

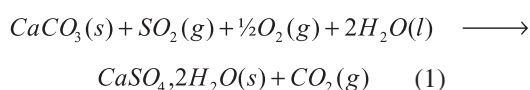
Våd røggasafsvovling og organiske syrer

Matematiske modeller kan understøtte udvælgelsen af de bedste organiske syrer til brug for optimering af afsvovlingsgraden på et kraftværk bestykket med røggasrensning

Af Søren Zinck Kiil og Jan Erik Johnsson, Institut for Kemiteknik, DTU

I Danmark producerer vi hovedparten af vores elektricitet ved afbrænding af fossile brændsler (hovedsageligt kul og olie) på landets kraftværker (figur 1). Under forbrændingen omdannes svovl i brændstoffet til svovldioxid (SO_2), der efter udledning i atmosfæren oxideres, reagerer med vanddamp og kondenserer til svovlsyre. Man får, hvad vi kalder syrerregn, som volder skade på f.eks. søer, skove og bygninger. For at begrænse denne bivirkning begyndte man i slutningen af 80'erne at installere røggasafsvovlingsanlæg på de danske kraftværker, og i dag renses røgen for SO_2 på alle de store kraftværksblokke.

Der findes flere typer afsvovlingsanlæg, men den mest udbredte metode er vådskrubning, hvor den SO_2 -holdige røggas bringes i kontakt med en kalkslurry, hvorved følgende overordnede reaktion finder sted:



Dette er i princippet en syre-base-titrering, idet den sure SO_2 -gas absorberes og reagerer med den basiske kalksten. Det dannede produkt, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, er bedre kendt som gips og afsættes til gipspladeindustrien. På den måde ender svovl fra olie og kul i vore hems gipspladelofter. Kalksten, CaCO_3 , med nogle få procent urenheder, graves op af den danske undergrund.

Ved drift af et vådt afsvovlingsanlæg er de to vigtigste parametre afsvovlingsgraden (den procentvise mængde SO_2 i røggassen som fjernes) og restkalkindholdet i den færdige gips. Restkalkindholdet skal holdes under ca. 3 vægt %, for at gipsen får de rette egenskaber, og kalkforbruget ikke bliver højere end nødvendigt.

Ved drift af et afsvovlingsanlæg uden tilsætning af additiver fås en afsvovlingsgrad på 90-98%. Ved tilsætning af en organisk syre til slurryvæsken kan den hæves til tæt på 100% for de mest effektive anlæg. En sidegevinst ved brug af en organisk syre er, at restkalkindholdet i gipsen reduceres.

Men, hvordan udvælger man den rette organiske syre? Den skal have en optimal effekt på afsvovlingsgraden og restkalkindholdet, den må ikke påvirke spildevandet u hensigtsmæssigt eller være for flygtig, må ikke nedbrydes nævneværdigt i slurryvæsken, skal være tilgængelig i store mængder og meget gerne billig. Andre faktorer kan også spille ind. Læser man litteraturen anbefales adipinsyre (figur 2). Forsøg har vist, at lige præcis den syre har mange af de ønskede egenskaber, og samtidig er den et biprodukt ved nylonproduktion (ofte som en blanding af adipin-, glutar-, og ravsyre) og dermed billig. Adipinsyre anvendes da også i stor udstrækning på de danske kraftværker. Men er den det optimale valg? Her viser vi, hvordan et simuleringsværktøj, baseret på en matematisk model for afsvovlingsprocessen, kan understøtte udvælgelsen af egnede organiske syrer.



Figur 1. Avedøreværket. Til højre i billedet ses blok 1 og til venstre den nye blok 2. De to bageste bygninger i billedet (for hver blok) er kraftværkskedlerne, hvor brændslet brændes af, mens de to forreste bygninger (for hver blok) indeholder bl.a. de våde røggasafsvovlingsanlæg.

