagren efter tvättningen. Detta försvårar katalysatorutvärderingen.

Katalysatorleverantören Steuler tror att den försämrade aktiviteten beror på att stoftet är för basiskt och därmed blockerar katalysatorns aktiva sura säten. Det har varit något större problem vid dieselblock 1 än vid dieselblock 2. Dieselblock 1 har haft kylvattenläckage vilket kan ha påverkat katalysatorn. Möjligtvis medför även den låga lasten påfrestningar på katalysatorn eftersom den ger högre stoftbelastning.

Vid garantibesiktningen våren 1995 klarades varken kraven på NO_x -reduktionen eller NH_3 -slip. För att åtgärda detta bytte katalysatorleverantören Steuler under sommaren 1995 ut alla sex lager och ersatte dem med nya zeolitbaserade block. Man byggde även om ammoniakdoseringen och bytte till ett framkopplat reglersystem samt installerade mixerelement framför katalysatorn. Resultat från den nya katalysatorn hinner tyvärr inte tillföras detta projekt.

Emissionsmätssystem

Man har haft vissa problem med NO_x -analysatorn på grund av att ammoniak har kommit in i den mycket känsliga analysdelen och orsakat saltbildning m m. Det har därför installerats en ammoniak-skrubber i provtagningsledningen. Vattnet i denna måste bytas frekvent. Eventuellt ammoniakspår i provgasen kan även drastiskt påverka NO_x -konverterns funktion. Ammoniakdoseringen styrs av ovannämnda mätning och det är därför väsentligt att den är tillförlitlig.

Ammoniaksystem

Under idrifttagningen uppstod vissa problem med felaktigt monterade ammoniakdysor som vibrerade och lossnade. Eftersom ammoniakslipet var för högt i början installerades ytterligare ett katalysatorlager, det femte, sist i SCR-systemet. Det är dock möjligt att det höga slipet kan förklaras av de felmonterade dysorna. Man hade även problem med ammoniakflödesmätarna i början.

Garantibesiktning genomfördes under maj 1994 på dieseln och reglersystemet. Man var inte nöjd med reglersystemet. Regleringen påverkas främst då man går ned i last eller enbart kör en motor. Man misstänker att regulatorns förstärkning av utsignal är för stor. Man skulle behöva olika regulatorer vid olika lastförhållanden, vilket är ett vanligt problem. Erfarenheter tyder på att framkoppling av reglersystemet är att föredra.

Ammoniäkförbrukningen har varit hög och ökat under driftåret 94/95, för att hålla en tillräcklig reduktionsgrad. Viss del av förbrukningen har lett till ett ökat slip samt till salter i avgaspannan. Överdoseringen kan inte helt förklaras med detta och man misstänker att NO_x -halten före katalysatorn är högre än tidigare uppmätt. NO_x -halten varierar med temperatur och fuktighet i luften som tillförs motorn.

Några ventiler i ammoniaksystemet har läckt under driftsäsongen 94/95.

3.2 Emissionsmätningar

3.2.1 *Översikt över genomförda emissionsmätningar*

Vattenfall Utveckling har genomfört två emissionsmätningar under projektets gång. Den första mätomgången genomfördes under november och december 1993. Mätningarna omfattade då dels långtidsmätningar, dels vissa manuella mätningar av innehållet i rökgaserna före och efter katalysatorn. Den andra mätomgången genomfördes i februari 1995. Denna gång koncentrerades mätningarna på att studera koncentrations-, flödes- och temperaturprofiler före och efter katalysatorn samt att kontrollera katalysatorns reduktionsgrad kontra ammoniakslip.

Alla gashalter som anges nedan gäller torr gas och aktuell syrehalt.

Då ej annat anges är mätningarna utförda vid nära nog fullast, 12 MW. Vidare är mätningarna generellt gjorda på block 2 då ej annat anges.

3.2.2 *NO_x -reduktion och ammoniakslip*

I tabell 3.3 redovisas typiska data över NO_x -emission och ammoniakslip, sammanställt från underlagsrapport 6. Mätningarna är gjorda i februari 1995.

		Block 1	Block 2	Block 2
Nyttig effekt	MW	11,3	ca 12	7,4
NO _x -halt före SCR	ppm	Ej uppmätt	ca 1 100	Ej uppmätt
NO _x -halt efter SCR	ppm	81	74	69
NO _x -emission (e. SCR)	mg/MJ	115	105	99
NO _x -reduktionsgrad	%		≈ 93	
Ammoniakslip	ppm	16	3,5	2

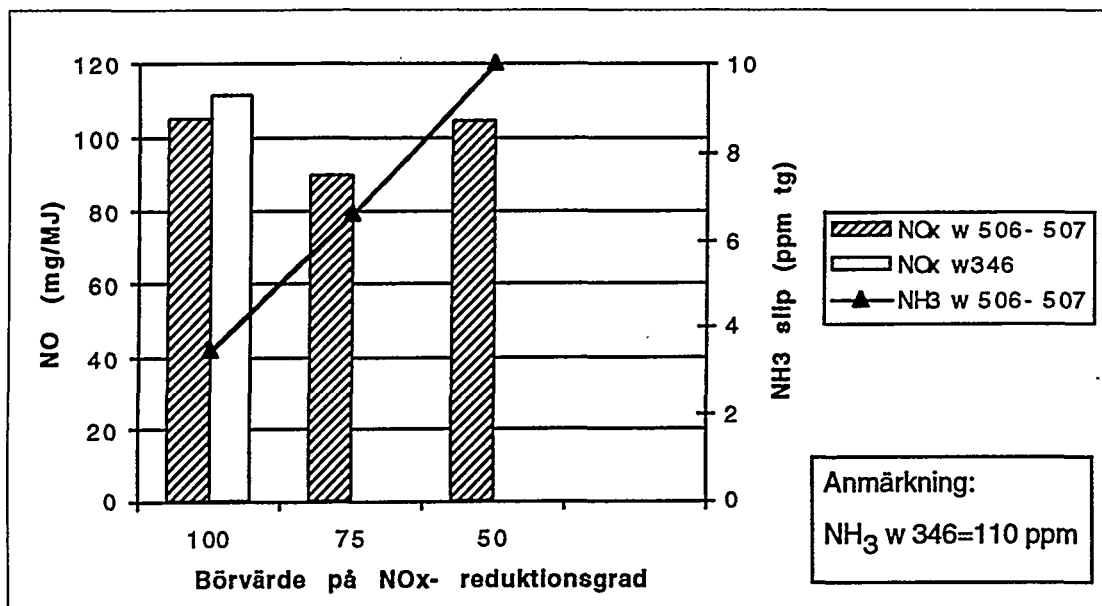
Tabell 3.3 Typiska data för NO_x och ammoniakslip vid normal inställning av NO_x-emissionsbörvärdet (100 mg/MJ), Linköping

Table 3.3 Typical NO_x- and ammonia slip data in Linköping. Normal NO_x-emission setpoint, 100 mg/MJ

Utsläppsmätningar, genomförda av Miljökonsulterna i Studsvik i **mars 1992**, visade att ammoniakslipet var vid denna tidpunkt avsevärt högre än de tillståndsgivna 5 ppm.

Förstagångsbesiktningen genomfördes i **december 1992** efter att doseringen av ammoniak förbättrats och ytterligare ett katalysatorlager hade installerats. Mätningar visade att samtliga villkorsvärden kunde uppfyllas. Ammoniakslipet var då ca 3 ppm.

Jämförelser med mätningar genomförda i november 1993 visar att ammoniakslippet **vid mätningar 1994/95** har minskat påtagligt med bibehållen NO_x-reduktion. Under denna period har dock flera åtgärder genomförts, se avsnitt 3.1. Eftersom sådana genomgripande förändringar har gjorts kan man inte dra några slutsatser angående aktivitetsförändringar. Mätningarna 1995 visar att NO_x-utsläppet ökar när börvärdet på reduktionsgraden ökar från 75 till 50 mg/MJ. Samtidigt ökar ammoniakslippet avsevärt, se figur 3.1. På grund av att sista lagret har dopats med platina oxideras ammoniaken till NO_x.



Figur 3.1 Resultatet från försök vid fullast från olika inställning på NO_x-reduktionsgraden i Linköping -95. Ammoniakslip vid olika utgående NO_x-halter. Som jämförelse visas också resultat från en fullastmätning 1993

Figure 3.1 Results from full-load operation -95 in Linköping, using different setpoints for NO_x-reduction. NH₃-slip at different NO-emissions. Result from full-load operation -93 is also shown

3.2.3 Profiler för gaskoncentrationer, flöde och temperatur

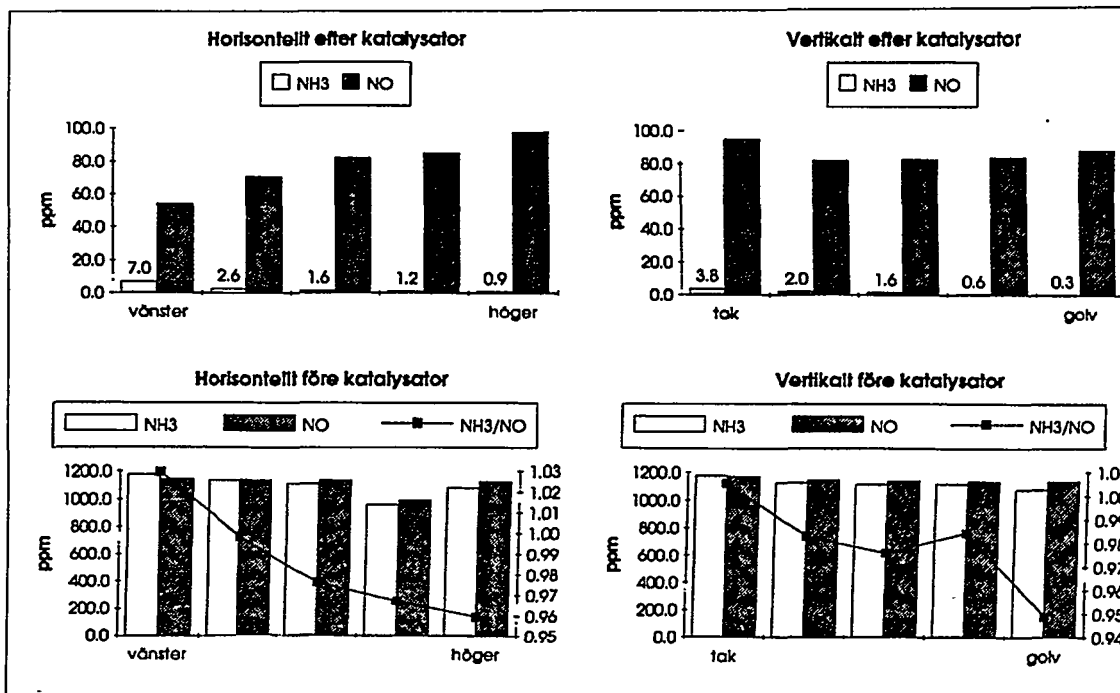
Genom traversering uppmättes i november **1993** en koncentrationsgradient på ca 20% med avseende på NO_x/NH₃ i mätplanet efter katalysatorn. Motsvarande gradient fanns inte för syre.

Av rökgasprofilen *före* katalysatorn framgår en tydlig snedfördelning vid mätningarna **1994/95**. Rökgasflödet är högre vid taket än vid golvet samt något lägre vid sidorna. Snedfördelningen orsakas troligen av turboaggregatet efter dieselmotorn. *Efter* katalysatorn har flödet utjämnats något, men flödet är fortfarande högre vid taket.

Temperaturskillnaderna var små. En variation på 5°C uppmättes över katalysatorn.

Ammoniak- och kvävemoxidprofilen *före* katalysatorn är relativt jämn, se figur 3.2. NH₃/NO_x-kvoten genom katalysatorn är högre vid taket och den vänstra delen sett från dieselmotorn. Kvävemoxidprofilen *efter* ka-

talysatorn är klart högre i den högra delen samt något högre vid taket. Ammoniakprofilen *efter* katalysatorn sammanfaller med NH_3/NO_x -kvoten före katalysatorn.



Figur 3.2 Koncentrationsprofiler i Linköping
Figure 3.2 Concentration profiles, Linköping

Resultatet tyder på att en högt rökgasflöde på inloppssidan och därmed högre katalysatorbelastning ger högre ammoniakslip efter motsvarande utloppsdela än vid en normal rökgasfördelning. En högre NH_3/NO_x -kvot ger högre ammoniakslip och lägre NO_x -emission, vilket överensstämmer med katalysatorns reduktionsprincip.

3.2.4 Trender och noteringar

Resultat från långtidsmätningen i november 1993 visar att SCR:en är trög, dvs efter en stegvis förändring av t ex ammoniakflödet tar det flera timmar innan motsvarande förändring skett fullt ut i skorstenen.

Då rökgasflödet minskats till ca hälften av fullastvärdet förbättrades NO_x -avskiljningen markant och nästan omedelbart, medan ammoniakslipet avtog långsamt. Denna iakttagelse är gjord då katalysatorn var deaktiverad.

Fördröjningen av ammoniakslip beror sannolikt på jämviktsomställningen mellan gasfasammoniak och ytadsorberad ammoniak på katalysator

och i avgaspannan, ev som ammoniumsalter. Det höga ammoniakslipet medför att utfällningstemperaturen för $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hamnar kring 240°C.

3.2.5 Övriga mätparametrar

Vid kampanjmätningen 93/94 uppmättes ca 2-4 ppm N_2O såväl före som efter katalysatorn. Under månadsmätningen observerades en tilltagande N_2O -halt efter katalysatorn, upp emot 8 ppm, som hängde samman med överdoseringen av ammoniak.

Totalkolvätehalten reducerades med ca 30% över katalysatorn medan kolmonoxid bildades i motsvarande grad. Omvandlingen av kolväten är inte lika effektiv i jämförelse med övriga katalysatorer i projektet, vars reduktion är ca 80%. Tabell 3.4 ger en sammanställning av mätdata.

Parameter	Före katalysator	Efter katalysator	Anm.
Effekt (el)		6,9 MW	
CO	36 ppm	46 ppm	
THC som propan-ekv.	5,6 ppm	3,8 ppm	
SO ₃ (% av SO _x)	1,6 - 2,0 ppm (2%)	1,6 ppm (2,0 %)	NaCl-fälla*
Stoft	10,4 - 31,0 mg/Nm ³	19,6 mg/Nm ^{3**}	
* Kontrollerad kondensation, som SNV rekommenderar, ger högre SO₃-halter än NaCl-fällorna. Detta beror troligen på att SO₂ bildade ammoniumsalter i provtagningsstråget för kontrollerad kondensation och interfererade på så sätt med SO₃-analysen. ** Troligen påverkad av högt ammoniakslip			

Tabell 3.4 Kampanjdata w 346 i Linköping

Table 3.4 Campaign data w 346, Linköping

3.3 Katalysatoranalyser

Analysmetoder och gemensamma förutsättningar redovisas i bilaga 3.

Katalysatorn i Linköping hade under driftsäsongen 1993/94 problem med stort ammoniakslip, se avsnitt 3.1. För att komma till rätta med problemet tvättade leverantören Steuler blocken (troligen med en jonbytarväska). Det råder osäkerhet om i vilket lager blocket var placerat före tvätten eftersom blocken inte behöll sina inbördes platser i katalysatorlagren efter tvätten. Detta försvårar utvärderingen.

Mätning av yta och porstorleksfördelning

Analysår	Drifttid h	Läge	BET-yta m ² /g	Medelpordiam. Å	Mikroporvol. cm ³ /g	Total porvolym cm ³ /g
	0	-	184,7	37,9	0,0533	0,1645
1993	8000	In	91,4	63,8	0,02	0,1379
1993	8000	Ut	90	56,2	0,02	0,1104
1994	10000*	In	98,8	38	0,0279	0,1022
1994	10000*	Ut	118,9	44,5	0,0372	0,0932
1994	12148	In	97,9	37	0,0274	0,0927
1994	12148	Ut	104,7	50	0,0249	0,1104

* Katalysatorn har precis tvättats av leverantören

Tabell 3.5 Katalysatoryta och volym i Linköping

Table 3.5 Catalyst area and volume, Linköping

Linköpings katalysator är zeolitbaserad. Därför är aktiviteten starkt kopplad till mikroporerna. Mätningarna från **1993** visar att mikroporvolymen har halverats efter 8 000 h.

Tabell 3.5 visar att Steulers tvätt (10 000 timmar) öppnade upp en del av ytan. De tvättade bitarna är dock mycket inhomogena och ytan (BET-ytan) varierar mellan 99 och 119 m²/g. Efter ytterligare användning (12 148 h) har ytan minskat något. Inloppet till blocket är mer belagd, och har därför mindre BET-yta, se tabell 3.5. Alla data som erhållits hittills visar på att den kraftigaste effekten erhålls tidigt under användningen. Igensättningen går till en viss nivå varifrån den sedan endast förändras långsamt. Inga större skillnader märks mellan in- och utloppet av katalysatorn. Detta kan tyda på att katalysatorbeläggningarna har nått sitt slutstadium i det första katalysatorlagret och att blocken i nästa katalysatorlager har börjat beläggas.

Analys av katalysatorns sammansättning med ESCA

ESCA analyserar endast det absoluta ytterlagret på katalysatorn.

Mätningar genomförda **1993** av Linköpings använda katalysator.

Viktsprocent									
Na	Zn	O	Ca	C	Si	Al	P	S	V
1,57	0,15	46,92	2,64	19,63	10,24	5,68	1,00	12,06	0,11

Tabell 3.6 ESCA-anlays av Linköpings använda katalysator på blockets inloppssida

Table 3.6 ESCA-analysis of inlet area of used catalyst, Linköping

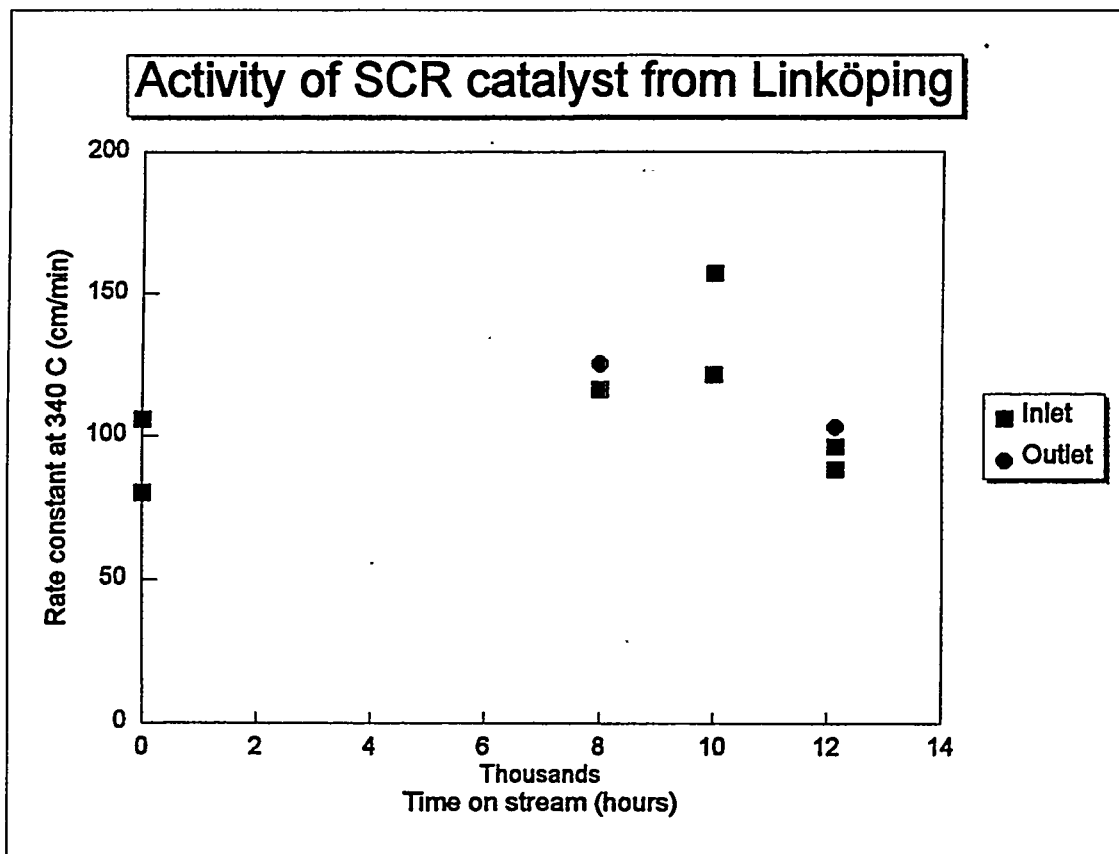
Den oanvända katalysatorn innehåller huvudsakligen Si, Al, O och en relativt hög halt fosfat. Den innehåller inte Na eller Ca.

Den använda katalysatorn har fått beläggningar av Na och P, främst i inloppet. Beläggningar av Ca och Zn finns både i in- och i utlopp. Svavelhalten har också ökat vilket tyder på beläggningar av sulfater. Beläggning av ammoniumbisulfat detekterades också.

En jämförelse genomförd **1994** av block före och efter Steulers rengöring visar att tvätten har tagit bort en hel del föroreningar men tvättningen sker inte homogent över hela katalysatorn. Halterna av kalcium, fosfor, svavel och zink eller natrium har minskat kraftigt totalt. Dessutom har halten aluminium minskat radikalt, vilket är allvarligt, eftersom antalet aktiva säten brukar vara direkt relaterat till aluminiumhalten. Analysen visar också att sot förekommer i högre andel än tidigare, liksom kväve och vanadin.

Aktivitetmätningar

Resultatet är i viss mån svårtolkat på grund av att prover inte kunnat tas med jämna driftsintervall utan alla prover har tagits mellan ca 8 000 - 12 000 driftstimmar.



Anmärkning: Effekt av drifttiden på katalysatorns aktivitet mätt vid vissa fixa temperaturer.

Figur 3.3 Aktivitet hos Linköpings katalysator

Figure 3.3 Activity of SCR catalyst from Linköping

Analysen som genomfördes **1993** visar att aktiviteten är högre för använd än oanvänd katalysator. Den oanvända visade sig innehålla betydande mängder fosfor, vilket skulle kunna vara förklaringen till den lägre aktiviteten. Inloppet på den använda katalysatorn hade något lägre aktivitet än utloppet vilket tyder på att förgiftningen sprider sig längs med katalysatorblocket med tiden.

Aktiviteten för den tvättade katalysatorn mättes **1994** i två försök med upphettning till ca 500 °C. Aktiviteten har ökat som följd av tvättningen. Vid högre temperaturer har den tvättade katalysatorn en ca två gånger högre aktivitet än före upphettningen. Den andra körningen visar på en högre aktivitet vid låga temperaturer och en lika stor aktivitet vid höga temperaturer som det första försöket. Resultaten kan tolkas som att högtemperaturbehandlingen åstadkommit att vatten och annat som blockerat porerna har försvunnit, vilket ger en högre aktivitet, som sannolikt inte är bestående. De senare mätningarna (12 148 h) visar att blocken deaktiverats kraftigt sedan tvätten.

Även andra mätningar genomförda på katalysatorblocken från Linköping visar på en maximal aktivitet efter 8000 timmars drifttid. En viss aktivisering erhålls alltså initialt och därefter en långsam deaktivering.

Selektivitetsmätningar

Lustgas bildas inte i någon större mängd vare sig med oanvänd eller använd katalysator i laboratorieförsök utan närvaro av vatten. I verkligheten finns fukt i rökgasen, vilket ytterligare förhindrar lustgas bildning.
[19]

Reaktionen då NO_x reduceras till N_2 är ca 100-1000 gånger snabbare än reaktionen då SO_2 omvandlas till SO_3 .

Mätningar av SO_2 -oxidation över monoliter från katalysatorer i Linköping, Oskarshamn och Skultuna har genomförts. Resultaten från körningen visar att oxidationen av SO_2 till SO_3 på färsk katalysator leder till irreversibel sulfatbildning, som blockerar katalysatorytan för vidare SO_2 -oxidation. De använda katalysatorerna gav genomgående en lägre och stabilare SO_2 -omsättning, eftersom de har nått en mättnadsnivå av sulfat.

4. OSKARSHAMN

SCR-anläggningen fungerar bra efter det att man har kommit till rätta med stoftproblemen genom att sänka smörjoljans TBN-tal. För en summerad bild av anläggningens drifthistoria, emissionsmätningar och katalysatoranalyser, se bilaga 4.

4.1 Drifterfarenheter

Den sammanlagda tiden från order till avklarad provdrift i november 1991 var 14 månader, dock med beaktande att drift med gasol fortfarande inte fungerar (sommaren 1995). Den tiden omfattar dock inte bara SCR-reaktorn utan ett komplett dieselmotorsvärmeverk.

Oskarshamn		1991/92	1992/93	1993/94	1994/95
Drifttid	h	2287	2977	2454	3805
Ack. drifttid	h	2287	5264	7718	11523
Ekvalent fullasttid	h	1994	2413	1919	2537
Ack. ekvivalent fullasttid	h	1994	4407	6326	8863
Starter/ säsong	st	30	30	30	30
otillgänglighet SCR	h		103	1	5-10

Tabell 4.1 Drifttider och tillgänglighet för SCR i Oskarshamn

Table 4.1 Operation time and availability for the SCR-system in Oskarshamn

Under säsongen 92/93 orsakades otillgängligheten av påslag av kalciumsulfat på katalysatorn. Orsaken 93/94 var ammoniakläckage. Vid flertalet övriga fel har anläggningen körts vidare genom att skifta pumpar och filter eller genom att köra insprutningen manuellt. Vid ett flertal tillfällen under våren 1993 kördes insprutningen manuellt p g a ett programfel i styrdatorn.

Hittills har motorn oftast körts på lättolja. Ca 900 timmars drift med gasol har körts. Fram till sommaren 1993 användes smörjolja Exmar 30 TP 40 med TBN-tal 30. Därefter har smörjolja 12 TP 40 med TBN-tal 12 använts. Analys av ammoniaklösning, smörjolja och Eo1 har genomförts m a p alkaliinnehållet.

Li mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	
< 0,1	5	0,2	5600	Ny smörjolja, TBN 12
< 0,1	6	0,2	5400	Beg smörjolja, TBN 12
< 0,1	6	0,2	13200	Ny smörjolja, TBN 30
< 0,1	10	0,3	11400	Beg smörjolja, TBN 30
< 0,1	8	0,3	2,5	Eo1
< 0,02	3	< 5	0,7	Ammoniaklösning

Tabell 4.2 Ammoniaklösning-, smörjolje- och bränsleanalys i Oskarshamn

Table 4.2 Analysis of ammonia solution, lubricant oil and fuel oil in Oskarshamn

Utifrån genomförda analyser av smörjolja, bränsle och ammoniaklösning har tillförda mängder av K, Na, Li och Ca beräknats.

Ca 100 gånger mer kalcium har tillförts katalysatorn än natrium, men natrium har dubbelt så stark förgiftningsverkan. Na "fastar" dessutom i större utsträckning på katalysatorn.

Zink har vid andra katalysatorförsök visat sig ge kraftiga förgiftningstendenser. Katalysatoranalyserna i detta projekt har inte närmare undersökt zinks inverkan.

Baserat på förbrukning av oljor och reduktionsmedel samt analyser av dessa ses att Ca-belastningen uteslutande härrör från smörjoljan (99,7%). K härrör främst från ammoniak och till 25% från dieselbrännolja. Na har betydligt kraftigare deaktiverande effekt än Ca.

Stoft

Ett stort problem för Oskarshamn har varit de kraftiga stoftpåslagen på katalysatorn. Manuell renblåsning av katalysatorelementen med tryckluft gjordes sommaren 1992. I februari 1993 hade tryckfallet ånyo stigit till en för hög nivå. Denna gång dammsögs blocken på plats. Efter dammsugningen var tryckfallet fortfarande högre än vad leverantören hade uppgivit.

I juni 1993 öppnades katalysatorn igen och renblåstes med tryckluft. Stoftet på det första katalysatorlagret var då svart på ytan, eventuellt något ljusare en bit in. Troligtvis bestod det av CaSO_4 blandat med oförbränt. Stoftet på de följande katalysatorlagren innehöll mindre mängd

oförbränt och var därmed ljusare, mer som ett grå-vitt pulver. I Oskarshamn användes då en smörjolja med TBN30 samtidigt som motorn körs på en brännolja med $< 0,1$ % svavel. För att komma till rätta med stoftproblemet bytte Oskarshamn sommaren 1993 till en smörjolja med lägre TBN-tal. Efter det har de stora problem man har haft med stoftpåslag försvunnit.

Under vårvintern 1994 installerades sotblåsningsutrustning mellan varje katalysatorlager. Under sommaren 1994 har katalysatorelementen plockats ut för renblåsning.

Katalysatorn öppnades igen sommaren 1995. Ett visst stoftpåslag fanns fortfarande kvar. Sotblåsarna verkar inte ha någon avsevärd effekt. På baksidan av blocken kunde man se antydningar till beläggning av gipspulver.

Motorn har testkörts ca 1 000 timmar med gasol som huvudbränsle. Vid gasoldrift har konstaterats att det bildas ett mycket fint lätt stoft. Viktmässigt är det små mängder men stoftet syns i rökgaserna från skorsten och sätter sig på avgaspannans värmeöverföringsytor, vilket påverkar anläggningens verkningsgrad negativt. Det är troligt att också katalysatorn påverkas av den ökade stoftbildningen genom ökat tryckfall och igensättningar.

Driften med gasol som bränsle är inte färdigutvecklad, men det är viktigt att vara observant på följderna av en utökad gasoldrift.

Katalysatorblock

Katalysatorblocken är mycket sköra. Många är spruckna och saknar småbitar. Katalysatorleverantören Norton menar dock att så länge tryckfallet inte blir för högt och reduktionsgraden klaras är det inte något problem.

Katalysatorlagrens placering

Sommaren 1993 löstes en option in på 5 ppm ammoniakslip, vilket ledde till att Wärtsilä installerade ett fjärde katalysatorlager. Lagret placerades först i strömningsriktningen i reaktorn och inte som brukligt sist. Samtidigt placerades de gamla lagren om enligt följande: Som lager 2 placerades det lager som tidigare var placerat sist. Som lager 3 placerades det lager som tidigare var lager 2 och som lager 4 placerades det lager som tidigare var placerat först. Under driftåret 93/94 har alltså katalysatorn arbetat med ett nyinstallerat lager. Vanligtvis placeras det nya och mest aktiva katalysatorlagret sist eftersom det är svårast att reduce-

ra NO_x mot slutet då halterna är låga. Nortons strategi bryter därför mot den gängse. Detta försvårar projektets utvärdering.

Katalysatorprovbitar från det ursprungliga första lagret, dvs det som 93/94 varit det sista lagret, har skickats till Lund för analys. Sommaren 1994 återställdes den ursprungliga placeringen av katalysatorlagren. Det fjärde lagret som installerades sommaren 1993 placerades sist.

Emissionsmätssystem

Ammoniak har kommit in i den NO_x -mätutrustning som finns före ammoniakindysningen och orsakat fel i denna. Avståndet mellan mätpunkten och indysningen av ammoniak har uppenbarligen varit för litet. Felet rättades till hösten 1993.

Reglering

Den ursprungliga ammoniakregleringen bestod av tre olika reglerstrategier. I normalfallet använde man sig av bränsle in/ NO_x före katalysator och NO_x efter katalysator som reglerparametrar.

I fall två använde man sig av bränsle in och NO_x efter katalysatorn. I tredje reglerfallet var det bränsle in och NO_x in som användes.

Att använda sig av tre skilda reglerstrategier visade sig för komplicerat och krävde större kapacitet än reglersystemet klarade av. Detta tillsammans med en del programfel gav upphov till svängningar i regleringen på bl a dellast.

1993 rensades de två sist ovan nämnda reglerstrategierna bort samtidigt som en del programfel rättades till och regleringen fungerade granska bra.

Efter ytterligare modifiering av reglerprogrammet under 1994 fungerar detta utmärkt med snabb och bra inreglering utan svängningar.

