

Skumdannelse i industrielle procesanlæg

Spontan dannelse af skum kan resultere i både ønskede og uønskede påvirkninger af industrielle processer. Her demonstreres, hvordan et vådt røggasrensingsanlæg påvirkes af udvalgte skumdannere samt efterfølgende tilsætning af kommercielle antiskummidler.

Af Brian Brun Hansen og Søren Kiil, DTU Kemiteknik

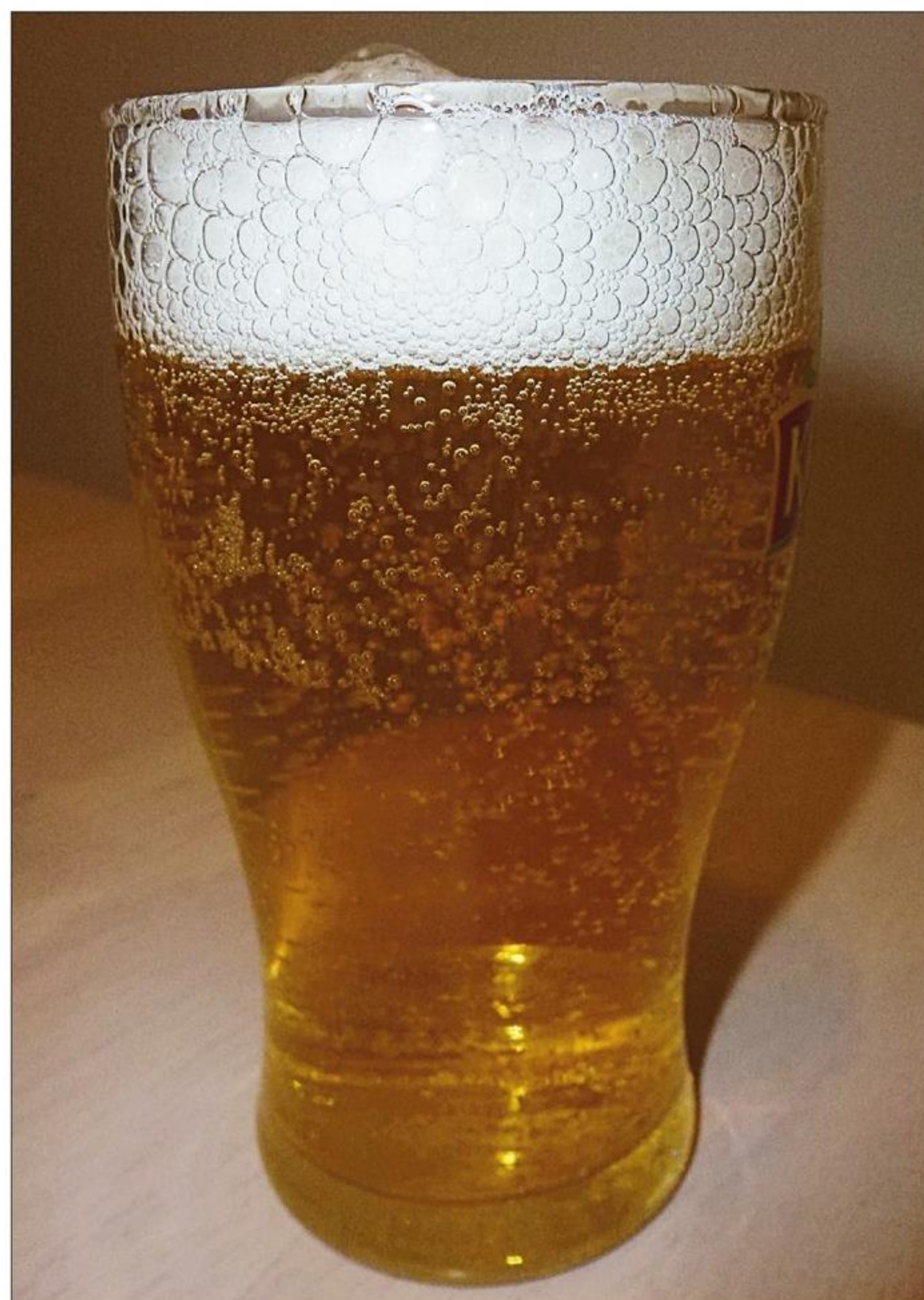
En række velkendte dagligdagsprodukter såsom øl, barberskum og sæbe har skumegenskaber, som illustreret i figur 1, men skumdannelse kan også forekomme i industrielle procesanlæg. Skumdannelse benyttes bl.a. til industriel separation af hydrofobe mineraler fra neddelt malm (overførsel af mineralet og hjælpestoffer til et skumlag via luftgennembobling) samt til at beskytte metalsmelter og ølurt fra ilt og urenheder fra den omkringliggende atmosfære. Uventet/uønsket skumdannelse, som f.eks. indenfor spildevandsrensning og destillation, kan dog også medføre overløb og afsætning af faststof på omgivelser og procesudstyr samt interferens med målinger af væskeniveau og densitet.

