



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# Udvikling og demonstration af et modulopbygget varmegenvindings- og skrubberanlæg til reduktion af SO<sub>x</sub>, PM, CO<sub>2</sub> og NO<sub>x</sub>.

Miljøprojekt nr. 1430, 2012

*Udarbejdet i august 2009*

**Titel:**

Udvikling og demonstration af et modulopbygget varmegenvindings- og skrubberanlæg til reduktion af SO<sub>x</sub>, PM, CO<sub>2</sub> og NO<sub>x</sub>.

**Redaktion:**

Ph.D. Chem. Eng. Jens Peter Hansen  
Alfa Laval Aalborg A/S

**Udgiver:**

Miljøstyrelsen  
Strandgade 29  
1401 København K  
[www.mst.dk](http://www.mst.dk)

**År:**

Udgivet 2012  
Udarbejdet 2009

**ISBN nr.**

978-87-92903-29-7

**Ansvarsfraskrivelse:**

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>FORORD</b>	<b>5</b>
<b>SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER</b>	<b>7</b>
<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>9</b>
<b>1 FORMÅL</b>	<b>11</b>
<b>2 FORSØGSINSTALLATION</b>	<b>12</b>
2.1 FREMGANGSMÅDE	14
2.2 MÅLEUDSTYR	14
<b>3 RESULTATER</b>	<b>15</b>
3.1 JET SKRUBBER OG ABSORBER	15
3.2 VENTURI-SKRUBBER OG ABSORBER MED FYLDELEMENTER	16
3.3 VENTURI-SKRUBBER OG SPRAY ABSORBER	17
3.4 KEMISKE ANALYSER AF OPFANGEDE SODPARTIKLER	18
3.5 PARTIKELSTØRRELSSEFORDELING	18
<b>4 RESULTATER - VANDRENSNING</b>	<b>20</b>
4.1 CENTRIFUGALSEPARATOR	20
4.2 HYDROCYKLON	21



# Forord

Nye regler fra IMO betyder at skibe i fremtiden må vælge mellem at sejle på lav svovlholdigt olie eller rense udstødningsgassen for svovldioxid. De mest restriktive regler bliver indenfor såkaldte emissions kontrollerede områder (ECA), hvor der ikke tillades højere svovludledning end svarende til 0,1 % svovl i brændstoffet fra 2015. På globalt plan skal svovludledningen reduceres svarende til 0,5 % svovl i brændstoffet fra 2020. Tung brændselolie indeholder typisk omkring 2-4 % svovl, hvorfor en betydelig rensning af udstødningsgassen er nødvendig. Der er generelt stor bekymring for udbuddet og dermed prisudvikling på destillat olie, når de nye regler træder i kraft.

Såkaldt skrubning er en lovende metode til at rense udstødningsgassen for svovldioxid. Metoden vil have en betydelig lavere total CO<sub>2</sub> emission i forhold til at anvende lav svovlholdigt olie, idet en afsvovling på et olieraffinaderi er meget energikrævende og omkostningsfuld. Metoden har endvidere den fordel, at den udover at fjerne svovldioxiden, også fjerner størstedelen af motorens sodpartikler.

Nærværende rapport beskriver forsøg med et kombineret skrubber- og varmegenvindingssystem installeret efter en skibsmotor. Arbejdet er et samarbejde mellem Aalborg Industries, MAN Diesel, Alfa Laval, og Miljøstyrelsen.



# Sammenfatning og konklusioner

Et kombineret varmegenvindings- og skrubberanlæg blev installeret efter en 4-takts dieselmotor drevet af tung brændselsolie med et svovlindhold på 2,4 %. Anlægget omdanner i første omgang udstødningssens overskudsvarme til tryksat damp, hvorefter svovldioxid og sodpartikler udvaskes med enten havvand eller ferskvand tilsat natriumhydroxid. Størstedelen af den dannede damp kan omdannes til elektrisk energi ved hjælp af en konventionel dampturbine mens en mindre del bruges til genopvarmning af udstødningssens efter skrubberen. Varmegenvindingsanlægget kan nedsætte motorens brændstofforbrug med mere end 10 % og dermed give tilsvarende reduktioner i CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, og PM emissioner.

Forsøgene viser, at det er muligt at udvaske mere end 95 % af udstødningssens SO<sub>2</sub> og 45-79 % af sodpartiklerne (målt i henhold til ISO 8178). Når der skrubbes med ferskvand, skal der tilsættes natriumhydroxid proportionalt med mængden af svovl der tilføres motoren. Med ferskvand er det muligt at cirkulere 100 % af skrubbervandet i en periode og mere end 98 % ved kontinuerlig drift, hvorved vandmængden der udledes er begrænset. Sodpartikler suspenderet i vandet kan i væsentlig grad fjernes ved brug af en centrifugalseparator. Det var for os ikke muligt at rense vandet tilfredsstillende ved hjælp af en hydrocyklon.