Ammoniaksystem

I filtren uppströms ammoniakpumparna har man fått igensättningar. Vid varje leverans av ammoniak har filtren före de yttre pumparna satt igen sig i genomsnitt 2 ggr/leverans. Man har trott att det har rört sig om korrosionsprodukter från ammoniaktanken, eftersom den är gjord i kolstål. Tanken inspekterades sommaren 1994. Inga korrosionsskador noterades.

Tidigare lossades ammoniaken genom att den trycktes in med luft från tankbil till lagertank. Vid avslutad lossning kom då luft in i ledningen, vilket förmodligen gav upphov till korrosionsprodukterna som satte igen filtren. Idag pumpas ammoniaken in i lagertanken på konventionellt sätt. Numera är problemet med täppta filter borta.

En av de inre ammoniakpumparna har renoverats ett antal gånger med början 1992 efter att ha gått sönder. Sommaren 1994 ersattes alla fyra ammoniakpumpar. De ersattes med två nya varvtalsstyrda ringpumpar, 2 x 100%, placerade ute vid ammoniaktanken.

4.2 Emissionsmätningar

4.2.1 *Översikt över genomförda emissionsmätningar*

Vattenfall Utveckling har genomfört två emissionsmätningar under projektets gång. Den första mätomgången genomfördes under februari 1994. Mätningarna omfattade då dels långtidsmätningar, dels vissa manuella mätningar av innehållet i rökgaserna före och efter katalysatorn. Den andra mätomgången genomfördes i december 1994. Denna gång koncentrerades mätningarna på att studera koncentrations-, flödes- och temperaturprofiler före och efter katalysatorn samt att kontrollera katalysatorns reduktionsgrad kontra ammoniakslip.

Alla gashalter som anges nedan gäller torr gas och aktuell syrehalt.

4.2.2 *NO_x-reduktion och ammoniakslip*

I tabell 4.3 redovisas typiska data över NO_x- emission och ammoniakslip, sammanställt från underlagsrapport 2 och 7. Mätningarna vid oljedrift är gjorda i februari 1994 och mätningarna vid gasoldrift är gjorda i december 1994.

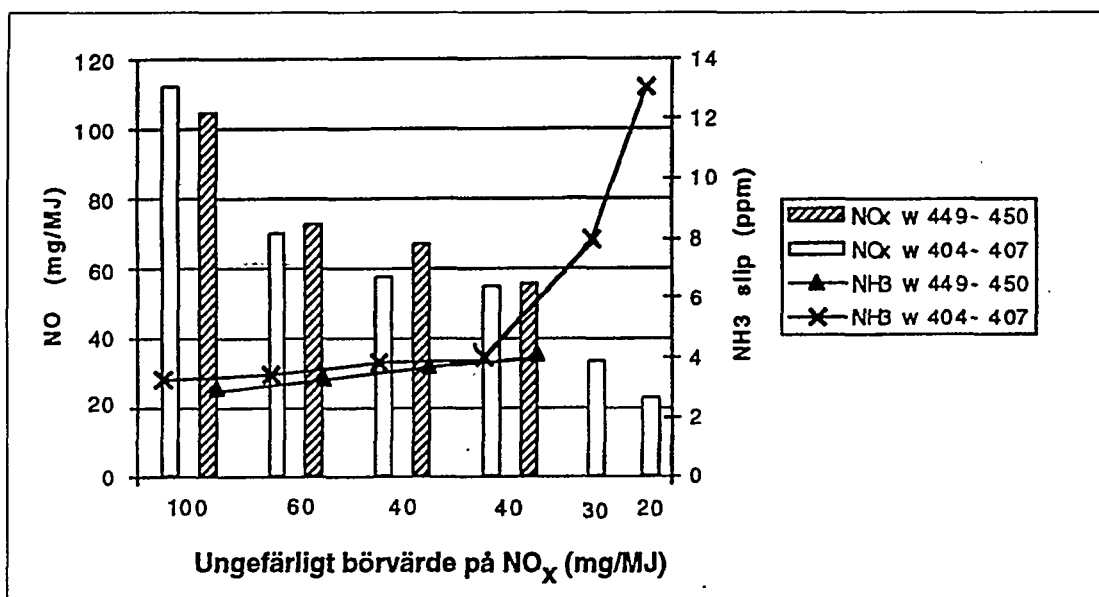
Bränsle		Gasol	Gasol	Eo1	Eo1
Nyttig effekt	MW	≈ 14	7,7	≈ 14,5	7,7
NO _x -halt före SCR	ppm	610	830	1 100	1 190
NO _x -halt efter SCR	ppm	66	63	76	71
NO _x -emission (e. SCR)	mg/MJ	103	99	101	99
NO _x -reduktionsgrad	%	≈ 89	≈ 92	≈ 93	≈ 94
Ammoniakslip	ppm	≈ 4 ¹⁾	≈ 4 ¹⁾	3,3	2,1

1) Uppmätt genom att beräkna medelvärdet av ammoniakhalten i profilen efter SCR.

Tabell 4.3 Typiska data för NO_x och ammoniakslip vid normal inställning av NO_x-emissionsbörvärdet (100 mg/MJ) i Oskarshamn

Table 4.3 Typical NO_x- and NH₃-slip data. Normal NO_x-emission setpoint, 100 mg/MJ. Oskarshamn

Figur 4.1 visar slipet vid olika NO_x-halter efter katalysatorn vid full last vid två mättillfällen under 1994. Samtliga slipmätningar är gjorda där koncentrationsprofilen visar den högsta ammoniakkoncentrationen. Medelvärdena på slippet är alltså något lägre än de som redovisas i figuren. Som framgår av figuren kan betydligt lägre NO_x-halter än 100 mg/MJ nås utan att slippet går över 5 ppm med den aktivitet katalysatorn har vid mättillfällena.



Figur 4.1 Resultat från försök vid fullast vid två olika tillfällen under 1994 i Oskarshamn. Olika inställning på NO_x-emissionen. Ammoniakslip vid olika utgående NO_x-halter

Figure 4.1 Results from full-load operation at two different times during 1994. Different NO_x-emission setpoints. Ammoniaslip and NO_x-emissions

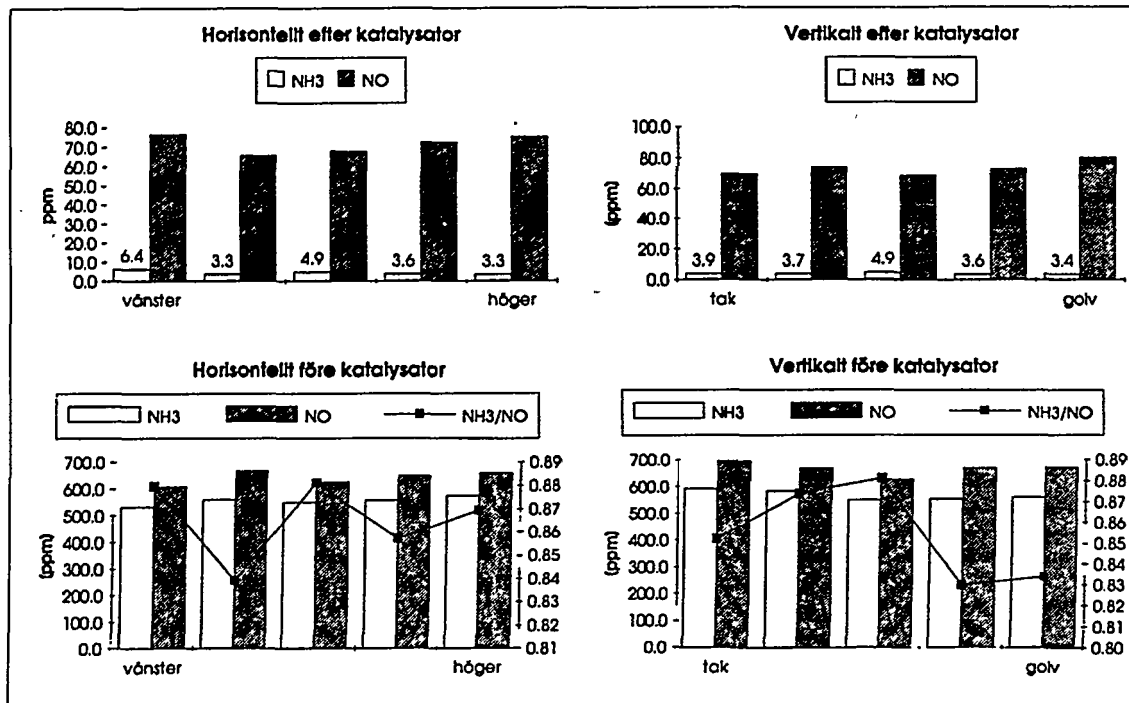
4.2.3 Profiler för gaskoncentrationer-, flöde- och temperatur

Vid mätningarna **1993/94** konstaterades en NO_x -koncentrationsgradient över kanaltvärsnittet efter katalysatorn. Även NH_3 visade en gradient med högre NH_3 -koncentration där låg NO_x -halt mättes. Detta antydde en inhomogen inblandning av ammoniak i rökgasen efter turbon.

Mätningar under *driftsäsongen 1994/95* koncentrerades därför kring att mäta eventuella profiler kring SCR-reaktorn.

Temperaturprofilen både före och efter katalysatorn är mycket jämn. Det finns ingen tendens till temperatursvackor som skulle kunna tyda på otillräcklig isolering av katalysatorn. Rökgasflödesprofilen före katalysatorn vid fullast visar att turboaggregatet ger upphov till en snedbelastning av katalysatorn. Rökgasflödet är större i den övre och högra delen av inloppstvårsnittet sett från dieselmotorn. Den ojämna profilen utjämnas efter katalysatorn men ej fullständigt.

Ammoniakkoncentrationen är relativt homogen med små variationer före katalysatorn vilket indikerar att indysningen fungerar ganska bra, se figur 4.2. Genom att studera kvoten mellan ammoniak och kvävemonoxid samt rökgasflödesprofilerna finner man en korrelation mellan ingående och utgående koncentrationsprofiler. En hög rökgasflödes hastighet och därmed kraftigare belastning på motsvarande katalysatordel resulterar i högre koncentration i utloppet än vid normal belastning. Detta framgår tydligt i taksektionen av katalysatorblocket och den högra sektionen. Profilen på utloppssidan beror också av förhållandet mellan ammoniak och kvävemonoxid på inloppssidan. En högre kvot medför högre ammoniakslip och lägre kvävemonoxidkoncentrationer, vilket överensstämmer med katalysatorns reduktionsprincip. Då de båda parametrarna flödesfördelning och stökiometri samtidigt och på olika sätt påverkar koncentrationsprofilen efter katalysatorn är det svårt att tolka till vilken grad respektive parameter påverkar profilens utseende.



Figur 4.2 Koncentrationsprofiler i Oskarshamn

Figure 4.2 Concentration profiles, Oskarshamn

I Oskarshamn har utsugspunkten för anläggningens NO_x -mätsystem råkat hamna i ett parti i katalysatorutloppet där NO-halten uppvisar ett minimum. Detta faktum visar sig som ett systematiskt fel då jämförelse görs mot instrument som mäter någon annanstans i rökgaskanalen.

4.2.4 Trender

Det finns ett tydligt samband mellan last och ammoniakslip. Slipet ökar med ökande last. Mätningar visar också att reglersystemet inte alltid hänger med vid laständringar. Ammoniak överdoseras initialt då lasten halveras.

Mätningarna visar också att då börvärdet på NO_x -emissionen ändras måste man köra i flera timmar innan ammoniakslippet har stabiliserats.

4.2.5 Övriga mätparametrar

Typiska driftdata visas i tabell 4.4.

Oskarshamn		
Effekt (nyttiggjord)		14,5 MW (el och värme)
Parameter	Före katalysator	Efter katalysator
SO ₂		9 ppm*
SO ₃	< 0,03 ppm	< 0,03 ppm
CO	26 ppm	70 ppm
THC propanekv.	16 ppm	< 1 ppm
N ₂ O	2 ppm	2 ppm
Stoft	≈ 2,7 mg/nm ³	≈ 2,9 mg/ nm ³
Effekt (nyttiggjord)		7,7 MW (el och värme)
CO	36 ppm	101 ppm
THC propanekv.	25 ppm	2 ppm
N ₂ O	3 ppm	3 ppm
Stoft	≈ 3 mg/nm ³	≈ 3 mg/ nm ³
* Uppmätt med DOAS		

Tabell 4.4 Typiska mätresultat vid dieseloljedrift i Oskarshamn, w 404- 407

Table 4.4 Typical measured data in Oskarshamn, w 404-407.
Fuel: dieseloil

4.3 Katalysatoranalyser

Analysmetoder och gemensamma förutsättningar redovisas i bilaga 3.

På grund av omflyttning av lagren, se avsnitt 4.1, kompliceras utvärderingen. Det lager som under säsongerna 91/92 och 92/93 var var placerat först var under säsongen 93/94 placerat sist. Den ursprungliga ordningen återställdes dock sommaren 1994. Man kan därför se driftsäsong 1993/94 som en viloperiod för det "första" katalysatorlagret.

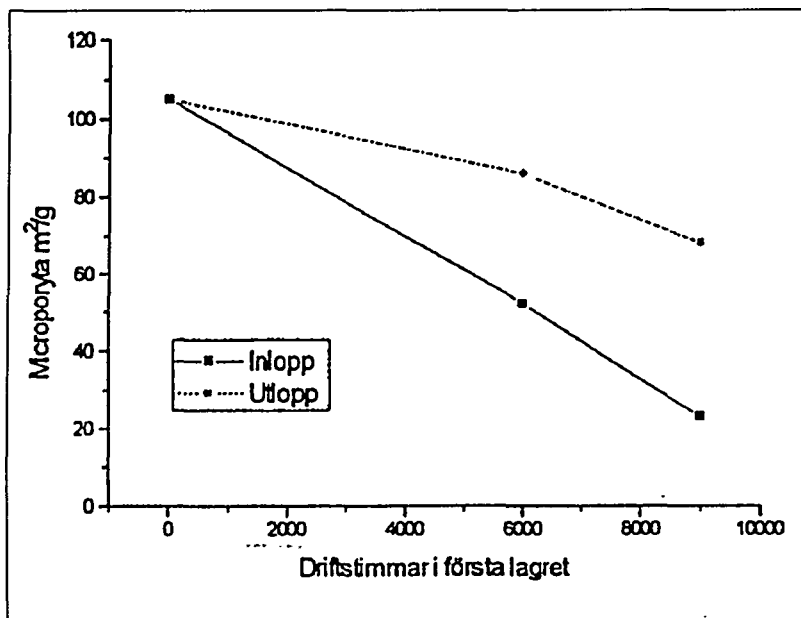
1994 gjordes analyser på block som först suttit i det första lagret och därefter placerats sist, för att därefter flyttas fram igen (prov a och b). Resultaten visar på en ojämn belastning över tvärsnittet.

Mätning av yta och porstorleksfördelning

Analysår	Drifttid h	Läge	BET-yta m ² /g	Tot. pordiam. Å	Mikroporvol. cm ³ /g	Porvol. cm ³ /g
	0		180,9	41,3	0,05	0,2156
1993	6000	In	105,1	65,5	0,02	0,1721
1993	6000	Ut	155,3	50,7	0,04	0,1971
1994	8444	a, In	117,1	59,9	0,03	0,1800
1994	8444	a, Ut	122,4	63,1	0,02	0,1900
1994	8444	b, In	146,4	52,9	0,04	0,1937
1994	8444	b, Ut	139,6	58,5	0,03	0,2040
1995	11528	In	59,2	98,4	0,01	0,1708
1995	11528	Ut	132,4	71,4	0,03	0,2363

Tabell 4.5 Yta och porstorlek hos katalysatorn i Oskarshamn

Table 4.5 Oskarshamn catalyst: Area and porosity



Figur 4.3 Mikroporytan som funktion av drifttiden för första lagret i Oskarshamn

Figure 4.3 Micropore area as a function of operating time of the first catalyst layer in Oskarshamn

Mätningar genomförda 1993 visar att BET-ytan för block med 6000 driftstimmar har minskat till ungefär hälften (60,9%). Det är en stor skillnad i yta mellan in- och utlopp på det använda blocket. Det framgår att mikroporerna sätts igen först genom den stora skillnaden i mikroporyta mellan in- och utlopp på den använda katalysatorn, se figur 4.3. Mikroporvolymen utgör endast 24% på oanvänd katalysator och minskar

som mest till 16% på använd katalysator. Ytminskningen beror på att en anrikning av blockerande komponenter, framförallt av gips (CaSO_4) och ZnSO_4 .

Den lägre andelen mikroporöst material i Oskarshamns zeolit jämfört med Linköpings förklaras av att Oskarshamnskatalysatorn inte är ren zeolit. Den består av en blandning av ren zeolit och vanadinpentoxid på titandioxid. Eftersom vanadinpentoxiden och titandioxiden inte är mikroporösa blir resultatet en mindre mikroporös katalysator.

Ytmätningarna genomförda 1995 av block med 11528 drifttimmar visar att BET-ytan fortsätter att minska kraftigt. Ytan i inloppet är nu endast en tredjedel jämfört med oanvänd katalysator. Utloppsdelen förlorar yta betydligt långsammare. I blockets utlopp återstår tre fjärdedelar av ytan.

Den största delen av ytminskningen är förlust av mikroporer. Endast en femtedel av mikroporytan finns kvar i inloppet medan två tredjedelar finns kvar i utloppet, se figur 4.3. På Oskarshamns katalysator, som delvis är zeolitbaserad, är den övervägande delen av aktiviteten lokaliserad till mikroporerna. Den stora minskningen av mikroporyta är därför allvarlig. Förlusten av mikroporyta går snabbare än förlusten av BET-yta.

Analys av katalysatorns sammansättning med ESCA

Den oanvända katalysatorn består av Al, O, Si, C, V och Ti, dvs zeolit med tillsats av vanadin och titan. Inga beläggningar av S kunde detekteras.

Analysen gjord 1993 av Oskarshamns använda katalysator visar följande:

Viktsprocent									
Na	Zn	O	Ca	C	Si	Al	S	V	Ti
0,11	2,44	47,09	9,97	13,05	3,26	6,46	13,77	0,47	3,38

Tabell 4.6 ESCA-analys av Oskarshamns använda katalysator på blockets inloppssida

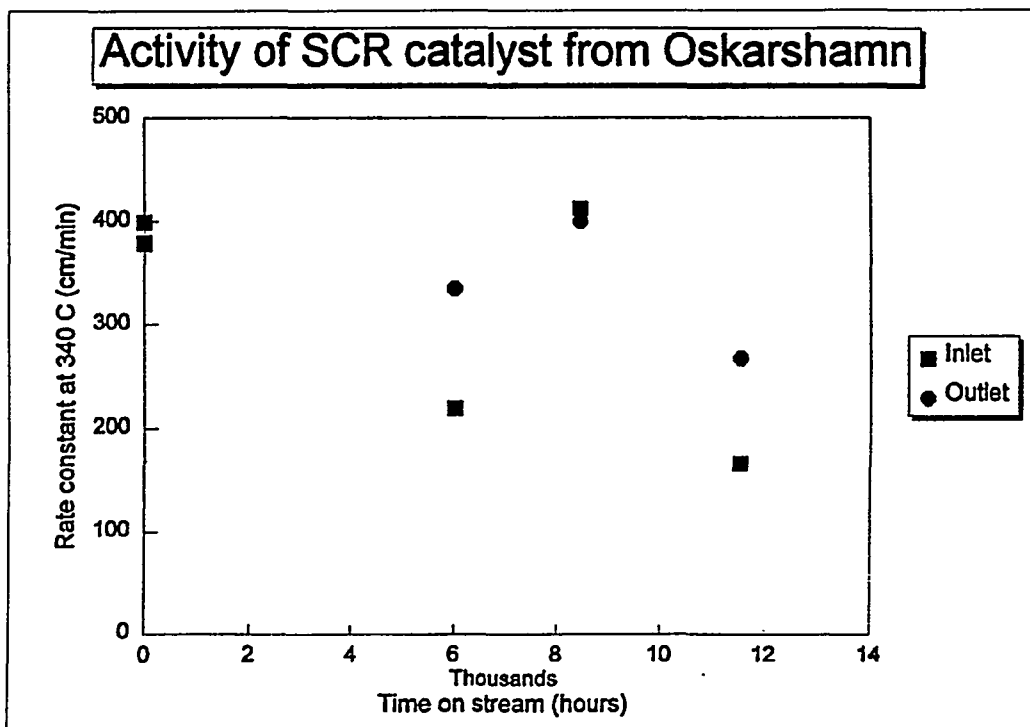
Table 4.6 ESCA-analysis of inlet area of used catalyst, Oskarshamn

Den använda katalysatorn har fått beläggningar av Na, Ca, Zn och S. Beläggningarna är avsevärt mycket större i inloppet än i utloppet.

Beläggningar av ammoniumbisulfat detekterades också.

Aktivitetmätningar

Analyserna visar att det finns block med mycket olika aktivitet i Oskarshamn. Det tyder på en ojämn belastning.



Figur 4.4 Aktivitet hos katalysatorn i Oskarshamn

Figure 4.4 Activity of SCR catalyst from Oskarshamn

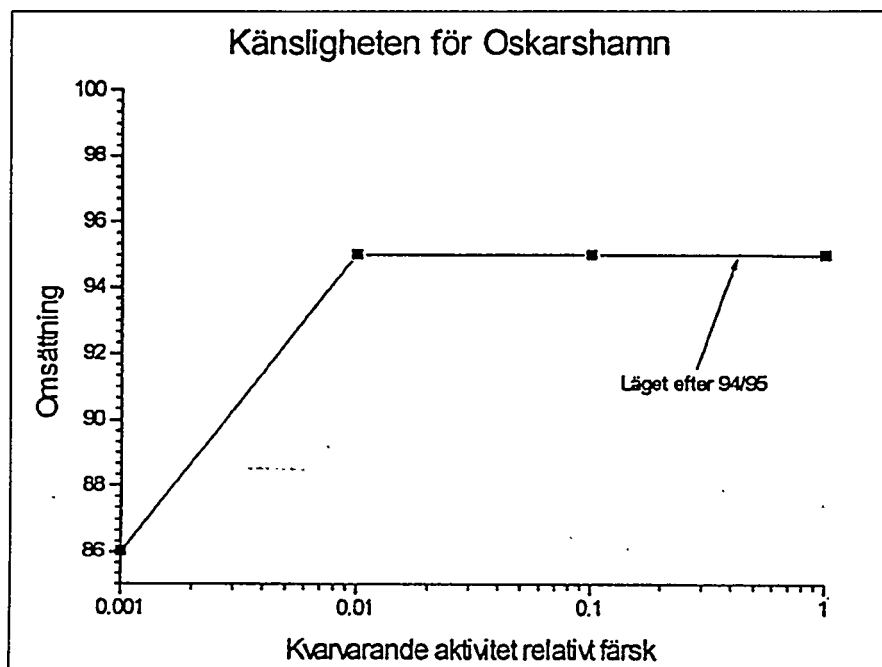
Mätning genomförd 1993 visar tydliga skillnader i aktivitet mellan oanvänd och använd katalysator, där den använda katalysatorn har lägre aktivitet. Dessutom ses en viss skillnad mellan inloppet och utloppet på blocket, där aktiviteten är lägre för inloppet. Detta tyder på att förgiftningen sprider sig längs med katalysatorblocket med tiden.

1994 års mätning (8 400 h) visar att aktiviteten har ökat som en följd av omplaceringen av blocken. Blocken har dock olika hög aktivitet. Blocket med mindre aktivitet har mindre yta och något högre kolhalt än det andra, vilket kan förklara skillnaden. ESCA-analyser visar att blocken innehåller gips, CaSO_4 , samt troligen ytterligare en svavelförening, t ex Na_2SO_4 . Analysen visar också att natrium finns i betydligt större mängder i inloppet av blocken än vid utloppet. Visuellt kan också konstateras att kraftiga beläggningar blockerar en del av hålen på blockets inlopps-sida.

Katalysatorblocket som har suttit 6000 timmar i det första lagret och sedan 2444 timmar i det sista lagret har högre aktivitet än en oanvänd ka-

talysator. Katalysatorn verkar ha återhämtat sig från den aktivitetsförlust som den fick i första lagret. Förmodligen rengjordes den i samband med flyttningen. När den sedan placerades i sista lagret med låg sotdeponering har förmodligen det kvarvarande sotet förbränts och katalysatorn regenererats. En omflyttning av de mest smutsade stenarna från det första lagret till det sista kan vara en genomtänkt strategi för att bibehålla katalysatorns aktivitet. Det motsägs delvis av 1995 års analys. Resultaten visar att aktiviteten återigen avtar när stenen åter placeras i första lagret. Den tycks inte ha fått någon uthållighet mot deaktivering, utan fortsätter i det läge som den sist hade.

Baserat på data från aktivitetsmätningarna kan medeldeaktiveringen simuleras med ett särskilt dataprogram, Einstein, som tagits fram vid Lunds Tekniska Högskola. Medeldeaktiveringen för första lagret är 85% och för hela bädden, 4 lager, 57% relativt oanvänd katalysator. En data-simulering som gjorts visar emellertid att det fordras en medeldeaktivering på 99 - 99,9 % för att omsättningen ska börja vika. Det första lagret med sina 15% aktivitet har emellertid kommit in i riskzonen och bör snart betraktas som förbrukat.



Figur 4.5 Kvarvarande aktivitet relativt färsk för hela katalysatorn
Figure 4.5 Remaining activity for the whole catalyst related to unused catalyst

Selektivitetsmätningar

En tendens till lustgasbildning kan ses vid höga temperaturer i laboratoriemiljö. Detta har dock ingen betydelse för verklig drift eftersom fukten i rökgasen kraftigt motverkar lustgasbildning.

Oxidation av SO_2 till SO_3 , se avsnitt 3.3 "Selektivitetsmätningar".

5. SKULTUNA

SCR-anläggningen fungerade bra efter att man kommit tillrätta med stoftproblemen genom att sänka smörjoljans TBN-tal. Urea fungerar bra som reduktionsmedel. För en summerad bild av anläggningens drifthistoria, emissionsmätningar och katalysatoranalyser, se bilaga 4.

5.1 Drifterfarenheter

SCR-reaktorn beställdes i juni 1991. Tillbyggnaden av katalysatorbyggnad och ureahantering var färdigställd i februari 1992 och montage av utrustning kunde börja. I slutet av april 1992 ställdes dieselmotorn av för storrevision och montage av rökgaskanaler och rökgasfläkt ägde rum. Montage av katalysatorutrustningen med hjälputrustning var färdigställt i augusti 1992. Storrevision av motorn avslutades i september och härfter testades motorn. Egentlig drift började i slutet av oktober.

Själva dieselmotorn i Skultuna havererade under säsongen 94/95. Inga erfarenheter finns därför från och med den säsongen.

Skultuna		1992/93	1993/94
Drifttid	h	3223	1939
Ack. drifttid	h	3223	5162
Ekvivalent fullasttid	h	2263	1471
Ack. ekvivalent fullasttid	h	2263	3734
Starter/ säsong	st	50	50
ack. antal starter	st	50	100
otillgänglighet SCR	h	0	0

Tabell 5.1 Drifttider och tillgänglighet för SCR i Skultuna

Table 5.1 Operation time and availability for the SCR-system in Skultuna

Från att ha använt smörjolja med TBN26 har man genom att blanda in smörjolja med TBN12 kommit ner till en smörjolja med TBN16.

En i projektet genomförd analys på urealösningen visar föroreningshalterna:

Li mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l
< 0,03	650	28	65

Tabell 5.2 Analys av urealösningen i Skultuna

Table 5.2 Analysis of urea solution in Skultuna

En i projektet genomförd analys på vattnet som späder urean visar föroreningshalterna:

Li mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l
< 0,05	20	5,4	54

Tabell 5.3 Analys av vatten för beredning av urealösning i Skultuna

Table 5.3 Analysis of water used for preparation of urea solution in Skultuna

Halterna av Na, K och Ca, som verkar som katalysatorgifter, är relativt höga i urealösningen jämfört med övriga anläggningarnas reduktionsmedel. Analyserna visar att natriumhalten främst kommer från urean.

Drifttillgänglighet för SCR-anläggningen

Två gånger rengjordes SCR-anläggningen under säsongen 92-93. Dieseln drifttillgänglighet påverkades knappast.

Stoff

Under den första säsongen ökade CO-emissionen successivt och det visade sig att katalysatorerna, särskilt oxidationskatalysatorn, hade försmutsats. Beläggningen har vid analys visat sig vara gips. Den smörjolja, som alltid tidigare använts i Skultuna, har efter motortillverkarens rekommendation haft TBN-talet 26. Då eldningsoljans svavelhalt under säsongen sänktes till 0,3 - 0,4 % från det tidigare 2,5% har TBN-talet för smörjoljan kunnat sänkas till 12. Eftersom ny smörjolja har blandats med den gamla sjönk TBN-talet till under 20. Sänkningen har skett i långsam takt för att undvika risk att skada dieselmotorn. Katalysatorn har satt igen och renblåsning har genomförts i början av januari och mars 1993. Installerad sotningsutrustning och sänkt TBN-tal har eliminerat igensättningen. Sotblåsning av katalysatorn sker 2 ggr/ dygn.

Katalysatorblock

Byte av oxidationskatalysatorer har skett. Den ursprungliga oxidationskatalysatorn som sattes in i två lager hade längden 150 mm med delning 3,7 mm och var belagd med palladium. Dessa gav ej önskat resultat och efter 200 drifttimmar byttes det första lagret ut mot en katalysator med samma delning som den tidigare, men belagd med platina istället för palladium. Med denna uppsättning kunde de första prestandaproven genomföras.

I början av driften hade man problem med gipsbildning. Detta ledde till att kanalerna i katalysatorblocken satte igen. Mottrycket blev då så högt att det sista lagrets block trycktes ut från sin modul.

Efter att detta hände bytte leverantören i mars 1993 ut de två lagren med oxidationskatalysator mot ett enda med längden 300 mm och med en delning på 6,3 mm. Även dessa katalysatorblock var belagda med platina. Med denna uppsättning genomfördes den andra omgången prestandaprov.

Korrosion

Någon korrosion kunde inte konstateras när man gjorde en revision 1993.

Ureasystem

Det är viktigt att ureakoncentrationen hålls konstant för att erhålla låga NO_x -emissioner. Den inköpta urean hanteras öppet av leverantören och kan därför innehålla föroreningar av olika slag. Man har haft problem med föroreningar som har satt igen silar. Det är viktigt att vattnet är tillräckligt varmt och att omrörningstiden är tillräcklig för att all urea ska lösa sig. Ett enkelt filter för urealösningen med utbytbara filterpatoner har förorsakat vissa problem och har därför bytts ut mot självrensande.

Ny kompressor för tryckluften till indysningen har installerats liksom ny pump för ureadoseringen.

5.2 Emissionsmätningar Skultuna

5.2.1 Översikt av genomförda emissionsmätningar

Mätningarna för projektets räkning genomfördes under mars 1994. Dessa omfattade kontinuerlig mätning av NO_x före katalysatorn samt NO

och ammoniak efter katalysatorn (dvs. även efter oxidationssteget) med DOAS-teknik. Dessutom gjordes en kortare mätning med FTIR-teknik efter katalysatorn, där spektra i efterhand granskades i syfte att undersöka förekomsten av bl a HNCO och N₂O. I anknytning till dessa mätningar genomfördes även en mer omfattande mätkampanj (konsult: MET-LAB) inom ett annat projekt [16], vars resultat delgivits detta projekt.

Inga mätningar genomfördes under 1995 eftersom anläggningen då stod still.

Alla gashalter som anges nedan gäller torr gas och aktuell syrehalt.

5.2.2 NO_x-reduktion och ammoniakslip

I tabell 5.4 redovisas typiska data över NO_x-emission och ammoniakslip som sammanställts från ref. [16]. Mätningarna avser perioden mars -94 och bränslet var EO-3 LS. Data för reduktionsgrad och emissioner avser i detta fall hela SCR-paketet inklusive oxidationssteg.