Skumdannelse og skumdæmpning

Dannelsen af et skumlag forudsætter tilstedeværelsen af enten overfladeaktive stoffer, makromolekyler (polymerer, tensider og proteiner) eller små partikler. Disse vil via en reduceret overfladespænding (og derved energien som kræves for skumdannelse/et forøget overfladeareal) samt en forøget levetid og stabilitet af væskefilmen imellem luftboblerne medføre skumdannelse. Overfladeaktive stoffer besidder både hydrofile og hydrofobe grupper. Det betyder, at de vil orientere sig mod gas-væske-grænsefladen, hvor de hydrofobe grupper vendes væk fra væskefasen og sænker overfladespændingen. Proteiner, polymerer og delvist hydrofobe partikler kan også orientere sig imod gas-væske-grænsefladen. Tilstedeværelsen af ovenstående forbindelser vil forbedre skumstabiliteten vha. mekanismer såsom: en reduceret dræningshastighed, en stabilisering af væskefilm-tykkelsen imellem de enkelte luftbobler samt en forøget filmelasticitet (dvs. en lokal reduktion i filmtykkelsen vil blive modvirket af et flow mod området).

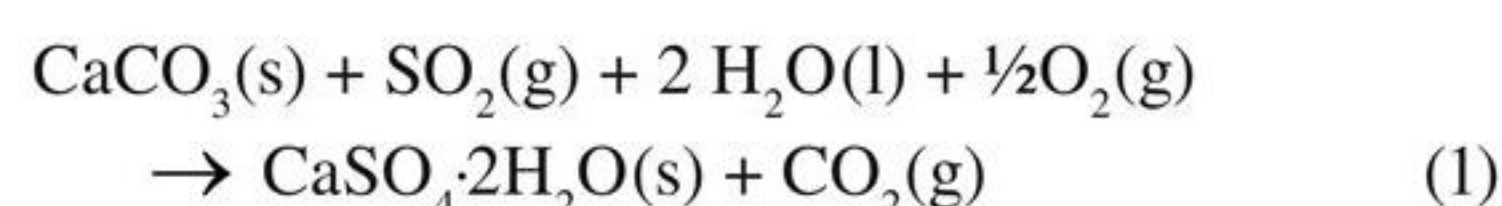
Skumdannelse i våde røggasafsvovlingsanlæg

Den våde røggasafsvovlingsproces benyttes til at fjerne sure komponenter (SO_2 , HCl , HF) fra røggassen fra kul- og olie-fyrede kraftværker inden udledning til atmosfæren, hvor oxidation og reaktion med vanddamp kan resultere i kondens af svovlsyre (H_2SO_4) også kendt som "syreregn". Disse fossile brændsler forventes fortsat at skulle dække en væsentlig del af verdens fremtidige energiforbrug til trods for et forøget fokus på at fremme anvendelsen af vedvarende energikilder [1]. Den SO_2 -holdige røggas bringes i kontakt med en basisk opslemning, oftest bestående af fintmalet kalksten, hvorved røggassens