Kemi og transportprocesser

Et vådt røggasafsvovlingsanlæg er en trefasereaktor, f.eks. som vist i figur 3 (side 34), med overordnet kemisk reaktion givet ved (1). På figur 4 (side 35) er der vist en oversigt over de forskellige kemiske reaktioner og massetransportfænomener, der

TechMedia

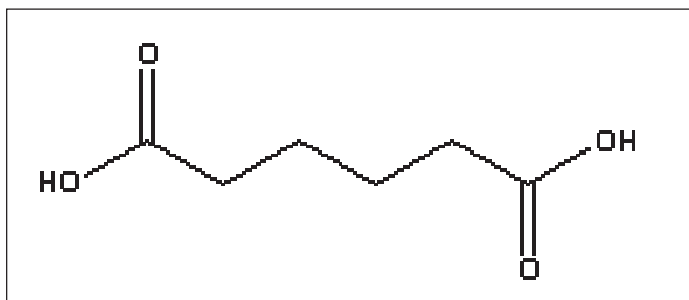
www.techmedia.dk

4916 3388
CLAUS DAMM

Udstyr til:

- * steril produktion
- * bioteknologi
- * forskning

www.clausdamm.dk

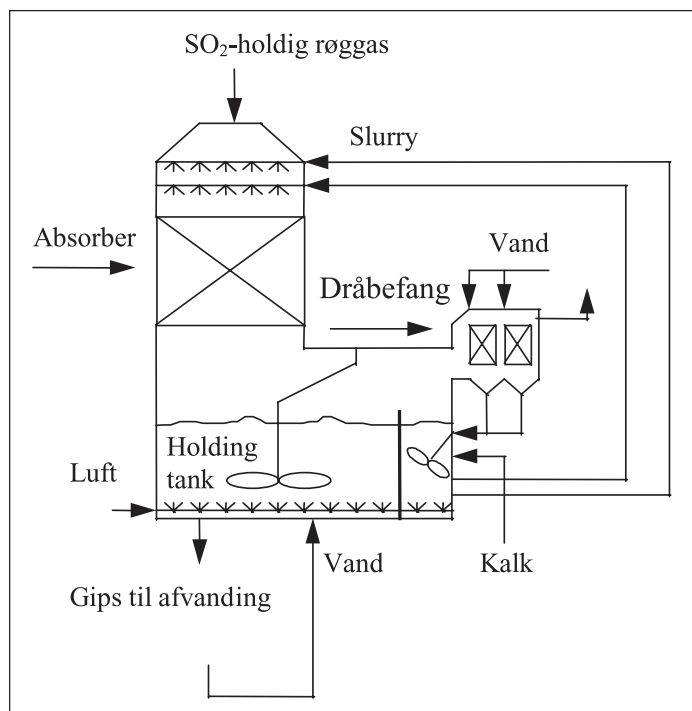


Figur 2. Strukturformel for adipinsyre.

finder sted i anlægget. Røggassen indeholder $\text{SO}_2(\text{g})$ (typisk 500-2000 ppmv), $\text{O}_2(\text{g})$ og $\text{CO}_2(\text{g})$, og disse kan alle absorberes i den kalkstensholdige væske. Straks efter at SO_2 er absorberet, dissocierer den til HSO_3^- og SO_3^{2-} . Den opløste O_2 kan nu oxidere HSO_3^- til SO_4^{2-} , som efterfølgende reagerer med Ca^{2+} fra den opløste kalksten. Derved udkrystalliserer slutproduktet gips. Parallelt med SO_2 absorberes også $\text{HCl}(\text{g})$ og $\text{HF}(\text{g})$ i slurryvæsken (ikke vist i figur 4). Disse to komponenter stammer fra Cl og F i brændstoffet og findes typisk i koncentrationer på hhv. 100 og 10 ppmv i røggassen, hvis kedlen på kraftværket fyres med kul.

Slurryvæsken (gips med kalksten opslemmet i vand) recirkuleres kontinuert i anlægget for at få udnyttet kalkstenen og give gipsen tid til at krystallisere. Der holdes et konstant pH-niveau i den omrørte tank (typisk 5.5) ved tilsætning af kalksten.