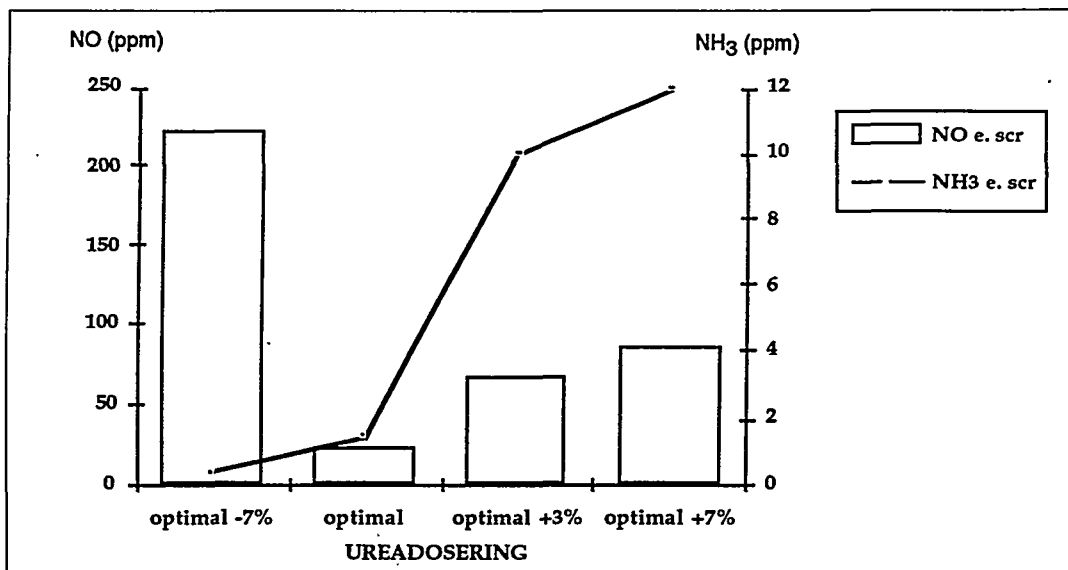
Nyttig effekt	MW	≈ 22 (≈full last)	≈ 12
NO _x -halt före SCR	ppm	1 541	1 569
NO _x -halt efter SCR	ppm	22	11
NO _x -emission (e. SCR)	mg/MJ	26	15
NO _x -reduktionsgrad	%	98,5	99,3
Ammoniakslip	ppm	6,6	1,0

Tabell 5.4 Typiska data från mars -94 för NO_x och ammoniakslip vid normal inställning av ureadosering i Skultuna

Table 5.4 Typical NO_x- and NH₃-slip data during normal urea injection in Skultuna. Data from March -94

Försök genomfördes med justeringar av ureadoseringen i förhållande till vad som kan uppfattas som "optimal" dosering, dvs den dosering som ger lägsta utsläppen. Lasten var vid försöken ca 20 MW, dvs nära full last, och resultaten redovisas i figur 5.1. Försöksresultaten präglas av det faktum att då ett ammoniakslip uppstår efter reduktionsdelen oxideras ammoniaken till NO i oxidationssteget. Detta innebär att NO ökar vid dosering både under och över den "optimala" (jmf med Linköping). Som framgår av figur 5.1 omvandlar oxidationssteget inte all ammoniak till NO utan bara omkring 70%. Även andra mätningar indikerade viss deaktivering av oxidationskatalysatorn m a p oxidation av kolväten [16]. Sam-

mantaget uppnådde dock systemet en mycket god NO_x -reduktionsgrad på nästan 99% utan signifikant ammoniakslip. Att det slip som presenteras i tabell 5.4 är något högre än vid optimal dosering i figur 5.1 beror sannolikt på att ureadoseringen vid detta mättillfälle var något för hög.



Figur 5.1 Resultat från fullastförsök där ureadoseringen varieras
Figure 5.1 Results from full-load operation with varied urea injection

5.2.3 Profiler för gaskoncentration, flöde och temperatur

Inga profilmätningar har genomförts inom projektet. Dock kan man utgå från att koncentrationsprofilerna är jämnare vid denna anläggning med tanke på att anläggningen har ett förhållandevis långt kanalparti mellan motor och katalysator, där en blandningskammare har monterats.

5.2.4 Trender och noteringar

I Skultuna styrs ureaflödet mot en reglerkurva som i princip är en funktion av lasten. Denna reglerkurva har konfigurerats så att den skall kompensera för lastberoende förändringar i NO_x -halten före katalysatorn. Denna kurva verkar inte vara riktigt rätt justerad eftersom man under mätperioden kunde se en återkommande tendens till att NO_x -halten efter katalysatorn ökade då lasten minskade. Orsaken till effekten bekräftas genom att även doseringsstökiometrin (mol urea/mol NO_x före katalysatorn) visar sig samvariera med lasten (medfas).

Vidare kan konstateras att kombinationen reduktions/oxidations-steg möjliggör ett ganska enkelt optimeringsförfarande för ureadoseringen

(det är "bara" att justera in minimal NO_x). Denna justering visade sig i praktiken vara ganska känslig på så sätt att en relativt liten avvikelse från "optimal" dosering kan resultera i signifikant ammoniakslip. Oxidationskatalysatorns eventuella deaktivering inverkan dock. Det kan vara svårt att avgöra om man hamnat under eller över optimum om man bara har en NO_x -analysator att styra efter.

I samband med våtsotning av avgaspannan noterades en tillfälligt förhöjd ammoniakhalt i skorstenen. Detta beror sannolikt på att ammoniumsalter som fallit ut i avgaspannan spolats loss under sotningen. Då temperaturen stiger igen efter sotningen förångas ammoniaken och avgår i gasform.

5.2.5 Övriga mätparametrar

FTIR-analysen gav inga detekterbara halter av vare sig lustgas eller HNCO . Vid mättillfället var dock även ammoniakslipet mycket lågt. Då man kan misstänka en koppling mellan ammoniakslip och eventuellt HNCO -slip innebär detta att man inte kan utesluta att HNCO kan förekomma vid ureabaserade deNO_x -system.

Tabell 5.5 redovisar några gaskoncentrationer uppmätta kring katalysatorn w 412, främst hämtade ur [16].

Parameter		Före SCR	Efter SCR och ox.kat.
SO_2 (beräknad)	ppm	82	82
SO_3	ppm	0,5	0,1
CO	ppm	195	155
THC (som propan)	ppm	39	4
N_2O	ppm	< 1	< 1

Tabell 5.5 Sammanställning av vissa data uppmätta mars -94 vid full last i Skultuna

Table 5.5 Full-load data measured in March -94 in Skultuna

5.3 Katalysatoranalyser

Analysmetoder och gemensamma förutsättningar redovisas i bilaga 3.

Skultunas katalysator är jämnt belagd med olika katalysatorgifter, till skillnad från block i Oskarshamn och Linköping. Detta beror troligen på att Skultuna har turbulator.

Mätning av yta och porstorleksfördelning

Analysår	Drifftid h	Läge	BET-yta m ² /g	Total pordiameter Å	Total porvolym cm ³ /g
	0		59,8	168,2	0,2513
1993	2729	In	57,3	178	0,2548
1993	2729	Ut	62,5	190,4	0,2980
1994	4668	In	60	176,9	0,2652
1994	4668	Ut	59,1	172,3	0,2544
1995	4891	In	58,1	170,6	0,2477
1995	4891	Ut	57,3	193,8	0,2778

Tabell 5.6 Yta och pordiameter hos katalysatorn i Skultuna

Table 5.6 Area and pore diameter of the catalyst in Skultuna

1993 års analys visar att ytan är ungefär densamma för oanvänd som använd katalysator. Porvolymen påverkas inte nämnvärt av driften.

Resultatet från ytmätningarna på Skultunas katalysator **1994** visar, jämfört med 1993 års analyser, att varken porvolymen eller BET-ytan tycks påverkas nämnvärt av användningen. Inte heller syns någon större skillnad mellan prov tagna i inloppet och utloppet av katalysatorblocket.

Skultunas katalysatorn är väl rengjord efter haveriet, se avsnitt 5.1, och detta avspeglas i resultaten i **1995** års mätningar. Ytmätningarna visar att Skultuna verkar ha en stabil yta som inte nämnvärt ändrar sig med drifttiden.

Analys av katalysatorns sammansättning med ESCA

Analysen som genomfördes **1993** visar att den oanvända katalysatorn innehåller ungefär lika delar viktsprocent Si och Ti. Dessutom innehåller den Al, Mg, W och V. Inga beläggningar av Ca, S och P.

Viktsprocent										
O	Ca	C	Si	Al	P	S	V	Ti	Mg	W
40,59	1,07	9,11	4,89	1,67	0,07	2,63	0,24	25,72	7,40	6,61

Tabell 5.7 ESCA-analys i Skultuna sommaren 1993 av använd katalysator på blockets inloppssida

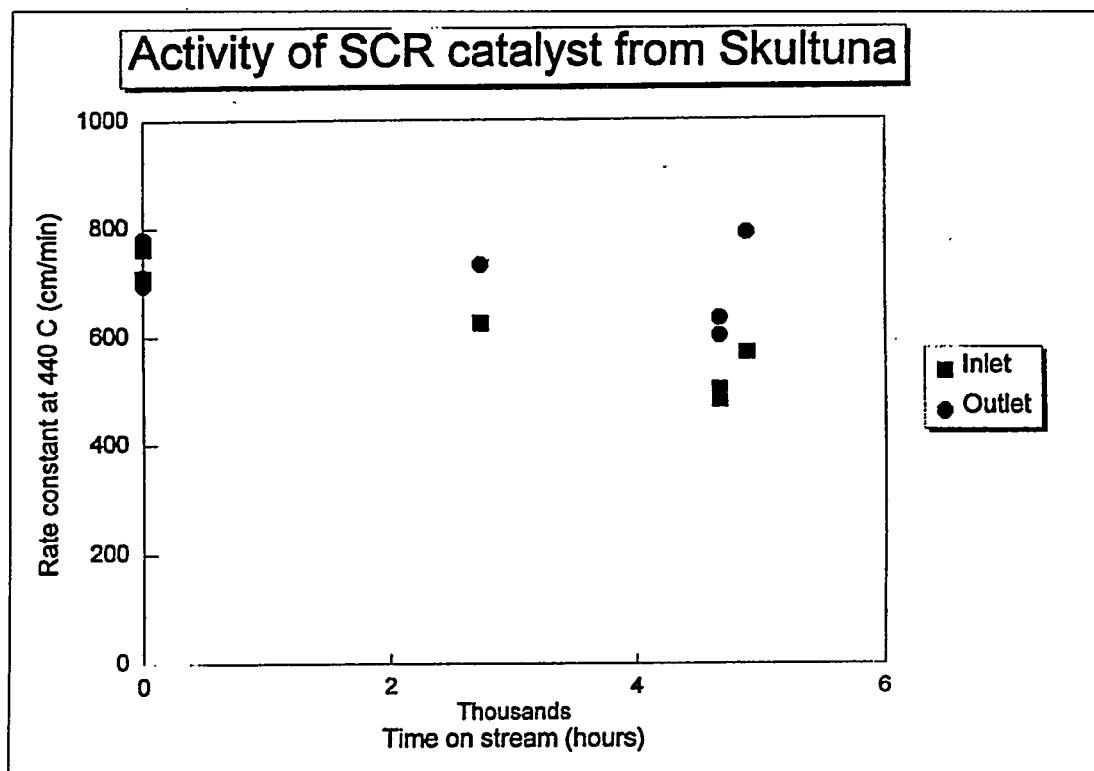
Table 5.7 ESCA-analyses of inlet part of used catalyst, Skultuna. Analyses made during summer -93

Den använda katalysatorn är belagd med Ca, främst i inloppet. Mängden S är ca 3 gånger större i inloppet än i utloppet. De aktiva komponenterna W och V utgör en tredjedel i den oanvända katalysatorn, vilket bekräftar att ytan hos det använda blocket är belagd och katalysatorns aktiva komponenter blockerade.

Katalysatorn (4700 h) undersöktes återigen 1994 med ESCA genom att analyser genomfördes på olika djup från ytan. Analysen visade att titanhalten håller sig relativt konstant genom materialet, vilket kunde förväntas eftersom den utgör en huvuddel av det ursprungliga färska materialet.

Natrium är däremot kraftigt anriktat till ytterytan och dess koncentration minskas till en sjättedel på 70 Å djup. Även svavel finns anriktat i ytan och dess halt minskas till hälften vid 50 Å under ytan. Av ESCA-analysen kan utläsas att svavel finns som sulfat på ytan, troligen gips. Kalcium däremot tycks öka med djupet. Detta kan eventuellt bero på byte av smörjolja till sådan med mindre kalcium.

Aktivitetsmätningar



Figur 5.2 Aktivitet hos katalysatorn i Skultuna

Figure 5.2 Activity of SCR catalyst from Skultuna

1993 års analys visar att aktiviteten ökar med temperaturen, vilket är förväntat. Använd katalysator har i inloppet en något lägre aktivitet än oanvänd.

Skultunas använda katalysator krossades och impregnerades 1994 ett antal gånger med gipslösning för att på så sätt erhålla olika grad av porblockering. Resultat visar att ju mer belagd katalysatorn blir desto lägre blir hastighetskonstanten och därmed aktiviteten, samtidigt som maximalt för reduktionsgraden förskjuts mot högre temperaturer. Den stora minskningen i hastighetskonstanten sker efter bara några impregneringar och planar ut mot en konstant hastighetskonstant vid höga tillsatser av gips.

1994 års mätningar visar att provet från det första lagrets ingång (med 4700 driftstimmar) har en kraftig beläggning av sot (kol). Kolskiktet sträcker sig ca två tredjedelar av blockets längd i flödesriktningen inuti kanalerna. Det kan diskuteras varför detta kolskikt inte har bränts bort under drift. Halterna av förgiftningskomponenter som svavel, kalcium, fosfor, natrium och zink är mycket låga i detta prov. Det är dock tydligt att beläggningen ökar med ökad drifttid. Detta är speciellt tydligt vad

gäller natrium, zink och fosfor. Natrium fanns inte i proverna från 1993. Natrium är ett känt starkt gift för SCR-katalysatorer eftersom natrium blockerar de sura sätena. ESCA-analysen visar också att de aktiva komponenterna wolfram och vanadin minskar med tiden. En beläggning av ytan ger naturligt denna effekt.

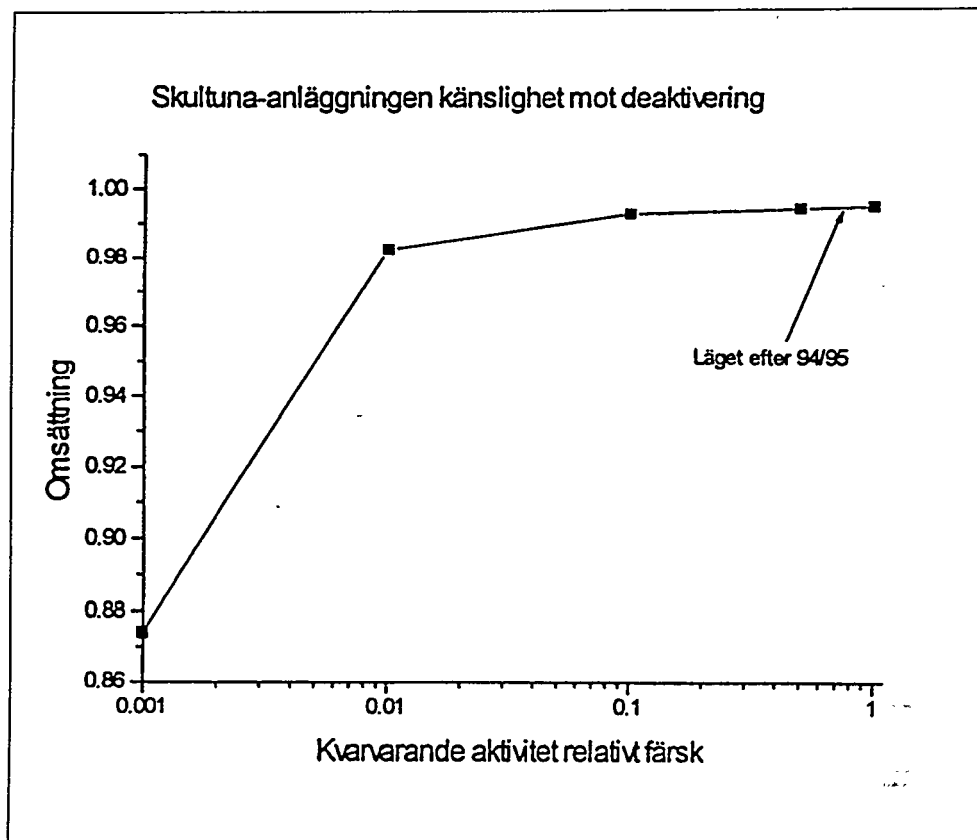
Den mest deaktiverade katalysatorn (4700 h) har vid 400°C en aktivitet som nästan halverats i förhållande till aktiviteten hos en färsk katalysator. Den höga sotbeläggningen kan vara förklaringen. En tendens till ökad aktivitet vid temperaturer över 400 °C kan skönjas. Det är i detta temperaturintervall som vanadinbaserade katalysatorer börjar förbränna dieselsot effektivt, vilket medför att sotbeläggningen i viss mån försvinner.

Resultatet både från aktivitetstester i form av monoliter och i form av partiklar visar klart att en deaktivering ägt rum av Skultunas katalysator mellan starten och 1994. Det är däremot svårt att korrelera aktiviteten till mängden beläggningar uppmätta med ESCA. Det tycks finnas två olika deaktiveringseffekter, dels en ytlig och dels en som tränger djupare in i katalysatormassan. Försök med provbitar från inloppet och utloppet av katalysatorblock från första och sista lagret visar att aktiviteten är högst en bit in i katalysatorreaktorn. Att ingången till katalysatorn deaktiveras snabbast är naturligt, men att aktiviteten för utgångsblocket är lägre än för blocket i det första lagret är mer svårförklarligt. Det kan förklaras av att enligt ESCA-analysen innehåller det fjärde blocket mer gips och mindre wolfram än blocket i första lagret.

På grund av haveriet har katalysatorn endast varit i drift 223 timmar sedan analysen genomförd 1994. 1994 års katalysator från Skultuna var mycket sotig i inloppet, vilket också påverkade aktiviteten. Katalysatorn har dammsugits i inloppet mellan de båda undersökningarna, vilket förbättrar aktiviteten. Aktiviteten hos inloppet av 1994 år block är 40% lägre än oanvänd katalysator. Efter rengöring återfås aktivitet.

Aktiviteten hos 1995 års katalysatorblock är endast 25% lägre än hos oanvänd katalysator. Mätningarna är gjorda efter att blocket har blåsts rent och visar att rengöringen har återställt den ursprungliga aktiviteten.

Från aktivitetsmätningarna har medeldeaktiveringen för första lagret uppskattats till nästan tre femtedelar och medeldeaktiveringen av hela bädden, tre lager, till en femtedel relativt oanvänd katalysator. Dessa värden kan jämföras med simuleringar i datormodell - Einstein - som visar att det krävs en deaktivering av hela bädden på 90 - 99 % för att omsättningen ska börja vika. Katalysatorn tycks vara i bra kondition.



Figur 5.3 Skultunas katalysators känslighet mot deaktivering
Figure 5.3 Sensitivity for deactivation, Skultuna catalyst

Selektivitetsmätningar

I laboratoriemiljö kan detekteras hur bildningen av lustgas ökar med temperaturen (18 - 25 ppm vid 440°C). Detta är inte aktuellt i rökgas, eftersom den innehåller fukt. Vatten hindrar kraftigt lustgasbildning.

Oxidation av SO_2 till SO_3 , se avsnitt 3.3 "Selektivitetsmätningar".

6. VISBY

Anläggningen har haft en begränsad drifttid. Då den har varit i drift har katalysatorn fungerat bra. För en summerad bild av anläggningens drift-historia, emissionsmätningar och katalysatoranalyser, se bilaga 4.

6.1 Drifterfarenheter

Anläggningen beställdes i juni 1991. Byggarbeten genomfördes under januari-februari 1992. Montage av stålstruktur, kanalsystem och reaktorboxar påbörjades i direkt anslutning till fundamentarbetena. Båda motorerna ställdes av under tiden juni-september för demontage av befintligt kanalsystem och inkoppling av det nya. Idrifttagningen pågick fram till jul 1992. Den första provdriften genomfördes i januari 1993. SCR-reaktorn övertogs av Vattenfall i juli 1993 efter problem med bl a:

- för högt ammoniakslip till följd av otäta by-pass spjäll
- otillräcklig kapacitet hos elvarmhållningssystemet

Notera att anläggningen i Visby är mer komplex än övriga anläggningar i projektet, då den är försedd med elvarmhållningssystem och by-pass.

Visby		1992/93		1993/94		1994/95	
		Enhet 1	Enhet 2	Enhet 1	Enhet 2	Enhet 1	Enhet 2
Drifttid ¹⁾	h	290	200	240	165	30	30
Ack. drifttid	h	390	280	630	450	900 ²⁾	650 ²⁾
Ekvivalent fullasttid	h	175	120	140	100	20	20
Ack. ekv. fullasttid	h	235	170	380	270	400	290
Starter/säsong	st	50	40	25	25	5	5
Ack. antal starter	st	50	40	75	65	80	80
Otillgänglighet ¹⁾	h						
1) Motortid							
2) Uppskattad drifttid SCR							
3) Den angivna drifttiden har till stor del använts för intrimning av SCR-utrustningen. Anläggningen har gått så litet att man inte känner tillgängligheten. Tillgängligheten är därför uppskattad. SCR-reaktorn har gått bra under den drifttid som varit.							

Tabell 6.1 Drifttider och tillgänglighet för SCR i Visby

Table 6.1 Operating time and availability, Visby's SCR-system

Smörjolja med TBN20 har använts till motor 1 och TBN30 till motor 2. Vid fullast förbrukas ca 1000 l/dygn, motor.

En i projektet genomförd analys på ammoniaklösningen visar föroreningshalten:

Li mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l
< 0,02	0,5	< 5	0,3

Tabell 6.2 Analys av ammoniaklösning i Visby

Table 6.2 Analyses of ammonia solution from Visby

Katalysatorblock

I april 1994 öppnades katalysatorn för inspektion. Katalysatorblocken vilar på distansringar som tränger in i blocken vilket medfört att delar av kanalväggarna har lossnat. Det visade sig dessutom att några av katalysatorelementen har gått sönder i botten. Orsaken kan vara vibrationer. Man kan undra hur resultatet varit om drifttiden hade varit 2000 timmar, som är designvärdet.

Drifttillgänglighet för SCR-anläggningen

SCR-reaktorn har medfört ett ökat tryckfall. Det har gjort att anläggningen blivit känsligare för beläggningar i avgaspannan. Det har i några fall lett till att rökgasfläkten inte räckt till och att driften brutits.

Stoft och beläggningar

Vid inspektionen visade det sig att vissa katalysatorblock var mer sotbelagda än andra. Eventuellt är rökgasen ojämnt fördelad över katalysatorlagret.

Ammoniakreglering

Enligt driftinstruktionen för SCR ska ammoniaktillförseln och dieseln stängas av samtidigt men extra gångtid gör att anläggningen vädras. Det råder osäkerhet kring om den ackumulerade ammoniaken kan ge skador på kopparhaltiga komponenter, t ex ljuddämpare, när avångning sker. Eventuellt bör då ammoniaktillförsel stängas av en stund innan dieseln slås av. Än har man inte haft några problem.

Emissionsmätsystem

Vissa problem fanns efter leveransen när det gäller datainsamlingssystemet. Bl a var upplösningen hos NO_x-mätsignalerna alldeles för dålig. Le-

verantören har arbetat med detta. Bl a har temperaturregulatorn för NO_x -mätning bytts ut. Genom att ammoniakgas (1000 ppm) står kvar i bypasskanalen som öppnas vid stoppsekvensen suger analysystemet i sig denna.

Övrigt

Rökgasspjällen i kanalsystemen runt SCR-reaktorn har packboxar, som i flera fall har kärvat. Spjället vid inloppet till pannan har kärvat svårt under året och dess AUMA-don har slitits ut. För att undvika detta i fortsättningen bör spjällen manövreras regelbundet. Problemen är en följd av att anläggningen står stilla.

Vädring av katalysatorn och recirkulation med friskluft provades under juni 1994 och visade sig inte fungera. Leverantören åtgärdade detta genom modifiering i stopprogrammet.

Varmhållningssystemet har visat sig ha otillräcklig kapacitet för att hålla 300°C vid -10°C utomhustemperatur. Isoleringens förluster har underskattats och endast 170°C klaras.

SCR-installationen i Visby har krävt en rökgasfläkt för att övervinna katalysator- och extra kanaltryckfall. Fläkten, som är varvtalsreglerad, har visat tendenser på att inte hinna varva upp om nätet kallar vid snabb lastpåläggning. Dieseln avgassida blir i så fall strypt och hindrar lastuppgången. Om avgaspannan för fjärrvärmeproduktion by-passas behövs inte fläkten.

6.2 Emissionsmätningar

6.2.1 Översikt över genomförda emissionsmätningar

Under sommaren 1993 genomförde Vattenfall Utveckling AB mätningar beställda av Vattenfall AB Värmekraft samt katalysatorleverantören i syfte att kontrollera vissa av de restpunkter som återstod i leveransen. Insatsen kompletterades på några punkter för att uppfylla en "kampanjmätning" i SCR-projektet där block 1 utvaldes till att bli representerat i projektet.

6.2.2 NO_x -reduktion och ammoniakslip

I tabell 6.3 redovisas typiska data över NO_x -emission och ammoniakslip. Mätningarna genomfördes i januari och juli 1993, se underlagsrapport 4.

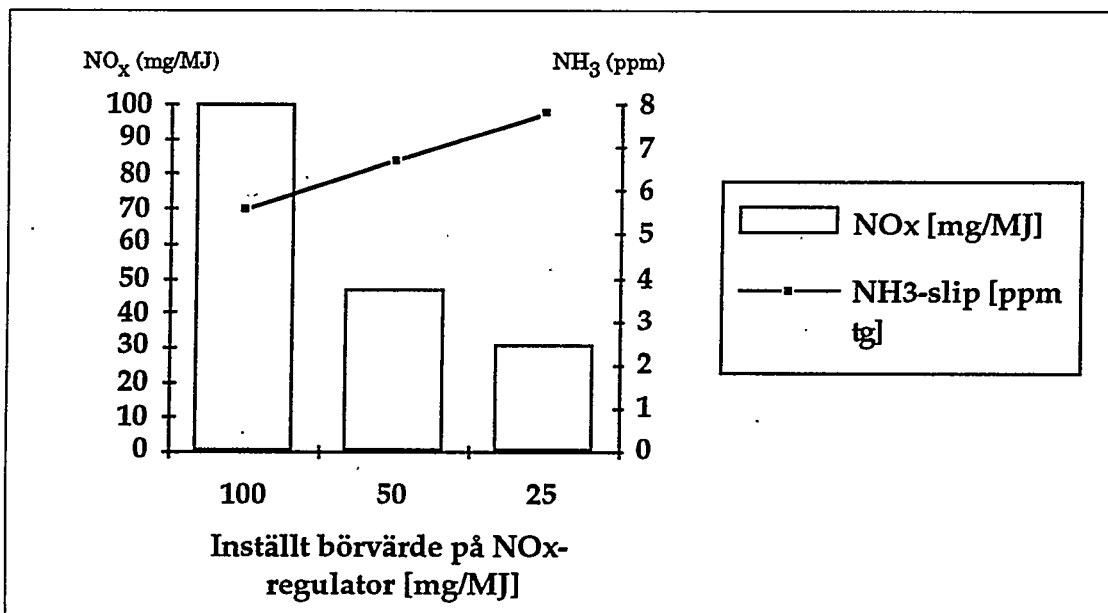
Bränslet var en lättolja med 0,3% svavel.

Last	%	100
NO _x -halt före SCR	ppm	1 090
NO _x -halt efter SCR	ppm	80
NO _x -emission (e. SCR)	mg/MJ	102
NO _x -reduktionsgrad	%	≈ 93
Ammoniakslip	ppm	6

Tabell 6.3 Typiska data för block 1 i Visby från juli 93. NO_x och ammoniakslip vid normal inställning av NO_x-emission (100 mg NO₂/MJ)

Table 6.3 Typical NO_x- and NH₃-slip data during normal NO_x-emission setpoint, 100 mg/MJ in Visby. Data from unit 1, July -93

I figur 6.1 sammanfattas resultaten av prov som genomfördes under juli -93 med olika inställning av reduktionsgraden vid 100% last. Vid ett prov med ännu lägre börvärde, 15 mg/MJ, fungerade inte regleringen utan ammoniakventilen skenade mot fullt öppet läge. Under mätningarna i januari så var ammoniakslipet högre, omkring 10 ppm, varvid man kunde konstatera att detta delvis berodde på otäta spjäll mellan rå- och rengasen. Läckaget åtgärdades innan mätningen i juli och som framgår av diagrammet så lyckades man minska slipet.

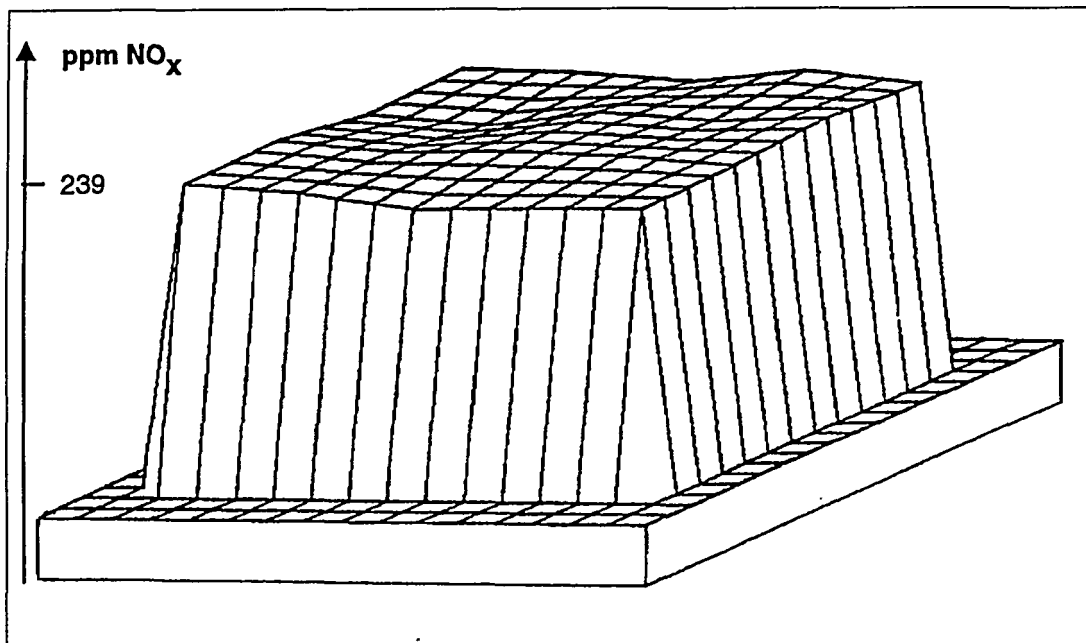


Figur 6.1 Resultat från försök vid full last med olika inställning av NO_x-emissionsbörvärdet i Visby

Figure 6.1 Results from full-load operation with varied NO_x-emission setpoint

6.2.3 Gaskoncentrationsprofiler

Vid årsskiftet 92/93 genomförde katalysatorleverantören mätningar av koncentrationsprofiler direkt efter katalysatorn. Koncentrationsprofilen för NO och full last framgår av figur 6.2. NO-halten varierade ca 5% över tvärsnittet vilket får ses som en jämförelsevis plan profil. Vid halvlast ökade gradienten för NO till ca 20%. För O_2 , CO_2 och CO var variationen genomgående < 5% över katalysatorutloppet.