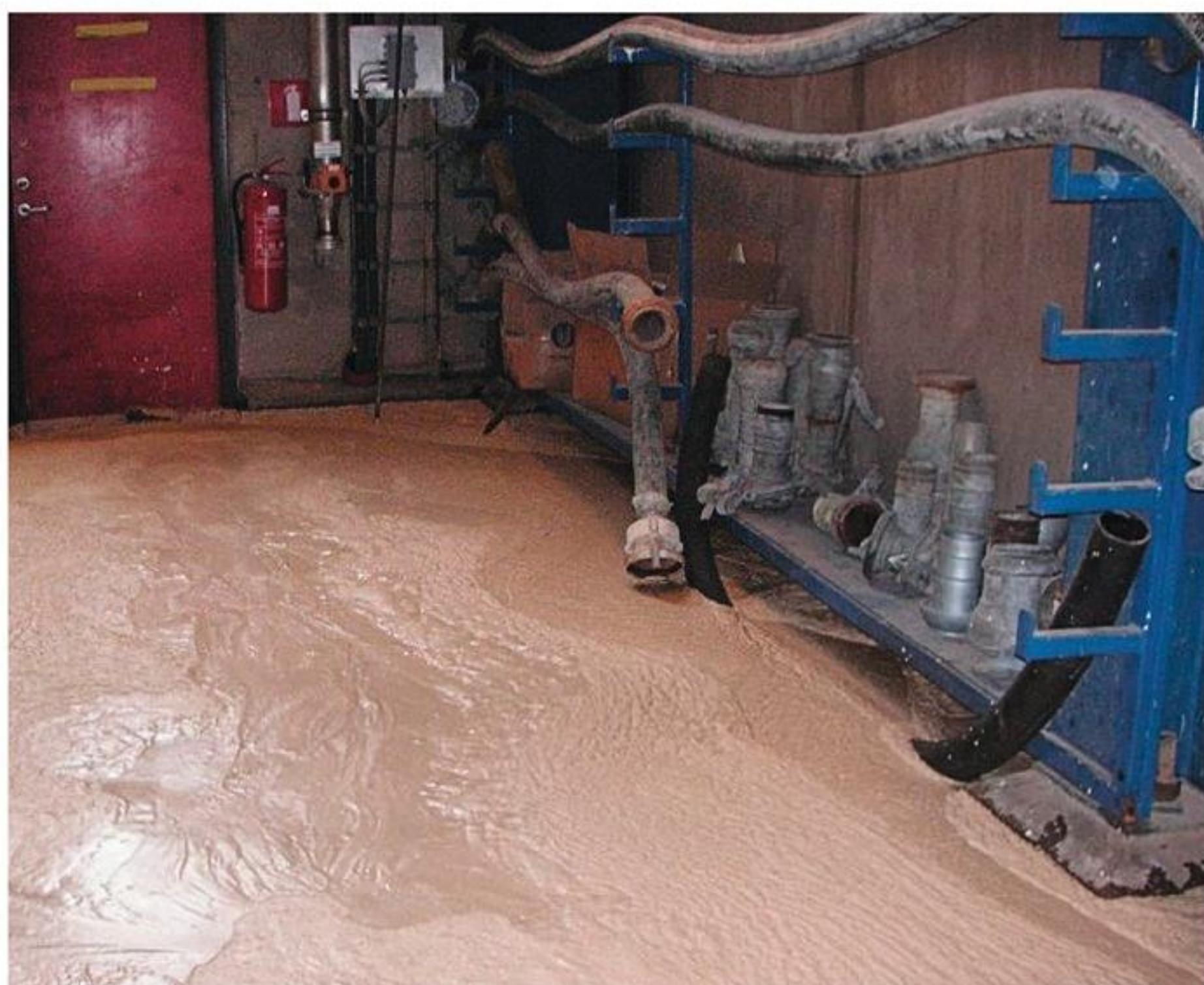


Figur 1. Illustration af skumstruktur fra pilsnerøl (Carlsberg Hof).

sure komponenter (hovedsageligt SO_2) absorberes, dissocierer og oxideres til sulfat (SO_4^{2-}), som udkrystalliserer i form af gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ved følgende reaktion:



Et vådt røggasafsvovlingsanlæg består typisk af følgende enheder: reaktantforberedelse, absorber, oxidationstank samt gipsopkoncentrering og rensning. Kalkdoseringen styres på



Figur 2. Illustration af gipsafsætninger i området omkring et afsvovlingsanlæg efter overløb af opbevaringstanke.

basis af drifts pH (normalt i intervallet 4-6) samt et feed-forwardsignal omkring SO_2 -mængden på vej til anlægget. Måling af opslemningens densitet benyttes til at overvåge faststofkoncentrationen og derved planlægningen af, hvornår den producerede gips skal tages ud og afvandes. Det opnåede produkt kan anvendes til produktion af gipsplader eller som tilsætningsstof i cement. Uønsket skumdannelse, som observeret på en

række danske og internationale kraftværker, kan forstyrre både niveau- og densitetsmålingen samt fremkalde overløb af opbevaringstanke (figur 2) og gipsafsætning i procesudstyr efter afsvovlingsanlægget (figur 3, side 22). I princippet kan uønsket skumdannelse modvirkes ved brug af antiskummidler, som er komplekse formuleringer ofte indeholdende olier, hydrofobe partikler samt en række andre additiver, men dosis og effektivitet kan variere meget fra et tilfælde til et andet.

En række forskellige aspekter af røggasafsvovlingsprocessen, herunder svært nedbrydelige svovlkvælstof-forbindelser [2], tørt afsvovlingsprodukt (TASP) egnethed som reaktant [3] samt et indledende studie af skumdannelse [4], er tidligere blevet behandlet i dansk kemi.

Hvordan påvirker skum driften af et vådt røggasafsvovlingsanlæg?

Denne undersøgelse af uønsket skumdannelse består af et indledende laboratorieskalastudie samt et pilotskala-studium. Effekten og holdbarheden af udvalgte antiskummidler blev studeret i laboratorieskala, hvorefter pilotskala-studiet (forsøgsopstillingen er illustreret i figur 4, side 22) belyste, hvordan afsvovlingsgrad, restkalk og pH påvirkes af skumdannelse og brug af antiskummidler.