Når så stort et antal delprocesser finder sted i én reaktor, er der mange forhold, der kan få indflydelse på anlæggets ydeevne. Transporten af SO_2 og O_2 fra gasfasen til slurryvæsken er afhængig af flowmønstret i reaktoren, og slurryvæskens sammensætning og sulfioxidationen er direkte koblet til $\text{O}_2(\text{aq})$ -niveauet i anlægget og slurryvæskens pH. Derudover afhænger kalkstenens opløsningshastighed af partikelstørrelsesfordelingen af kalkstenen, og endelig er gipskrystallisationshastigheden vigtig for den type af gipskrystaller, der dannes (dette er vigtigt, da »forkerte« former eller størrelser kan give afvandingsproblemer på et båndfilter eller i en centrifuge). Optimale driftsforhold findes stort set ved empiriske forsøg.



Figur 3. Skematisk illustration af et vådt røggasafsvovlingsanlæg (»packed tower«). Findes i Danmark f.eks. på Avedøreværket og Vestkraft.

Hvordan påvirker en organisk syre afsvovlingsprocessen?

Der tilsættes organiske syrer til våde afsvovlingsanlæg, fordi de virker som buffere i slurryvæsken. Dermed kan de mindske det pH-fald, som SO_2 -absorptionen giver anledning til. Sagt på en anden måde så »trækker« den organiske syre reaktion (I) i figur 4 mod højre ved at »fjerne« H^+ ved følgende reaktion:



hvor HA repræsenterer en monovalent organisk syre og A^- dens anion. Er syren divalent (H_2A) kan anionen (A^{2-}) optage to H^+ -ioner:



Det er i særdeleshed buffereffekten helt ude ved gas-væske-fasegrænsen, hvor pH pga. SO_2 -absorptionen er lavest, der er vigtig. En organisk syres evne til at optage H^+ -ioner ved en given pH afhænger af dens pK_s -værdi ($\text{pK}_s = -\log(K_s)$, hvor K_s er syrekonstanten), og derfor kan denne parameter bruges til at vurdere en given syres egnethed som additiv. Det forudsætter imidlertid, at man kender pH-værdien ude ved gas-væske-fasegrænsen på ethvert sted i absorberen, og den er meget svær at måle.

Som en sekundær gevinst er der en lignende buffereffekt ved væske-kalkpartikel-fasegrænsen. I dette tilfælde skal der transporteres H^+ -ioner ind til partikeloverfladen, så disse kan reagere med CO_3^{2-} -ioner, der dannes når kalkstenen går i opløsning. Ved kalkstensoverfladen er pH imidlertid højere, og derfor er den optimale pK_s -værdi her relativt højere end den, der er hensigtsmæssig ved gas-væske-fasegrænsen. Den samlede effekt af bufferen er således en forøget transport af H^+ -ioner fra fasegrænsen mellem gas og væske til fasegrænsen mellem væske og faststof.