Figur 6.2 Kväveoxidprofil i katalysatorutloppet i Visby. Medelhalt 239 ppm

Figure 6.2 NO-profile at catalyst outlet in Visby. Average NO-concentration: 239 vppm

6.2.4 Övriga mätparametrar

I tabell 6.4 sammanfattas mätresultaten för några intressanta gasparametrar, uppmätta vid full last. Som framgår av tabellen reduceras kolvätehalten ordentligt över katalysatorn.

Parameter		Före SCR	Efter SCR
SO ₂ (beräknad)	ppm	77	77
CO	ppm	169	249
THC som propan	ppm	31	3
PNA (polynukleära aromater)	µg/Nm ³	100	6,5
S:a kromatograferbart (tyngre kolväten)	mg/Nm ³	9,7	0,7
N ₂ O	ppm	5	3

Tabell 6.4 Sammanställning av vissa data uppmätta januari respektive juli -93 vid 100% last i Visby

Table 6.4 Data from full-load operation in Visby measured in January and July -93

6.3 Katalysatoranalyser

Analysmetoder och gemensamma förutsättningar redovisas i bilaga 3.

Katalysatoranalyser skulle genomföras av leverantören. Eftersom anläggningen har gått så lite blev detta inte aktuellt. För att få data gjordes begränsade analyser i Lund hösten 1995.

Ytmätningar

Analysår	Drifttid h	Läge	BET-yta m ² /g	Total pordiameter Å	Total porvolym cm ³ /g
	0		60,6	174,1	0,264
1995	900	In	56,8	182,4	0,259
1995	900	Ut	58,8	186,1	0,274

Tabell 6.5 Katalysatoryta och porvolym hos katalysatorn i Visby

Table 6.5 Catalyst area and pore volume of the catalyst in Visby

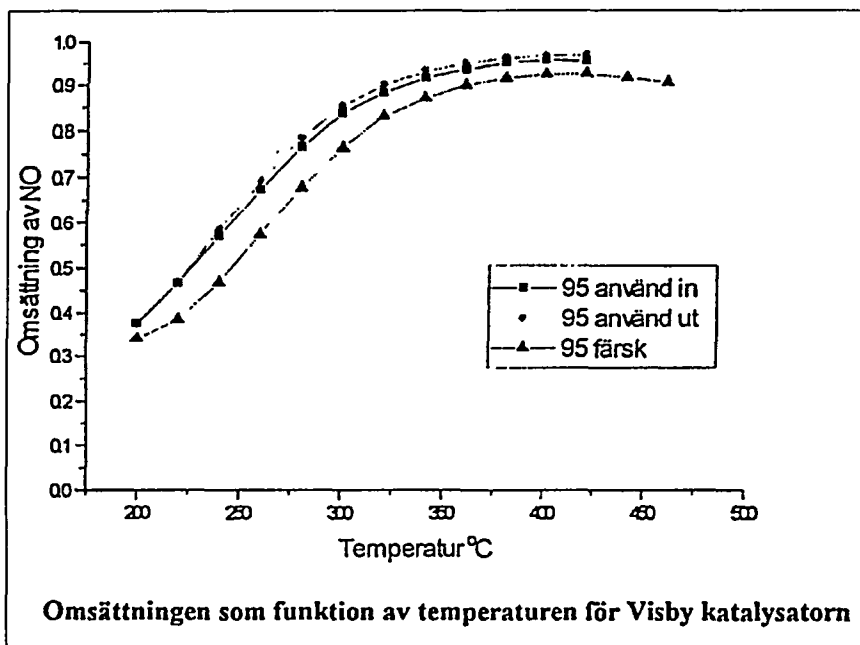
BET-ytan faller något för den använda katalysatorn. En stor del av förlusten ligger i förlust av mikroporyta. För Visbys katalysator är det inte så allvarligt, eftersom aktiviteten inte främst är kopplad till mikroporer-na.

Katalysatorn är lik Skultunas och kan förväntas få en likartad utveckling.

Aktivitetmätningar

Mätningar visar att katalysatorn har aktiverats, den använda katalysatorn har högre aktivitet än oanvänd. Liknande resultat har erhållits på andra liknande anläggningar. Under de första 600 - 800 drifttimmarna aktiveras katalysatorn. Anledningen antas vara en bildning av sulfater på katalysatorytan som verkar positivt på reaktionen.

Anläggningen är alltså i bättre skick än ny.



Figur 6.3 Omsättningen hos katalysatorn i Visby
 Figure 6.3 Conversion of NO by the SCR-catalyst in Visby

7. VÄSTERÅS

SCR-anläggningen fungerar mycket bra. För en summerad bild av anläggningens drifthistoria, emissionsmätningar och katalysatoranalyser se bilaga 4.

7.1 Drifterfarenheter

Katalysatorutrustningen för block 4 beställdes i augusti 1991. Grund- och byggnadsarbeten började strax därefter. Montaget startade i januari 1992. Pannan var avställd från april t o m september 1992. Igångkörning skedde i oktober 1992.

Västerås P4		93	94	95
		SCR1/SCR2	SCR1/SCR2	SCR1/SCR2
Drifttid	h		5000/5000	2800/2900
Ack. drifttid	h	6200/5700	11200/10700	14000/13600
Kalla starter/ säsong	st	7	3	3
Ack. antal starter	st	7	10	13
Otillgänglighet SCR	h	10,5	9,7	0,5

Tabell 7.1 Drifttider och tillgänglighet för SCR i Västerås
Table 7.1 Operation time and availability. Västerås SCR system

Drifttillgänglighet

Tillgängligheten har varit mycket hög. Otillgängligheten orsakas framför allt av problem med ammoniaktrycket vid skifte av ammoniaktankar.

Stoft och beläggningar

Inga belägningsproblem har förekommit, delvis p g a att reaktorerna innehåller sotningsutrustning.

Ingen stoftbeläggning på katalysatorerna har noterats. Den installerade sotningsutrustningen har hållit rent.

Vid dellast används endast en av de två parallella SCR-reaktorerna. Det gör att rökgeschastigheten kan hållas hög och beläggningar undviks.

Korrosion

Sommaren 94 upptäcktes beläggningar av ammoniumsalter i luftförvärmarna. Då beläggningarna tvättades bort såg man början till korrosionsskador. Sommaren 95 fanns inga beläggningar.

Katalysator

Vid den senaste Babcock- Hitachi mätningen noterades en försämring av erosionsmotståndet.

Emissionsmätsystem

En del igensättningar och läckage har förekommit i NO-mätsystemets ledningar. Vid kontrollmätning i december 1994 konstaterades att mätsystemet var känsligt för SO₂-inverkan. NO-mätvärdet sjunker vid höga SO₂-koncentrationer. Det är inte säkert att detta har påverkat funktionen på NH₃-regleringen.

Ammoniakdosering

Inga problem med ammoniakdoseringen.

Övrigt

Katalysatorerna kan tas i drift fyra timmar efter kallstart.

7.2 Emissionsmätningar

7.2.1 Översikt över genomförda emissionsmätningar

Inom projektet skedde mätningar under två perioder, nämligen under mars - april 1994 samt mars 1995, se underlagsrapport 5 och 8. Mätningarna utfördes på den ena av två parallella reaktorer ("SCR1"). Vid båda tillfällena gjordes försök där ammoniakslipet uppmättes vid olika grad av inställd NO_x-reduktion. Samtidigt analyserades förändringar av bl a N₂O och SO₃ över katalysatorn. Vid mätningen 1995 karterades katalysatorutloppet m a p NO.

Alla gashalter som anges nedan gäller torr gas och aktuell syrehalt.

7.2.2 NO_x-reduktion och ammoniakslip

I tabell 7.2 redovisas typiska data över NO_x-emission och ammoniakslip. Mätvärdena är hämtade från perioden mars -95, men ingen signifikant skillnad finns mellan mätningarna -94 och -95.

Parameter		Fullast	65% last
Nyttig effekt	MW	≈ 410 (≈full last)	≈ 261 (-> ca 65%)
NO _x -halt före SCR	ppm	403	303
NO _x -halt efter SCR	ppm	43	14
NO _x -emission (e. SCR)	mg/MJ	27	9
NO _x -reduktionsgrad	%	≈ 89	≈ 95
Ammoniakslip	ppm	< 1	ca 2 ¹⁾

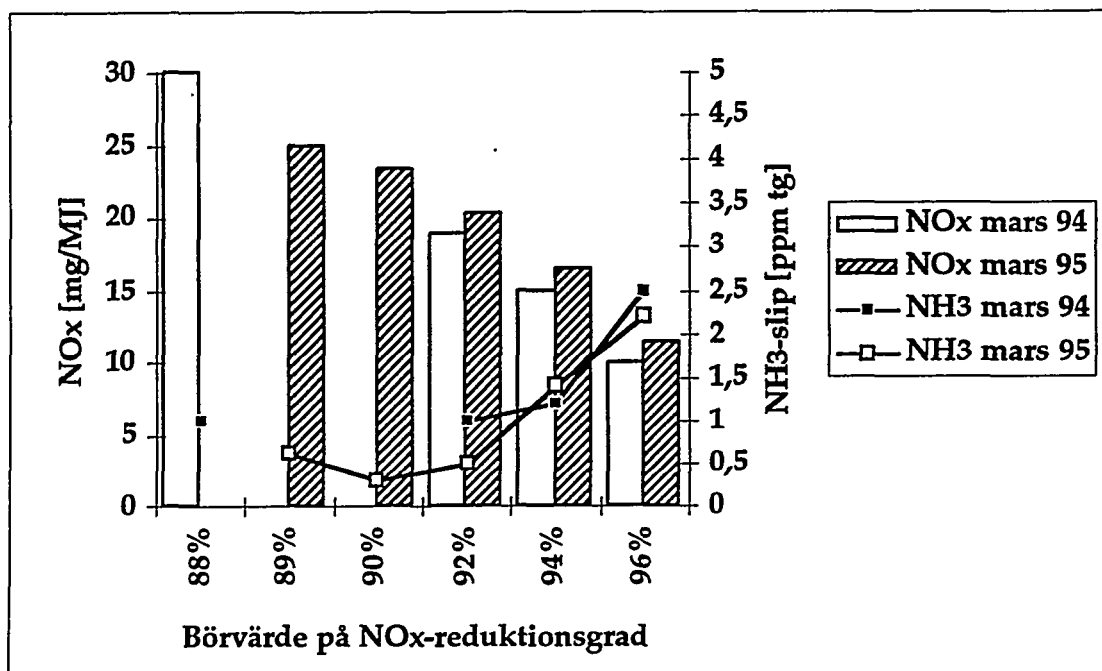
1) Uppmätt vid ca 93,5% reduktionsgrad

Tabell 7.2 Typiska data från mars -95 i Västerås för NO_x och ammoniakslip vid normal styrning av reduktionsgraden (auto-läge)

Table 7.2 Typical NO_x- and NH₃-slip data during normal NO_x-reduction setpoint. Data from March -95 in Västerås

I Figur 7.1 sammanfattas resultaten av proven med olika inställning av reduktionsgraden. Lasten var vid båda mättillfällena nära max (ca 410 MW nyttig), utom vid 96% reduktionsgrad 1995 då lasten sjönk till ca 360 MW (85%). Som framgår mäts låga ammoniakslip även vid en reduktionsgrad på upp emot 94% och ingen signifikant förändring (deaktivering) kan tydas mellan de båda säsongerna. Normalt styr anläggningen mot en reduktionsgrad på ca 88% vid full last, vilket innebär att det finns en optimeringsmöjlighet. Då ammoniakslipet i den här typen av anläggningar övervägande hamnar i flygaskan begränsas slipet av vilken ammoniumhalt man kan acceptera i flygaskan. Högt slip skall också undvikas för att undvika beläggningar. Om man tänker sälja askan för användning i t ex cementindustrin brukar gränsvärdet vara omkring 100 mg NH₄/kg vilket motsvarar ett ammoniakslip på drygt 1 ppm om man antar att stoftkoncentrationen i rökgasen är 10 g/m³ [18].

I sammanhanget bör noteras att NO_x-halten i rågasen i detta fall endast är ungefär 1/3 av rågashalten efter dieslarna, vilket innebär att reduktionsgraden inte blir direkt jämförbar.

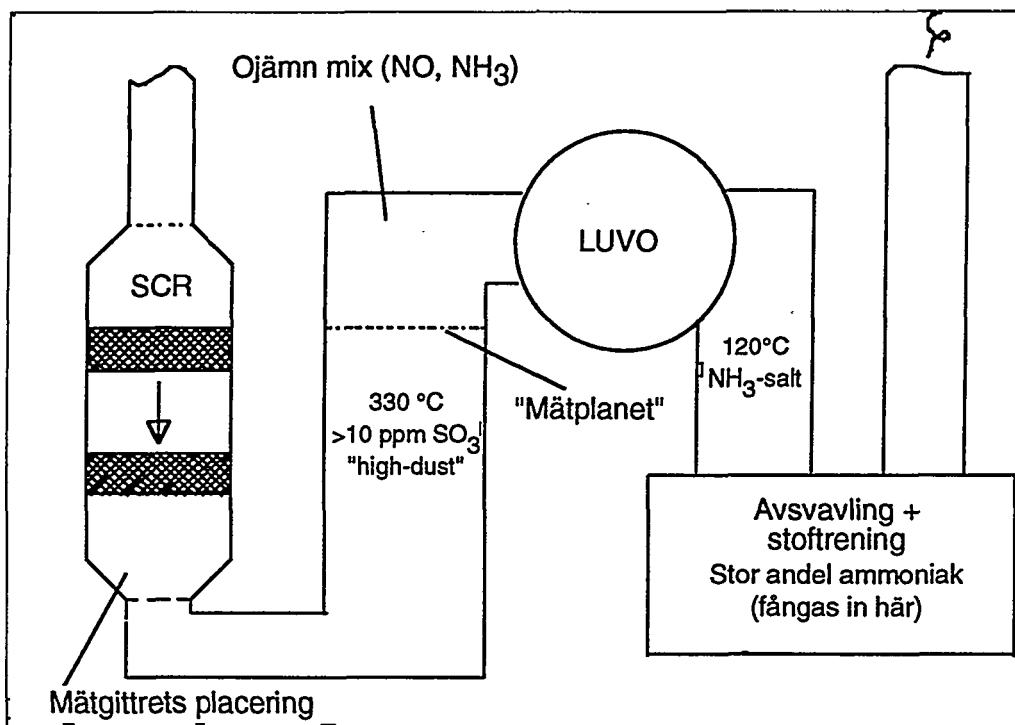


Figur 7.1 Resultat från försök vid full last med olika (manuell) inställning av NO_x-reduktionsgraden. Processdatorn styr normalt mot ca 87 - 89 % reduktionsgrad vid denna last

Figure 7.1 Results from full-load operation in Västerås using different NO_x-reduction setpoints. Normal setpoint is 87-89%

Mätförutsättningarna är speciella i Västerås. Katalysatorn misstänks ha en sådan kapacitet att ackumulera ammoniak att varje försök behöver pågå i minst ett halvt dygn för att man skall uppnå stationära betingelser. Vidare finns det få anläggningar i Sverige som utgör en sådan mätteknisk utmaning som denna när det gäller ammoniakmätning. Avsvavlingen ligger sist i processen vilket innebär att SO₂-halterna är så pass höga att in situ DOAS-teknik är utesluten. Således är man hänvisad till extraktiv mätning med IR-teknik. Att suga ut ett gasprov med kanske 10 g kolaska/m³, över 10 ppm H₂SO₄ och några få ppm NH₃ från en gas som håller ca 330°C och inte förlora någon ammoniak kräver en mycket sofistikerad utrustning. Under projektets gång har en potentiell mätartefakt uppdagats, nämligen att ett skikt av kolaska på ett stofffilter kan katalysera bort en del av ammoniaken vid dessa temperaturer (> ca 300 °C) [17]. Blir temperaturen å andra sidan för låg bildar ammoniaken ammoniumsalter i provtagningssystemet. För att ytterligare krångla till det hinner inte den ojämna koncentrationsprofilen för NO/NH₃ efter katalysatorn (se nästa avsnitt) helt jämnas ut fram till det tillgängliga mätplanet efter katalysatorn (se figur 7.2). En liten bit nedströms finns luftförvärmaren och av olika skäl bör mätpunkten ligga före denna. För att hantera detta har mätplanet karterats m a p NO och NH₃ och utifrån detta har en mätpunkt för proven valts där gaskoncentrationen uppvisar ett medelvärde över kanaltvärsnittet.

Hur stor inverkan dessa mätproblem har på de redovisade resultaten är svårt att bedöma. Ammoniaksippet kan alltså vara högre än de angivna värdena i figur 7.1.

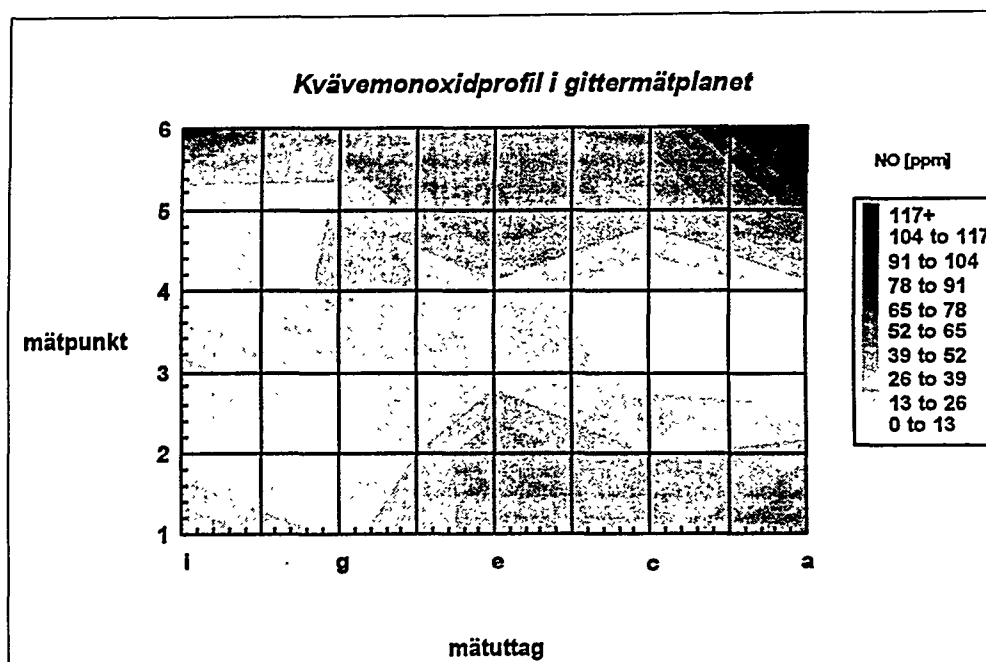


Figur 7.2 Schematisk skiss över anläggningen i Västerås med markeringar av mätplanen

Figure 7.2 Drawing of the plant in Västerås. Measurement points indicated

7.2.3 Gaskoncentrationsprofiler

Profilerna för NO, NH₃, CO₂ och vatten uppmättes i ett fast installerat mätgitter (9x6 mätpunkter) direkt under katalysatorbädden. Dessa mätningar utfördes vid ungefär 90% last och en reduktionsgrad på omkring 91%. Som framgår av figur 7.3 nedan så varierade NO-halten avsevärt. I två stora centrala partier låg halten < 10 ppm medan den hamnade på >100 ppm i några av hörnen. Vatten- och CO₂-profilen var jämn vilket innebär att variationerna hos NO inte berodde på luftinläckage eller dylikt. Resultaten skvallrar om att det även här finns en optimeringspotential genom att justera indysningsgittret. Dock behövs betydligt effektivare verktyg för profilanalysen i så här stora anläggningar för att göra en sådan optimering rationell.



Figur 7.3 Kvävemonoxidprofil i katalysatorutloppet I Västerås.

Ju mörkare mönster desto högre NO-halt

Figure 7.3 NO-concentration profile at catalyst outlet in Västerås. Black colour indicates high NO-concentration, white indicates low NO-concentration

7.2.4 *Trender och noteringar*

Reglersystemet styr börvärdet på reduktionsgraden så att den ökar då lasten sjunker, detta för att utnyttja katalysatorn optimalt i förhållande till rökgasbelastningen. Under mätperioden kunde konstateras att reglerkurvan verkar lite för brant, dvs den tar för stor hänsyn till laständringen. Ammoniakslipet blev nämligen konsekvent högre då lasten sjönk.

7.2.5 *Övriga mätparametrar*

I tabell 7.3 sammanfattas mätresultaten för några intressanta gasparametrar, uppmätta vid nära full last. Som framgår av tabellen oxideras drygt 1% av SO_2 till SO_3 över katalysatorn.

Parameter		Före SCR	Efter SCR
SO ₂ (beräknad)	ppm	460	453
SO ₃ (-95)	ppm	6	13
CO	ppm	10	11
THC som propan	ppm	2	< 0,5
N ₂ O	ppm	1	1

Tabell 7.3 Sammanställning av vissa data uppmätta i Västerås mars -94 (-95 vg SO₃), last 420 MWnyttig

Table 7.3 Data from full-load operation in Västerås measured in March -94 (SO₃ in -95). Load: 420 MW

7.3 Katalysatoranalyser

Testerna utfördes av Babcock-Hitachi's Kure Works i Japan på katalysatorer från Västerås panna 4. Metoderna som Babcock-Hitachi använder stämmer i stort överens med de metoder som används i Lund. Analyser har genomförts på färsk katalysator samt efter ca 3000 resp ca 8000 driftstimmar.

Provbitar för katalysatorn är inbyggda i anläggningen. Ett antal provbitar av platttyp om vardera 100*100 mm finns placerade i lådor före, mellan och efter de två katalysatorlagren i anläggningen.

Ytmätningar

Porvolymen tycks inte ändras nämnvärt med drifttiden. Ytan tycks dock minska långsamt vid användning.

Analys av katalysatorns sammansättning

Natriumhalten ökar nästan linjärt med drifttiden. Minst natrium deponeras i inloppet och mest i utloppet. Skillnaden mellan de olika positionerna är dock inte stora i jämförelse med drifttiden, som därför är den mest betydelsefulla parametern. Även kaliumhalten ökar med drifttiden. Ökningen är inte lika stark under de senaste 5000 timmarna som de 3000 första timmarna. I övrigt visar kalium på samma trender som natrium avseende beläggningens beroende av läget i katalysatorn.

Aktivitetmätningar

För provbiten som varit placerad mellan lagren erhålls en ökad aktivitet vid ca 3000 timmar. Deaktiveringen börjar bli märkbar efter ca 8 000 timmars drifttid. Deaktiveringen är kraftigast på det prov som ligger sist i flödesriktningen. En möjlig förklaring är att sulfatgrupper, bildade på katalysatorytan när en del av SO_2 oxideras till SO_3 , behövs för att t ex natrium och kalium ska fastna på katalysatorn.

Omsättningen av NO_x uppmätt vid 400°C minskar något med ökad halt av natrium. Omsättningen minskar från 68% till 58% vid utgången på reaktorn efter ca 8000 timmars drifttid. Omsättningen av NO_x minskar också parallellt med ökande kaliumhalt. Dock tycks aktiviteten avta betydligt snabbare vid kaliumhalter i katalysatorn över ca 0,3%.

Selektivitetmätningar

Ingen förändring av katalysatorns förmåga att oxidera SO_2 har uppmätts med tiden. En oxidationsgrad av 1 - 1,6 % erhålls vid 350°C .

Förändringen i fysikaliska egenskaper och effektivitet hos katalysatorn är inom normala ramar enligt Babcock-Hitachi.

8. KOSTNADER

Investeringen och den rörliga kostnaden för de olika anläggningarna redovisas i tabell 8.1.

	Investering Mkr	Rörlig kostn öre/kWh _{br}
Linköping*	5	0,7
Oskarshamn	6	0,8
Skultuna	19,7	0,7
Visby*	25	
Västerås	165	0,1
* Per block		

Tabell 8.1 SCR-kostnader

Table 8.1 SCR-costs

Tabell 8.2 ger en generell bild av SCR-kostnader, baserat på projektets erfarenheter. Kostnaderna beror av om det är en retrofit, dvs en installation på ett befintligt verk, eller om det är ett helt nytt kraftverk som byggs med SCR.

	Rörlig kostnad öre/kWh _{br}	Fast D & U öre/kWh _{br}	Kapital öre/kWh _{br}	Totalt kr/kg avskild NO _x
Kolkraftverk-retrofit	0,1	0,1	0,7	12
Diesekraftverk-ny anläggning	0,7-0,8	0,3	0,6-0,7	4
Diesekraftverk-retrofit	0,7	0,4	1,4	4

Tabell 8.2 SCR-kostnader för diesel och kolkraftverk.

Ekvivalent fullasttid: 4 500 h / år

Avskrivningstid: 20 år

Ränta: 6%

Table 8.3 SCR costs for diesel- and coal fired plants.

Data used for calculation:

Operating time: 4500 h / year

Write off time: 20 years

Interest: 6%

Investeringen inkluderar totalkostnad för SCR-systemet inklusive byggkostnad, administrativa kostnader samt kostnad för drifttagning.

De rörliga kostnaderna består främst av kostnader för ammoniak respektive urea samt kostnader för ökat hjälpeffektbehov till följd av tryckfallet över katalysatorn.

De fasta drift- och underhållskostnaderna, D&U, är personalkostnader och underhållskostnader. Här ingår också kostnader för nya katalysatorlager.

9. DISKUSSION OCH SLUTSATSER

9.1 Koncentrationsprofiler ger sämre reningsgrad

Erfarenheter från projektet visar att för att uppnå hög NO_x -reduktionsgrad och lågt ammoniakslip är det viktigt att rökgaskanalens tvärsnitt har:

- jämn rökgasflödesprofil
- jämn NH_3/NO_x -kvot.

Vid stora rökgaskanaler väljer SCR-leverantörerna ofta att dosera ammoniaken genom ett nätverk av dysor fördelade över kanaltvärsnittet. Man kan då kompensera för en ojämn flödes- och NO_x -profil genom att spruta in olika mängd ammoniak i dysorna. Detta kräver en noggrann kartläggning av flödes- och NO_x -profil över katalysatorns tvärsnitt vid olika laster i samband med driftsättningen. En nackdel kan vara att ett sådant system endast kan optimeras för en last. En ändring av rökgasflödet, dvs lasten, kan tänkas påverka rökgasflödesfördelningen över katalysatorn. Anläggningen i Västerås har ett doseringssystem med ett nätverk av dysor. Emissionsmätningar visar ändå på en ojämn NO_x -profil; NO_x -halten varierar mellan 10 och 120 ppm efter katalysatorn. Mätningarna indikerar att det finns ytterligare möjligheter att optimera NO_x -utsläppet och ammoniakslippet.

I Skultuna har man installerat tre blandningskammare mellan ureainjektoringen och katalysatorn. På så sätt åstadkoms en jämn urea/ NO_x -kvot i rökgasen. Blandningskammaren ger ett visst tryckfall.

De övriga dieselanläggningarna har inte någon blandningskammare. Vid de mätningar som gjorts på dessa anläggningar har man också noterat att NO_x -koncentrationen och NH_3 -slippet varierar över kanaltvärsnittet.

För att kunna göra gittermätningar är det viktigt att det finns plats för mätlansar i anslutning till SCR-reaktorn, särskilt vid utloppet.

Slutsats

Det finns olika möjligheter att komma till rätta med koncentrationsprofiler av NO_x och ammoniak:

- Skapa turbulens vid inblandningen av ammoniak om det är möjligt, exempelvis genom en blandningskammare.
- Spruta in ammoniaken genom ett nätverk av dysor. Det är viktigt med en hög ambition vad det gäller att kunna ställa in dysorna. Skapa jämnt tillflöde som överensstämmer med NO_x -profilen.

För att nå höga reduktionsgrader är det också viktigt att rökgasflödet är lika stort över katalysatorns tvärsnitt, så att belastningen på katalysatorn blir jämn. På koleldade anläggningar installeras ibland ett extra katalysatorlager, ett sk dummy-lager utan aktiv komponent, först i flödesriktningen i syfte att åstadkomma flödesutjämning. Vid köp av stora SCR-anläggningar bör leverantören göra modellströmningsförsök.

Själva reaktorn skall vara uppbyggd så att rökgas inte kan läcka förbi katalysatorblocken; varken mellan blocken eller mellan blocken och reaktorväggen.

9.2 Med bra reglering undviks högt slip

Anläggningarna i projektet reglerar tillförseln av reduktionsmedel genom att hålla utgående NO_x -halt vid ett visst värde alternativt genom att hålla en viss reduktionsgrad. När katalysatorns aktivitet minskar kommer därför doseringen av reduktionsmedel öka, vilket i sin tur leder till att ammoniakslippet ökar. Försämrad aktivitet hos katalysatorn i Linköping medförde att man var tvungen att öka ammoniakdoseringen för att kunna hålla utgående NO_x -emission konstant. Detta resulterade i att man fick ett ammoniakslip på närmare 100 ppm. Det är därför viktigt att övervaka NH_3/NO_x -kvoten. När doseringen överskrider ett förinställt beräknat maxvärde är det ett tecken på att något är fel; att katalysatorns aktivitet är för låg etc.

Vid mätningarna har man noterat att det tar flera timmar från det att man ändrar börvärdet på utgående NO_x -emission tills man når ett läge med stabilt NH_3 -slip. Förklaringen är att ammoniak adsorberas på katalysatorns yta.

Slutsats

För att ammoniakslippet inte ska överskrida myndigheternas krav är det viktigt att veta vilken mängd reduktionsmedel som maximalt får doseras vid aktuell last. Doseringen kan övervakas genom att bilda kvoten (doserad $\text{NH}_3/(\text{NO}_{x,\text{in}}-\text{NO}_{x,\text{ut}})$ eller (doserad $\text{NH}_3/\text{NO}_{x,\text{in}}$) och se att den inte överskrider ett visst värde.

Regleringssystemen har en relativt lång svarstid (ca en halvtimme) från det att doseringen ändras tills dess att utgående NO_x ändras. Kopplingen mellan utgående NO_x -halt och ammoniakdosering bör därför inte vara alltför stark. Feed forward kan vara lämpligt.

9.3 Beläggningar ger problem

De dieslar som har körts några tusen timmar - Linköping, Oskarshamn och Skultuna - har samtliga haft stora problem med stoftpåslag på katalysatorn. Stoftet består av gips, CaSO_4 , bildat av SO_3 i rökgaserna och kalcium från motorernas smörjolja. Kalcium tillsätts smörjoljan, halten uttrycks i det sk TBN-talet, för att för att neutralisera den sura miljön som bildas av bl a svavel i bränslet. I katalysatorerna oxideras en del av SO_2 i rökgaserna till SO_3 .

För att minska tryckfallet över katalysatorerna har man på dessa dieslar varit tvungen att ta ut katalysatorblocken och renblåsa dem med tryckluft. Med minskad storlek på hålen i katalysatorn, den sk pitchen, ökar risken för igensättning av stoft.

Gipspåslaget på katalysatorerna har minskat i samband med att man har sänkt TBN-talet, dvs kalciumhalten, i smörjoljan. De motorer som nu körs på lågsvavlig olja har kunnat använda en smörjolja med lägre TBN-tal jämfört med tidigare då högsvavliga oljor kördes. Det finns dock skäl att uppmärksamma risken för korrosionsskador när TBN-talet sänks.

Sotblåsare är ett bra sätt att minska stoftpåslaget. Detta har efterhand installerats i både Oskarshamn och Skultuna.

Resultat från katalysatoranalys i Oskarshamn visar på att en anrikning av blockerande komponenter, framförallt av gips och ZnSO_4 , sker i inloppet och utloppet av katalysatorblocket. Analys av block från Skultuna visar att blocken i det sista lagret är mer belagda med gipsbeläggning än blocken i det första lagret. Det kan därför vara intressant att ytterligare studera var gipsen lägger sig längs reaktorn. Även vid analys av Västerås katalysator verkar det som om deaktiveringen är kraftigast på det prov som kommer från det bakersta lagret. En möjlig förklaring är att sulfatgrupper, som bildas på katalysatorytan, när en del av SO_2 oxideras till SO_3 , behövs för att t ex natrium och kalium ska fastna på katalysatorn.