Laboratorieforsøgene foregik vha. gennembobling af opløsninger med nitrogen (mættet med vand) ved stuetemperatur i en Bikerman glaskolonne (indre diameter = 0,07 m) udstyret med en porøs glasplade i bunden. Den dannede skumhøjde er resultatet af en dynamisk ligevægt imellem hastigheden, hvormed bobler ankommer til overfladen og hastigheden, hvormed ►

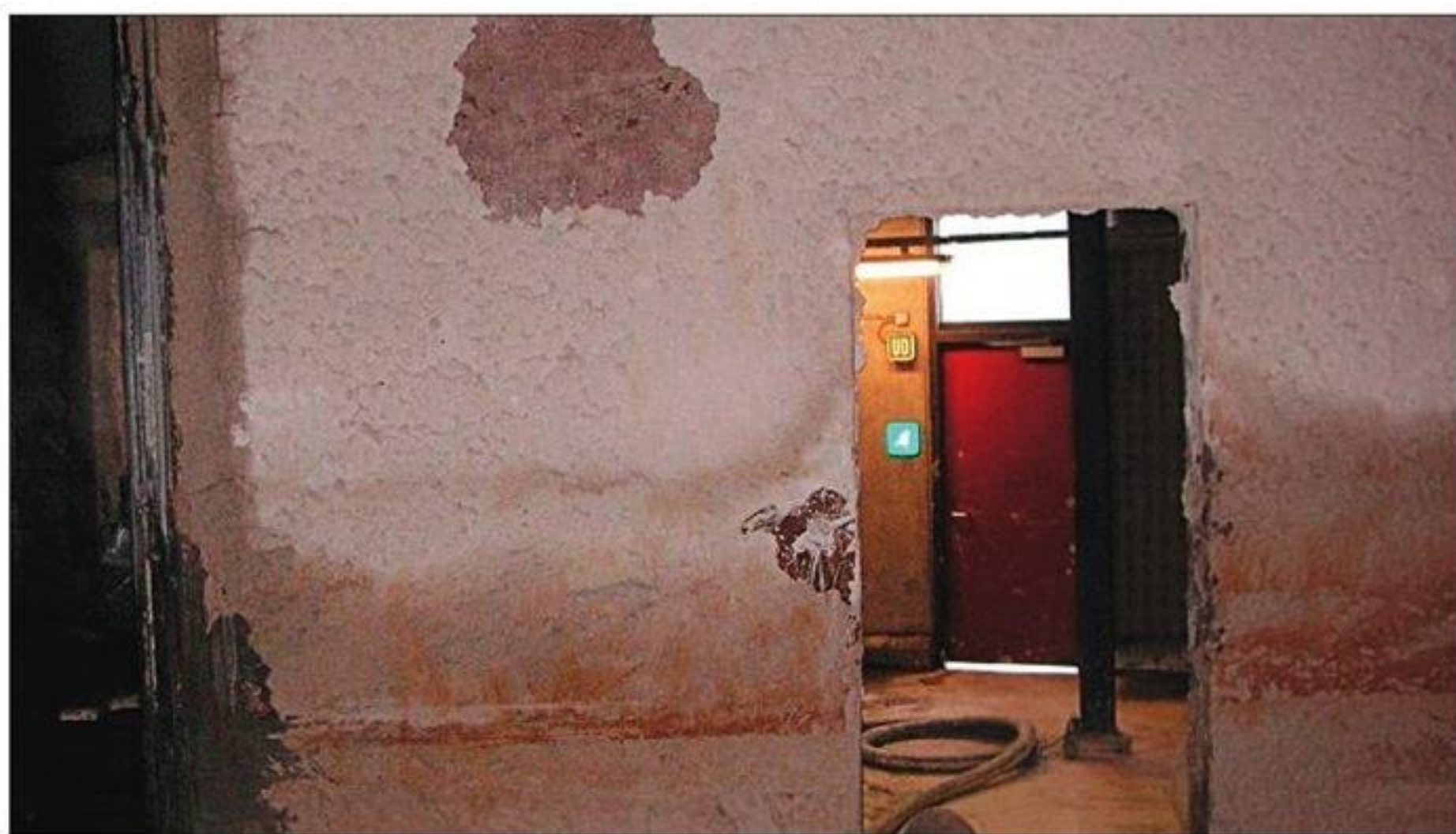
BRUG FOR EN SPECIALIPST?

I har de gode ideer.
Vi hjælper med at gøre dem
til gode forretningsmuligheder.
Vi kan som førende specialister
inden for immaterielle rettigheder
hjælpe med at tackle alle udfordringer.
Store som små.