Når der skrubbes med havvand skal der anvendes og udledes betydelig større mængder vand i forhold til skrubning med ferskvand. Denne metode kan med fordel anvendes på åbent hav, hvorved der spares energi (=CO<sub>2</sub>) på fremstilling og transport af natriumhydroxid. Koncentrationen af sodpartiklerne vil her være meget lav, og indholdet af opløst olie langt under de krav der stilles.





# Summary and conclusions

A combined heat recovery and scrubber system was installed after a 4-stroke diesel engine operating on heavy fuel oil containing 2.4 % sulfur. The system first converts the waste heat in the exhaust gas to pressurized steam after which sulfur dioxide and soot particles are washed out with either sea water or fresh water with added sodium hydroxide. Most of the steam can be converted to electrical energy by aid of a conventional steam turbine while a minor part is used to reheat the exhaust gas after the scrubber. The waste heat recovery system is able to reduce the fuel consumption by more than 10 % whereby CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, and PM emissions also are reduced accordingly.

The tests show that it is possible to wash out more than 95 % of the SO<sub>2</sub> and 45-79 % (measured according to ISO 8178) of the soot particles from the exhaust gas. When scrubbing with fresh water, it is necessary to add sodium hydroxide in an amount proportional to the fuel sulfur input. With fresh water it is possible to circulate 100 % of the water for a period and more than 98 % in case of continuous operation. This means that the amount of water that has to be discharged overboard is relatively low. The soot particles suspended in the water can be separated out by aid of a centrifugal separator. However, it was for us not possible to clean the water by aid of a hydro cyclone.

Much higher water flow rates are necessary when scrubbing with sea water. This method can be used at open sea in order to save energy (=CO<sub>2</sub>) for the production and transportation of sodium hydroxide. The concentration of soot particles will be very low and the content of soluble oil much lower than legislative requirements.



# 1 Formål

Det overordnede formål med forsøgene er at finde optimalt udstyr og driftsparametre for en effektiv SO<sub>2</sub> og PM (sodpartikler) fjernelse fra en skibsmotor drevet på tung brændselolie med højt svovlindhold. Mere specifikt skal fjernelserne af SO<sub>2</sub> og PM måles for forskellige forsøgsdesign og med variation i følgende driftsparametre:

- Vandflow til jet (forsøg 1-54)
- Vandflow til venturi indløb (forsøg 55-140)
- Vandflow til absorber
- Dosering af natriumhydroxid (kun i forsøg med ferskvandsskrubning)
- Motorbelastning (MCR)
- Tryktab over venturi (forsøg 55-140)
- "Beskidthed" af vand.

De fleste forsøg blev udført med ferskvand (FW) og med en høj grad (>95 %) cirkulation af vandet tilbage til skrubberen. Natriumhydroxid (NaOH) blev tilført det cirkulerende vand for at neutralisere den absorberede SO<sub>2</sub>. Som det vil fremgå af resultaterne, er enkelte forsøg dog også kørt uden cirkulation.

Enkelte forsøg blev udført med havvand (SW). I disse forsøg førtes havvandet kun én gang igennem skrubberen (0 % cirkulation).

Der blev anvendt tung brændselolie indeholdende 2,4 % (w/w) svovl.

Det anvendte havvand blev transporteret fra Rødby havn til forsøgsopstillingen i Holeby-DK. Alt vand fra skrubberne blev efterfølgende hentet og behandlet af Vestlollands Kloakservice.