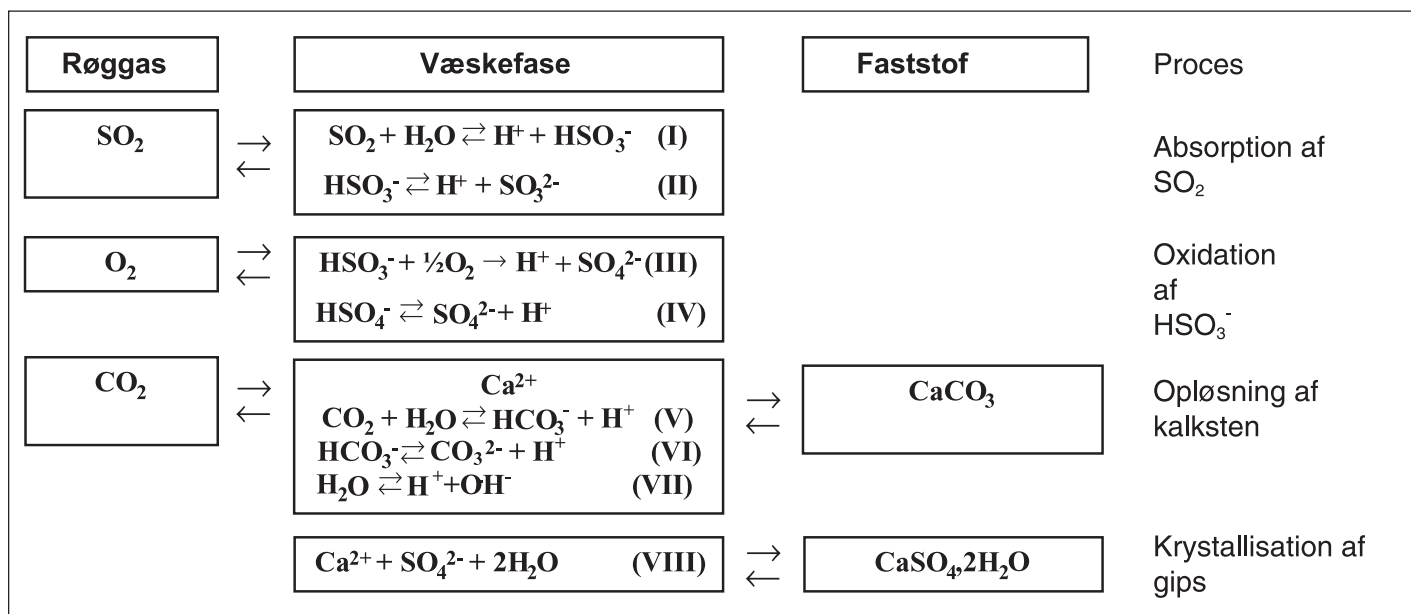
Pilotanlæg

Til brug for validering af den matematiske model er der på Institut for Kemiteknik bygget et pilotanlæg, der er en nedskaleret model af et afsvovlingsanlæg i fuld skala svarende til det i figur 3. I figur 5 ses anlæggets skematiske opbygning. Højden er 5 m svarende til anlægget på et kraftværk, men tværsnitsarealet i absorberen (faldfilmskolonnen) er langt mindre. Alle de beskrevne delprocesser finder sted i anlægget.

Matematisk model for afsvovlingsprocessen

Den oprindelige matematiske model for pilotanlægget (se [2]) inkluderer de fire vigtige delprocesser: absorption af SO_2 , oxidation af HSO_3^- , opløsning af kalksten og krystallisation af gips. De vigtigste output fra en simulering med modellen er SO_2 og pH-profiler i absorberen samt indhold og partikelstørrelsesfordeling af restkalk i den producerede gips. Modellen er valideret mod en lang række eksperimentelle data og indeholder ikke nogle justerbare parametre, som har nævneværdig indflydelse på de nævnte output [2].

Modellen er udvidet til at kunne håndtere tilstedeværelsen af organiske syrer i slurryvæsken. For at kunne simulere effekten af en given syre på anlæggets ydeevne kræves der kendskab til dennes pK_s -værdi, væskefasediffusionskoefficienter for syren og dens anion samt viden om syrens eventuelle nedbrydningshastighed. Endelig skal der fremskaffes viden om eventuelle sidereaktioner for bufferen såsom kompleksbinding af den organiske syre med Ca^{2+} -ioner fra den opløste kalksten [3]. Den udvidede model er verificeret mod eksperimentelle data i [4], hvor udregning af aktivitetskoefficienter også er kort omtalt.



Figur 4. Skematisk illustration af kemien og transportfænomener i et vådt røggasafsvovlingsanlæg med lufttilførsel. Efter [1].