www.awapatent.com



AWAPATENT

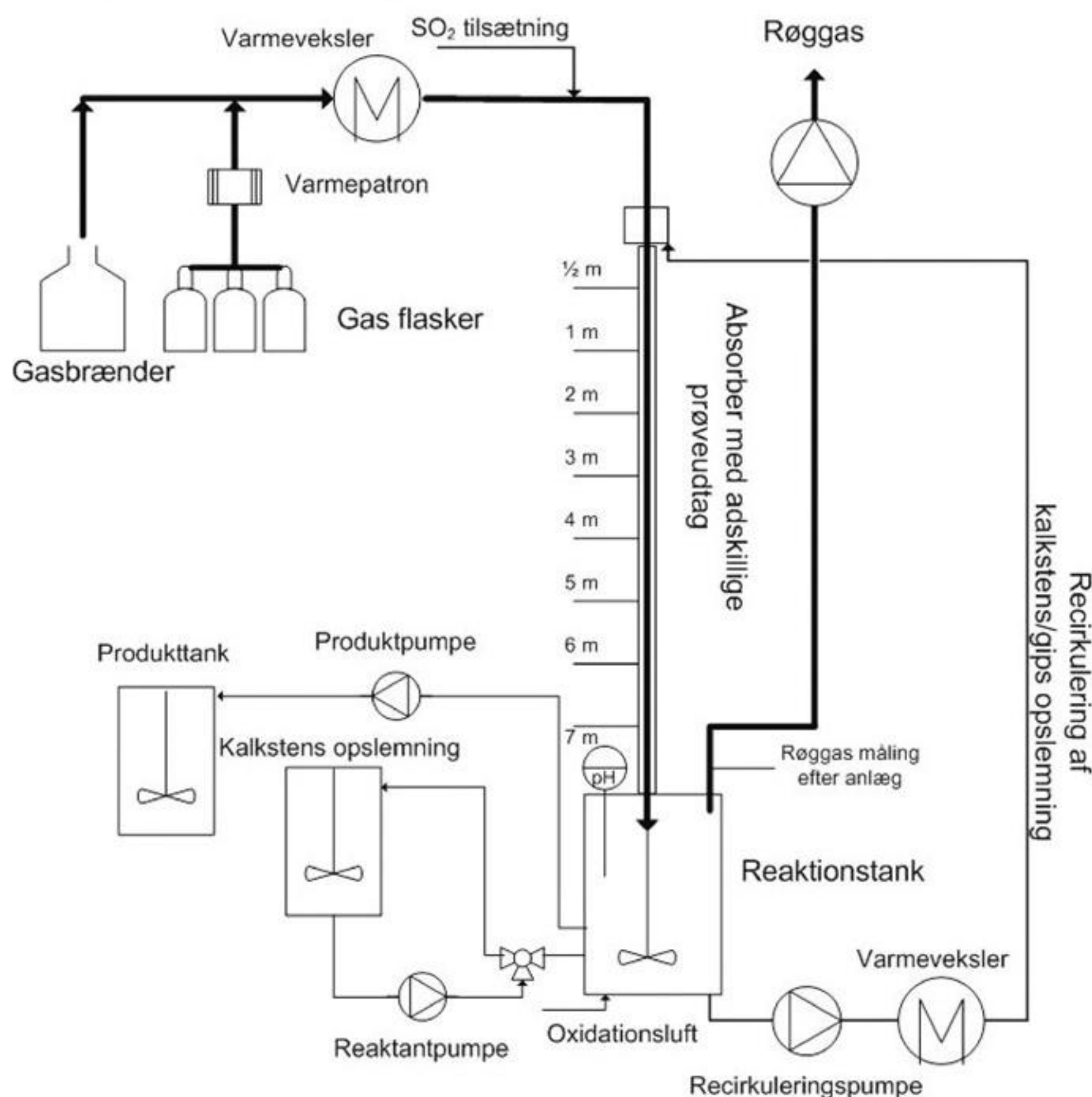


Figur 3. Illustration af belægninger på indersiden af røggaskanal umiddelbart før afsvovlingsanlægget, fremkaldt af skumdannelse og den resulterende overførsel af partikler.

de kollapser. Den resulterende gennemsnitlige levetid (også kaldet Bikerman koefficienten, Σ) kan herefter beregnes som forholdet imellem skumhøjden (h) og gashastigheden (v) i en tom kolonne:

$$\Sigma = \frac{h}{v}$$

Forsøgene demonstrerede, at både natrium dodecylsulfat (SDS) og albumin (et protein) er kraftige skummidler, der kan bruges til at simulere de industrielt observerede skumepisoder. Derimod udviste adipinsyre, som i visse tilfælde tilsættes afsvovlingsanlæg for at øge rensningsgraden, en meget begrænset skumdannelse. Figur 5 illustrerer skumstrukturen for albumin, SDS og albumin tilsat et antiskummiddel (Nalco FM-37) ved pH 5.5–6.0. Den kraftfulde skumdannelse fremkaldt af 2 g/L albumin ved 0,014 m/s (en gashastighed svarende til luftindblæsningen i oxidationstanken) kunne kontrolleres af 6,4 g/l af begge de undersøgte kommercielle antiskummidler (Nalco FM-37 og Foamreol 2290), men ikke af et simpelt alternativt