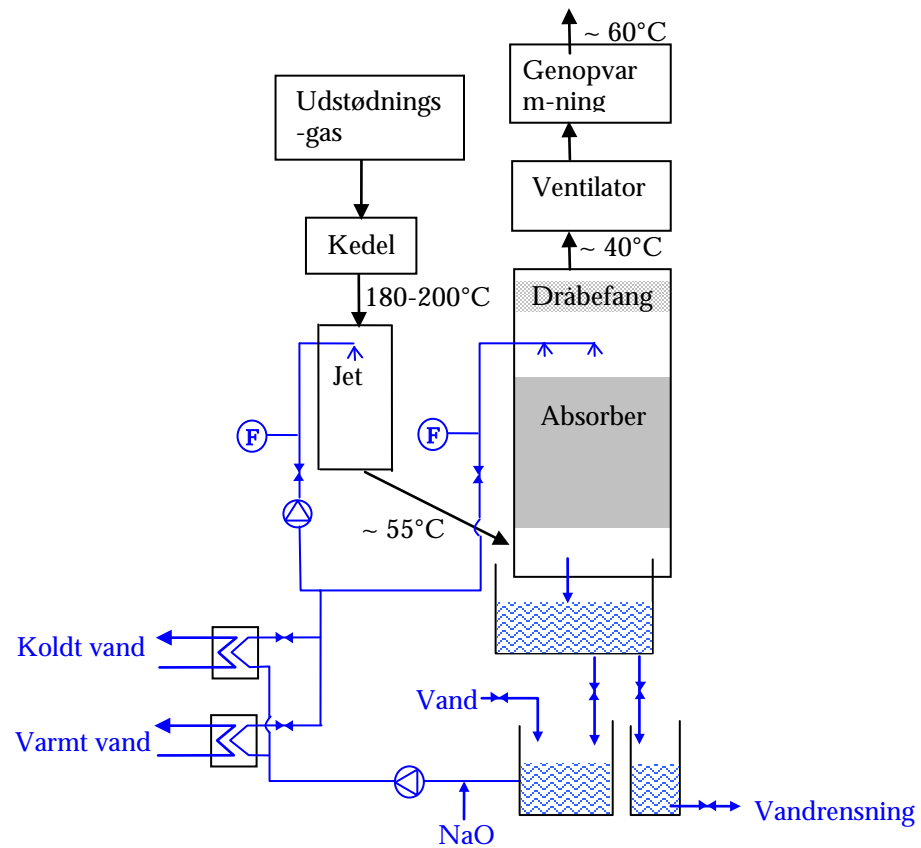
## 2 Forsøgsinstallation

Forsøgsinstallationen er skitseret i figur 1. Motoren var af typen MAN 5L21/31 på 1000 kW ved 100 % last (MCR) og en konstant akselhastighed på 900 rpm. Som eksempel angives gasdata for forsøg nr. 128 nedenfor.

Motorlast: 100 %  
Brændstofforbrug: 231 kg/h  
Svovlindhold i brændstof: 2,38 % (w/w)  
Udstødningsgas volumenflow: 5854 Nm<sup>3</sup>/h  
Udstødningsgas temperatur efter turbolader: 352°C  
O<sub>2</sub>: 12,4 % (Vol, dry)  
CO<sub>2</sub>: 6,6 % (Vol, dry)  
H<sub>2</sub>O før skrubber: 5,5 % (Vol)  
SO<sub>2</sub> før skrubber: 645 ppm (wet)  
SO<sub>2</sub> efter skrubber: 20 ppm (wet)  
PM før skrubber: 178 mg/Nm<sup>3</sup> = 1042 g/MWh

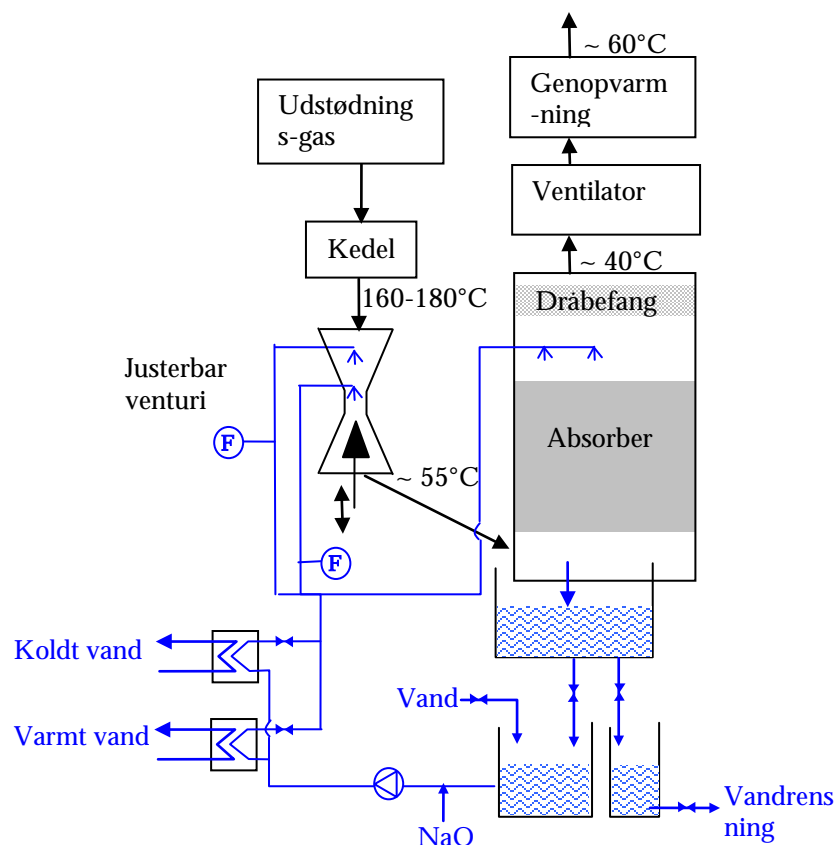
Udstødningsgassen køles til 180-200°C ved hjælp af en røkedel, hvorved der dannes tryksat damp. I praksis kan denne damp anvendes til at generere strøm ved hjælp af en dampturbine, hvorved udstødningsgassens overskudsvarme kan omdannes til nyttig elektrisk energi. I forsøgsopstillingen blev størstedelen af den generede damp dog blot kølet væk, mens den resterende del blev benyttet til at genopvarme udstødningsgassen efter skrubberen. Genopvarmningen forhindrer synlig damp og dråber efter skrubberen, men har som sådan ingen effekt på selveste SO<sub>2</sub> og partikelfjernelsen. Genopvarmning bør derfor så vidt muligt undgås eller helt undlades i praksis.

