🔳 KLIMA & MILJØ



Figur 1. Avedøreværket. Røggasrensningsanlæggene inkl. afsvovlingsanlæggene befinder sig i to bygninger (ved de to store skorstene). Blok 1 er primært kulfyret, mens blok 2 benytter en blanding af naturgas, olie, halm og træpiller.

Våd røggasafsvovling under oxy-fuel-betingelser

Oxy-fuel-forbrænding af kul, olie eller biomasse med efterfølgende CO₂-deponering er en lovende metode til at reducere CO₂emissioner fra kraftværker. Men hvordan påvirkes de eksisterende våde røggasrensningsanlæg af oxy-fuel-forbrænding?

Af Brian Brun Hansen og Søren Kiil, DTU, Institut for Kemiteknik

En væsentlig del af verdens nuværende energiforbrug dækkes af fossile brændsler, såsom kul, olie og naturgas, og dette forventes at fortsætte i de kommende år på trods af et forøget fokus på at fremme anvendelsen af vedvarende energikilder [1]. Teknologier til fjernelse af NO_x , SO_2 og partikelemissioner fra centrale kraftværker er veletablerede, mens en række teknologier til indfangning og deponering af CO₂ (pre-combustion capture, post-combustion capture og oxy-fuel-forbrænding) er under udvikling/afprøvning. Oxy-fuel-forbrænding finder sted i en blanding af O_2 , udvundet fra luften, og recirkuleret CO_2 og vand (ca. 75% røggasrecirkulation). Herefter fjernes urenheder $(NO_x, SO_2, CO_2 \text{ og partikler})$ samt vand, og den koncentrerede CO_2 komprimeres til væskeform og er derpå klar til deponering/lagring i passende geologiske formationer [2]. En sådan markant ændring i røggassammensætning, røggassens opholdstid i absorberen og røggasflow kan potentielt påvirke effektiviteten af tilstedeværende røggasrensningsteknologier. Det gælder f.eks. våde røggasafsvovlingsanlæg til fjernelse af SO₂ og HCl inden udledning til atmosfæren (alm. forbrænding), hvor oxidation og reaktion med vanddamp kan resultere i kondens af svovlsyre (H₂SO₄) også kendt som "syreregn" [3].

Våd røggasafsvovling

Den våde røggasafsvovlingsproces, som er placeret nedstrøms ift. kraftværkskedlen, bringer den SO₂-holdige røggas i kontakt



Figur 2. Våd røggasafsvovlingsopstilling bestående af gasbrænder/gasflasker (øverst til venstre), absorber (centralt), tanke til reaktant og produkt (nederst til venstre), reaktionstank (nederst centralt) og recirkulering af gips/kalkopslemning (til højre). Gengivet på dansk efter [10].

med en basisk opslemning af kalksten, hvorved røggassens sure komponenter (SO₂, HCl, HF) absorberes. Absorptionen kan påvirkes af SO₂-koncentrationen, kontaktmønster imellem gas og væske, valget af reaktant og eventuel tilsætning af buffere (organiske syrer, se [4]). Den absorberede SO₂ dissocierer og oxideres af oxidationsluft til sulfat (SO₄²⁻), som efterfølgende udkrystalliserer som gips (CaSO₄·2H₂O) ved følgende overordnede reaktion:

$$CaCO_{3}(s) + SO_{2}(g) + 2 H_{2}O(1) + \frac{1}{2}O_{2}(g) \rightarrow CaSO_{4} \cdot 2H_{2}O(s) + CO_{2}(g) \qquad (1)$$

Den producerede gips afvandes vha. hydrocykloner, centrifuger og båndfiltre, så det opnåede produkt kan anvendes til produktion af gipsplader eller som tilsætningsstof i cement. Den våde røggasafsvovlingsproces udgør i øvrigt hovedparten af verdens installerede afsvovlingskapacitet [3]. En række forskellige aspekter af denne komplekse proces er tidligere blevet behandlet i Dansk Kemi [4-8]. I Danmark er alle centrale kul og oliefyrede kraftværker, såsom Avedøreværket (figur 1), udstyret med røggasafsvovlingsanlæg (i alt 14 anlæg, visse dog på lukkede blokke).