Erfarenheter med SNCR, där reduktionsmedlet tillsätts i större överskott, har visat att ammoniakslip kan medföra att ammoniumsalter bildas. De vanligaste förekommande ammoniumsalterna börjar fällas ut i temperaturområdet under ca 225°C , dvs vid de temperaturer som är aktuella i ekonomisrar och rökgasfilter. [20]

Analysen från Linköping visar att ammoniumsalter bildas efter katalysatorn. Ammoniumsalter har dock inte inneburit några problem vid någon av anläggningarna som ingått i detta projekt.

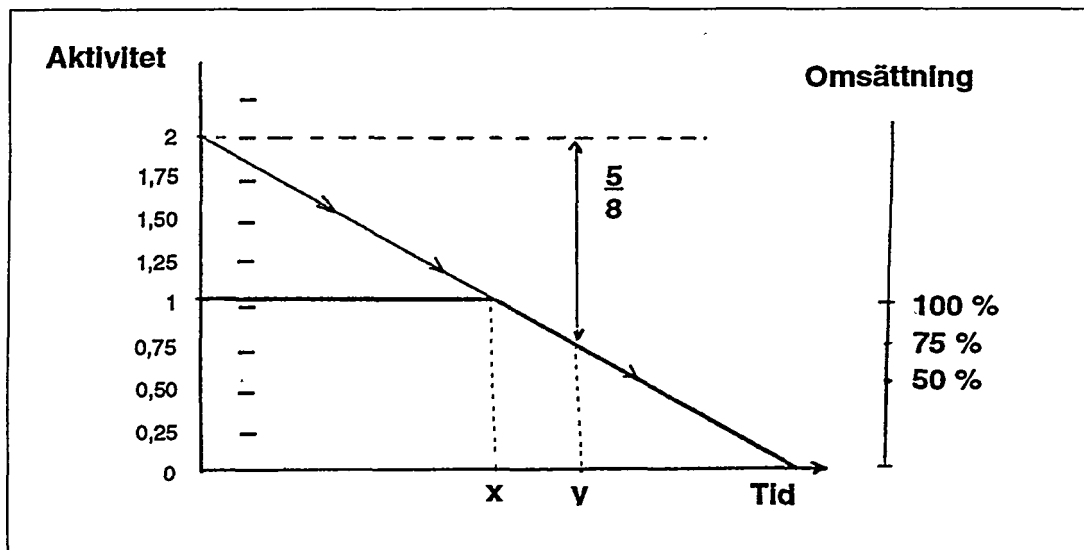
Slutsats

Använd smörjolja med ett så lågt TBN-tal som motortillverkaren accepterar. Det finns dock skäl att uppmärksamma risken för korrosionsskador när TBN-talet sänks. Våra fall gäller vid låg svavelhalt i bränslet.

Sotblåsare är ett bra sätt att minska stoftpåslaget.

9.4 Deaktivering och garantier

Katalysatorerna i anläggningarna är i nyskick överdimensionerade, så att katalysatorn ska klara en viss prestanda under hela garantitiden, trots den deaktivering som sker. Förenklat kan det förklaras genom att anta en katalysator med aktiviteten 2, dvs den kan omsätta 2 enheter/tidsenhet, se bild 9.1. Om ingen deaktivering sker skulle omsättningen vara konstant för all framtid. Leverantörens direktiv är att systemet maximalt får belastas med 1 enhet/tidsenhet. Eftersom $1 < 2$ kommer allt att omsättas.



Figur 9.1 Deaktiveringsförloppet för en fiktiv katalysator
Figure 9.1 Deactivation of a SCR-catalyst

I verkligheten deaktiveras katalysatorn. Så länge aktiviteten är större än 1, enligt figur 9.1, kommer dock allt att omsättas. Först när aktiviteten går under 1 kommer omsättningen att minska. Anta att efter x tidsenheter börjar omsättningen att minska och vid y är omsättningen nere i 75%, dvs en skenbar deaktivering med 25%. I verkligheten har katalysatorn tappat $\frac{5}{8}$ av sin ursprungsaktivitet.

Mängderna katalysator som används i driften är mycket väl tilltagna för att kompensera för deaktivering och för att klara låga NH_3 -slip. Vanligen vet vi dock inte hur väl tilltagna de är. Om deaktiveringen är snabb kommer lutningen på kurvan i figur 9.1 att vara brantare. Om leverantören ändå ska garantera viss livslängd måste mer katalysatormassa införas. När väl brytpunkten har uppnåtts kommer deaktiveringen att slå igenom mycket snabbt om kurvan är brant. En annan leverantör som har en katalysator som deaktiveras långsammare kan klara sig med mindre katalysatormängd och ändå få en långsammare deaktivering av hela katalysatorn, eftersom kurvans lutning är mer flack.

Byte av katalysatorblock utgör en relativt stor investering. Därför är katalysatorns garanterade livslängd viktig. Leverantörerna garanterar en viss livslängd för katalysatorblocken. Garantin anges i drifttimmar, maximerat till ett visst antal år. De lämnade garantierna för de olika anläggningarna i projektet varierar kraftigt, allt ifrån 8000 timmar på max 3 år, 20 000 h på 3 år, till max 14000 timmar på max 8 år. För samtliga anläggningar kommer troligen garantitiden att begränsas av antalet år, eftersom den sammanlagda årliga drifttiden inte kommer upp i garantitimmarna.

Emissionsmätningar vid katalysatorn i Linköping gjorda på senhösten 1993 tydde på att den hade sänkt funktion. Anläggningens ammoniakslipp var på 100 - 200 ppm vid 200 mg/MJ NO_x ut. Då rökgasflödet i Linköpings anläggning minskades till ca hälften av fullastvärdet förbättrades NO_x -avskiljningen markant och nästan omedelbart. Detta visar att deaktiveringen hos den studerade katalysatorn sannolikt gått relativt långt. En jämförelse med katalysatoranalysen för Linköping från sommaren 1993 visar också att halten aluminium har minskat radikalt, vilket är allvarligt, eftersom antalet aktiva säten för zeoliter är direkt relaterat till aluminiumhalten. Katalysatorleverantören Steuler misstänker att ett basiskt stoft i rökgasen kan vara en orsak till den försämrade aktiviteten. Att Linköpings zeolitkatalysator har lägre aktivitet i jämförelse med Oskarshamns zeolitkatalysator förklaras av att Oskarshamns katalysator innehåller vanadin, vilket ökar aktiviteten. Det är troligen därför Linköpings katalysator har en relativt större katalysatorvolym. Den större volymen ger ökad chans till hög omsättning trots den låga aktiviteten.

Katalysatoranalyser visar att katalysatorns aktivitet kan öka i början för att sedan avta. Det beror på att vissa alkalisulfater i låga halter ökar aktiviteten. Vanadin ökar också aktiviteten. Det kan vara viktigt att känna till vid en garantibesiktning. Det är ju möjligt att besiktningen inträffar då katalysatoraktiviteten är på "topp". Alkali förgiftar dock vid större mängder.

Slutsats

Analys av katalysatorprovmåtar med jämna tidsintervall ger värdefull information och bör ingå i köpet. Då kan deaktiveringen följas, vilket ger bättre förutsättningar att förutsäga när ett nytt lager behöver installeras. Det är dessutom troligt att leverantörerna i framtiden kommer att optimera SCR-anläggningarna mer och minska den installerade katalysatorvolymen. Då blir det ännu viktigare att kunna följa upp aktivitetsförändringar för att förutse när nya lager skall installeras.

Se till att få med några extra block vid köpet. Det kan vara av värde att med jämna mellanrum ta ut och spara katalysatorblock utan att analysera dem. Håll ordning på var och hur katalysatorblocken suttit samt deras historia. Om man vid ett senare tillfälle upptäcker något konstigt kan man göra analyser på utplockade block efter hand.

Analysera alkalihalten i "allt"; smörjoljor, ammoniaklösning etc, eftersom alkali förgiftar katalysatorer.

Leverantören bör ha referenser för anläggningar med samma förbränningsteknik, samma bränsle och samma typ av katalysator för att undvika oförutsägbara problem. Det är viktigt med lång garantitid. Tydliggör villkoren för garantierna; antal år och antal drifttimmar utan installation av nytt lager.

9.5 Behövs by-pass och varmhållningssystem?

Västerås och Visby är utrustade med by-pass förbi katalysatorn. By-pass lösningen har fördelar vid kallstart; dels för att undvika att stoft sätter igen katalysatorn till följd av dålig förbränning, dels för att förhindra att vattenånga från kalla rökgaser kondenserar i katalysatorn. Nackdelarna med by-pass är den ökade kostnaden och risken för läckage genom spjäll. Erfarenheter från Visby med läckande spjäll visar att det är mycket viktigt att inte rökgas och oreagerad ammoniak går genom bypass-kanalen istället för genom katalysatorn. Det kan visa sig att den mekaniska uppbyggnaden av SCR-anläggningen är väl så viktig som katalysatorkemin. Täta spjäll är särskilt viktigt vid höga reduktionsgrader och för att nå låga NH_3 -slip.

Anläggningar där rökgaserna snabbt kommer upp i temperatur efter en kallstart, såsom dieslar och gasturbiner, förses ofta inte med by-pass förbi katalysatorn. Vare sig Linköping, Oskarshamn eller Skultuna har by-pass.

Inga problem som vi sett har kunnat hänföras till avsaknad av by-pass.

I spetslastaggregat med korta drifttider och många starter förses katalysatorn ibland med varmhållningssystem för att minska starttiden för SCR-anläggningen. Ammoniak kan då doseras tidigare och NO_x -utsläppen minskar. Visbyanläggningen har varmhållning av denna anledning. Erfarenheterna från Visby är emellertid begränsade.

Slutsats

Anläggningens layout är viktig. Behovet av katalysatorby-pass och varmhållningssystem ska undersökas för varje enskild anläggning. By-pass kan bli en vara aktuellt för att undvika stoftpåslag vid start och för att underlätta vid driftstörningar. Nackdelarna är det ökade antalet spjäll, platsbehovet och kostnaden.

9.6 Installation av nytt katalysatorlager

Erfarenheter från Oskarshamn och Linköping visar att det är viktigt att lämna plats för ytterligare katalysatorlager, utöver de som installeras från början. Då kan ytterligare katalysatorlager installeras när aktiviteten sjunkit så pass att tillståndsgivna nivåer inte kan innehållas. Då det är dags att byta ut gamla katalysatorlager avlägsnas vanligtvis det lager som sitter först i flödesriktningen. Därefter flyttas de övriga lagren motströms en position, varefter ett nytt katalysatorlager placeras sist. Detta eftersom det har den högsta aktiviteten och det är svårare att reducera NO_x i rökgasen ju lägre NO_x -koncentrationen är, d v s desto längre nedströms man kommer i katalysatorn. Dessutom har den gängse uppfattningen varit att försmutsningen av det nya katalysatorlagret minskar om det placeras sist.

Katalysatoranalyser genomförda för Skultuna och Västerås visar dock att gipsbeläggningen kan bli kraftig på det sista lagret, vilket bör övervägas när ett nytt lager ska installeras, se vidare under "Stoftbeläggningar".

Slutsats

Lämna plats för extra katalysatorlager. Då ett nytt katalysatorlager ska installeras bör man undersöka om det är lämpligt att placera det sist med tanke på hur stoftbelastningen ser ut i reaktorn.

9.7 Hantering av katalysatorblock och moduler

Den mekaniska konstruktionen av själva SCR-reaktorn varierar mellan olika leverantörer. Vanligen placeras blocken i moduler i katalysatorlagret, så att blocken kan hanteras i grupper. Katalysatorblocken ska egentligen bara

behöva flyttas då nytt lager ska installeras eller förbrukat lager ersättas. Katalysatorerna i Linköping, Oskarshamn och Skultuna har emellertid haft problem med stoftbeläggningar och man har varit tvungen att ta ut blocken för renblåsning varje år. Detta har inte varit planerat och ska normalt inte behövas. Det är därför viktigt att systemet för att hantera katalysatorblock eller moduler är genomtänkt. Dessutom skall det finnas gott om utrymme i anslutning till reaktorn.

I Linköping är blocken placerade ett och ett på hyllor. Därför är det relativt tidskrävande att rengöra katalysatorn eftersom blocken tas ut ett i sänder. Det blir också svårt att hålla reda på var de enskilda blocken har suttit. Moduler kan också vara olika lätta att hantera. Katalysatormodulerna i Västerås är lätthanterliga, eftersom de dras ut med hjälp av en vagn på hjul.

Katalysatorblocken är också olika tåliga att hantera. Blocken i Oskarshamn är inte skyddade av stål nät, som tex i Linköping, och de går relativt lätt sönder. Några av Visbys katalysatorblock har gått sönder i botten där de vilar på distansringar. Orsaken kan vara vibrationer. Man kan undra hur resultatet varit om drifttiden hade varit 2000 timmar som är designvärdet. Nu visar blocken skador efter 450 driftstimmar.

Slutsats

Man skall vara medveten om att det kommer att bli nödvändigt att sätta till nya katalysatorlager, att flytta om befintliga lager etc. För att det skall gå smidigt skall systemet att hantera blocken/modulerna vara genomtänkt. Det är lättare att hantera och hålla reda på var blocken har suttit om de är inlagda i moduler. Dessutom skall det finnas gott om utrymme i anslutning till reaktorn.

Man bör också tänka igenom rutiner för att hålla reda på hur katalysatorelementen suttit.

Den mekaniska konstruktionen av reaktorn är viktig. Det är därför viktigt att tänka på hur blocken läggs upp och om de håller för de vibrationer de kommer att utsättas för.

9.8 Bildning av N_2O , CO och THC

Lustgas bildas inte över katalysatorn i nämnvärd mängd.

Kolvätehalten reduceras markant över katalysatorn, inte minst de tyngre. En hög kolvätehalt i den ingående rökgasen kan däremot generera ett visst CO-utsläpp efter katalysatorn, eftersom en del av kolvätena omvandlas till CO. Skultunas oxidationskatalysator reducerar CO.

9.9 Vilka resultat kan nås?

SCR-anläggningar kan drivas med:

- hög tillgänglighet
- mycket hög reningsgrad
- bibehållet lågt ammoniakslip

Tabell 9.1 Sammanfattar uppnådda resultat.

Det bör uppmärksammas att de uppnådda resultaten måste ses i relation till utlovade garantier. Anläggningarna är inte direkt jämförbara.

Anläggning	NO _x -reduktions- grad %	NO _x in mg/MJ	NO _x ut mg/MJ	NH ₃ slip ppm
Linköpings diesel	93	1500	105	4
Oskarshamns diesel	93	1440	101	3
Skultunas diesel	98,5	1730	26	7
Visbys diesel	93	1460	102	6
Västerås kraftvärmeverk	89	245	27	1

Tabell 9.1 Fullastdata för alla anläggningar

Table 9.1 Full-load data for all plants

9.10 Katalysatoranalyser ger information om aktivitetsförlust

Aktivitetstester för SCR-reaktionen har visat sig vara den säkraste metoden att bestämma katalysatorns egenskaper. Analyserna har i projektet genomförts på minimonoliter eller på krossat och siktat material. En partikelstorlek på 0,1 - 0,2 mm är lämplig. Vid en direkt jämförelse mellan dessa metoder bör man analysera minimonoliter först och sedan krossa denna och se till att allt material kommer med i provet, som testas i partikelform. Ju mindre partikelstorleken är på det krossade och siktade materialet desto sannare bild får man av katalysatorns verkliga inneboende aktivitet, eftersom effekterna av diffusionsbegränsningar minskar. Det är dock svårt att uppnå helt diffusionsfria betingelser, eftersom SCR-reaktionen i sig är en snabb reaktion. Vid testerna är det önskvärt att man tar ut prover från flera olika positioner inom SCR-reaktorn. I Lund har man funnit att förgiftningskomponenter lägger sig på katalysatorn på olika sätt beroende på om flödet är jämnt fördelat över tvärsnittet eller ej. Normalt bildas en gradient av katalysatorgifter längs med gasfödet. Ett par prover på olika ställen över reaktorns tvärsnitt ger värdefull information om deaktiveringens homogenitet.

Mätning av yta och porstruktur ger ofta en god fingervisning om deaktiveringens förlopp. Mätningen är enkel att utföra. Det är speciellt viktigt att mäta ytan om man tror att katalysatorn har utsatts för förhöjd temperatur, som kan förorsaka sintring, eller om det från början har en stor andel mikroporer.

Den **kemiska sammansättningen hos katalysatorn** kan bestämmas med ESCA-analys. Den ger en direkt information om vilka ämnen och ibland också vilka föreningar som sätter sig på katalysatorns yta. Metoden är dock relativt kostsam och kan därför inte användas som standardtest.

EDAX är en annan analysmetod för att bestämma sammansättningen. Den baserar sig på röntgenanalys i kombination med ett elektronmikroskop. Metoden ger kvantitativa resultat med god noggrannhet om halterna av elementen är på en minst 5%-ig nivå. Vid låga halter är dock spridningen i analysresultatet stort. Unikt för metoden är att man kan analysera tvärs igenom monolitväggen och få en uppfattning om hur långt in i materialet som gifterna har trängt in. Denna metod har inte använts i projektet.

Slutsats

Ta ut katalysatornblock med jämna intervall och från olika delar i SCR-reaktorn för att få underlag om aktivitetsförluster hos katalysatorn. Aktivitetstester för SCR-reaktionen har visat sig vara den säkraste metoden att bestämma katalysatorns egenskaper. Mätning av yta och porstruktur ger ofta en god fingervisning om deaktiveringens förlopp och är enkel att utföra.

9.11 Kvarstående frågor

Tekniken är inte helt under kontroll för dieselanläggningar. De problem man haft i på SCR-anläggningen i Linköping går inte helt lätt att förklara. Katalysatoranalyserna visade på en hög aktivitet samtidigt som anläggningen i praktiken fungerade undermåligt. Anläggningen har tidvis haft stora problem med högt ammoniakslip. Troligen samverkar flera faktorer. Man har bl a haft vissa problem med ammoniakdoseringen. Snedfördelning över katalysatorn inverkan också. Katalysatorn har inga tätningar mellan blocken utan enbart mellan det yttersta blocken och reaktorväggen. Okulär besiktning har visat hur rökgasen på vissa ställen läckt förbi tätningen längs väggen. En annan orsak till förbiläcke kan vara att blocken är löst upplagda i en ställning där olika värmeutvidgning kan ge ökat förbiläcke. Det höga TBN-talet i smörjoljan har medfört stora gipspåslag i katalysatorn. Linköpings zeolitkatalysator är inte belagd med vanadin, som Oskarshamns, och aktiviteten är därför relativt sett lägre.

Ytterligare en rad frågor har identifierats, men inte besvarats i detta projekt:

- Möjligheterna att optimera NH_3/NO_x -kvoten över katalysortvärnsnittet bör studeras vidare.
- Urea och ammoniaks fördelar respektive nackdelar bör också undersökas närmare. I Västerås kraftverk, där koncentrerad ammoniak används, förångas ammoniaken innan den doseras i rökgasen. I de dieselanläggningarna i projektet doseras vattenlösningar av ammoniak och urea utan att först förångas. Ur inblandningssynpunkt vore det intressant att studera vilken form som är lämpligast.
- Det bör undersökas om skillnaden i garanterad livslängd beror på olika lång erfarenhet av katalysatorer hos leverantörerna, olika grad av försiktighet eller om det föreligger en reell skillnad i livslängd.
- Behovet av by-pass bör studeras. Denna fråga kopplar också till katalysatorns känslighet för fukt, behovet av att varmhålla katalysatorn vid stillestånd och problemet att hitta täta spjäll.
- Mängden alkali som katalysatorn tål utan att förgiftas bör undersökas vidare och kvantifieras.
- Hur fungerar SCR-tekniken vid andra förbränningstekniker då andra bränslen används eller sameldas?
- Hur bibehålls reduktionsgraden efter en längre tids drift?
- Hur stor är katalysatorns förmåga att lagra ammoniak?
- Utvärderingsdata saknas för att avgöra hur katalysatorns geometri inverkar.

10. REFERENSER

10.1 Underlagsrapporter

1. C. Andersson. "Emissionsmätningar i SCR-utvärderingsprojekt Linköping säsongen 1993/94", 1994, Vattenfall Utveckling AB.
2. C. Andersson. "Emissionsmätningar i SCR-utvärderingsprojekt Oskarshamn säsongen 1993/94", 1994, Vattenfall Utveckling AB.
3. C. Andersson. "Emissionsmätningar i SCR-utvärderingsprojekt Skultuna säsongen 1993/94", 1994, Vattenfall Utveckling AB.
4. C. Andersson. "Emissionsmätning, Visby kraftvärmeverk", 1993, Vattenfall Utveckling AB.
5. C. Andersson. "Emissionsmätningar i SCR-utvärderingsprojekt Västerås block 4 säsongen 1993/94", 1994, Vattenfall Utveckling AB.
6. C. Andersson, L. Sarközi. "Emissionsmätningar i SCR-utvärderingsprojekt Linköping säsongen 1994/95", 1995, Vattenfall Utveckling AB.
7. C. Andersson, L. Sarközi. "Emissionsmätningar i SCR-utvärderingsprojekt Oskarshamn säsongen 1994/95", 1995, Vattenfall Utveckling AB.
8. C. Andersson, L. Sarközi. "Emissionsmätningar i SCR-utvärderingsprojekt Västerås block 4 säsongen 1994/95", 1995, Vattenfall Utveckling AB.
9. I. Odenbrand. "SCR- utvärderingen. Katalysatortester i Lund sommaren 1993." Lunds Tekniska högskola, avdelningen för Kemisk Teknologi. Lund december 1993.
10. I. Odenbrand. "Erfarenheter av använda katalysatorer inom SCR-utvärderingen", Lunds Tekniska högskola, avdelningen för Kemisk Teknologi, Lund 94- 02- 11.
11. J. Brandin. "Selektiv katalytisk reduktion (SCR) av kväveoxider. Beräkningar i monolitreaktor", Lunds Tekniska högskola, avdelningen för Kemisk Teknologi, April 1994.
12. I. Odenbrand. "SCR-utvärderingen. Katalysatortester i Lund sommaren 1994. Preliminär rapport." Lunds Tekniska högskola, avdelningen för Kemisk Teknologi. Lund Augusti 1994.

13. I. Odenbrand. "SCR-utvärderingen. Katalysatortester från Västerås utförda av Babcock- Hitachi. Sammanställning och bearbetning av resultat.". Lunds Tekniska högskola, avdelningen för Kemisk Teknologi. Lund December 1994.
14. I. Odenbrand. "SCR-utvärderingen. Katalysatortester i Lund hösten 1994."Lunds Tekniska högskola, avdelningen för Kemisk Teknologi. Lund april 1995.
15. I. Odenbrand. "SCR- utvärderingen. Katalysatortester i Lund sommaren 1995."Lunds Tekniska högskola, avdelningen för Kemisk Teknologi. Lund september 1995.

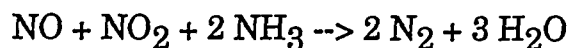
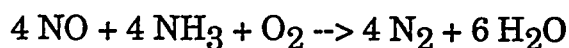
10.2 Referenser

- [16] DKVS - Utvärderingsprov nr 3 för katalytisk avgasreningsanläggning för reducering av kväveoxider och oförbrända gaser. Intern rapport från Västerås Stads Kraftvärmeverk AB.
- [17] F. Janssen, m fl , "The determination of ammonia in flue gas from the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia", Analytica Chimica Acta, 190, sid 245-254, 1986.
- [18] Sievers U., "Effects of ammonia residue during NO_x reduction in coal power plants with particular regard to fly ash", VDI-Verl Reihe 15, 1994.
- [19] C.U.I. Odenbrand, P.L.T. Gabrielsson, J.G.M. Brandin, and L.A.H. Andersson; "Effect of water vapor on the selectivity in the reduction of nitric oxide with ammonia over vanadia supported on silica-titania", Applied Catalysis, 78 (1991) 109
- [20] Zintl Frank. "Bildning av ammoniumsalter vid termisk de-NO_x", Värmeforsk rapport 510, 1994
- [21] Torgny Viberg, "Provtagning Visby Kraftvärmestation", Miljökon-sulterna i Studsvik AB, MKS -93/29.

BESKRIVNING AV SCR-TEKNIKEN

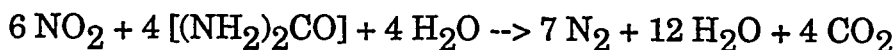
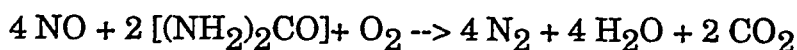
1. Reaktionskemi

SCR-tekniken (Selective Catalytic Reduction) omvandlar selektivt kväveoxider i rökgasen till kvävgas med hjälp av ett reduktionsmedel, vanligen ammoniak, i närvaro av en katalysator. Katalysatorn placeras i rökgasstråket, ammoniak tillsätts, varefter kväveoxiden och ammoniaken reagerar till kvävgas och vatten på katalysatorns yta. Huvudreaktionerna är:



Ammoniak tillsätts vanligtvis i understökiometrisk mängd för att undvika ammoniakutsläpp (ammoniakslip) och problem i efterföljande anläggningsdelar, ammoniak i aska etc. Med understökiometrisk menas att mindre mängd ammoniak tillsätts än vad som krävs för att all NO_x skall övergå till kvävgas. Såväl koncentrerad som vattenlöst ammoniak kan användas. Maximal NH_3 -koncentration i vattenlösning vid atmosfärstryck är 25 vikts-%.

När istället urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, används som reduktionsmedel sker reaktionen enligt formlerna:



Urea köps som ett granulat som sedan löses i vatten.

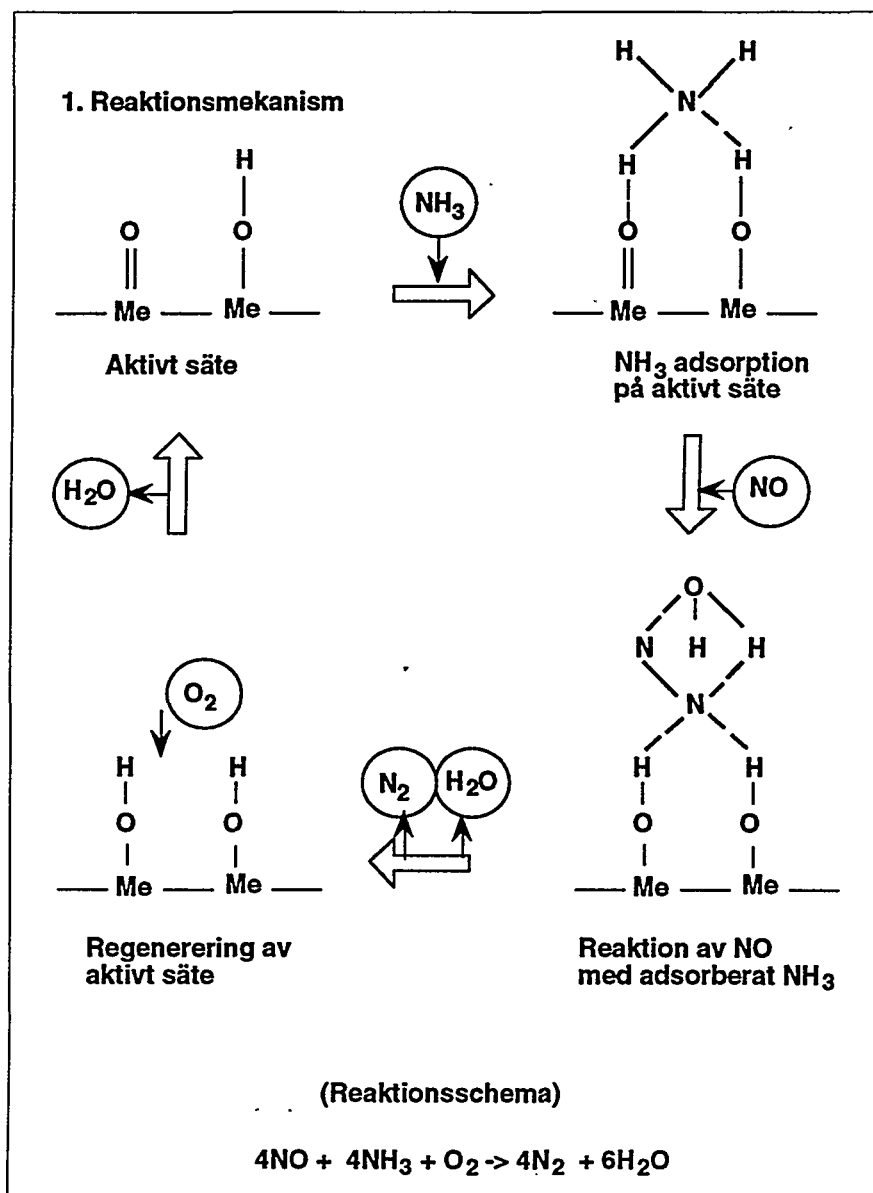
Fördelen med ureagranulat jämfört med koncentrerad ammoniak är att det kan lagras och transporteras utan svårigheter eller risker. Jämfört med vattenlöst ammoniak blir transportvolymen mindre för ureagranulat. Urea är dock hittills ett mer oprövat reduktionsmedel i SCR-anläggningar än ammoniak.

En katalysator ökar hastigheten för en kemisk reaktion att uppnå jämvikt genom att anvisa en ur energisynvinkel mer fördelaktig reaktionsväg. En katalysator har dessutom förmågan att selektivt öka reaktionshastigheten för en av flera konkurrerande reaktioner. Reaktionen sker genom att ammoniakmolekylen sätter sig på katalysatorns yta och "fång-

BILAGA 1

sid 2 av 6

är in" kväveoxidmolekylen. De ytor på katalysatorn där ammoniakmolekylen kan reagera kallas **aktivt säte**. Se figur 1.1.



Figur 1.1 Principen för SCR. Me är katalysatorns aktiva metall, t ex vanadin

Gynnsammaste temperaturområdet för NO_x -reduktion är för flertalet av dagens katalysatorer 340 - 360 °C.

Vissa katalysatorer bl a zeoliter är gjorda för högre drifttemperaturer.