I forsøgene blev der typisk indsprøjtet 10 til 40 m<sup>3</sup>/h vand. Der blev tilsat NaOH med en koncentration på 27 % (w/w).



Figur 1: Jet skrubber (simplificeret). F = Flowmeter.

Efter 55 forsøg blev vandindsprøjtningen gennem jet-dysen (figur 1) erstattet med en venturi-skrubber (figur 2). I denne indføres vand gennem et tangentielt og et centerindløb (ikke tryksat) samtidig med at gassen kontraheres. Gassens acceleration vil herved forstøve vandet, og vanddråberne vil kollidere med sodpartikler. For at kunne holde konstant gashastighed ved forskellige motorlast, er der monteret en kegle under venturikontraktionen, som vist på figuren. Ved lave last er keglen oppe, mens den ved høje last er nede, for at holde et givent tryktab over venturien.



Figur 2: Justerbar venturi skrubber (simplificeret). F = Flowmeter.

## 2.1 Fremgangsmåde

Der er blevet udført i alt 128 forsøg á 20 til 60 minutters varighed. Alle flow- og temperaturindstillinger blev holdt konstant under hvert forsøg. Indstillingerne blev foretaget inden hvert forsøg og logningen af data blev påbegyndt, når driften af motor, kedel og skrubber var nogenlunde stabil (typisk efter 10-40 minutter afhængigt af hvor radikale ændringer der blev foretaget).

## 2.2 Måleudstyr

En mindre gasmængde blev suget ud gennem et opvarmet filter og probe for at undgå kondensation af vand og  $\text{SO}_2$ . Gassens sammensætning blev bl.a. målt med en FTIR analysator. I første del af en testperiode, og indtil stabile målinger var nået (ca. 10 min), blev der målt før skrubberen og i sidste del efter skrubberen.

Gassens indhold af sodpartikler blev målt efter ISO 8178

# 3 Resultater

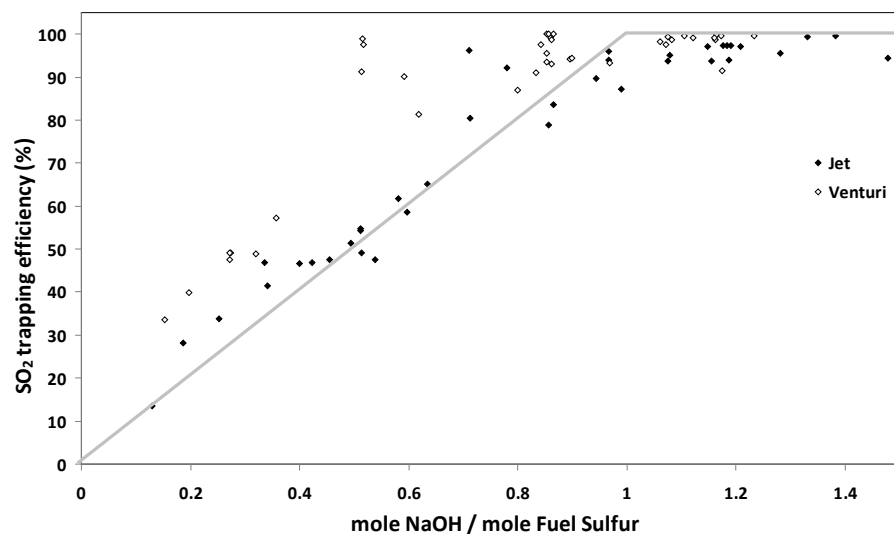
## 3.1 Jet skrubber og absorber

De første 54 forsøg blev udført med en jet-skrubber og absorptionstårn som vist i figur 1. I de første af disse forsøg blev der målt meget høje SO<sub>2</sub> fjernelser (>96 %) - uafhængigt af vandflow, vandtemperatur, og cirkulationsforhold. Da de høje SO<sub>2</sub> fjernelser svarer til under 25 ppm SO<sub>2</sub> i udstødningsgassen efter skrubberen, og da dette er indenfor FTIR analysatorens målenøjagtighed, er det ikke muligt at se indflydelsen af variationer i procesparametre i mange af forsøgene. SO<sub>2</sub> fjernelsen faldt først markant, da NaOH (natriumhydroxid) doseringen blev reduceret svarende til et fald i indløbs pH fra ca. 7 til 6. Den mest markante korrelation er således mellem SO<sub>2</sub> fjernelse og NaOH doseringen. Som afbildet i figur 3, kan der findes en næsten lineær korrelation mellem SO<sub>2</sub> fjernelse og molforholdet. Molforholdet (MR) beregnes ud fra følgende formel:

$$MR = \frac{\dot{m}_{NaOH} \cdot w_{NaOH} / M_{wNaOH}}{\dot{m}_{fuel} \cdot w_S / M_{wS}}$$

Hvor  $\dot{m}$  er masseflowene,  $w$  er vægtfraktionerne, og  $M_w$  er molvægtene. Index NaOH er for NaOH opløsningen og S er for svovl i brændstoffet.