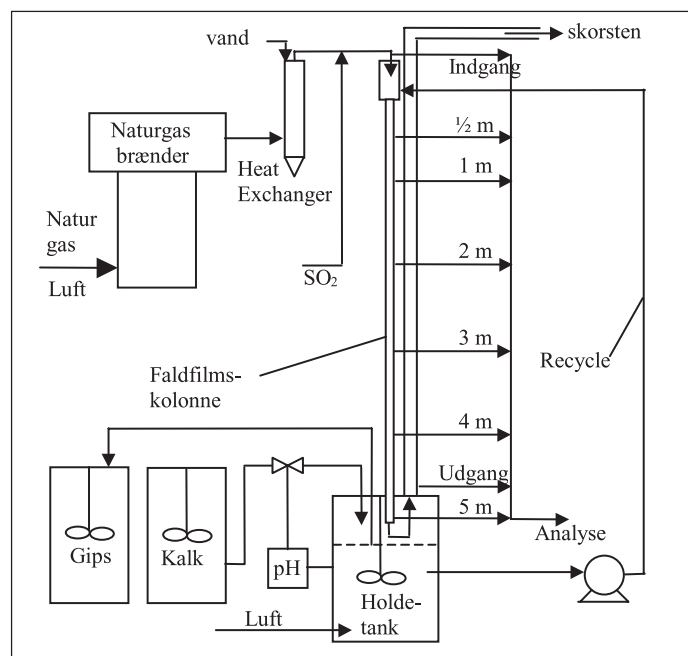
Eksempel på brug af simuleringsværktøj

Det vises nu, hvordan den matematiske model kan bruges til at understøtte udvælgelsen af de rette organiske syrer til brug i et afsvovlingsanlæg. Det gøres ved at betragte pK_s-værdien som en uafhængig variabel og afsvovlingsgraden og restkalkindholdet i gipsen som de afhængige variable. Det er antaget, at alle de organiske syrer og deres anioner har de samme diffusionskoefficienter. Det er en god antagelse, idet simuleringerne kun har en meget ringe følsomhed over for disse to parametre. Derudover er det antaget, at de organiske syrer ikke nedbrydes nævneværdigt eller reagerer ved sidereaktioner i slurryvæsken. Det er som udgangspunkt ikke en god antagelse, men da nedbrydningskinetik og sidereaktioner er specifikke for den enkelte syre, kan det ikke medtages i de generelle simuleringer, der præsenteres her. Efter udvælgelsen af en lovende syre må man derfor undersøge dens eventuelle nedbrydningshastighed og eventuelle sidereaktioner, inden det endelige valg træffes.

For overskuelighedens skyld vises her simuleringer for en monovalent organisk syre (buffer). I [4] er vist simuleringer med en divalent syre. I figur 6 (side 36) ses effekten af pK_s-værdi på den overordnede afsvovlingsgrad. Afsvovlingsgraden nærmer sig ikke 100% i pilotanlægget. I et fuldskalaanlæg vil der være en sektion med sprayabsorption før sektionen med fyldlegemer, og derfor kan afsvovlingsgraden her være tæt på 100%. Men tendensen i figuren vil være den samme i fuldskala. Der er i figur 6 vist simuleringer for to forskellige bufferkoncentrationer (3 og 7 mM) og to forskellige koncentrationer af Cl⁻ (0 og 25 g/l), den sidste værdi svarende til en typisk fuldskalaværdi). I et bufferfrit system er afsvovlingsgraden ifølge modellen 0.848 (ikke vist i figuren) og det ses derfor af figur 6, at for pK_s-værdier under 2 er effekten af den organiske syre forsvindende. Figuren viser også, at afsvovlingsgraden når et maksimum for pK_s-værdier mellem 4.5 og 5 for de fire driftsbetingelser, der er simuleret. Ved pK_s-værdier over 5 falder af-

svovlingsgraden, og for pK_s-værdier over 6.5 er afsvovlingsgraden faktisk lavere end i det bufferfrie system. Det skyldes, at restkalkniveauet i gipsen er lavt (mindre end 1 vægt %, se senere), hvorved den tilgængelige kalkstensoverflade i absorberer bliver for lav til at kunne følge med SO₂-absorptionen. Derudover er syreligevægten helt forskudt mod HA pga. den høje pK_s-værdi, og bufferen mister sin effekt.

I figur 7 (side 36) er vist, hvordan restkalkniveauet i gipsen påvirkes af den tilsatte syres pK_s-værdi. Det skal nævnes, at uden tilsætning af buffer og Cl⁻ er restkalkindholdet 4.1 vægt%, og med Cl⁻ til stede er det 5.1 vægt % (ikke vist i figuren). For ►



Figur 5. Skematisk illustration af vådt røggasafsvovlingsanlæg (pilot skala).