Indeværende undersøgelse er udført i pilotskala vha. forsøgsopstillingen illustreret i figur 2. Røggassen opnås enten vha. en naturgasbrænder eller ved opvarmet CO_2 fra gasflasker, hertil tilsættes SO_2 og røggas. Kalkstensopslemningen bringes i kontakt i en medstrøms faldfilmsabsorber (indre diameter 3,3 cm), som simulerer en enkelt kanal i pakningszonen af et fuldskalaanlæg. Opslemningen af gips/kalk opsamles i reaktionstanken, hvor luftindblæsning, kalkstenstilsætning (fastholder pH), produktudtag, vandtilsætning (kompenserer fordampning fremkaldt af tør CO_2) og recirkulering til absorberen finder sted. En 7,1 vægt% opslemning af Faxe Bryozo kalksten indeholdende 25 g/L Cl⁻ blev benyttet i alle forsøg.

Våd røggasafsvovling ved oxy-fuel-betingelser

Ift. konventionel forbrænding i atmosfærisk luft, så foregår oxy-fuel-forbrænding i en blanding af O, og recirkuleret røggas med op til 90 vol% CO₂. Sammensætningen af den recirkulerede strøm afhænger af om rensning og afvanding finder sted før recirkuleringen. Hvis ikke vil urenheder såsom SO, og H₂O ophobes i systemet. Et forøget vandindhold i røggassen medfører mindre fordampning i afsvovlingsanlægget og derved højere temperaturer. Den del af røggassen som ikke recirkuleres renses for H₂O, N₂ og O₂, hvorefter den komprimeres. Derved opnås væskeformig CO, til transport og deponering i geologiske formationer. De beskrevne ændringer af anlægsdesign og driftsbetingelser kan bane vejen for nye innovative røggasrensningsteknologier, såsom SO₂- og NO_x-fjernelse i forbindelse med CO₂-komprimering [11]. Sådanne teknologier skal dog først demonstreres i større skala. Herudover kan rensning af recirkuleringsstrømmen også vise sig nødvendig. Overordnet kan oxy-fuel-forbrænding resultere i følgende potentielle ændringer/ problemstillinger for afsvovlingsanlægget:

• Forøgede driftstemperaturer Det kan have betydning for afsvovlingsgraden, da oplø-

seligheden af SO_2 i vandig opløsning falder med stigende temperaturer [12]

- Variationer i røggasflow
 Betydelige variationer i røggasflowet kan opstå ved overgang imellem alm. forbrænding (opstart og nedlukning) og oxy-fuel-forbrænding [2]. Dette kan påvirke tryktab, opholdstid og massetransport i absorptionsprocessen
- Et forøget indhold af SO₂ i røggassen grundet recirkulation uden rensning
- Ekstern oxidation Indblæsning af ren ilt eller ekstern oxidation for at sikre oxidation af HSO₃⁻ til SO₄⁻²⁻, således at N₂-koncentrationen, som skal udskilles i forbindelse med CO₂-kompressionen, minimeres [13]
- SO₂ -rensning i forbindelse med CO₂-kompression (et potentielt alternativ til våd røggasafsvovling) Rensning for SO₂ og NO_x i forbindelse med CO₂-komprimering, hvorved H₂SO₄ og HNO₃ dannes
- Reduceret opløsningshastighed af reaktant/kalksten (reaktion 2) [14], [15] og [16].

$$CaCO_{3}(s) + 2 H^{+}(aq) \Leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + H_{2}O + CO_{2}(g)(2)$$

Oxy-fuel-forbrænding har nydt stor international opmærksomhed, da denne kan muliggøre en fortsat benyttelse af verdens rigelige kulreserver, samtidig med at CO_2 -emissionerne reduceres/elimineres. Det har resulteret i opførelsen af et 30 MW testanlæg i Tyskland (Schwarze Pumpe) samt amerikanske planer om et 275 MW demonstrationsanlæg (FutureGen).