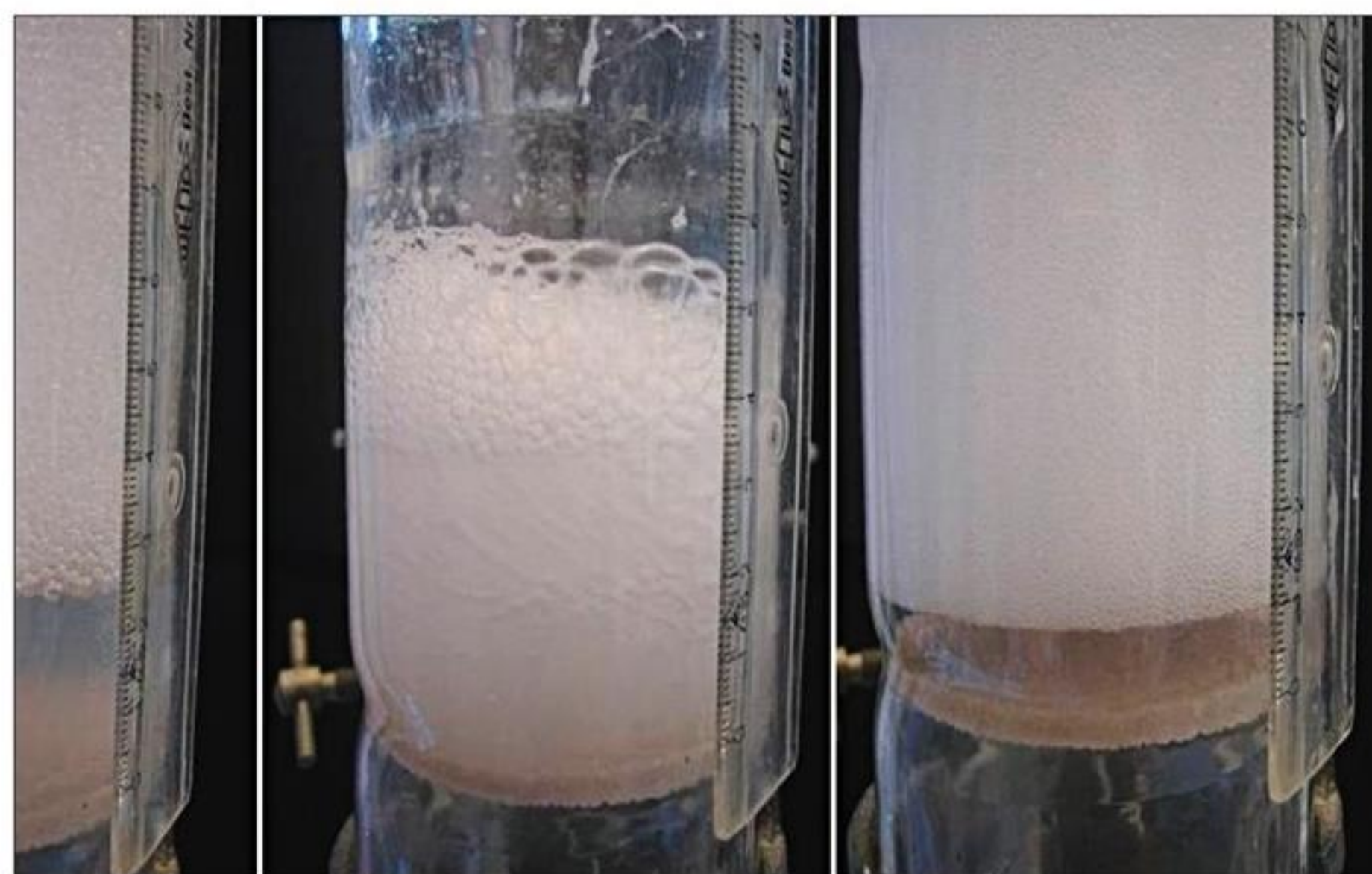


Figur 4. Våd røggasafsvovlingsopstilling bestående af gasbrænder/gasflasker (øverst til venstre), absorber (centralt, indre diameter 3,3 cm), tanke til reaktant og produkt (nederst til venstre), reaktionstank (nederst centralt) og recirkulering af gips/kalkopslemning (til højre). Gengivet på dansk efter [5].

(> 50 g/L rapsolie). Relativt høje koncentrationer af antiskummidler blev benyttet for at minimere afvejningsusikkerheder.