AAS · ICP/MS
UV-VIS · LC/MS
GC/MS · FT-IR/NIR

Ny LC-MS/MS?
- Så er det også os!

Thermo
ELECTRON CORPORATION
48 16 62 00 · Gydevang 17-19 · 3450 Allerød

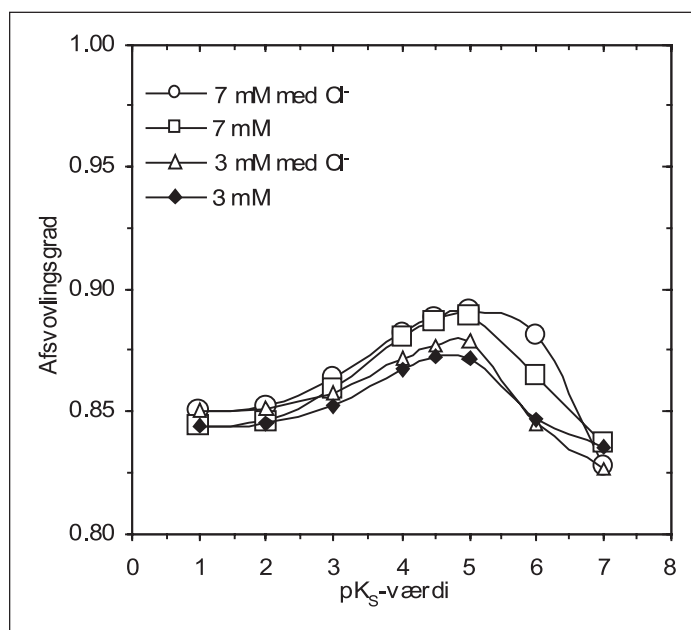
pK_s -værdier under 3 er der ikke nogen reduktion i restkalkindholdet. Øges pK_s -værdien over 3 reduceres restkalkindholdet og når et minimum ved en pK_s -værdi omkring 6. For at have optimal effekt på restkalkindholdet skal bufferen derfor have en pK_s -værdi mellem 5.5 og 6.5.

Adipinsyre er et godt valg

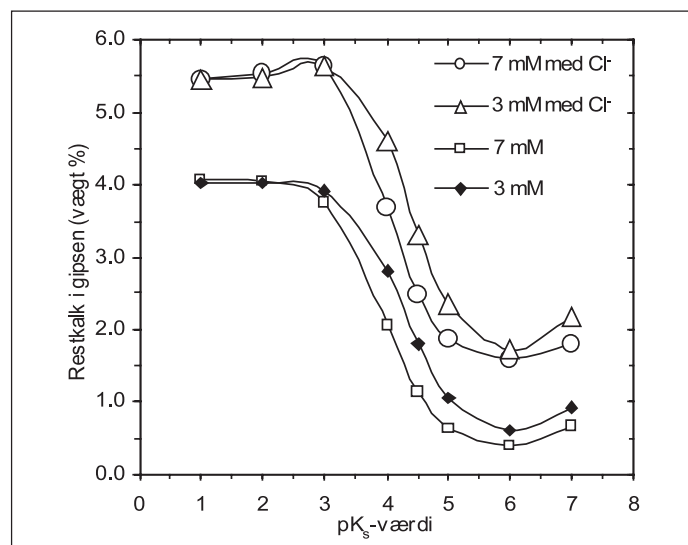
Det kan derfor konkluderes, at under de givne driftsforhold skal en organisk syre helst have to syregrupper. Den ene syregruppe skal have en pK_s -værdi mellem 4.5 og 5.5 for at øge afsvovlingsgraden og den anden en pK_s -værdi mellem 5.5 og 6.5 for at øge opløsningshastigheden af kalkstenen og dermed reducere restkalkindholdet i gipsen. Ved opslag i tabelværker finder man, at ved 50°C opfylder bl.a. adipin-, glutar-, og ravsyre disse betingelser. Disse tre syrer kan i øvrigt alle købes relativt billigt i store mængder, ofte som et blandingsprodukt (restprodukt fra nylonproduktion). De har da også alle være anvendt i afsvovlingsanlæg, om end adipinsyre er den mest udbredte af de tre.