Påvirkes røggasafsvovlingsprocessen af oxy-fuel-betingelser?

Som beskrevet så kan oxy-fuel-forbrænding medføre en række ændrede betingelser for evt. røggasrensningsteknologier. Denne undersøgelse vil fokusere på afsvovlingsgrad og restkalkindhold i et vådt røggasafsvovlingsanlæg ved følgende repræsentative procesbetingelser (se tabel 1, side 24 for yderligere detaljer):

🛯 KLIMA & MILJØ

Eksperiment	Røggasflow	SO ₂	CO ₂	H ₂ O	0,	T _{slurry}
	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	ppm(v)	%	%	%	°C
Alm. forbrænding – pH 5.4	17.9	970	~7	9.8	6.8	46
Oxy-fuel – pH 5.4	19.0	940	88.2	9.2	0.5	44
Oxy-fuel – pH 5.4 (10 mM adipinsyre) ^a	19.1	940	87.4	9.0	0.7	44
Oxy-fuel - pH 5	18.9	1030	91.3	8.6	0.0	43
Oxy-fuel - pH 5, lavt røggasflow	3.9	4480	87.7	9.3	0.5	44
Oxy-fuel - pH 5, lavt røggasflow, høj temperatur	4.1	4240	84.2	14.4	0.2	53

a 10 mM i fødetank, svarende til 5.5 mM i pilotanlægget ¹⁷

Tabel 1. Oversigt over udførte eksperimenter (våd røggassammensætning).

- Alm. forbrænding, pH 5,4
- Simuleret oxy-fuel-forbrænding, $pH^* = 5,4$
- Simuleret oxy-fuel-forbrænding, pH* = 5,4, 10 mM adipinsyre (tilsat for at forøge afsvovlingsgraden)
- Simuleret oxy-fuel-forbrænding, $pH^* = 5,0$
- Simuleret oxy-fuel-forbrænding, pH^{*} = 5,0, 20% røggasflow men samme totale SO₂-belastning
- Simuleret oxy-fuel-forbrænding, pH* = 5,0, 20% røggasflow, opslemning af kalk/gips 9°C varmere
- *) pH-værdi i reaktionstank

Forsøgene blev påbegyndt ved fire dages afsvovling af en 1000 ppm(v) SO₂-røggas fra naturgasbrænderen, så gipskoncentrationen blev stabiliseret. Herefter introduceredes de forskellige forsøgsbetingelser, beskrevet i tabel 1, og eksperimentet forløb indtil en konstant kalkstenstilførsel, og derved et konstant rest-kalkniveau, blev opnået (typisk inden for et par timer). Herefter kunne afsvovlingsgrad, restkalkkoncentrationen (termogravimetrisk analyse af gipsprøver) og absorber pH (8 prøvetagningssteder) måles.



Figur 3. Absorber pH som funktion af afstand fra absorberindgang for alm. forbrænding (pH 5,4) og oxy-fuel-forbrænding (pH 5,0 og 5,4). Højeste og laveste målte værdi i et 2 minutters måleinterval er angivet ved "error bars". pH-værdien nævnt i signaturforklaringen henviser til reaktionstanken og derved også indgangen til absorberen. Forsøgsbetingelser er beskrevet i tabel 1. Gengivet på dansk efter [10].