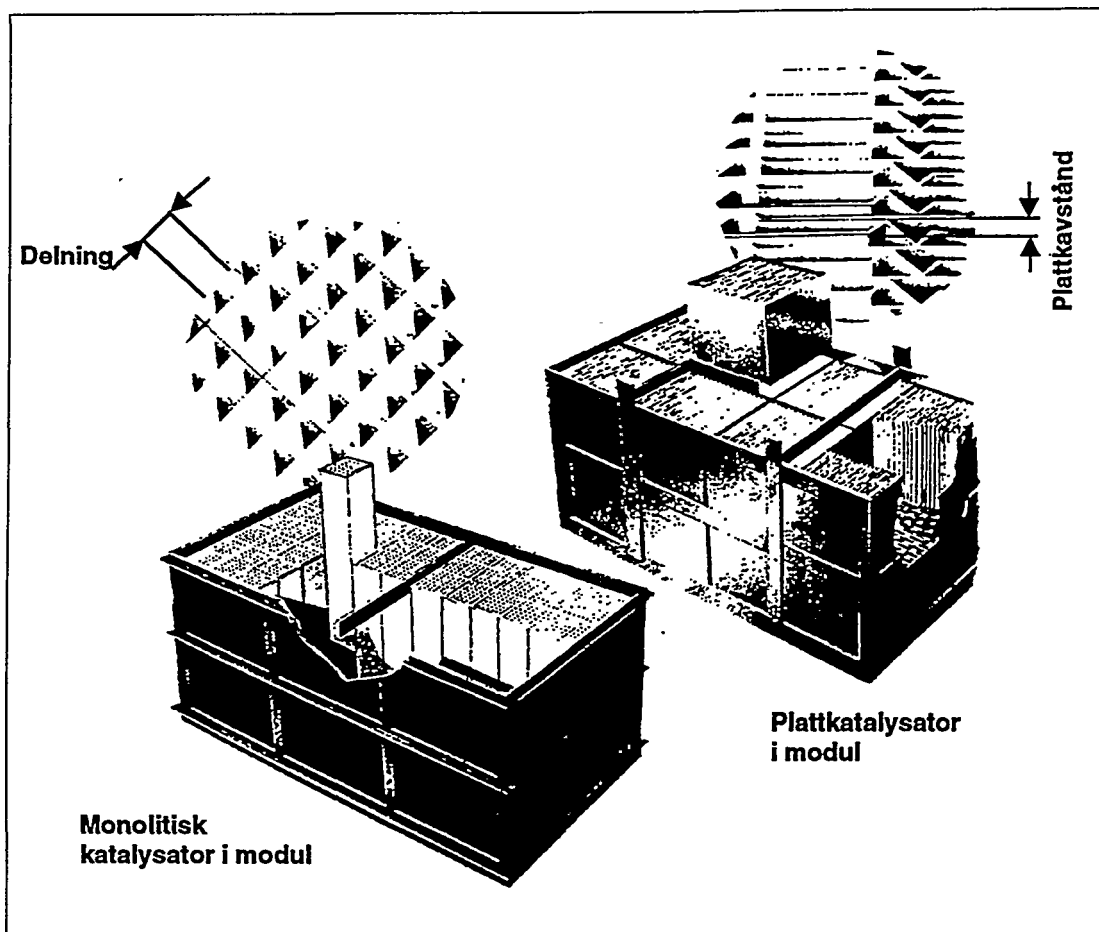
2. Katalysatorteori

Katalysatorns huvudbeståndsdelar är:

- **Bärare;** ett poröst material som skapar en stor reaktionsyta. Materialet är vanligen titanoxid (TiO_2), järnoxid eller zeolit.
- **Aktiv komponent;** den komponent som gör att den kemiska reaktionen sker. Hos vanliga monolitiska katalysatorer är det vanligtvis vanadinpentoxid (V_2O_5) med vissa delar wolframtrioxid (WO_3). Den aktiva komponenten blandas ofta med bäraren till en homogen massa. I zeolitkatalysatorerna är det zeoliten i sig som katalyserar reaktionen.

Det finns olika mekaniska strukturer hos katalysatorerna:

- **Monolitiska katalysatorer.** Bäraren blandas med de aktiva ämnena till en pasta och extruderas i stora block med fyrkantiga kanaler. Materialet är vanligtvis homogent.
- **Plattkatalysator.** Plattkatalysatorn har en stomme av metallnät. Nätet beläggs med en metalloxid blandad med aktiv komponent, vanligtvis TiO_2 blandat med V_2O_5 . Plattorna packas tillsammans i moduler. Plattkatalysatorns mekaniska hållbarhet är större i jämförelse med den monolitiska katalysatorns. Kanalarean är av praktiska skäl stor och klarar stora stoftbelastningar, varför den lämpar sig särskilt väl för kolapplikationer i "high-dust"-varianten (se nedan). Plattkatalysator har lägre tryckfall och tar något större plats.



Figur 1.2 Katalysatorblock i moduler.

Katalysatorn kan placeras olika i processen:

- **High Dust** innebär att katalysatorn placeras direkt efter pannan. Det är den vanligaste principen för kol och olja.
- **Low Dust** innebär att katalysatorn placeras efter ett varmt elfilter.
- **Tail End** innebär att katalysatorn placeras efter stoft- och svavelreningen. Återuppvärmning av rökgaserna före katalysatorn krävs i detta fall.

Beroende på i vilken anläggning en katalysator skall installeras ställs olika krav på den. Faktorer av betydelse är stoft- och svavelhalt i rökgaserna. För att karakterisera en katalysator definieras några begrepp:

För monolitiska katalysatorers geometri definierar man pitch, eller **delning**, som avståndet mellan två bredvid varandra liggande kanalers centrumpunkter medan man hos plattkatalysatorer talar om plattavstånd,

se figur 1.2. Katalysatorns **specifika yta** är katalysatorns totala area, inklusive porer dividerat med katalysatorns volym eller vikt.

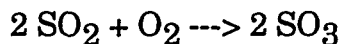
Space velocity (1/h) definieras som kvoten mellan rökgasflöde och katalysatorvolym. Flödet anges vid NTP, dvs 0°C och 1 atmosfär. Katalysatorvolymen definieras i denna rapport som längd x bredd x höjd av ett katalysatorblock x antal katalysatorblock. För en given katalysator ger låg space velocity både högre NO_x-reduktionsgrad och lägre ammoniakslip.

3. Verkningsgradsförlust hos katalysatorn

En katalysator **förgiftas** ofta av främmande ämnen i rökgasen. Effekten är ofta irreversibel. Förgiftningen beror på att ämnet i fråga adsorberas på katalysatorytan och därmed blockerar det aktiva sätet för den avsedda reaktionen. Exempel på ämnen som förgiftar en katalysator är kondenserade alkalimetaller, fosfor och vissa tungmetaller. Alkali, t ex natrium och kalium, kan lösas i kondenserad vattenånga och reagera med katalysatormetallerna varvid det aktiva sätet blockeras. Kalcium verkar också som alkali, men med mindre förgiftningseffekt.

Även svaveltrioxid från rökgasen adsorberas på katalysatorn. Vid förekomst av kalcium eller magnesium i rökgasen kan dessa reagera med svaveltrioxiden och bilda gips som **mekaniskt** blockerar katalysatorns yta.

Katalysatorns **SO₂/SO₃-konverteringsförhållande** är beroende av katalysatorns kemiska sammansättning samt temperaturnivån. Oxidationen av SO₂ till SO₃ i katalysatorn ökar med ökad temperatur och ökande vanadinhalt i katalysatorn. Förhöjd SO₃ i rökgasen efter reaktorn höjer syradaggpunkten och kan ge upphov till syrakorrosion i kalla zoner av rökgassystemet. Under inverkan av katalysatorn oxideras SO₂ i rökgasen till SO₃ enligt formeln:



Svaveltrioxiden kan även reagera med ammoniak och bilda ammoniumsulfater som kan falla ut på katalysatorn eller efterföljande utrustning.

Bildande av **ammoniumsulfat** och **ammoniumbisulfat** beror dels av tillgången på SO₃ i rökgasen, dels av ammoniakslipet efter katalysatorn.

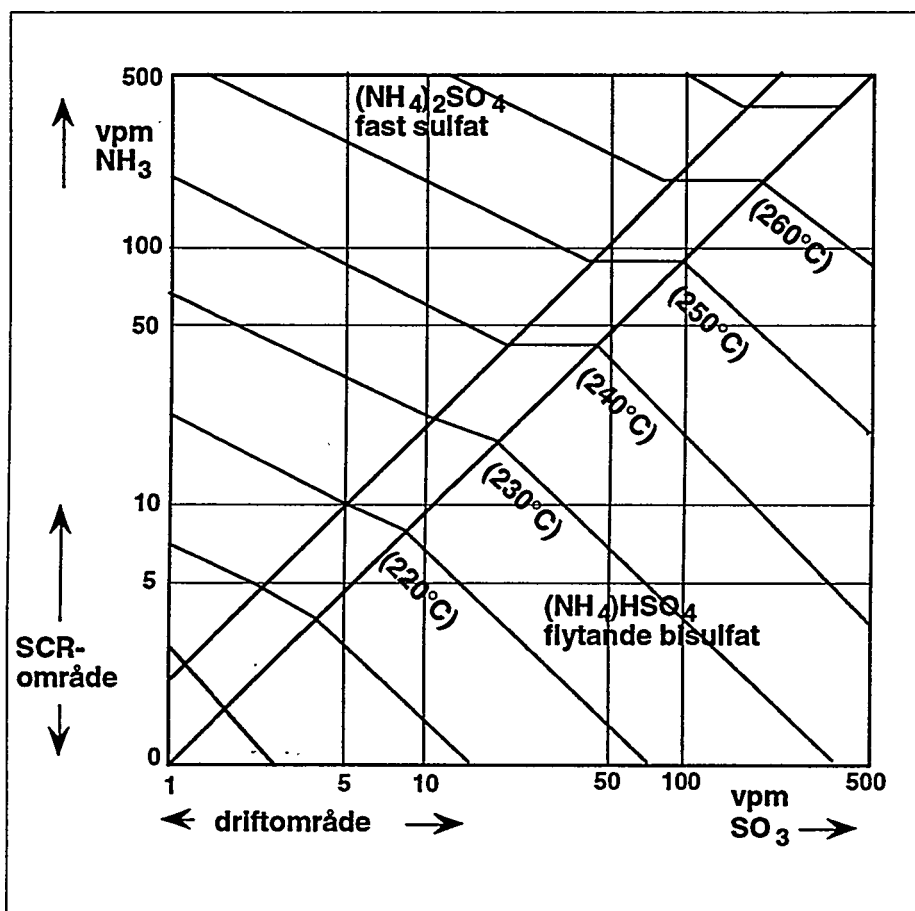
BILAGA 1

sid 6 av 6

Följande reaktionsformel gäller:



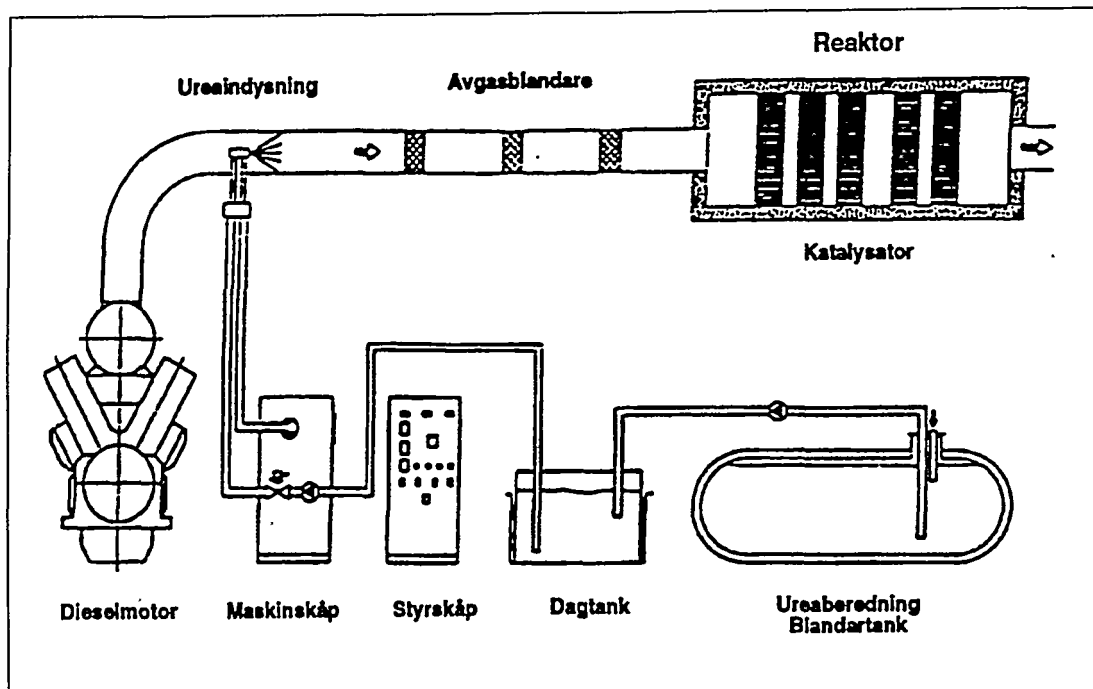
Då dessa sulfater faller ut bildar de korrosiva och klibbiga beläggningar. Vid vilken temperatur sulfaterna faller ut beror av koncentrationen av ammoniak och svaveltrioxid, se figur 1.3. Riskområden är t ex luftförvärmare.



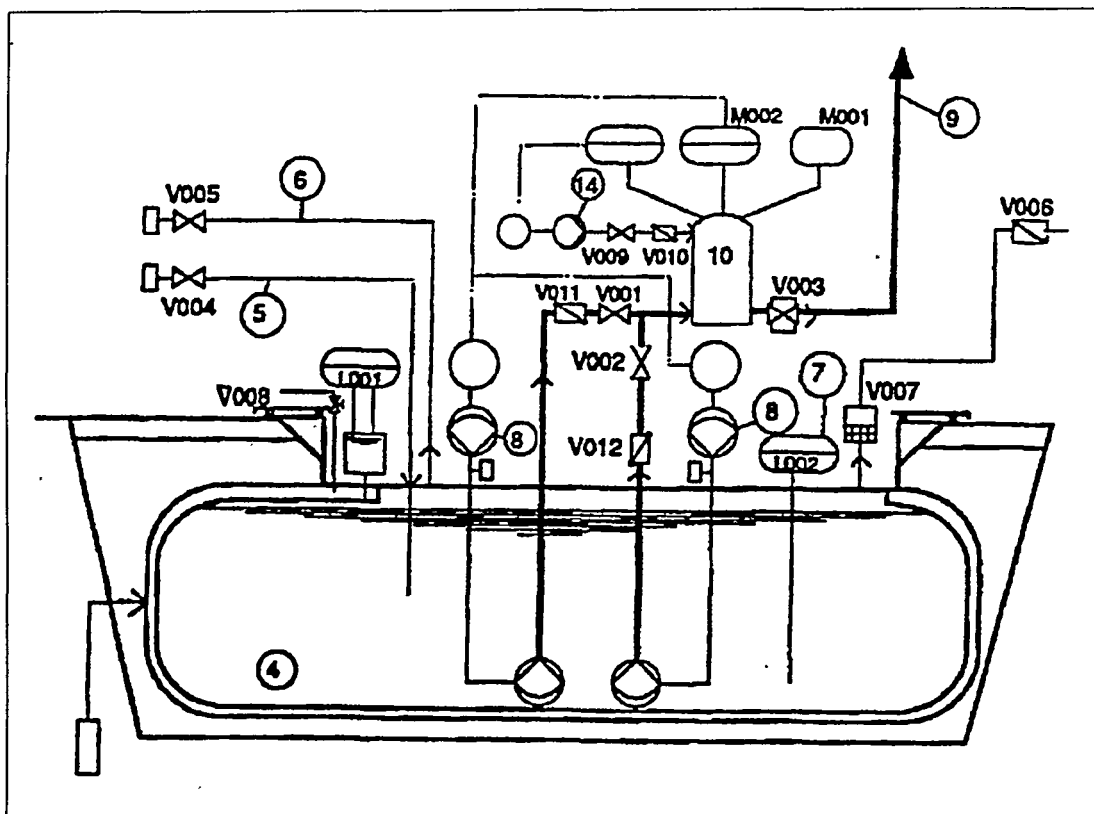
Figur 1.3 Utfällningstemperatur för ammoniumsulfat och bisulfat enligt VGB Kraftverkstechnik 66, heft 9, Sept. 1986, s 863.

BILAGA 2

sid 1 av 5



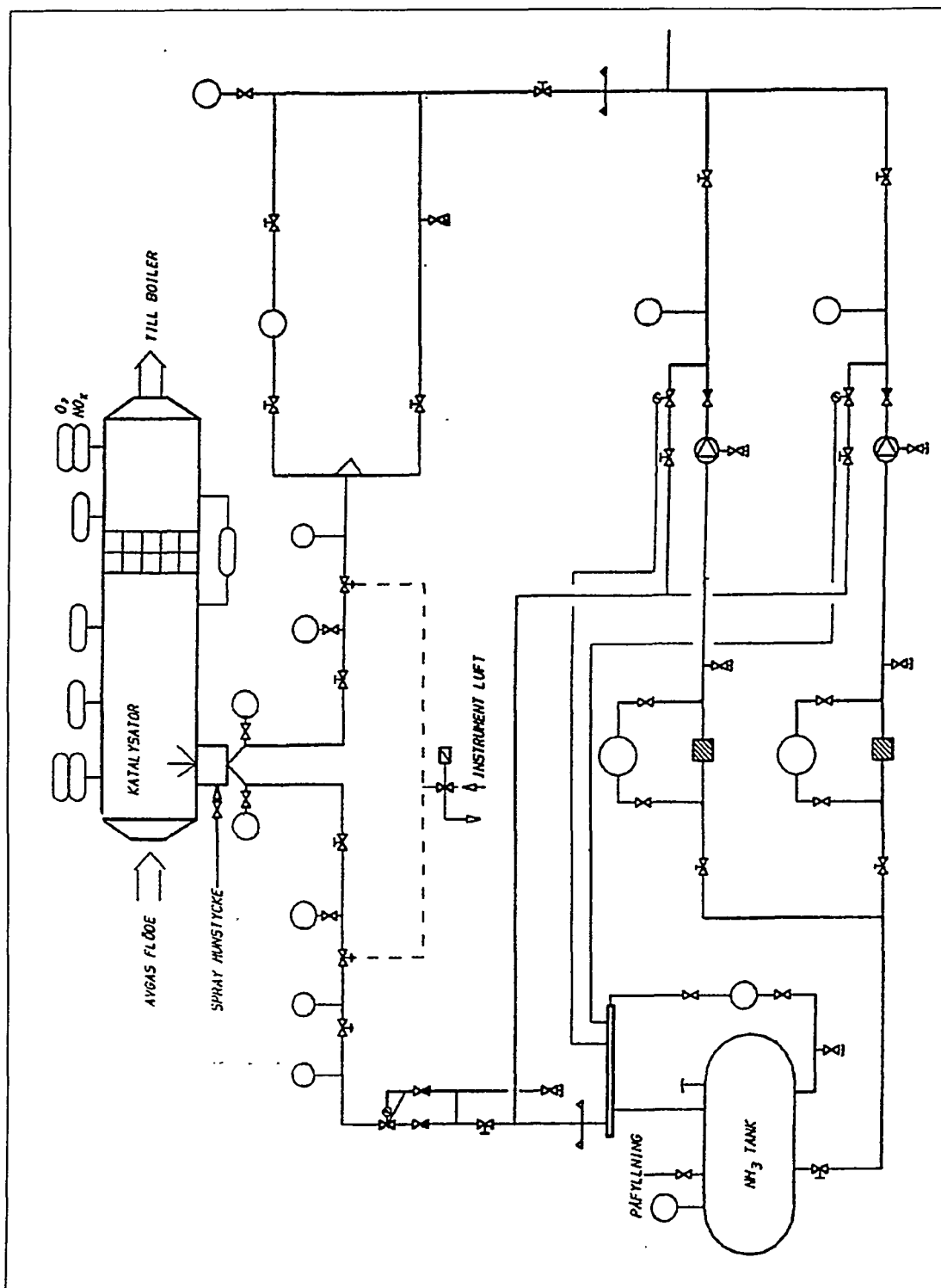
Ureananläggning Skultuna



Ammoniaktank i Linköping

BILAGA 2

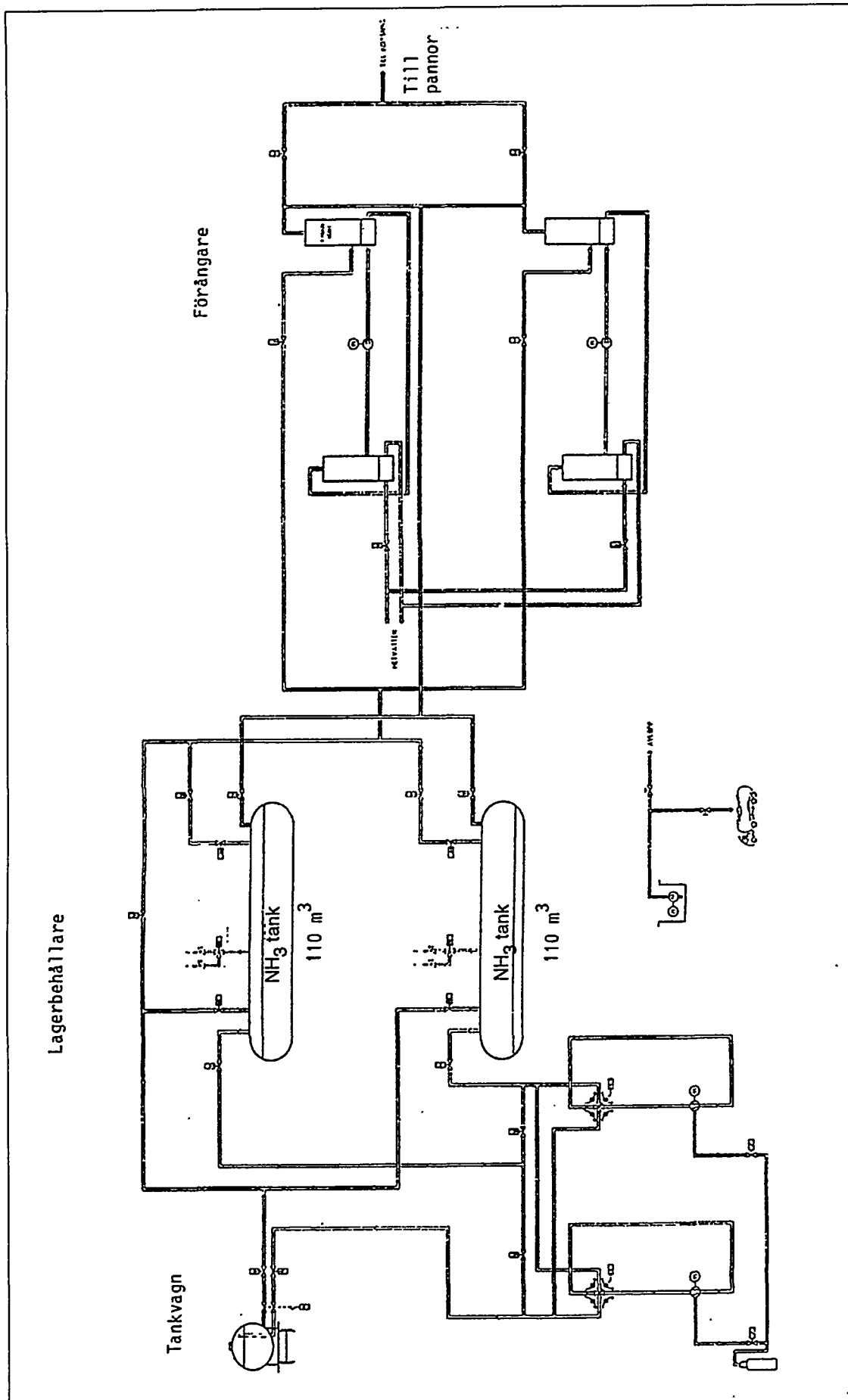
sid 2 av 5



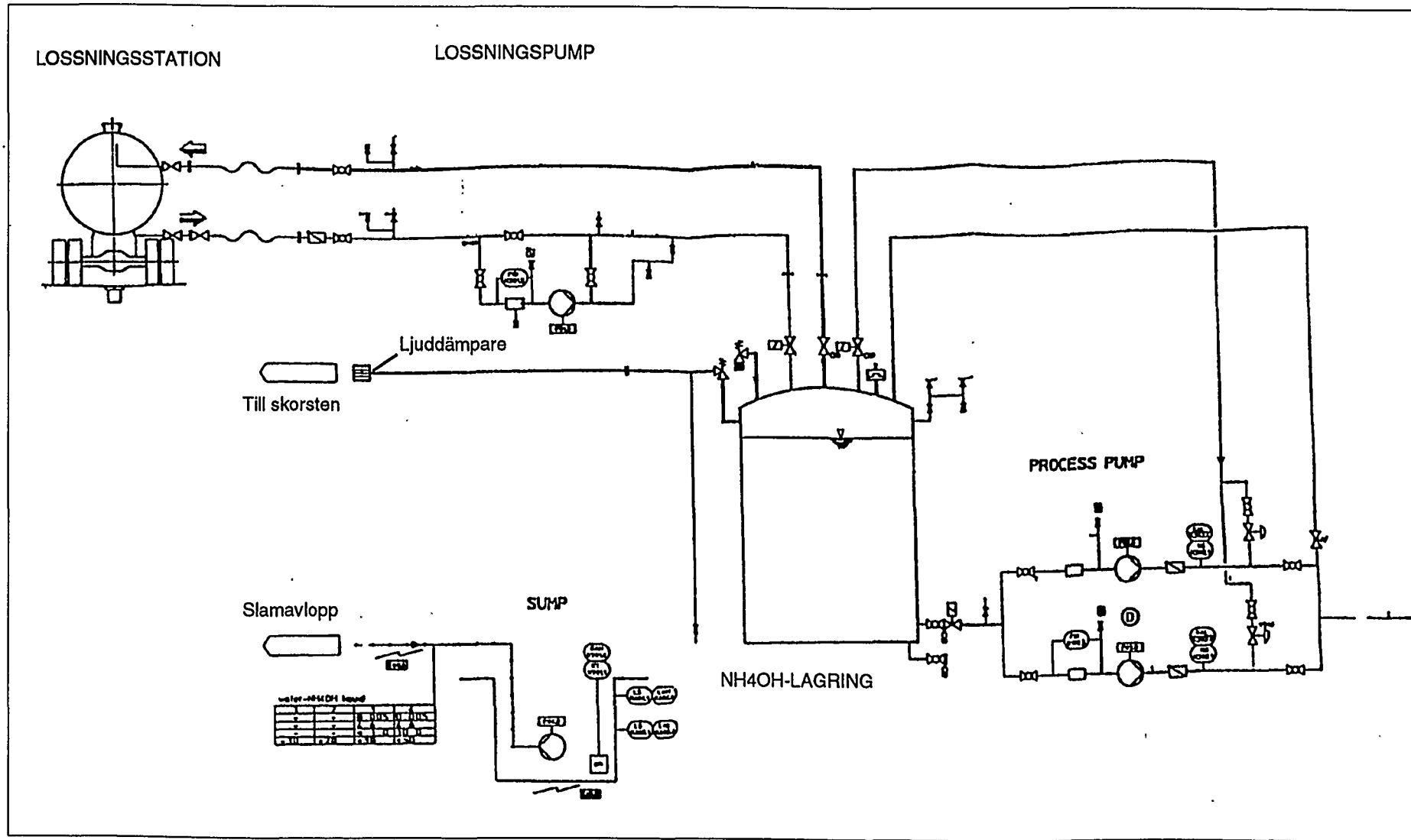
Ammoniaksystem i Oskarshamn

BILAGA 2

sid 3 av 5

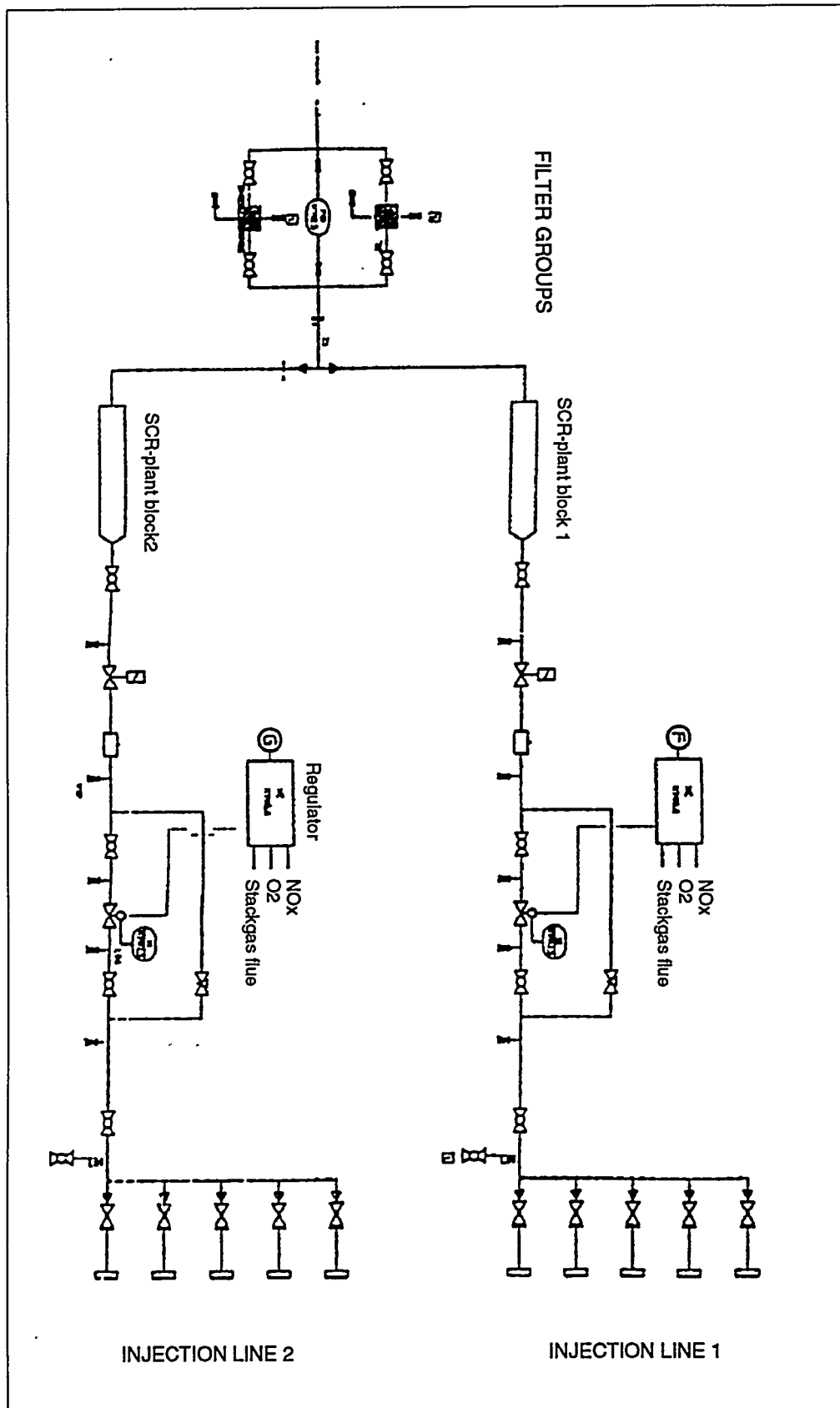


Principschema. Ammoniaklager. Kraftvärmeverket i Västerås



BILAGA 2

sid 5 av 5

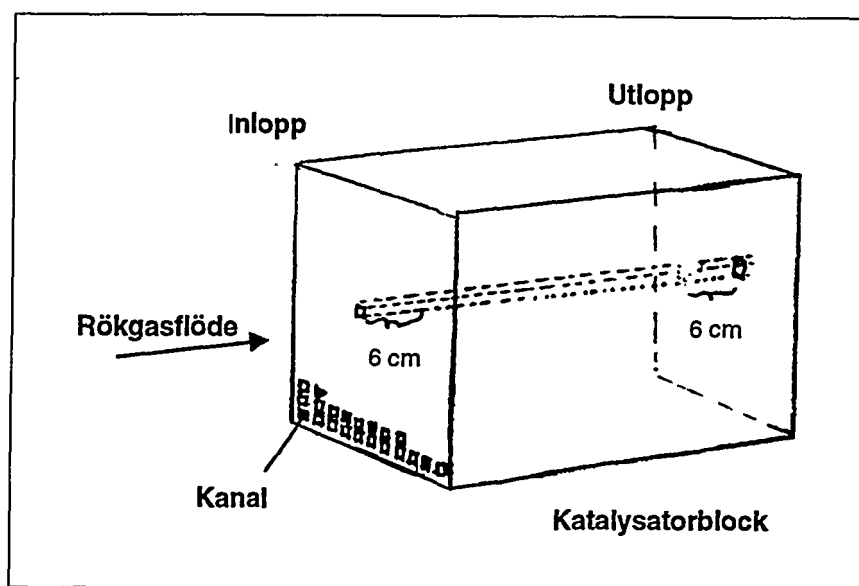


Ammoniaksystem, Visby

KATALYSATORANALYSER - METODER

Analyserna är genomförda på katalysatorblock tagna från det första lagren i anläggningarna samt på oanvända katalysatorblock.

Ur varje block har sedan en kanal på ca 6 cm lång skurits ut från blockets inlopp och utlopp.