Hvis der antages 100 % cirkulation af skrubbevandet, svarer de rette linjer i figur 3 til en reaktionsstøkiometri på cirka 1. Der er dog stor usikkerhed på dette tal, da det tog lang tid at opnå stabilitet i vandet.



Figur 3: SO<sub>2</sub> fjernelse som funktion af molforholdet mellem tilsat NaOH og svovl i brændstoffet.

De målte PM fjernelser er vist i figur 4. Årsagen til den generelle og gradvise forbedrede PM fjernelse indikerer, at en "beskidt" installation er mere effektiv i forhold til en ny installation.

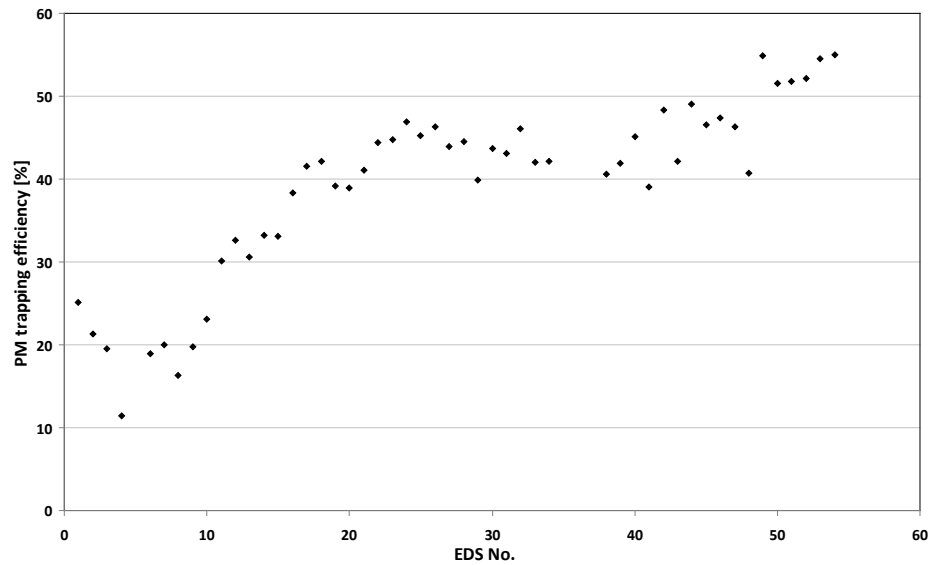
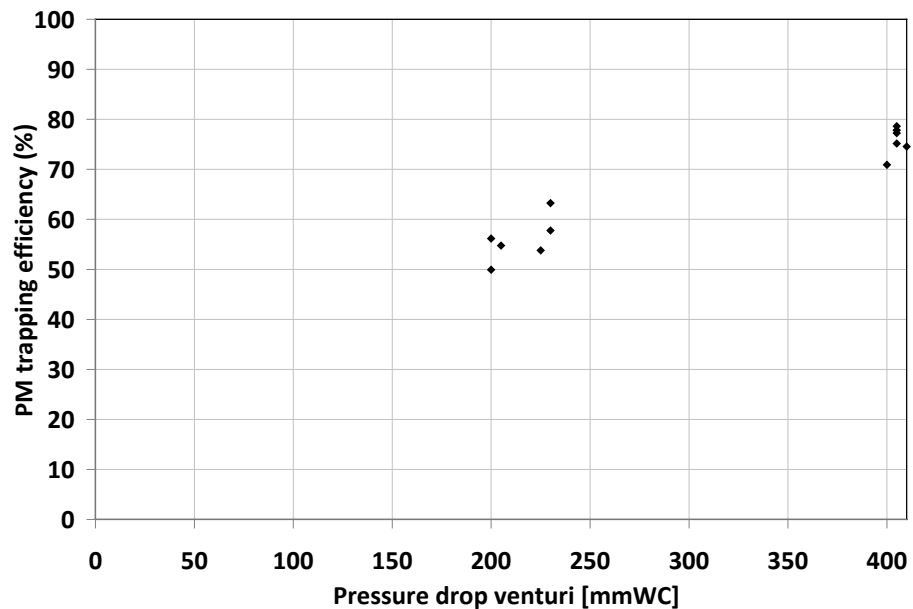


Figure 4: PM fjernelse for de første 54 forsøg (100 % MCR). EDS no = forsøgs nr.

### 3.2 Venturi-skrubber og absorber med fyldelementer

Jet skrubberen (figur 1) blev erstattet med en venturi-skrubber (figur 2). Som nævnt tidligere og vist i figur 2 er venturien udstyret med en justerbar konus, hvorved der kunne udføres forsøg med forskellige differenstrøg over venturien. Figur 5 viser tydeligt en forbedret PM fjernelse når tryktabet over venturien forøges.