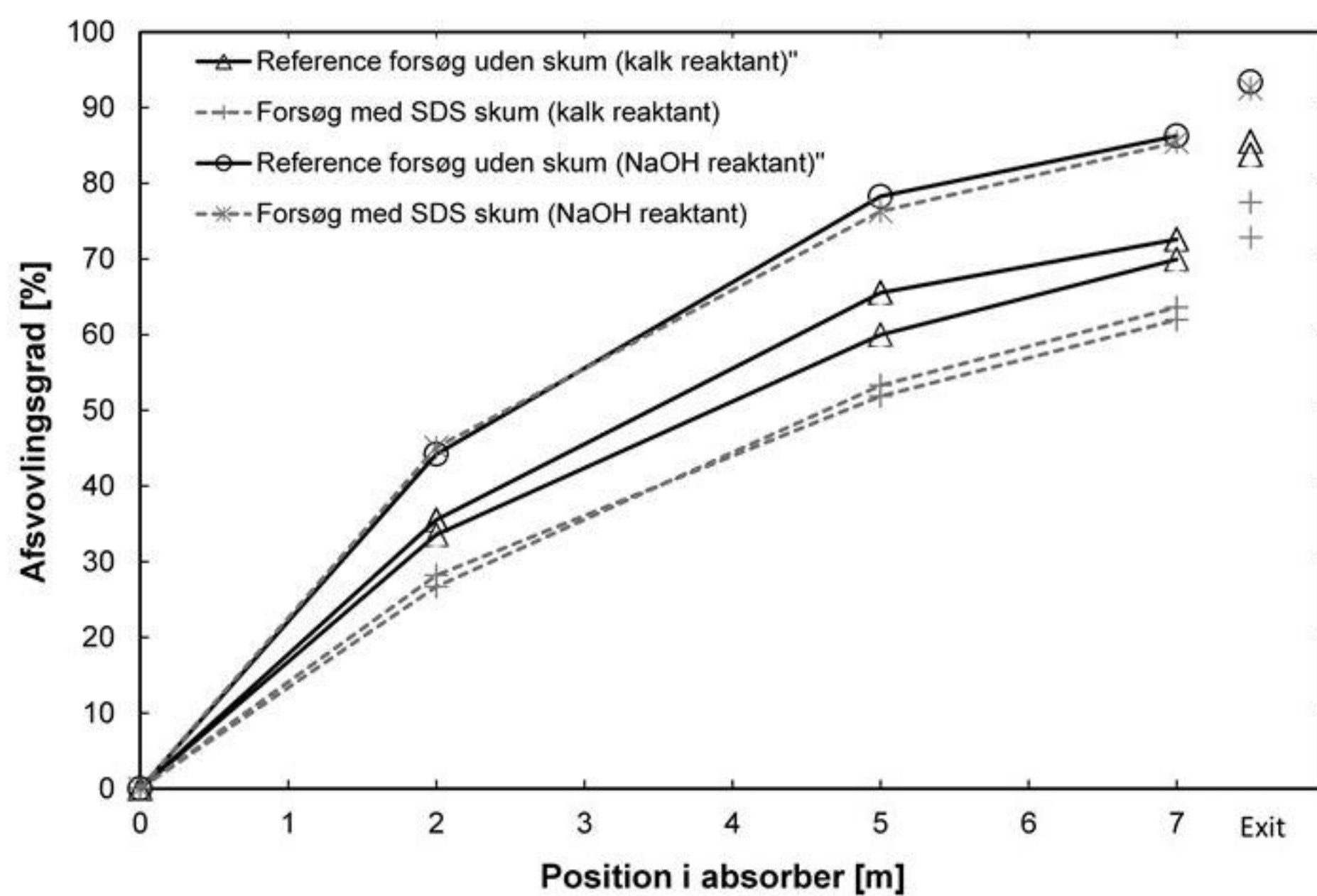
Tilstedeværelsen af gipspartikler (100 g/L) eller 5 g Cl⁻/L sammen med Nalco FM-37 forstærkede effekten af antiskummidlet og eliminerede det < 10 cm skumlag, som ellers dannedes indenfor 12 timer. En anden interessant observation var, at antiskummidler selv kan medvirke til skumdannelse. Et skumlag op til 5 cm blev observeret for 6,4 g/L Nalco FM-37.

Pilotskala-forsøgene blev udført med en forsøgsopstilling, som simulerer en enkelt kanal igennem fyldlegemezone i absorberen af et vådt røggasafsvovlingsanlæg. Røggassen opnås enten vha. en naturgasbrænder eller fra gasflasker. Hertil tilsættes 1000 ppm(v) SO₂ (svarende til kul med omkring 1 vægt% svovl) og røggassen bringes i kontakt med en kalkstensopslemning i en 7 m høj faldfilmsabsorber. Opslemningen af gips (60 til 90 g/L) og kalk (1.4 til 1.9 g/L) opsamles i oxidationstanken, hvor luftindblæsning, kalkstenstilsætning (fastholder pH), produktudtag og recirkulering til absorberen finder sted. Ved opstart blandes opslemningen i anlægget indledningsvist af demineraliseret vand, gips og CaCl₂ (5 g/L). Hvert eksperiment startede med 2 timers afsvovling af en 1000 ppm(v) SO₂-røggas i fravær af skumdannelse, herefter startes næste del af forsøget ved tilsætning af skummiddel (SDS eller albumin), og endelig er der i visse forsøg slutteligt tilsat et antiskummiddel (Nalco FM-37 og Foamtrol 2290).