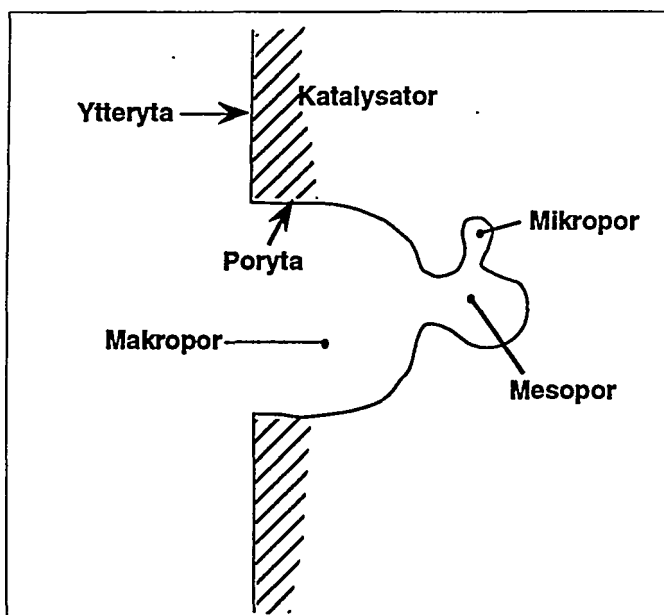


Figur 1 Analyser har genomförts på 6 cm långa kanaler utskurna från blockets inlopp och utlopp

1. Mätning av ytor och porstorleksfördelning

För att förstå aktivitetsförändringar är det nödvändigt att bestämma katalysatorns yta och ytstruktur, porstorleksfördelning. Den allra största delen av katalysatorns yta finns i dess porer och det är denna yta som vanligen avses i katalysatorsammanhang. Aktiviteten är vanligen proportionell mot katalysatorns yta eller antalet aktiva säten, om inte diffusionen begränsar hastigheten. Ytan kan minska genom yt- eller porblockeringar och antalet aktiva säten på ytan kan minska genom blockeringar eller förgiftningar. Då porernas öppningar blockeras erhålls en mycket kraftig reduktion i yta.

Katalysatorns porstruktur består av makroporer ($> 500 \text{ \AA}$), mesoporer ($20 - 500 \text{ \AA}$) och mikroporer ($< 20 \text{ \AA}$), se förklarande bild nedan. Zeolitiska material har ofta en utpräglad mikroporositet medan vanliga metalloxider, t ex V_2O_5 , WO_3 och TiO_2 , har en stor andel mesoporer. (Anmärkning: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. En kväveatom har atomradien ca $1,5 \text{ \AA}$).



Figur 1 Katalysatorns ytporer (Tvärsnitt)

Det finns olika metoder för att mäta ytor. Vanligen mäts **totala ytan** genom adsorption av kvävgas vid 77K. Man mäter då hela den yta (katalysatorns ytteryta samt poryta) som nås av N_2 -molekyler; BET-metoden. Vid zeolitiska material, som innehåller stor andel mikroporer, använder man vanligen Langmuirmetoden för att utvärdera motsvarande yta. Mätningen sker med samma metod men utvärderingen sker enligt annan form på isotermer, den sk Langmuirisotermer.

Porstorleksfördelningen tas fram för att ge svar på effektiviteten i diffusionen för en porös katalysator. Ur en adsorptionsisoterm kan man beräkna fördelningen av porstorlek.

Kummulativ yta beräknas med hjälp av desorptionsisoterm för att bestämma ytans fördelning på mesoporer av olika struktur. Den är även en koll av BET-ytan. Tyvärr ger metoden dålig information om andelen mikroporer. Istället används V_a -t metoden för att bestämma andel yta och volym i mikroporområdet. En annan metod, Horwath - Kawazoe, möjliggör också bestämning av porstorleksfördelning för mikroporer, men då måste provet mätas med en annan procedur som är mycket tidsödande.

2. Analys av katalysatorns sammansättning

För att bestämma ytans sammansättning används ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, även kallat XPS, X-ray Photo Electron Spectroscopy. Det är en ytkänslig metod som ger svar på vilka ämnen

BILAGA 3

sid 3 av 5

som finns i ytan. Med ESCA kan man endast bestämma sammansättningen av de översta 3 - 4 atomlagren räknat från ytteryta, dvs i huvudsak ger metoden kunskap om sammansättningen hos den synliga beläggningen.

Eftersom beläggningar och förgiftningar inte sker jämnt över katalysatorblocket bör man göra flera ESCA-analyser på samma block. Det ger ett mer fullständigt resultat som det är lättare att dra slutsatser ifrån.

3. Aktivitet- och selektivitet i SCR-reaktionen

För att NO_x ska reduceras till N_2 krävs dels att ammoniak når ett aktivt säte och dels att sedan NO_x -molekylen når ett aktivt säte med en ammoniakmolekyl. Molekylerna förflyttas inuti porsystemet med hjälp av *diffusion*. Diffusionshastigheten påverkas av masstransportbegränsningar:

- Bulkdiffusion sker genom det stagnanta skiktet intill katalysatorytan och i stora porer. Om gasens flödes hastighet är hög minskar dessa masstransportbegränsningar.
- Knudsendiffusion sker inne i porerna. Gasmolekylerna kolliderar oftare med porväggarna än med andra gasmolekyler.

I mesoporer uppträder inslag av både bulk- och Knudsediffusion.

Vid försöken har man använt sig av en högre *space velocity* än vad som föreligger i verkligheten för katalysatorn ca 7-15 ggr högre. Space velocity avser förhållandet mellan gasens volymsflöde vid 0°C och 1 atm och katalysatorns bulk-volym (yttermått).

Vid en låg space velocity, dvs låg flödes hastighet per katalysatormassa, föreligger en större möjlighet att all kväveoxid reduceras. Minskningar i aktiviteten ger då mindre utslag på omsättningen och det tar längre tid innan några mätbara förändringar sker. En hög space velocity medför en lägre omsättning, dvs en lägre reduktion av NO_x till N_2 . Därför användes en hög space velocity under försöken, för att lättare mäta förändringar i aktiviteten. Av samma skäl har man vid katalystortesterna genomfört försök med krossad katalysator. Genom att diffusionsmotståndet minskar är det lättare att mäta aktivitetsförändringar.

Förgiftningar och blockeringar kan antingen vara reversibla eller irreversibla. En reversibel blockering innebär att när ett katalysatorgift tas bort ur gasflödet återfår det aktiva sätet sin aktivitet.

BILAGA 3

sid 4 av 5

Blockering av sura centra (aktiva säten) kan ske:

- med alkalimetaller som natrium, Na
- genom blockering av poröppningar och porer med t ex CaSO_4
- genom sintring av bärarmaterialet.

Katalysatorgifter kan påverka sin näromgivning på katalysatorytan, t ex genom induktiva effekter. Giftet kan attrahera eller repellera elektroner på ett relativt stort område och därigenom förändra kemin för reaktionen. Det bör ge en ökning av aktiveringsenergin och därmed försvåra den katalytiska reaktionen.

4. Bestämning av hastighetskonstanten

En katalysators aktivitet uttrycks ofta att man anger en hastighetskonstant, k . Hastighetskonstanten ingår tillsammans med koncentrationen, C_{NO} i formeln för reaktionshastigheten, r_{NO} . I SCR-reaktionen kan den anges enligt följande uttryck:

$$r_{NO} = -k * C_{NO} \text{ (mol omsatt NO per tidsenhet och mängd katalysator)}$$

För att man skall kunna beräkna hastighetskonstanten krävs att en materialbalans för reduktionsreaktorn ställs upp. I vårt fall ser den ut som följer:

$$\frac{dA}{F_{NO}} = \frac{dx}{r_{NO}}$$

Där A är mantelytan inuti monolitens kanaler, F_{NO} är molflödet av NO in till reaktorn och x är omsättningen av NO beräknat enligt:

$$x = (NO_{in} - NO_{ut}) / NO_{in}$$

Halterna NO_{in} och NO_{ut} kan anges t ex i ppm eller någon annan fritt valbar enhet. Omsättningen har värden mellan 0 och 1. I en reaktor av monolittyp varierar koncentrationen längs reaktorn så att en viss omsättningsgrad erhålles i utloppet. Därför kan koncentrationen skrivas som:

$$C_{NO} = C_{NO,in} * (1-x)$$

Materialbalansen blir då:

$$dA = \frac{dx}{-k * C_{NO,in} * (1-x)}$$

$$F_{NO}$$

BILAGA 3

sid 5 av 5

Denna kan integreras och hastighetskonstanten separeras:

$$k = \frac{-F_{NO}}{A * C_{NO,in}} * \ln(1 - x)$$

Hastighetskonstanten beror av temperaturen enligt ett Arrheniussamband:

$$k = k_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Den preexponentiella faktorn, k_0 , är ett mått på hur många aktiva säten som finns på katalysatorn. E_a är aktiveringsenergin och anger hur snabbt hastighetskonstanten varierar med temperaturen. Temperaturen, T , anges i Kelvin vilket är temperaturen i °C + 273.15. R är den allmänna gaskonstanten.

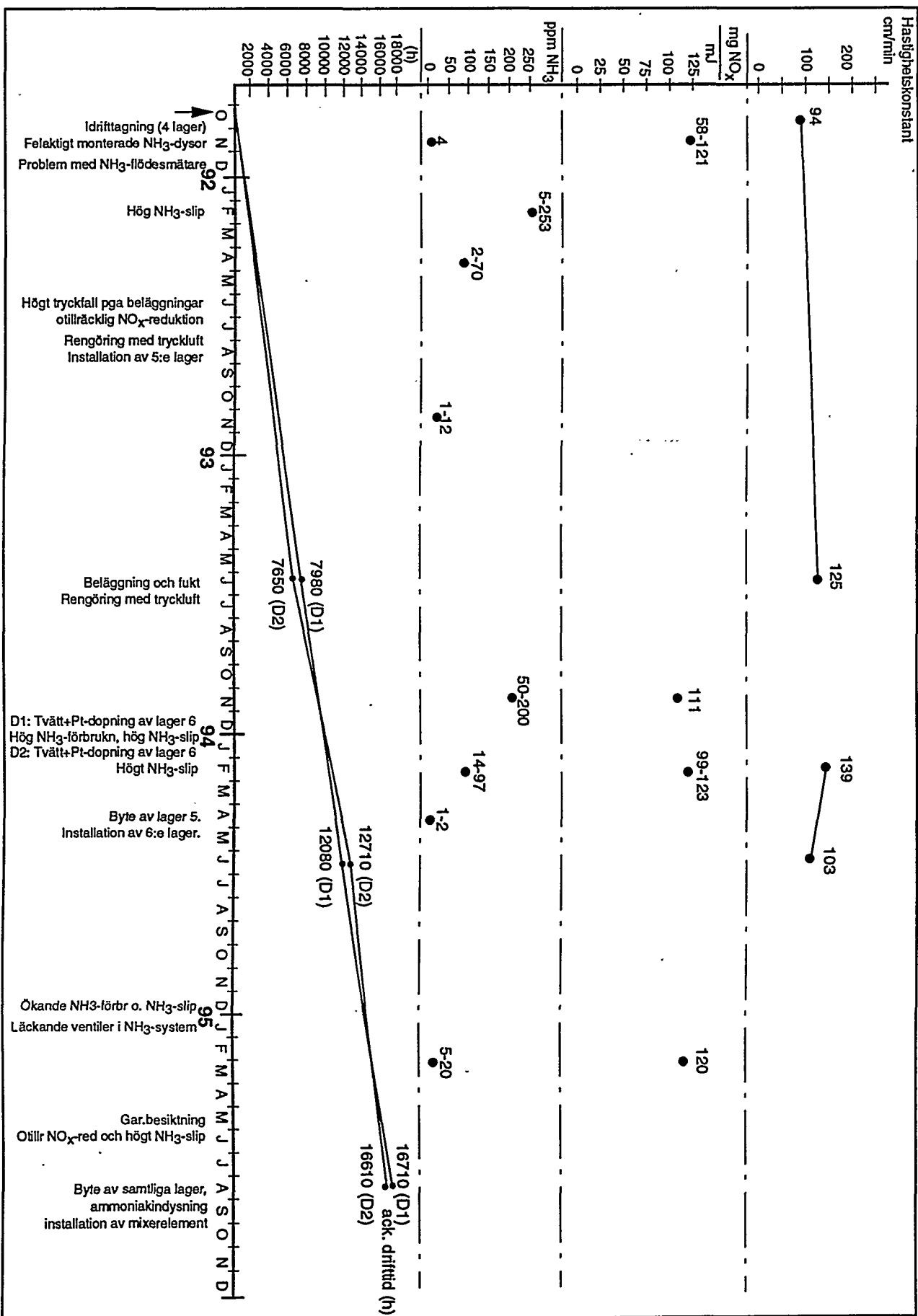
5. Selektivitet

Selektiviteten för kvävgas är ett mått på hur stor andel av NO som omsetts till kvävgas, N_2 . Den definieras enligt:

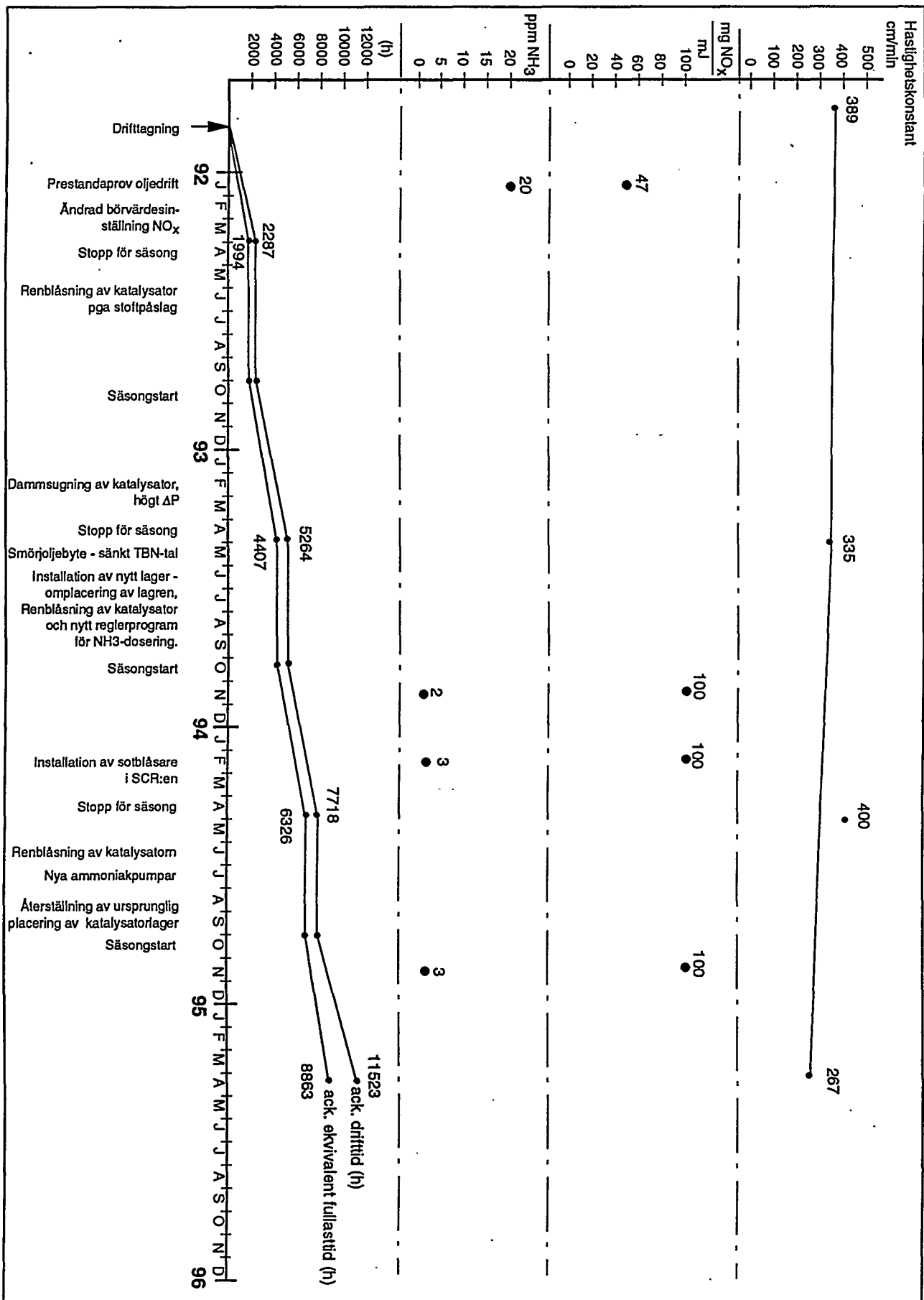
$$\frac{\text{ppm } N_2}{\text{ppm } (N_2 + N_2O)} = \text{Selektivitet för } N_2$$

Halterna mäts vid utgången av katalysatorn.

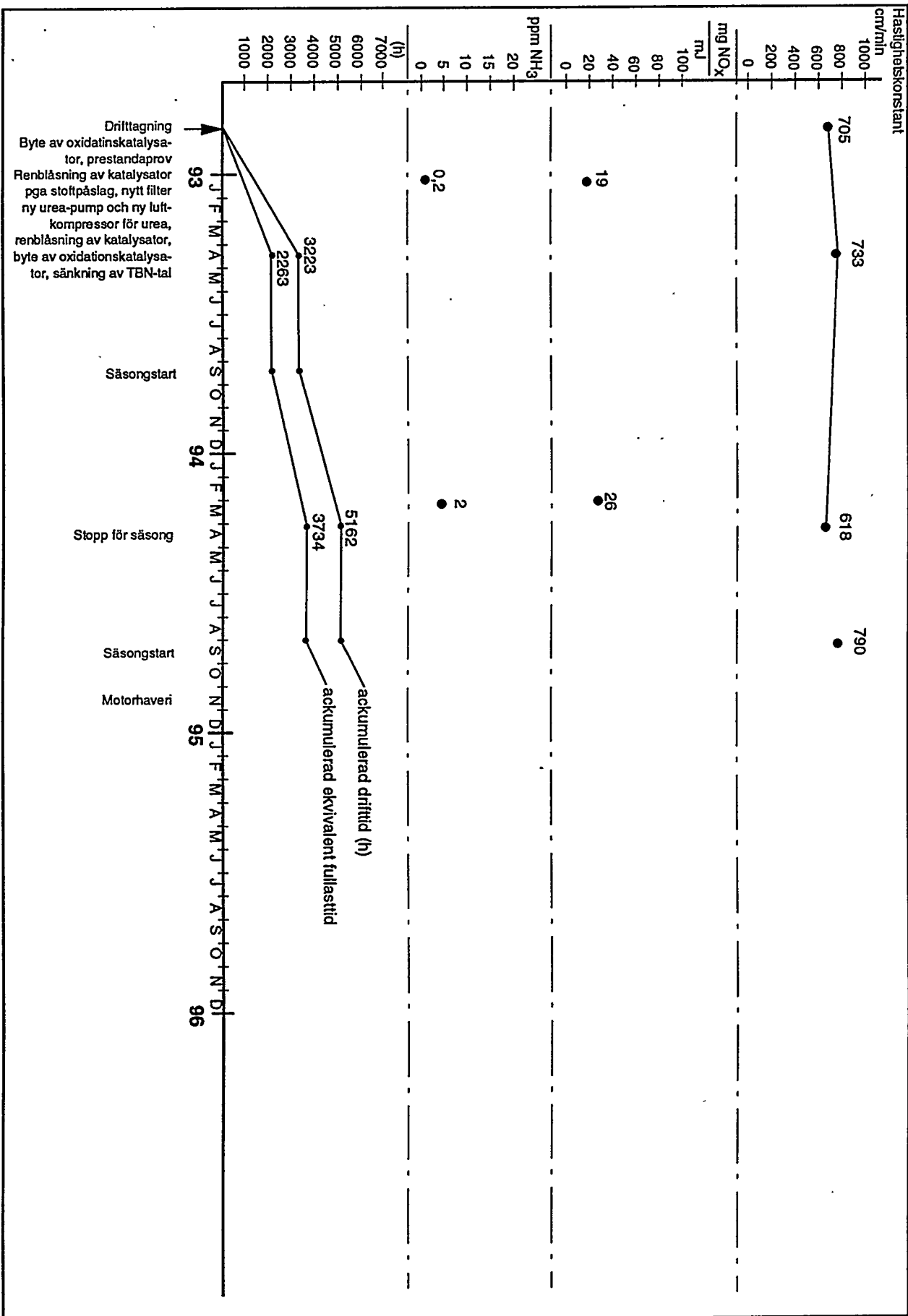
LINKÖPING - Sammanfattning av händelser och status



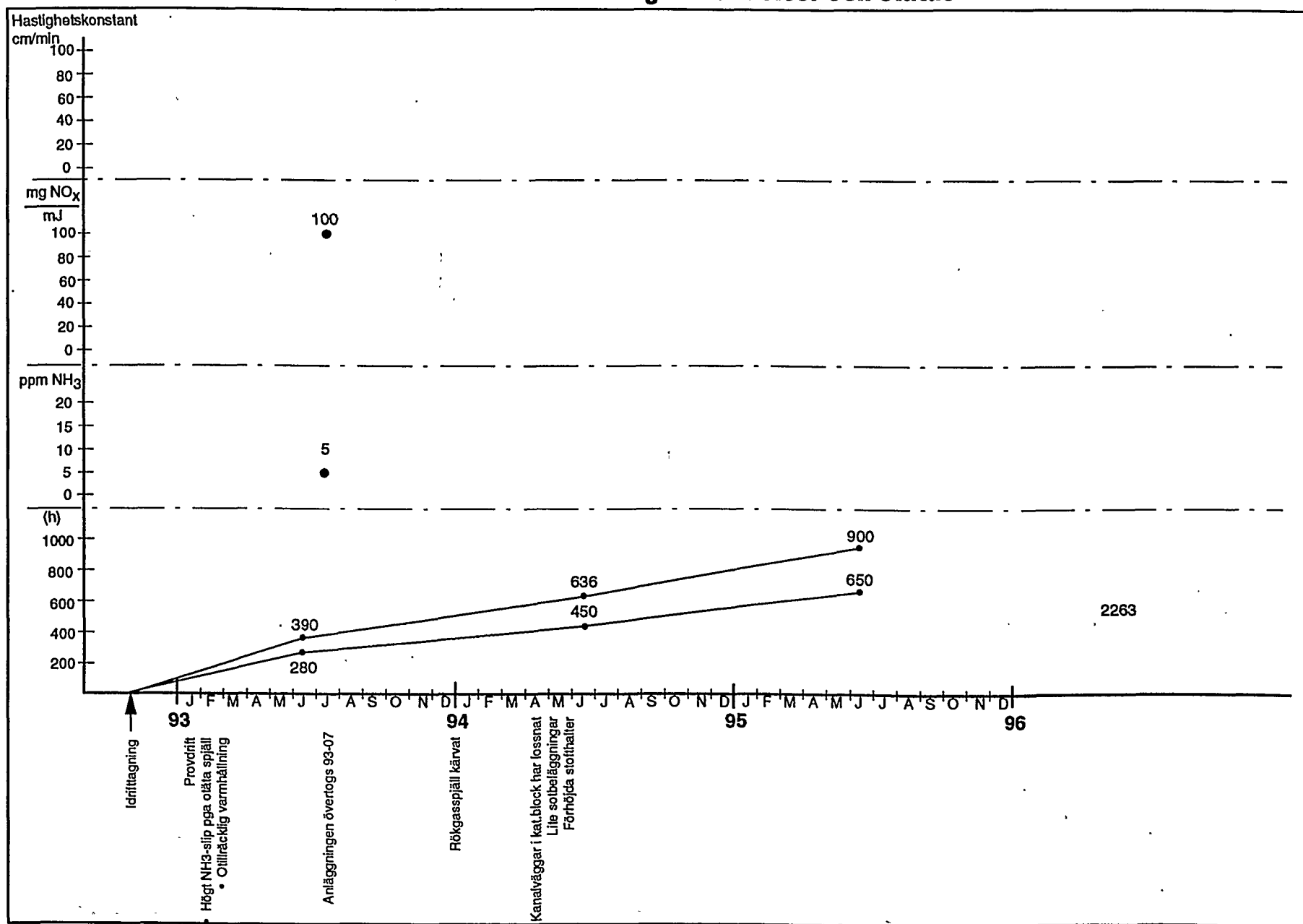
OSKARSHAMNS DIESELKV - Sammanfattning av händelser och status



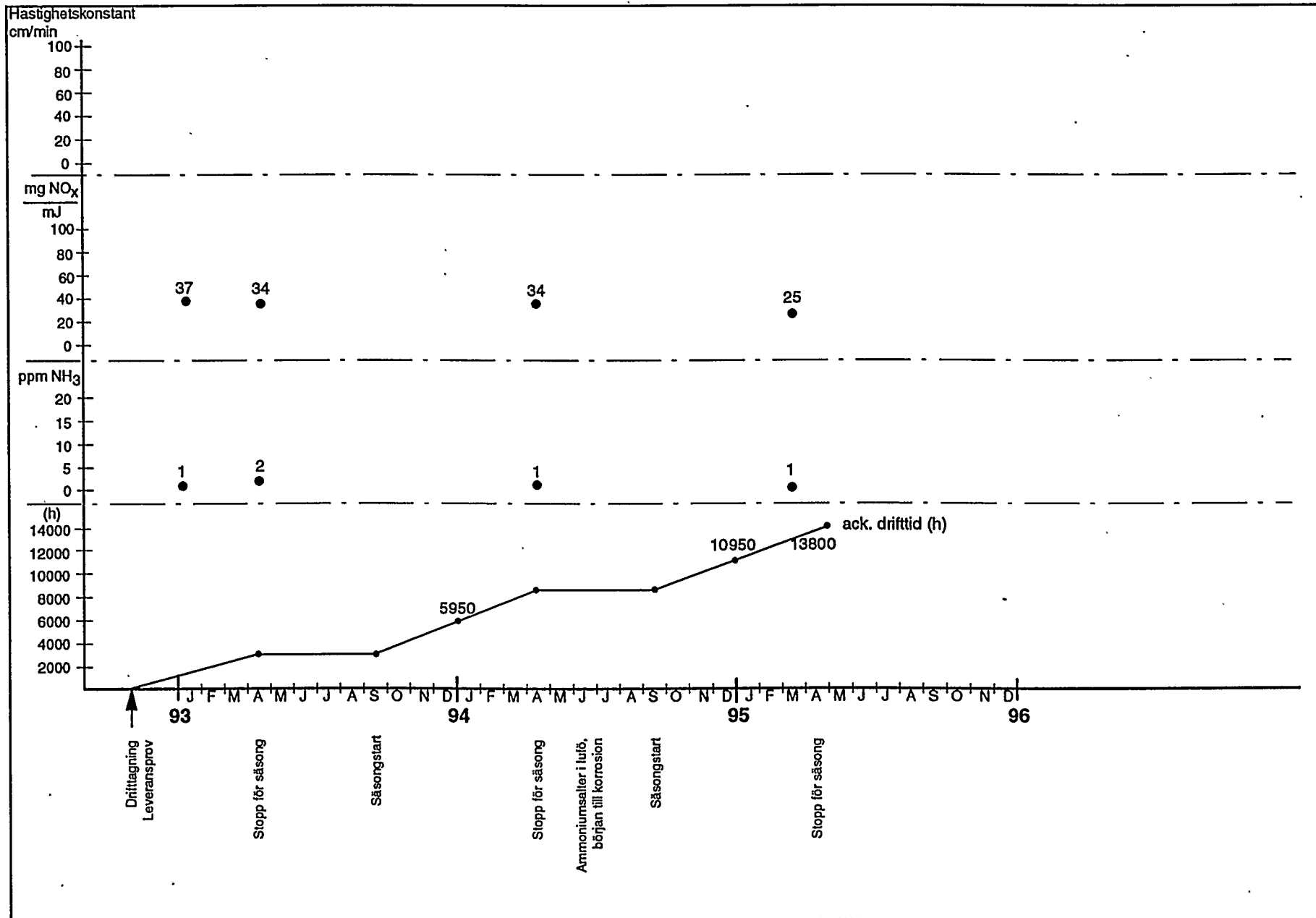
SKULTUNA DIESELKV - Sammanfattning av händelser och status



VISBY - Sammanfattning av händelser och status

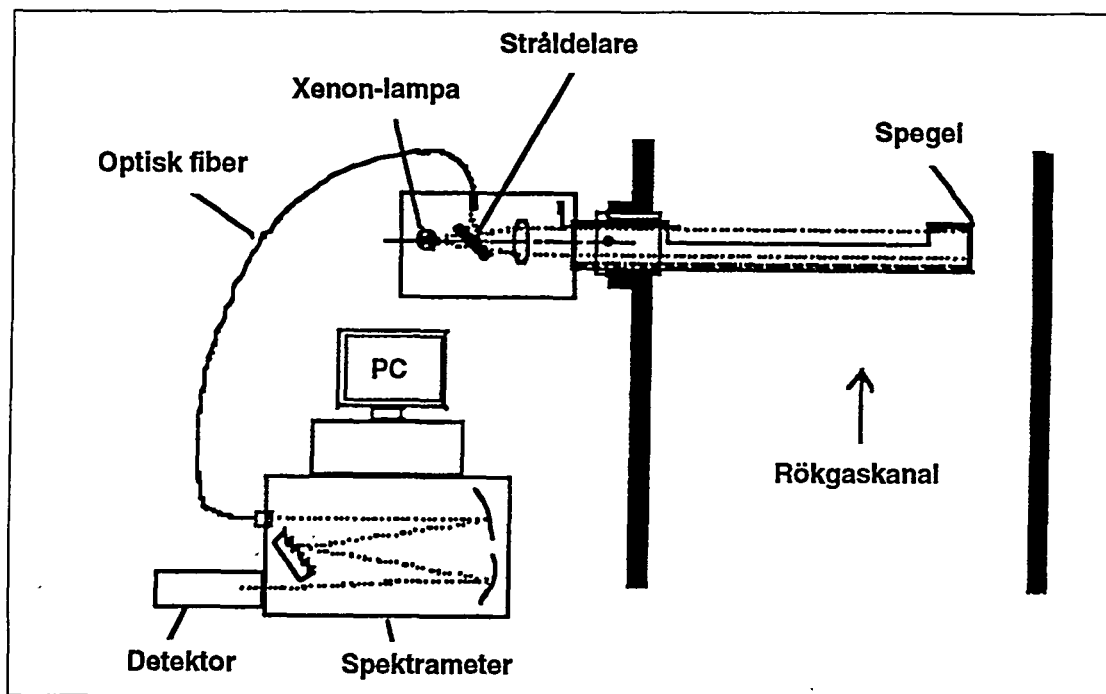


VÄSTERÅS KVV P4 - Sammanfattning av händelser och status



EMISSIONSMÄTNINGAR**Beskrivning av använda instrument och metoder****In situ mätning av ammoniak och kväveoxid med DOAS**

Vid dieselkraftverken användes DOAS (Differentiell Optisk Absorptions Spektroskopi) för on-line analys av ammoniak och NO-koncentrationen i rökgasen. Tekniken bygger på spektralanalys av ultraviolett ljus som har korsat rökgaskanalen. I kanalen monteras en speciell sond med en 0,9 m lång slits utmed långsidan (se figur 1) som normalt fylls av rökgas samt en spegel i änden som reflekterar ljuset tillbaka till lamphuset. En del av det reflekterade ljuset speglas till en optisk fiber som leder ljuset ned till en gitterspektrometer där ljusets intensitet som funktion av våglängd mäts med hjälp av en fotomultiplikator. Signalen från fotodetektorn samplas med ett specialbyggt kort och en skräddarsydd programvara i en vanlig PC.



Figur 1 Skiss över DOAS -systemet

I den aktuella tillämpningen registreras och medelvärdes bildas 1200 spektra i våglängdsintervallet 210-230 nm under en 20 s mätperiod. Detta ger en kontinuerlig mätning i form av 20 s medelvärden. Kvantitativa data för NH_3 , NO och SO_2 beräknas därefter ur den spektrala informationen genom att korrelera uppmätta spektrum mot referensspektra för de olika ämnena med multivariat analys (minsta kvadratmetoden). Dessa beräkningar genomförs fortlöpande i mät datorn (beräkningstid < 5 s).