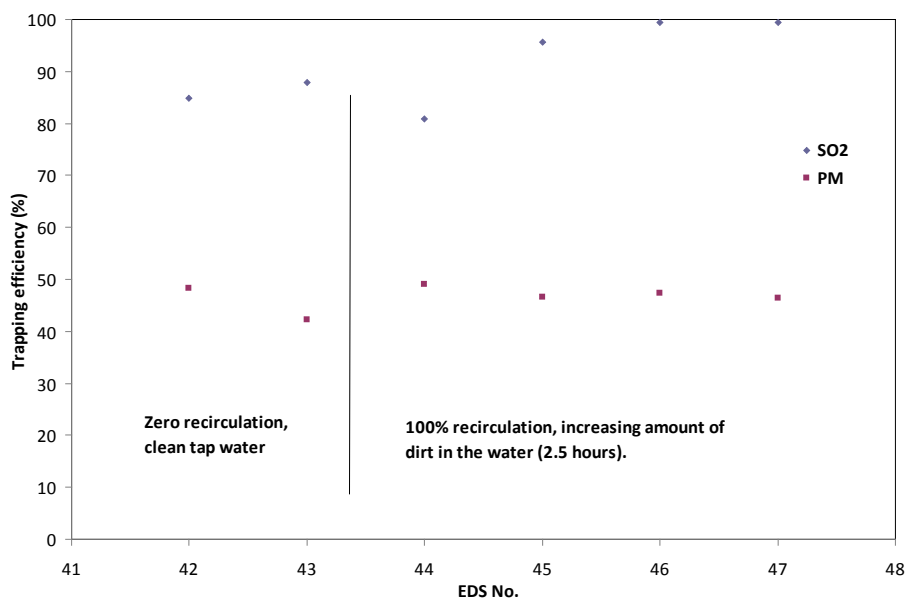
Figur 5: PM fjernelse som funktion af tryktab over venturi.

PM fjernelser på op til 79 % er opnåeligt ved et tryktab over venturien på 400 mmWC. Højt tryktab bør dog alt andet lige undgås, idet et højt bagtryk efter motoren påvirker motorens virkningsgrad negativt, og hvorved



brændstofforbruget og CO<sub>2</sub> emissionen vil øges. Det må således diskuteres, hvorvidt der ønskes PM reduktion på bekostning af en øget CO<sub>2</sub> emission.

Et åbent spørgsmål var om vand der havde cirkuleret i længere periode, ville forårsage en øget PM emission. Som det fremgår af figur 6, er dette dog ikke tilfældet i den pågældende forsøgsinstallation. I praksis er dette resultat meget vigtigt, idet skrubberen nu kan operere med 100 % cirkulation, og dermed helt uden udledning af skrubbevand i miljøfølsomme områder, uden risiko for at PM emissionen øges.



Figur 6: PM og SO<sub>2</sub> fjernelse uden og med cirkulation af skrubbevand. 100 % motor last. EDS no = forsøgs nr.

### 3.3 Venturi-skrubber og spray absorber

Forsøgsinstallation blev modificeret efter forsøg 108 som følger:

- Plastik fydelementer blev fjernet fra absorberen.
- Cylindrisk indsats monteret for at øge gashastigheden i absorberen.
- Dråbefang erstattet med en grovere type.

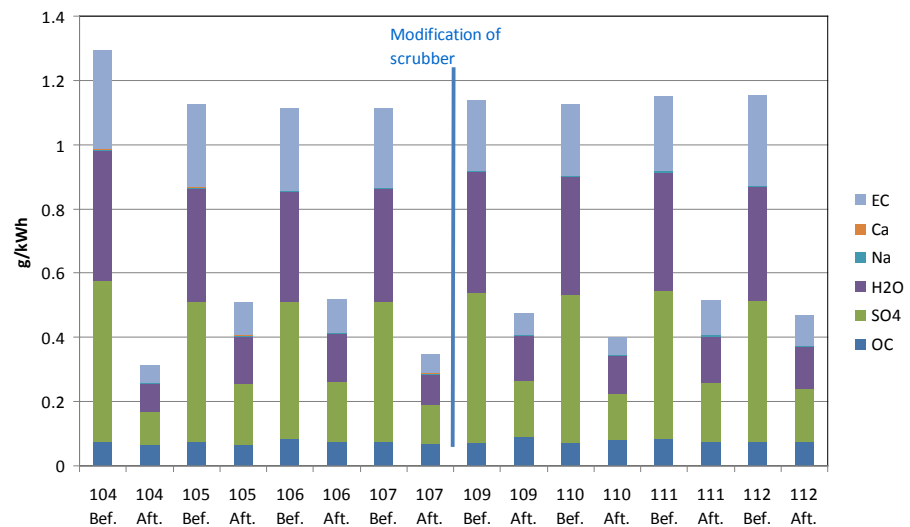
Som det fremgår af tabel 1, har ovennævnte ændringer ingen indflydelse på PM fjernelsen, når der ikke tilføres vand til absorbersektionen. Med vand til absorbersektionen har ændringerne derimod forårsaget, at PM fjernelsen er faldet fra 76 % til 56 %.

