



Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel	SO₃ -måling
Undertitel	Hvordan måles SO₃ på store fyringsanlæg ved lave røggastemperaturer?
Forfatter(e)	Arne Oxbøl, Lars K. Gram
Arbejdet udført, år	2020
Udgivelsesdato	Juli 2020
Revideret, dato	-

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	2
1.1	Formål.....	2
2	Kemiske forhold for SO ₃	2
2.1	Syredugpunkter.....	2
2.2	Målemetoder.....	3
2.3	Hvornår er det relevant at måle på store fyringsanlæg med SCR?	4
3	Anbefalinger	4

1 Indledning

EU's BAT-konklusioner for store fyringsanlæg¹ har i BAT 4 krav om måling af SO₃-emissioner for anlæg med SCR. Der er ikke anført BAT-AEL for SO₃, hvorfor formålet med at lave målinger alene må være at skaffe data. Det anføres samtidig, at der ikke findes en EN-standard for målingen. Der findes heller ikke en ISO-standard eller et dansk metodeblad for måling af SO₃.

Nogle danske fyringsanlæg har røggaskondensering for udnyttelse af røggassens varme, og der er stillet spørgsmål til, hvordan måling af SO₃ skal håndteres i disse tilfælde.

1.1 Formål

Formålet med denne undersøgelse er at afklare, om det er relevant at stille krav til måling af SO₃ i røggassen på fyringsanlæg med røggaskondensering. I givet fald skal det beskrives i form af et metodeforslag, hvordan målingen i de tilfælde håndteres.

2 Kemiske forhold for SO₃

SO₃ er et stof, der kun findes på gasform. Ved kontakt med vand sker der en meget hurtig reaktion under dannelse af svovlsyre. Emission af SO₃ kan således ikke ske som indhold i evt. vanddråber gennem afkastet. I luft fra kondenserende anlæg er luften i sagens natur kølet til under vanddugpunktet (og dermed altid til under 100°C), og der er udkondenseret vand. Dette vand reagerer med evt. SO₃, der således ikke vil være til stede i røggassen.

I afkast med temperatur over vanddugpunktet kan der ske udkondensering af svovlsyre ved syredugpunktet for den aktuelle SO₃-koncentration. Der udkondenserer så meget SO₃, at restkoncentrationen netop svarer til ingen kondensering – analogt med udkondensering af vand til mættet koncentration ved den aktuelle temperatur.

Det er et godt estimat, at SO₃ udgør ca. 3% af SO_x² i afkast fra anlæg uden SCR til NO_x-fjernelse. Hvis anlægget har et SCR-anlæg, er det realistisk at SO₃ udgør op til ca. 5% af SO_x¹.

Ved fyring med olie med 1% svovl, 5% SO₃ af SO_x og 3,5% ilt i røggassen, vil der være ca. 10% vand og 100 mg SO₃/m³ (n,t).

2.1 Syredugpunkter

Figur 1 viser tre kurver for svovlsyredugpunkter for koncentrationsområdet 5 mg/m³ (n,t) til 200 mg/m³ (n,t) ved tre forskellige vandindhold. Det ses, at højere vandindhold giver højere dugpunkt for enhver koncentration af SO₃.