Figur 5. Skumstruktur illustreret for 2 g/L protein (til venstre), 2 g/L protein tilsat 6-4 g/L Nalco (midtfør) og 0,005 g/L SDS (til højre). Gengivet på dansk efter [6]. Alle billeder er taget ved en gashastighed (v) på 0,014 m s⁻¹.

Som figur 6 illustrerer, så fremkaldte skumdannelsen fra SDS en reduceret afsvovlingsgrad, fra 85±1.4 til 76±2.8%. Denne problematiske ændring blev fremkaldt af overførsel af partikler, herunder kalksten (reaktanten), til skumlaget. Den lavere kalkstenstilgængelighed vil resultere i en lavere SO₂-fjernelse i absorberen. Partikelkoncentrationen i opslemningen faldt 4-9 g/L, mens kalkstenskoncentrationen faldt 0,2-0,4 g/L. En prøve udtaget fra skumlaget viste også en forhøjet koncentration af små partikler. Den foreslåede mekanisme blev yderligere demonstreret ved, at skumdannelse ikke påvirkede afsvovlingsgraden, når en flydende reaktant (1 M NaOH) blev benyttet. Effekten af SDS-skum på driften af anlægget viste sig at være langvarig. En afsvovlingsgrad på blot 82% blev observeret efter 6 timers afsvovling og 51,5 timers standby. Derimod viste skumdannelse fremkaldt af albumin (0,33 g/L) sig blot at have kortvarig indflydelse på afsvovlingsanlægget – afsvovlingsgraden normaliseredes efter ca. 2 timer. Tilsætning af 0,03 g antiskum/L modvirkede skumdannelsen, men markant ophobning af faststof og kalk ved væskeoverfladen (hhv. 176 g/l og 3,7 g/L) resulterede i, at afsvovlingsgraden ikke blev normaliseret.



Figur 6. Afsvovlingsgrad som funktion af position i absorber for 3 referenceforsøg uden skum (2 med kalksten og 1 med NaOH) og 3 efterfølgende 0,03 g SDS/L skumforsøg.

Konklusioner og perspektiver

Det er blevet demonstreret, at skumdannelse i et vådt røggasafsvovlingsanlæg kan have en kraftig indvirkning på den opnåelige rensningsgrad i anlægget. Det skyldes overførslen af kalkstenspartikler til skumlaget, hvilket efterlader mindre reaktant i opslemningen, som skal neutralisere den absorberede SO_2 . Tilsætning af antiskummiddel kan begrænse skumdannelsen, men en forhøjet koncentration af fine partikler er fortsat til stede i toppen af væskelaget, derfor genoprettes afsvovlingsgraden ikke nødvendigvis. De observerede fænomener forventes at have betydning for våde afsvovlingsanlæg, hvor

gas-væske-kontakten opnås i en absorber med enten gas-dråbe eller gas-faldfilmskontakt. Derimod vil anlæg, hvor røggassen bobles igennem væskefasen, muligvis opleve en forbedret afsvovlingsgrad grundet den ekstra kontakttid i skumlaget. For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til referencerne [6] og [7].

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

E-mail:

Brian Brun Hansen: bbh@kt.dtu.dk

Referencer

1. U.S. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2013*, 2013.
2. Muff, J.; Bennedsen, L.; Søgaard, E.G.; Svært nedbrydelige svovlkvælstof-forbindelser i røggasrensnings-processer: *Dansk kemi* 2008, 89(5), 24-28.
3. Fogh, F. TASP som afsvovlingsabsorbent – fra restprodukt til råvare: *Dansk kemi* 2004, 85(2), 16-17.
4. Hansen, B.B.; Kiil, S.; Johnsson, J.E.; Sønder, K.B. Skumproblemer i industrielle processer.: *Dansk Kemi* 2008, 12, 10-12.
5. 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*, 2011, 50 (8), 4238-4244..
6. Qin, S.; Hansen, B.B.; Kiil, S.. Foaming in wet flue gas desulfurization plants: Laboratory-scale investigation of long-term performance of anti-foaming agents. *AIChE Journal*, 2013, 59 (10), 3741-3747.
7. Qin, S.; Hansen, B.B.; Kiil, S.. Effects of foaming and antifoaming agents on the performance of a wet flue gas desulfurization pilot plant. *AIChE Journal*, [in press]

SIKRE PRODUKTER FOR PHARMA OG MEDICO

- Risikovurdering af restkoncentrationer og urenheder
- Non-clinical dokumentation
- Dokumentation af biosafety jf. ISO 10993
- Økotoksikologiske test i henhold til GLP og ISO 17025
- Miljørisikovurdering af lægemidler

www.tox.dhi.dk

DHI
Agern Allé 5, DK-2970 Hørsholm
Tel: 4516 9200 – Fax: 4516 9292
dhi@dhigroup.com

The expert in **WATER ENVIRONMENTS**