Tabel 1: PM fjernelser målt før og efter modifikation af skrubber sammenlignet under ellers lignende forsøgsbetingelser (venturi tryktab, vandflow, temperaturer, NaOH dosering).

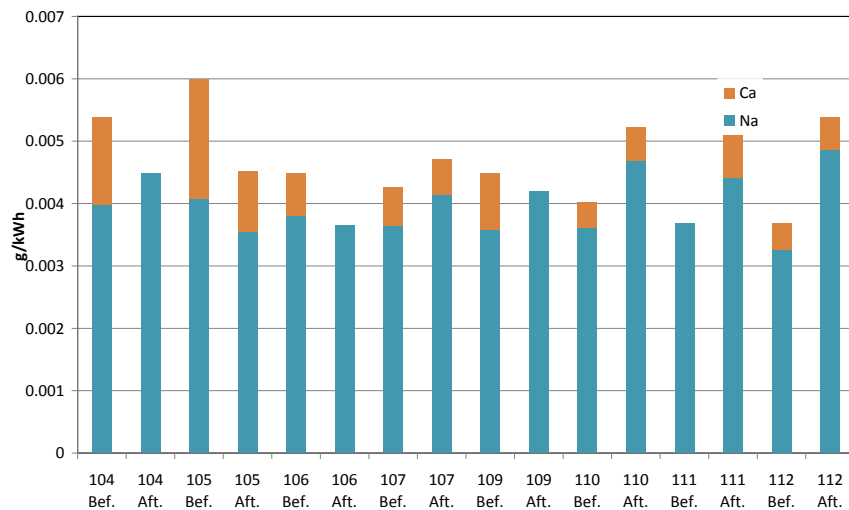
Forsøg	PM fjernelse før	PM fjernelse efter
A (water to absorber)	76 %	56 %
B (no water to absorber)	56 %	50 %
C (no water to absorber)	58 %	54 %
D (no water to absorber)	54 %	55 %

### 3.4 Kemiske analyser af opfangede sodpartikler

Specielle kvartsfiltre blev anvendt for sodpartiklerne opsamlet under forsøg 104-112. Partiklerne på disse filtre er efterfølgende blevet analyseret af Germanischer Lloyd AG for elementært karbon (EC), organisk karbon (OC), calcium (Ca), Natrium (Na), Vand (H<sub>2</sub>O) and Sulfat (SO<sub>4</sub>). Af figur 7 og 8 fremgår, at den kemiske sammensætning af sodpartiklerne ikke ændres markant før og efter skrubberen. Skrubberen tenderer således ikke til at fange særlige sodpartikler eller komponenter. Det viser samtidig, at der ikke sker et nævneværdigt genudslip af eksempelvis natriumsalte, hvilket ellers var været frygtet, idet forsøgene er kørt med høj cirkulation af skrubbevand.



Figur 7: Kemisk sammensætning af deponerede sodpartikler før og efter skrubberen.

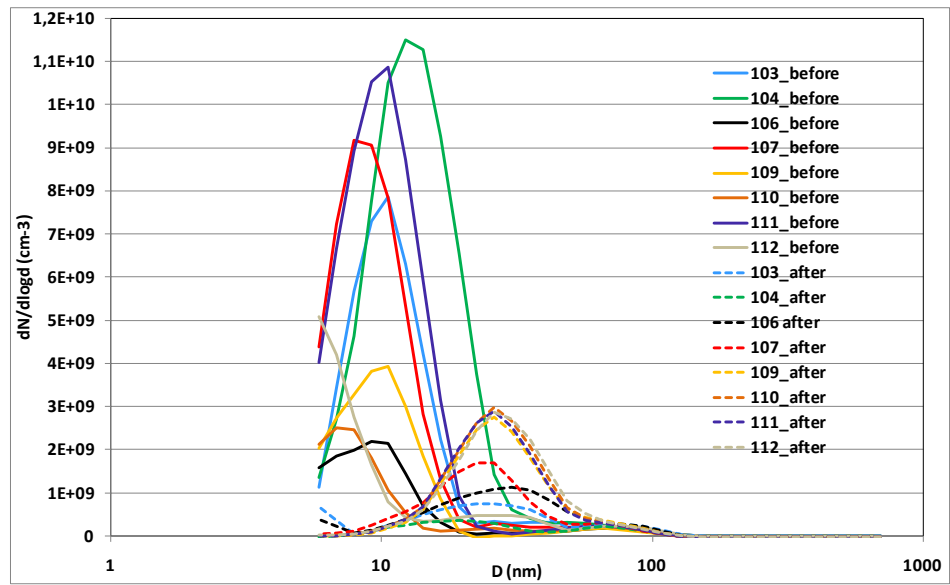


Figur 8: Kalcium og natrium indholdet – zoom fra figur 7.