CO₂ påvirker kalkstensopløseligheden

Tabel 2 opsummerer resultaterne af undersøgelsen og figur 3 og 4 illustrerer udviklingen i pH ned langs absorberen. Indledningsvist ses et brat fald i pH, grundet absorption af SO, og oxidation af HSO₂. Efter dette fald stabiliseres pH pga. aftagende SO₂-absorption og hurtigere opløsning af kalksten (lavere pH). PH-profilerne for almindelig forbrænding (pH 5.4) og oxy-fuel-forbrænding (pH 5.0) er meget ensartede, hvilket udspringer af den sammenlignelige restkalkkoncentration og resulterer i sammenlignelige afsvovlingsgrader (91% og 92%). Eksperimenterne med reducerede røggasflow, og derved forlængede opholdstider i absorberen, resulterede i meget høje afsvovlingsgrader, som ikke kunne skelnes fra hinanden (99% for både 44 og 53°C). Simuleret oxy-fuel-forbrænding (pH 5.4) medførte en forøget restkalkkoncentration og absorber pH, hvilket resulterede i en forøget afsvovlingsgrad (94%). Oxyfuel-eksperiment i tilstedeværelse af 10 mM adipinsvre (pH 5.4) udviste en stabil høj absorber pH (4.5-5.0) og en høj afsvovlingsgrad (97%). Restkalkkoncentrationen var dog fortsat høj, sandsynligvis pga. en kraftig hæmning af kalkstenens re-



Figur 4. Absorber pH som funktion af afstand fra absorberindgang for alm. forbrænding (pH 5.4) og oxy-fuel-forbrænding med og uden 10 mM adipinsyre (pH 5.4). Højeste og laveste målte værdi i et 2 minutters måleinterval er angivet ved "error bars". pHværdien nævnt i signaturforklaringen henviser til reaktionstanken og derved også indgangen til absorberen. Forsøgsbetingelser er beskrevet i tabel 1. Gengivet på dansk efter [10].

KLIMA & MILJØ

Eksperiment	Afsvovlingsgrad	Restkalk		
	(± 0.01)	[g/ L _{opslemning}]	[wt %]	
Alm. forbrænding – pH 5.4	0.91	3.2 (±0.4)	2.1 (±0.2)	
Oxy-fuel – pH 5.4	0.94	5.0 (±0.6)	3.5 (±0.4)	
Oxy-fuel – pH 5.4 (10 mM adipinsyre)	0.97	5.2 (±0.1)	3.3 (±0.1)	
Oxy-fuel - pH 5	0.92	2.3 (±0.1)	3.0 (±0.1)	
Oxy-fuel - pH 5, lavt røggasflow	0.99	1.9 (±0.1)	2.3 (±0.1)	
Oxy-fuel - pH 5, lavt røggasflow, høj	0.99	1.7 (±0.1)	2.4 (±0.0)	
temperatur				

Tabel 2. pH i reaktionstank, total afsvovlingsgrad og restkalkkoncentration/indhold for de udførte eksperimenter. Standardafvigelsen angivet i parentes er opnået ved analyse af to separate prøver udtaget umiddelbart efter hinanden.

aktivitet (reaktion 3-6) fremkaldt af CO_2 -absorption, en forøget CO_3^{2-} (aq)-koncentration og reduceret Ca^{2+} -koncentration ved kalkstensoverfladen og derved en reduceret drivende kraft for kalkstens opløselighed.

$CaCO_{3}(s) \leftrightarrows Ca^{2+} + CO_{3}^{2-}$	(3)
$H^+ + CO_3^2 \Leftrightarrow HCO_3^-$	(4)
$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow CO_2(aq) + H_2O(l)$	(5)
$CO_{2}(aq) \leftrightarrows CO_{2}(g)$	(6)

Konklusioner og perspektiver

Det er blevet demonstreret at et skift til CO_2 -atmosfære kan resultere i forhøjede niveauer af restkalk og forøgede afsvovlingsgrader i et vådt røggasafsvovlingsanlæg, hvis pH fastholdes på 5.4. Dette er resultatet af en reduceret kalkopløselighed grundet CO_2 -absorption og CO_3^2 -dannelse. Den forøgede mængde restkalk stabiliserer dog absorber pH, da opslemningen ankommer til absorberen med et lavt CO_2 -indhold, grundet luftindblæsningen i reaktionstanken. En sænkning af pH til 5.0 kan "normalisere" både restkalkindhold og afsvovlingsgrad, mens tilsætning af 10 mM adipinsyre ved pH 5.4 forbedrer afsvovlingsgrad, men ikke restkalkindhold. En forlænget opholdstid i absorberen resulterede i meget høje afsvovlingsgrader (99%).