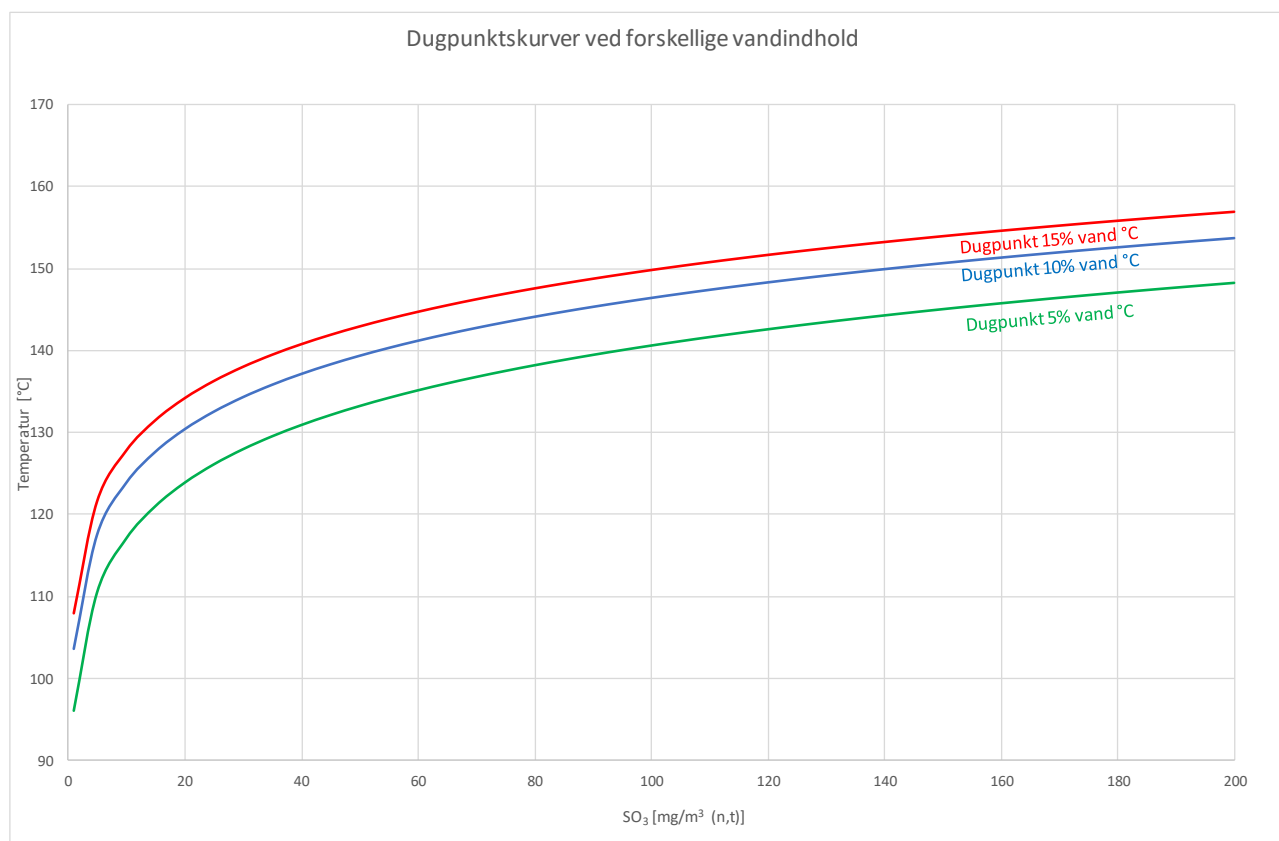
¹ Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants, Industrial Emissions Directive 2010/75, 2017

² Personlig samtale med Elena Rubinstein, Haldor Topsøe, 2016,

Syredugpunkterne er beregnet efter nedenstående ligning³.

$$= 1 / (0,002276 - 0,00002943 * \text{LN}(\text{vol\% H}_2\text{O} * 760 / 100) - 0,0000858 * \text{LN}(\text{ppm}_{\text{våd}} \text{SO}_3 * 760 * 0,000001) + 0,0000062 * \text{LN}(\text{vol\% H}_2\text{O} * 760 / 100) * \text{LN}(\text{ppm}_{\text{våd}} \text{SO}_3 * 760 * 0,000001)) - 275,15^\circ\text{K}$$

hvor ppm_{våd} SO₃ beregnes ud fra koncentrationen for SO₃ i mg/m³ (n,t) og vandindholdet.



Figur 1 Kurve over svovlsyredugpunktets afhængighed af SO₃-indholdet ved 5, 10 og 15% (vol/vol) vand

Med kendskab til brændslets svovlindhold og normale ilt- og vandkoncentrationer kan et anlæg ud fra Figur 1 estimere indholdet af SO₃ og dermed svovlsyredugpunktet.

2.2 Målemetoder

Der findes som nævnt tidligere ikke EN- eller ISO-metoder for bestemmelse af SO₃.

En amerikansk metode, US EPA Method 8A⁴, omfatter måling af H₂SO₄ aerosoler, SO₃, og SO₂. En tilbagetrukket britisk standard, BS 1756, beskriver en tilsvarende metode til bestemmelse af SO₃.