Konklusion

Det er blevet vist, hvordan en detaljeret matematisk model ud fra rent tekniske kriterier kan understøtte udvælgelsen af den rette organiske syre til et vådt røggasafsvovlingsanlæg. Resultatet blev, at den eller de organiske syrer man anvender i prak-



Figur 6. Modellsimuleringer af den totale afsvovlingsgrad, som funktion af pK_s -værdi af en monovalent organisk syre. Den anvendte kalksten er Faxø Bryozo, temperaturen er 50°C, pH i holdetanken 5.5 og indgangskoncentrationen af SO_2 i røggassen 1000 ppmv. Efter [4].



Figur 7. Modellsimuleringer af restkalkindholdet i gipsen (vægt %) som funktion af pK_s -værdi af en monovalent organisk syre. Den anvendte kalksten er Faxø Bryozo, temperaturen er 50°C, pH i holdetanken 5.5 og indgangskoncentrationen af SO_2 i røggassen 1000 ppmv. Efter [4].

sis, rent faktisk er det mest fornuftige valg. Samtidig har den matematiske model givet en række andre oplysninger undervejs, såsom indflydelsen af kalkstenstype, koncentration af SO_2 og HCl i røggassen og recirkulationsflow på afsvovlingsgrad og restkalkindhold [2,4,6]. Der er opnået et fundamentalt kendskab til procesparametre og delprocessers indflydelse på anlæggets ydeevne. Endelig kan det konstateres, at driftsingeniørerne på kraftværkerne ikke længere behøver at være i tvivl om, at de har valgt den rigtige buffer ud fra et rent driftsmæssigt synspunkt, og man kan med modellen finde den optimale koncentration af buffer i slurryvæsken. Men simuleringsværktøjet kan naturligvis ikke give svar på, hvad der er mest økonomisk. Man kan også forestille sig at anvende en mindre optimal syre mod til gengæld at få den meget billigt. Det er en økonomisk betragtning baseret bl.a. på de priser, man kan forhandle sig frem til hos sine leverandører, og den afgift kraftværkerne skal betale for at udlede SO_2 til atmosfæren.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til referencerne [2,4-7].

Forskningsarbejdet er udført i CHEC-gruppen og støttet af DTU, STVF, Det Nordiske Energiforskningsprogram, Elsam og Energi E2 A/S

E-mailadresse:
Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

Referencer

1. Fogh, F., Elsam, personlig kommunikation, (1996).
2. Kiil, S., Michelsen, M.L., Dam-Johansen, K. (1998) Experimental Investigation and Modelling of a Wet Flue Gas Desulphurisation Pilot Plant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 2792-2806.
3. Knudsen, O., Elsam, personlig samtale, (2004).
4. Frandsen, J. B.W., Kiil, S., Johnsson, J.E. (2001) Optimisation of a Wet FGD Pilot Plant Using Fine Limestone and Organic Acids, *Chem. Eng. Sci.* 56, 3275-3287.
5. Kiil, S., Johnsson, J. E. & Dam-Johansen, K (1999). Modelling of Limestone Dissolution in Wet FGD Systems: The Importance of an Accurate Particle Size Distribution. *Power Plant Chemistry*, 1(5), 26-30.
6. Kiil, S., Nygaard, H., Johnsson, J.E. (2002) Simulation Studies of the Influence of HCl Absorption on the Performance of a Wet Flue Gas Desulphurisation Pilot Plant, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 347-354.
7. Zheng YJ, Kiil S, Johnsson JE, (2003) Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulphurization, *Chem. Eng. Sci.* 58 (20), 4695-4703.

SKANLAB

Retsch

Reproducerbar formaling og kornstørrelsesanalyse



Planetkugle-mølle PM 100

Til formaling og homogenisering

Til mekanisk legering.

Tlf. 47 38 10 14 www.skanlab.com