Systemet kalibreras på plats i rökaskanalen genom att tillsluta sonden och flöda kalibrergas (från AGA) genom ljusstrålen.

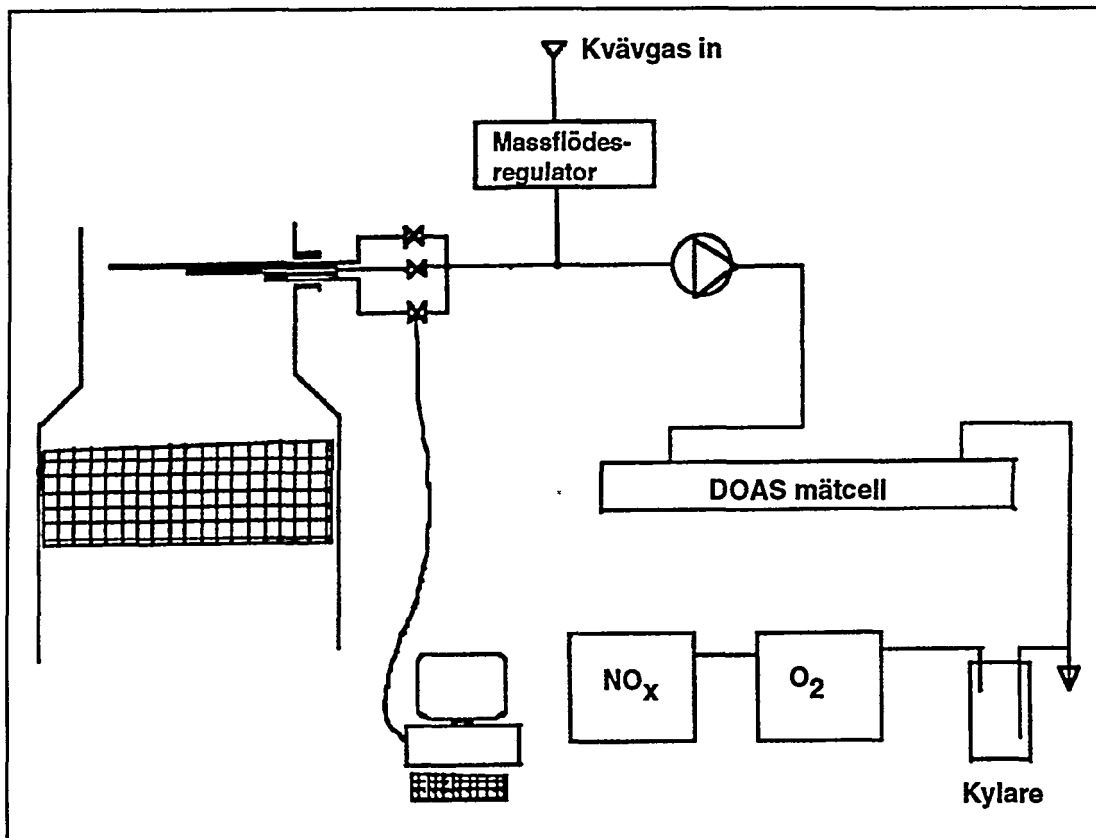
Extraktiv mätning av ammoniak och kräveoxid i Västerås

Då SO_2 -halterna i Västerås var för höga för att kunna köra UV-spektroskopi användes där extraktiv IR-teknik. Multikomponent instrumentet "MCS 100" och en FTIR-analysator kördes parallellt under mätningarna för att nå en ökad mätnoggrannhet. Det mobila mätsystemet MCS 100 (Perkin Elmer Bodenseewerk) är en varmextraktiv flerkomponentanalysator, utrustad för mätning av NO , CO , CO_2 , N_2O , NH_3 och H_2O . Mätningen sker genom att rökgas kontinuerligt sugas ut från rökaskanalen in i en långvägskyvett som belyses med infrarött ljus. Koncentrationsbestämningen sker utifrån den ämnesspecifika ljusabsorbansen. FTIR-spektrometern arbetar enligt samma grundprincip (IR-absorption) men använder en s.k. Michelsoninterferometer för att mäta upp gasens hela IR-absorptionsspektrum ($4500 - 500 \text{ cm}^{-1}$). De enskilda gaskomponenterna kvantifieras sedan ur spektrat med hjälp av ett PC-program och ett förfaringssätt som liknar DOAS-teknikens (se ovan).

Koncentrationsprofiler för NO och NH_3

Dieselmotverken

Bestämningen av koncentrationsprofiler för ammoniak och kvävemonoxid i Linköping och Oskarshamn genomfördes genom mätning av koncentrationen i fem mätpunkter utefter en mätlinje i respektive mätuttag. Sonden som användes vid traverseringen bestod av fem 6 millimeters rostfria rör med olika längd. Rören var anslutna till ett uppvärmt datorstyrt ventilsystem som växlade in rökgas från en mätpunkt i taget. Via en värmeslang och en pump leddes rökgasen vidare till DOAS-systemet som användes extraktivt för bestämning av koncentrationen av NH_3 , NO samt SO_2 . DOAS-systemet beräknade 20 sekunders medelvärden under vilken endast en mätpunkt i taget var inkopplad. För att undvika kondensation placerades DOAS-systemets sond i en rörugn (200°C). Figur 2 visar en principskiss över mätuppställningen. På utloppet från DOAS-systemet anslöts kallextraktiva syre och NO_x -analysatorer. Vid traverseringen före katalysatorn var det nödvändigt att späda rökgasen med nitrogen för att reducera gaskoncentrationerna och hamna inom instrumentens mätområden. Spädfaktorn kontrollerades regelbundet genom att jämföra syrehalten i den utspädda mätgasen med syrehalten i rökaskanalen. I varje mätuttag genomfördes två mätserier med fem minuters växlingsintervall följt av en mätserie med tre minuters växlingsintervall.



Figur 2 Mätuppställning vid traversering.

Vid mätning med stålrör vid hög temperatur kan man befara att ammoniak kan reagera och övergå till kvävemonoxid (eller möjligen nitrogen vid mycket höga temperaturer). Dock har laboratorietester vid Vattenfall Utveckling AB visat att detta inte är något problem vid de temperaturer (ca 400 °C) som är aktuella i detta projekt.

Västerås

I Västerås skedde profilmätningen genom att manuellt ansluta sugledningen till IR-analysatorerna till det fast installerade mätgittret i katalysatorns utlopp. Detta mätgitter består av 9 grupper om vardera 6 rör, dvs 54 mätpunkter.

Mätningar av kolväten och kolmonoxid

Inom projektet har mätningar av oförbrända komponenter skett med nedan beskrivna metoder.

Kolmonoxid har analyserats kallextraktivt med en IR-enkomponentsanalysator, typ UNOR 6N. Totalkolväte (THC) har mätts med ett flamjonisa-

BILAGA 5

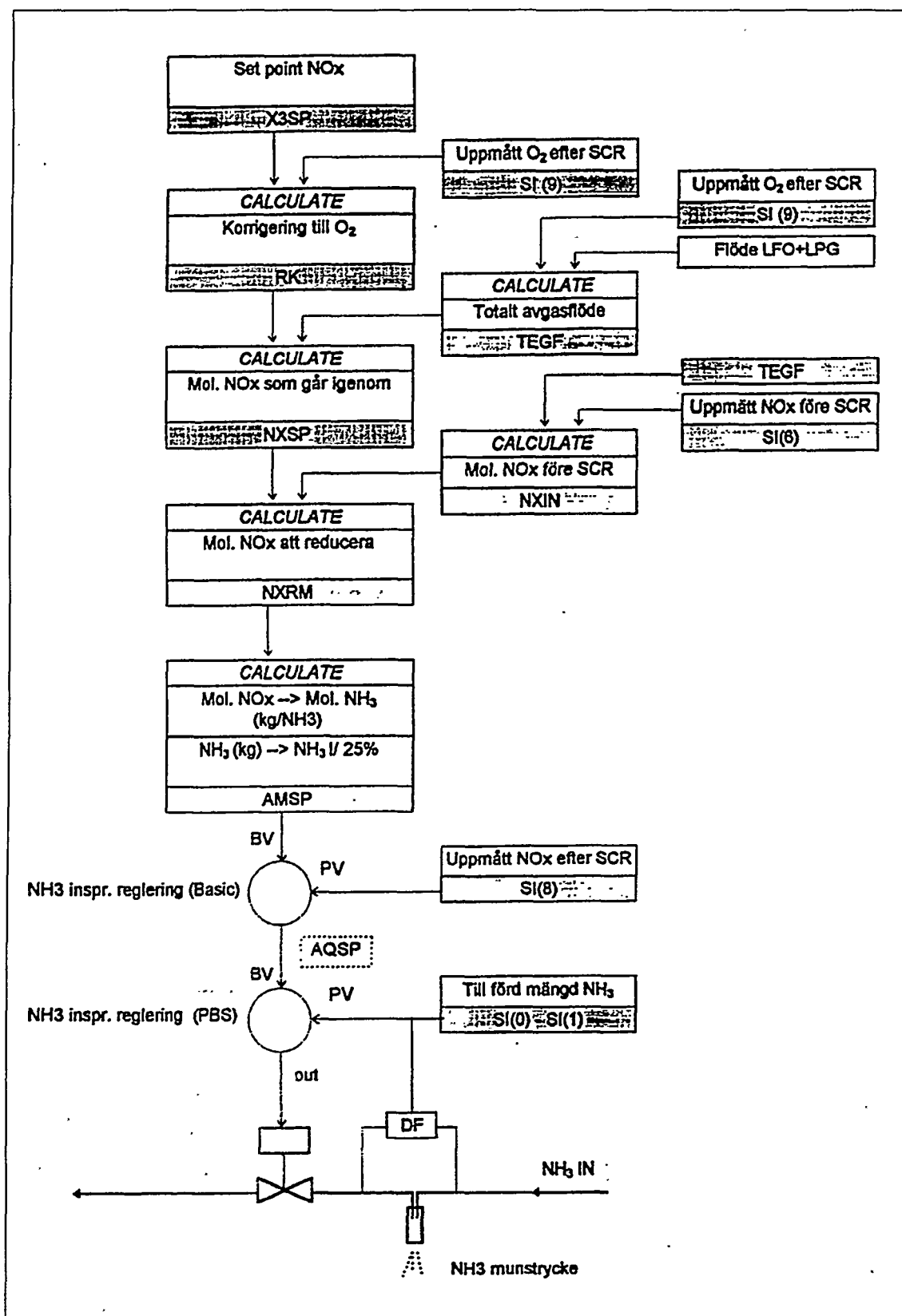
sid 4 av 4

tionsinstrument, typ Bernhard Atomic, och kalibrerats på propan. Detta innebär att samtliga THC-halter är angivna som s k propanekvivalenter, d v s som om kolväteemissionen bestod endast av propan. Instrumentet ger nämligen ett mätutslag som är proportionellt mot antalet kolatomer i aktuell molekyl. Vanligtvis består huvuddelen av kolväteemissionen av metan.

I Visby genomförde Miljökonsulterna i Studsvik våtkemiska provtagningar för tyngre kolväten. I rapporten redovisas två storheter för tyngre kolväten; "summa kromatograferbart" och "PNA". Summa kromatograferbart är ett mått på totalhalten av kolväten som är tyngre än n-nonan. PNA betyder Polyaromatiska kolväten. För detaljer angående mätproceduren hänvisas till [21].

BILAGA 6

sid 1 av 1



Figur 1 Reglerschema Oskarshamn

RAPPORTFÖRTECKNING

Förteckning över tidigare publicerade rapporter kan beställas hos Energikontorets Förlagsservice.

Telefax: 08-677 26 05

Telefon: 08-677 26 00

- | | | | |
|-----|--|-----|--|
| 440 | Provförbränning av energigräset rörligen vid två kommersiella halmeldade anläggningar i Danmark
Jan Burvall
Juli 1992 | 452 | Torvpulvereldning
Bränslepreparering och förbränningsförsök
Per-Åke Gustafsson
Lennart Gustafsson
Oktober 1992 |
| 441 | Fasta bränslen – cirkelanalys av fasta restprodukter från förbränningsanläggningar
Jan Burvall
Robert Samuelsson
Juli 1992 | 453 | Handmätinstrument som reserv för fast installerade emissionsmåtsystem
Mats Sjöberg
Lieselotte Carlsson
December 1992 |
| 442 | SPÅNELD
Utvärdering av driftförhållanden vid eldning av rått sågspån ensamt och i blandning med andra bränslen
Sven Stridsberg
Juli 1992 | 454 | Prestandautvärdering av NO _x -konvertrar för emissionsmätningar
Henrik Harnegie
Lieselotte Carlsson
December 1992 |
| 443 | NO _x OUT
Termisk NO _x -reduktion i LFC med NO _x OUT-processen
Leif Dahlgren
Thore Johansson
Heine Nielsen
Juli 1992 | 455 | Svavelabsorbition vid sameldning av svavelinnehållande bränslen och biobränslen – optimeringsförsök
Anders Nordin
December 1992 |
| 444 | Undersökning av FTIR-teknik för rökgasanalys
Etapp 2
Lars Rudling
Juli 1992 | 456 | Bränslestorlekens betydelse för emissionen av NO _x vid kolförbränning i CFB
Boo Ljungdahl
December 1992 |
| 445 | Direktläggning av fjärrvärmerör
Jan Fallsvik
Alf Lindmark
Eva Petersson
Juli 1992 | 457 | Erfarenheter från några svenska rökgaskondenseringsanläggningar
Rolf Brännland
December 1992 |
| 446 | Bärförmåga hos CFC-fri kulvertisolering vid drifttemperatur
Del 1: Provningsmetod för bestämning av axiell skjuvhållfasthet hos kulvertrör
Del 2: Krypning vid radiell tryckbelastning
Ulf Jarfelt
Gunnar Bergström
Jonas Karlsson
Juli 1992 | 458 | Fastbränsleeldade gasturbiner i kraftvärmetilämpningar
Jan Fredriksson
Björn Kjellström
December 1992 |
| 447 | Kväveoxider kontra kolväteemissioner i medelstora fastbränslepannor
Robert Schuster
Juli 1992 | 459 | Konvertering av befintliga kol- och oljeeldade anläggningar till biobränsleeldad kraftvärme
Bertil Andersson
Per-Axel Nilsson
December 1992 |
| 448 | Driftuppföljning – avskiljare biobränsleförbränning
Christer Andersson
Juli 1992 | 460 | Effektiv pumpning
Bror-Arne Gustafson
December 1992 |
| 449 | Kombibehandling som alternativ till konventionell vattenbehandling
Eva Ingebrand
Juli 1992 | 461 | Industriell värmepumpsteknik
Thore Berntsson
December 1992 |
| 450 | Utveckling av metoder för kvalitetssäkring av mantelrörskarvar
Lars-Åke Cronholm
Rolf Westlin
Juli 1992 | 462 | Inverkan av klor på eldstadstuber i CFB-pannor
Eric Häggblom
December 1992 |
| 451 | Termisk stabilitet hos köldmedierna R22 och 134a
Ivan Falk
November 1992 | 463 | Sänkt drifttemperatur i fjärrvärmesät – fältmätningar och bestämning av fysikaliska egenskaper för cellbetong
December 1992
Jan Molin
Ronny Nilsson |
| | | 464 | Möjligheter att öka elutbytet vid kraftvärme med hetluftturbין
December 1992
Janne Sjödin
Gunnar Svedberg |

- 465 Kartläggning av installerade NO_x , SO_2 - och CO-instrument
April 1993
Olle Blidholm
Ulf Hagström
Anna-Karin Hjalmarsson
- 466 NO_x -reduktion av gaser från gasturbiner och dieselmotorer genom förkoppling till fastbränsleeldad panna
April 1993
Anders Nordin
Lars Eriksson
- 467 Jämförande emissionsmätning med DOAS-teknik och konventionell mätteknik
April 1993
Johan Mellqvist
Håkan Axelsson
Annika Johansson
Henrik Harnevie
- 468 Kornstorlebens betydelse för verkningsgrad och utsläpp av NO_x vid pulvereldning – en sammanfattning av teknikutvecklingen
Juni 1993
Anna-Karin Hjalmarsson
- 469 Erfarenheter från försökseldning med alternativa biobränslen, Agro-bränslen
Juni 1993
Anette Rydén
Jan Olofsson
- 470 Kontinuerlig övervakning av ammoniakutsläpp
Håkan Axelsson, Christer Brunström
Annika Johansson, Johan Mellqvist
Tycho Jaeger, Kjersti Karlsen
Arne Semb, Jacob Lindström
Sven Sommer, Harald Mikkelsen
Juni 1993
- 471 Rökgasflödesbestämning med mätning eller beräkning – praktisk jämförelse för en fastbränslepanna med blandat bränsle
Mats Sjöberg
Juni 1993
- 472 Konvertering till Naturgas i typindustrier.
Typfall Arla Mejerier i Götene
Per Göransson
Pär Öberg
Ove Borg
Juni 1993
- 473 Membranteknik vid olika anläggningar
Bo Ramsbäck
Juni 1993
- 474 Erosionsprovning av keramiska infodringar – nytt provningsförfarande
Ulf Engman
Juni 1993
- 475 Utveckling av katalytisk brännare
Fredrik Ahlström
Juni 1993
- 476 Erosionsprovning av CRC 262
Ulf Engman
September 1993
- 477 Alternativ kylvattenbehandling
Torsten Bauer
September 1993
- 478 Avgasning och avsaltning med sulfiddosering och omvänd osmos
Torsten Bauer
Mikael Ohlsson
September 1993
- 479 Uppföljning av erfarenheter från anläggningar för torkning av biobränsle
Leif Magnusson
September 1993
- 480 Uppföljning av försök med komppoundrör i Hallsbergs MBC
Christer Gustavsson
Lars Nylof
September 1993
- 481 Tryckväxlare – en anordning för effektivisering av fjärrvärmesystem
Bror-Arne Gustafson
September 1993
- 482 Spårämnenes fördelning i förgasningsprocesser
Staffan Götz
September 1993
- 483 Korrosion hos emaljerade ytor i varmvattenssystem
Britt-Marie Svensson
September 1993
- 484 Utlösning av koppar och kopparoxider
Ettap 1 – Litteratursökning
Torsten Bauer
September 1993
- 485 FTIR-teknik för emissionsmätningar – praktiska erfarenheter
Per-Anders Wallin
September 1993
- 486 Minskning av NO_x -emissioner i samband med förbränning av lågvärdesgas
Ramond Gustafsson
Jan Oskarsson
Lars Waldheim
- 487 Experimental Investigation of a Condensing Boiler with Thermomax Burner and Flue Gas Reheating
Mikael Näslund
November 1993
- 488 Mechanical Properties of a turbine Disc Made of a New 12% Cr Steel with Improved Creep Properties
Samuel Fällman
November 1993
- 489 Krafttag i Kalifornien – Kvävereduktion med marknad och teknik
Jan Johansson
Ola Nordqvist
November 1993
- 490 Synpunkter på riktvärden för vattenkemi vid tryck upp till 80 bar
Torsten Bauer
November 1993
- 491 Inverkan av bränslets svavelinnehåll på emission av kväveoxider från fluidbädd
Magnus Carlsson
Boo Ljungdahl
Alf Malmgren
November 1993
- 492 Erfarenheter av NO_x -reducering genom primäråtgärder i en 12 MW-panna med rörlig rost
Robert Schuster
Januari 1994
- 493 Test av On-line driftoptimering, etapp 2
Jonas Wilde
Henrik Harnevie
Bengt-Göran Bergdahl
Januari 1994

- 494 Jämförelse av mätmetoder för bestämning av SO₂-koncentrationer i rökgaser
David Cooper
Martin Ferm
Januari 1994
- 495 Studie av hur förbättrad spådvattenberedning vid anläggningar med panntryck <50 bar påverkar kostnader och miljö
Folke Persson
Januari 1994
- 496 Katalytiska värmväxlare för industriella tillämpningar
Fredrik Ahlström-Silversand
Tihamer Hargitai
Januari 1994
- 497 Ökat värmeunderlag och elproduktionspotential genom samarbete mellan kommuner och industrier
Sören Johansson
Hans Åkesson
Februari 1994
- 498 Konvertering till pulvereldning med biobränslen
Eva-Katrin Lindman
Paul Ingvarsson
Februari 1994
- 499 DEPONIGASTEKNIK – En sammanställning av teknik, erfarenheter och utveckling
Sven-Erik Wiklund
Mars 1994
- 500 Skademekanismer i värmekondensorer
Jüri Tavast
April 1994
- 501 Plastmaterial till köldbärarledning
Thomas Ehrstedt
April 1994
- 502 Stökiometrins inverkan på korrosionen i fastbränslepannor vid kraft- och värmeproduktion
Karin Persson
Marianne Gyllenhammar
April 1994
- 503 Alkalisering av ånga och kondensat
Ivan Falk
April 1994
- 504 Övervakning av tryckkärl
Mats Dalenbring
Olle Backteman
April 1994
- 505 Prestandabestämning och förbättring av abonnentcentraler <50 kW
Lena Råberger
Peter Gummérus
Håkan Walletun
April 1994
- 506 Pannhusfickor för biobränsle – problemanalys
Ingemar Goldkuhl
Juni 1994
- 507 Studie av ORC-tekniken för konvertering av biobränsleeldade hetvattencentraler till kraftproduktion
Barbara Goldschmidt
Juni 1994
- 508 HETLUFTTURBIN – Studie av utvecklingsläget för hetluftturbintekniken i Tyskland med lägesrapport från USA
Janne Sjödin
Per Engblom
Juni 1994
- 509 Potential och förutsättningar för förbränning av industriavfall i biobränsleeldade anläggningar
Ingemar Goldkuhl
Ulf Hagström
Eric Norelius
Juni 1994
- 510 Bildning av ammoniumsalter vid termisk de-NO_x
Frank Zintl
Juli 1994
- 511 Köldmedieläckageövervakning med hjälp av akustisk emission.
Anders Wik
Augusti 1994
- 512 Friktionsnedsättning i fjärrvärmenät genom tillsats av tensider
En teknisk och ekonomisk bedömning
Henrik Bjurström
Lars-Åke Cronholm
Juli 1994
- 513 Svetsmetoder för polyetenrör för gasdistribution
Hans Leijström
Augusti 1994
- 514 Utvärdering av SNCR-anläggningar i Ång- och Hetvattenpannor i Sverige
Jacek Gromulski, Anna Hinderson, Annika Johansson, George Sfiris, Mats Sjöberg, Mats Westermark
Oktober 1994
- 515 Mätresultat från 12 MW skogsbränsleeldad panna med rörlig rost
Robert Schuster
September 1994
- 516 Matematisk modellering, CFD
(En utvärdering av teknikens användbarhet för simulering av rosteldade pannor baserad på en jämförelse mellan beräknade och mätta data)
Robert Schuster
September 1994
- 517 Teknik för mätning av NO₂ och NO_x i rökgaser
Henrik Harnevie
David Cooper
September 1994
- 518 Utvärdering och jämförelse av mätteknik för ammoniak i rökgaser
Annika Johansson, Henrik Harnevie, Håkan Axelsson
Oktober 1994
- 519 Exponering av kylda prov i het korrosiv gas-Material för gaskylare i biomasseförgasare
Rikard Källström,
December 1994
- 520 Katalytisk förbränning av förgasad biomassa
Elose Hehinuz, Björn Gregertzen, Marco Zwinkels, Sven Järås och Krister Sjöström
Kungliga Tekniska Högskolan
Institutionen för Kemiteknik- Kemisk Teknologi
December 1994
- 521 Bestämning av rökgasflöden genom fläktmätning
Erkki Yli-Juuti och Risto Kuoppamäki
December 1994
- 522 Korrosionsprovning av tre höglegerade rostfria stål i varmt klorerat havsvatten
Bengt Wallén
December 1994
- 523 Avgasning av spådvatten med membranteknik
Mats Hellman
December 1994

- 524 En jämförelse av anläggningar med kombibehandling respektive konventionell ång-vattenbehandling
Eva Ingebrand
December 1994
- 525 Rundgångars ekonomiska betydelse för fjärrvärmenäten. Investerings-, drift- och underhållskostnader
Peter Herbert
Februari 1995
- 526 Korrosion i rökgasskrubbar för soda- och sulfitpannor
Sune Ström, Gunnar Bergman, Kristina Petersson, Lars Trosellus
Februari 1995
- 527 Friktionsnedsättande tillsatserns inverkan på miljön- Del 1
Henrik Bjurström, Staffan Grönholm, Bengt-Åke Nystrand
Februari 1995
- 528 Utprovning av en ISO-standardmetod för bestämning av SO₂ i rökgaser
David Cooper
Februari 1995
- 529 Undersökning av mekaniska egenskaper i ett rotorämne tillverkat i ett nytt 10% Cr-stål framställt genom PM/HIP-metoden
Samuel Fällman och Petra Kastensson
Februari 1995
- 530 Jämförelse mellan olika metoder att karakterisera partikelegenskaper hos bränslepulver av trä, torv, olivkärnor och kol
Lennart Ryk
Februari 1995
- 531 Järnsulfat som reduktionsmedel för konvertering från NO₂ till NO vid NO_x-mätning i rökgaser
Martin Henriksson, Håkan Axelsson, Sebastian Bäckström, Evert Ljungström
Februari 1995
- 532 Sammanställning av EU-krav för förbränningsanläggningar
Anna-Karin Hjalmarsson
Februari 1995
- 533 Polyetenrör för propandistribution
Jens Viebke
Februari 1995
- 534 Utvärdering av fjärrkyla i Västerås
Lars Lindgren, Urban Eklund
Februari 1995
- 535 Studie av drifterfarenheter från moderna dieselmotorbaserade kraftvärmeverk i Oskarshamn och Linköping
Rolf Öberg, Frank Dalerhult
Februari 1995
- 536 Testning av compoundtuber som överhettarmaterial i en 65 MW_y Pyroflow CFB-panna
Kari Peltola
Februari 1995
- 537 Förbehandling av ytvatten för framställning av spädvatten med membranteknik
Bo Ramsbäck
Februari 1995
- 538 Organiska tillsatsmedel vid vattenbehandling i ångkraftanläggningar.
Jüri Tavast
April 1995
- 539 Inloppsfilter till gasturbiner.
Mats Blomqvist
Juni 1995
- 540 Expansionskuddar för direktförlagda fjärrvärmeledningar - med huvudinriktning på mineralullsprodukter.
Sture Andersson, Bjarni Jansson
Juni 1995
- 541 Emissioner av kolväten och NO_x vid låga luftöverskott i CFB.
Robert Schuster
Juni 1995
- 542 Utveckling av en värmeöverföringsmodell för skorstenar vid gaseldning.
Mikael Näslund
Augusti 1995
- 543 Kalibrering av gasflödesmätare
(Calibration of gas flow meters)
Jerker Delsing
Augusti 1995
- 544 On-line mätning av energiinnehåll i bio- och naturgas: En grundläggande studie av användning av ljudhastigheten som mått på energiinnehållet.
Jerker Delsing och Inge Blom
Augusti 1995
- 545 Funktions- och kvalitetsprovning av abonnentcentraler i fjärrvärmesystem
Håkan Wallettun och Peter Gummérus
Augusti 1995
- 546 Försmutsningsförlopp i plattvärmväxlare för fjärrvärme-abbonentcentraler
Janusz Wollerstrand och Svend Frederiksen
Augusti 1995
- 547 Jämförelsemätningar av flödes hastighet mellan ultraljudsmätare av Clamp-on typ och debiteringsmätare i fjärrvärmeabbonentcentraler
Jerker Delsing och Bernt Svensson
- 548 Utvärdering av fyra kontinuerliga emmisionsmätsystem av enklare typ.
Henrik Hamevie, Laszlo Sarközi, Håkan Henriksson, Magnus Larsson
Oktober 1995
- 549 Predikerande emmisionsmätsystem (PEMS) för emmisionskontroll i förbränningsanläggningar.
Henrik Hamevie, Per Holmberg, Jan-Olov Jansson
Oktober 1995
- 550 Membranteknik - Karakterisering av partiklar i industrikondensat.
Ivan Falk
Oktober 1995
- 551 Konservering och åtgärder vid stillestånd.
Barbara Goldschmidt
Oktober 1995
- 552 Rökgasavsvavling för oljeeldade anläggningar
Anna-Karin Hjalmarsson
December 1995
- 553 Svavelabsorption vid sameldning av olja och biobränslen - optimeringsförsök i full skala
Ulf Hagström, Karin Hedin, Anders Nordin
December 1995
- 554 Livslängdsanalys av ångturbiner samt generell beskrivning av livslängdsområdet
Lars Wrangén
December 1995
- 555 Reburning av en pulverflamma med lågvärdesgas
Niklas Berge, Magnus Carlsson, Per Kallner, Birgitta Strömberg
December 1995

- 556 VÄRMEVÄXLARRENOVERING-
Materialpåverkan vid kemisk rengöring av värmeväxlare
Lars-Åke Cronholm
December 1995
- 557 Korrosion i pannrör
Ivan Falk
December 1995
- 558 Utvärdering av de första SCR-anläggningarna i Sverige
Evaluation of the first SCR-plants in Sweden
Bengt Hanell et al.
Maj 1996
- 559 Erfarenheter från eldning med briketter och pellets från trä
Kent Nyström
December 1995
- 560 Installationer av NO_x-reducerande åtgärder
Anna-Karin Hjalmarsson och Karin Hedin
Januari 1996
- 561 Utvärdering av reduktionsmedel för SNCR
Christer Andersson och Helena Woxlin
Januari 1996
- 562 Ersättning av HCFC 22 i stora värmepumpar
Paul Ingvarsson
Februari 1996
- 563 Sammanställning av drifts- och underhållserfarenheter
från kommunala och industriella kraftvärmeanläggningar
Jan-Olof Gustafsson
Februari 1996
- 564 Korrosion hos överhettare i sulfatsodapannor
Fredrik Bruno
Februari 1996
- 565 Installationer av NO_x-reducerande åtgärder
Anna-Karin Hjalmarsson och Karin Hedin
Februari 1996
- 566 Pulvereldning kol/rörflen/mald bränslekärna
Combustion of coal/grass/grain powder
Sven Stridsberg, ISSAB Engineering
Karin Segerud, NIRAK Energikonsult
Mars 1996
- 567 Interface Oxidation and Lifetime of Thermal
Barrier Coatings
Xin-Hai Li, ABB STAL
Mars 1996
- 568 Nyttiggörande av kondensat från rökgaskondensering
Re-use of flue gas condensates
Barbara Goldschmidt, Sydkraft Konsult
Mars 1996
- 569 Effekter av olika tillsatser i eldningsolja
Effects of using fuel oil additives in oil-fired boilers
Jonas Dyrke, Sydkraft Konsult AB
Mars 1996
- 570 Utvärdering av förutsättningarna för SNCR i några mindre
anläggningar
Evaluation of conditions of SNCR in smaller boilers
Anders Kullendorff och Katarina Lorentzon
Scandinavia Energy Project AB
April 1996
- 571 Alkalisering av ånga och kondensat med butanolamin
och hydrazin
Alkalization of Steam and Condensate with 2-amino-1 butanol
and Hydrazine
Ivan Falk, Studsvik Material AB
April 1996
- 572 Utvärdering av ny SNCR inblandningsteknik vid avfallspanna
hos Uppsala Energi (System ROTAMIX™)
Evaluation of a new SNCR intermixing technique applied on a
waste incinerator at Uppsala Energi (System ROTAMIX™)
G Moberg, H Sollenberg, H Westas,
Uppsala Energi AB och MOBOTEC AB
April 1996
- 573 Beslutsstöd on line för minimering av NO_x
Resultat från Örebro Energi
Decision support system in line to minimize the NO_x emission
Results from Örebro Energi
Bengt Göran Bergdahl, Bohao Liao, Jan Sieurin
Maj 1996