³ F. H. Verhoff; J. T. Banchemo: Predicting dewpoints of flue gases. In: Chemical Engineering Progress 70 (1974), p. 71-72

⁴ Method 8A – Determination of sulphuric acid vapor or mist and sulphur dioxide emissions from kraft recovery furnaces, NCASI, Southern Regional Center, December 1996

Den amerikanske metode omfatter udsugning af røggas ved en så høj temperatur gennem proben, at kondensering af H₂SO₄ i proben er urealistisk, ligesom allerede dannet H₂SO₄ vil fordampe igen. Efter filtrering af partikler ledes gassen ind i en køler, hvor temperaturen er mellem ca. 60°C og ca. 90°C. Derved undgås med meget stor sandsynlighed udkondensering af vand, mens alt SO₃ udkondenserer som H₂SO₄ i køleren og efterfølgende kan analyseres.

Ved røggastemperaturer over svovlsyredugpunktet bestemmes SO₃ uden problemer, idet svovlsyre først dannes ved kondensering i opsamlingsenheden. Ved røggastemperaturer under svovlsyredugpunktet er en del SO₃ omdannet til H₂SO₄ i røggassen, og resultatet af målingen vil derfor omfatte både H₂SO₄ og SO₃ og dermed overestimere indholdet af SO₃.

Hvis man ønsker kun at bestemme SO₃ (og ikke H₂SO₄), kan metoden ikke bruges uden videre. Den skal modificeres således, at evt. dannet H₂SO₄ skilles fra, f.eks. på et sintret glasfilter.

Problemstillingen vedr. kondenserende anlæg og måling af SO₃/H₂SO₄ er fremlagt i TC-264 (CEN-komite for luftkvalitet), og det er sandsynligt, at CEN starter på at udarbejde en EN-standard for måling af SO₃/H₂SO₄, som adresserer problemstillingen. Et sådant arbejde tager dog erfaringsmæssigt minimum 2 år.

2.3 Hvornår er det relevant at måle på store fyringsanlæg med SCR?

Det er pga. reaktionsvilligheden med vand ikke relevant at måle SO₃ i afkast fra kondenserende anlæg. Der kan ikke være SO₃ til stede samtidig med vand.

I alle andre anlægsafkast kan SO₃ forekomme, og det er dermed relevant at måle SO₃ med det ene formål at indsamle data om SO₃-emissioner (som BAT 4 kræver). Hvis et måleresultat viser, at syredugpunktet for den aktuelle gas er lavere end den målte røggastemperatur, er koncentrationen af SO₃ overestimeret.

3 Anbefalinger

Referencelaboratoriet anbefaler, at

- Anlæg med røggaskondensering ikke pålægges at måle SO₃
- Af hensyn til BAT-konklusionen skal alle andre anlæg måle SO₃, men resultaterne skal vurderes i forhold til syredugpunktet i den aktuelle røggas. Måleresultatet skal ledsages af en kommentar om, hvorvidt det overestimerer indholdet af SO₃.
- Hvis målinger på danske anlæg generelt viser, at SO₃-indholdet overestimeres pga. forholdsvis lave røggastemperaturer, bør Miljøstyrelsen gøre opmærksom på dette forhold ved indrapportering af resultater til BREF-arbejdet. Det er også en mulighed at bidrage til at modificere den eksisterende metode, så H₂SO₄ fjernes inden opsamling af SO₃.

Som følge af denne rapportes anbefalinger er SO₃ inklusiv en note, tilføjet metodelisten og vil fremgå af næstkommende version af metodelisten:

Rapport nr.: 91: 2020

SO₃ – målemetoder og grænseværdier

Svovltrioxid (SO ₂)	USEPA method 8A	<i>Determination of sulphuric acid vapor or mist and sulphur dioxide emissions from kraft recovery furnaces</i>	1,43 mg/m ³ er nedre grænse, ved 30 liter prøve. I princippet er der ingen øvre grænse	Se note 5 efter tabellen. "Bemærkninger vedr. SO₃ målinger."
------------------------------------	--------------------	---	---	--

Note 5: Bemærkninger vedr. SO₃ måling

På anlæg med røggaskondensering kan SO₃ ikke forekomme og skal dermed ikke måles.

Når SO₃ måles skal svovlsyredepunktet beregnes. Hvis det er lavere end røggastemperaturen er SO₃ overestimeret pga. udkondenseret H₂SO₄ der er registreret som SO₃. Dette forhold skal kommenteres i målerapporten. Se endvidere referencelaboratoriets rapport nr. 91 (www.ref-lab.dk).