### 3.5 Partikelstørrelsesfordeling

Detaljerede målinger af partikelstørrelsesfordelinger blev foretaget af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU).

Af figur 9 ses, at antalsfordelingen rykkes fra at toppe omkring 12 nm før skrubberen til at toppe omkring 25 nm efter skrubberen.



Figur 9: Partikelstørrelsesfordelinger målt før og efter skrubber. Måleudstyr: differential mobility particle sizer.

## 4 Resultater - vandrensning

Ved opstart med rent vand i dagtanken blev der typisk anvendt 100 % cirkulation i et par dage svarende til ca. 16 timers drift for hurtigere at opbygge en realistisk koncentration af sodpartikler i skrubbevandet. Efter denne periode blev det tilsmudsede vand forsøgsvist rensat ved hjælp af en centrifugalseparator og en hydrocyklon. Vandprøver blev udtaget før og efter nævnte vandrensningsmetoder og analyseret af teknologisk institut.

Målet med vandrensningen er at overholde de krav som er foreslået af IMO (MEPC 57-21). Disse krav er gældende for udledning af skrubbevand i havne, floder og andre følsomme områder, og kan summeres som følger:

- pH < 6,5
- Poly aromatisk hydrokarbon (PAHphe) < 2250 µg/L
- Turbiditet < 25 NTU eller 25 FNU

Ved skrubning med ferskvand (FW) er kravet til pH alene et spørgsmål om at dosere nok base (NaOH), hvorfor der ikke fokuseres yderligere på dette i nedenstående. Ved skrubning med havvand (SW) er kravet til pH et spørgsmål om at fortynde med frisk havvand. Det bør her nævnes, at det vil kræve energi og dermed CO<sub>2</sub> emission at pumpe dette havvand ombord på skibet, hvorfor nødvendigheden af dette krav bør overvejes nøje idet der uden brug af pumpe kraft alligevel sker en kraftig og hurtig fortynding så snart vandet ledes overbord.

I alt tre prøver blev udtaget direkte fra dagtanken inden passage gennem vandrensningscentrifugen. PAH indholdet i disse prøver var mellem 260-280 µg/L, og altså betydeligt under ovennævnte grænseværdi. Skrubbevandet indeholder således ikke nævneværdige mængder opløst olie. Niveautet af hydrokarbon er generelt meget lavt og langt størstedelen findes i form af suspenderede sodpartikler, hvorfor der i nedenstående alene fokuseres på kravet til turbiditet.

### 4.1 Centrifugalseparator

Tabel 2: Turbiditetsanalyser af prøver før og efter separatoren.

Forsøg	Turbiditet før separator	Turbiditet efter separator
A	886 NTU, 180 FNU	195 NTU
B	789 NTU, 160 FNU	284 NTU, 120 FNU (sample 1) 216 NTU, 88 FNU (sample 2) 89 NTU, 111 FNU (sample 3)
C	790 NTU, 160 FNU	27 NTU, 25 FNU (sample 1) 140 NTU, 189 FNU (sample 2) 160 NTU, 205 FNU (sample 3) 15 NTU, 24 FNU (sample 4)

En centrifugalseparator af typen BWPX 307 blev opstillet og opereret af Alfa Laval. Som det fremgår af tabel 2 blev kravene til turbiditet netop overholdt for to af prøverne fra forsøg C.

#### 4.2 Hydrocyklon

Det var for os ikke muligt at rense vandet tilfredsstillende med en hydrocyklon. Dette stemmer godt overens med, at det generelt ikke er muligt at udskille partikler under ca. 10  $\mu\text{m}$  ved hjælp af en cyklon. Partiklerne målt i gasfasen er som vist tidligere omkring 12-25 nm, hvorfor der på den ene eller anden måde skal ske en betydelig agglomering i vandfasen før det bliver muligt at separere disse fra med en hydrocyklon.

Et kombineret varmegenvindings- og skrubberanlæg blev installeret efter en 4-takts dieselmotor (landbaseret på forsøgsanlæg i Holeby) drevet af tung brændselsolie med et svovlindhold på 2,4 %. Det overordnede formål med forsøgene er at finde optimalt udstyr og driftsparametre for en effektiv SO<sub>2</sub> og PM (sodpartikler) fjernelse fra en skibsmotor drevet på tung brændselsolie med højt svovlindhold. Forsøgene viser, at det er muligt at udvaske mere end 95 % af udstødningsgassens SO<sub>2</sub> og 45-79 % af sodpartiklerne. Når der skrubbes med ferskvand, skal der tilsættes natriumhydroxid proportionalt med mængden af svovl der tilføres motoren. Når der skrubbes med havvand skal der anvendes og udledes betydelig større mængder vand i forhold til skrubning med ferskvand.



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

Strandgade 29  
DK - 1401 København K  
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)