 SO_2 kan altså fortsat fjernes effektivt i et vådt røggasafsvovlingsanlæg i en CO_2 -atmosfære, men effekten af ekstern oxidation eller potentielt forhøjede temperaturer på afsvovlingsgrad, restkalkindhold og eventuel gipskvalitet er ikke endeligt afklaret.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til [10].

Forskningsarbejdet er udført i CHEC-gruppen (Combustion and Harmful Emission Control) og er blevet støttet af Dong Energy A/S og Vattenfall A/S.

E-mail adresse:

Brian Brun Hansen: bbh@kt.dtu.dk

Referencer

- U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2010, 2010.
- Toftegaard, M.B.; Brix, J.; Jensen, P.A.; Glarborg, P.; Jensen, A.D. Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010, 36 (5), 581-625.
- 3. Soud, H.N. Developments in FGD; IEA Coal Research: London, 2000.

- Kiil, S.; Johnsson, J.E. Våd røggasafsvovling og organiske syrer: Dansk Kemi 2005, 86 (3), 33-36.
- Hansen, J.; Kiil, S.; Johnsson, J.E.; Dam-Johansen, K.; Nygaard, H.G. Målinger i absorptionskolonnen på Asnæsværket.: *Dansk Kemi* 2006, 87 (4), 10-14.
- Muff, J.; Bennedsen, L.; Søgaard, E.G.; Svært nedbrydelige svovlkvælstof-forbindelser i røggasrensnings-processer: *Dansk Kemi* 2008, 89(5), 24-28.
- Fogh, F. TASP som afsvovlingsabsorbent fra restprodukt til råvare: Dansk Kemi 2004, 85(2), 16-17.
- Hansen, B.B.; Kiil, S.; Johnsson, J.E.; Sønder, K.B. Skumproblemer i industrielle processer: *Dansk Kemi* 2008, 12, 10-12.
- Ottesen, P.; Gullev, L. Avedøre unit 2 the world's largest biomass-fuelled CHP plant. *News from DBDH* 2005, 3.
- Hansen, B.B.; Kiil, S.; Fogh, F.; Knudsen, N.O. Performance of a wet flue gas desulphurisation pilot plant under oxy-fuel conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [accepteret], forventes publiceret i foråret 2011.
- White, V.; Torrente-Murciano, L.; Sturgeon, D.; Chadwick, D. Purification of Oxyfuel-Derived CO2. *Energy Proceedia* 2009, 1 (1). 399-406.
- Kiil, S. Experiments and theoretical investigations of wet flue gas desulphurization, Ph.D. Thesis; Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark: Lyngby, Denmark, 1998.
- Jinying, Y.; Faber, R.; Jacoby, J.; Anheden, M.; Giering, R.; Schmidt, T.; Ross, G.; Stark, F.; Kosel, D. Flue-gas Cleaning Processes for CO₂ Capture from Oxyfuel Combustion – Experience of FGD and FGC at 30 MWth Oxyfuel Combustion Pilot. 1st IEA Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, Germany, September 2009
- Allers, T.; Luckas, M.; Schmidt, K.G. Modelling and Measurement of the Dissolution Rate of Solid Particles in Aqueous Suspensions – Part I; Modelling: *Chemical Engineering and Technology* 2003, 26(11), 1131-1136.
- Allers, T.; Luckas, M.; Schmidt, K.G. Modelling and Measurement of the Dissolution Rate of Solid Particles in Aqueous Suspensions – Part I; Experimental Results and Validation: *Chemical Engineering and Technology* 2003, 26(12), 1225-1229.
- Chan, P.; Rochelle, G.T. Limestone Dissolution: Effect of pH, CO2 and Buffers Modeled by Mass Transfer. *Flue Gas Desulphurisation (eds. Hud*son, J.L.; Rochelle, G.T) – ACS Symposium Series **1982**, 188, 75-97
- Buchardt, C.N.; Johnsson, J.E.; Kiil, S. Experimental investigation of the degradation rate of adipic acid in wet flue gas desulphurisation plants. *Fuel* 2006, 85 (5-6), 725-735.

