

Technical University of Denmark



## Våd røggasafsvovling under oxy-fuel betingelser

**Hansen, Brian Brun; Kiil, Søren**

*Published in:*  
Dansk Kemi

*Publication date:*  
2011

*Document Version*  
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Hansen, B. B., & Kiil, S. (2011). Våd røggasafsvovling under oxy-fuel betingelser. Dansk Kemi, 92(4), 22-25.

## DTU Library

Technical Information Center of Denmark

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Figur 1. Avedøreværket. Røggasrensningens anlæggene 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  $\text{CO}_2$ -deponering er en lovende metode til at reducere  $\text{CO}_2$ -emissioner fra kraftværker. Men hvordan påvirkes de eksisterende våde røggasrensningens anlæg af oxy-fuel-forbrænding?

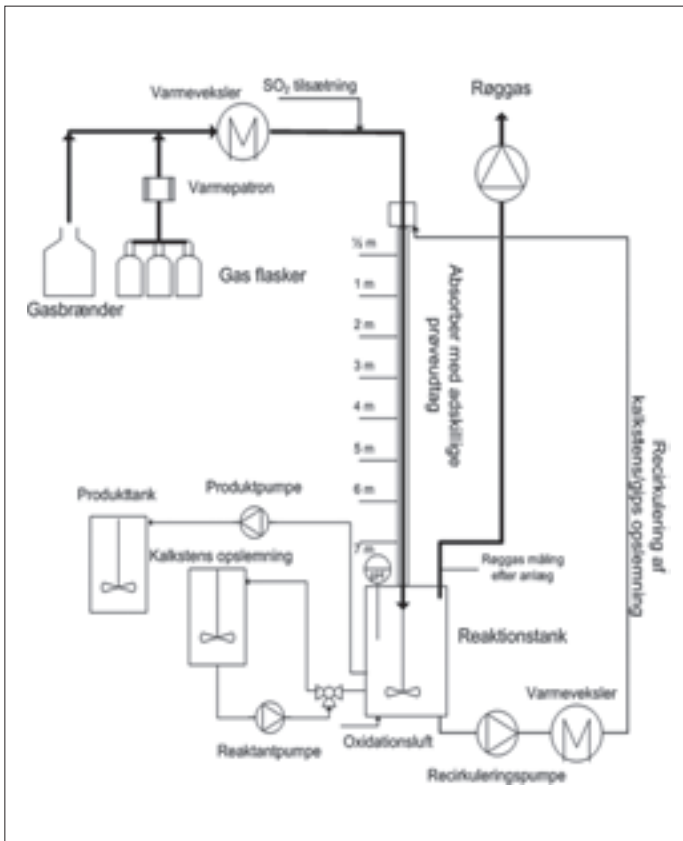
Af Brian Brun Hansen og Søren Kiil, DTU, Institut for Kemiteknik

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  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  og partikelemissioner fra centrale kraftværker er veletablerede, mens en række teknologier til indfangning og deponering af  $\text{CO}_2$  (pre-combustion capture, post-combustion capture og oxy-fuel-forbrænding) er under udvikling/afprøvning. Oxy-fuel-forbrænding finder sted i en blanding af  $\text{O}_2$ , udvundet fra luften, og recirkuleret  $\text{CO}_2$  og vand (ca. 75% røggasrecirkulation). Herefter fjernes urenheder

( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  og partikler) samt vand, og den koncentrerede  $\text{CO}_2$  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  $\text{SO}_2$  og  $\text{HCl}$  inden udledning til atmosfæren (alm. forbrænding), hvor oxidation og reaktion med vanddamp kan resultere i kondens af svovlsyre ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) også kendt som ”syreregn” [3].

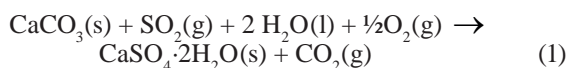
## Våd røggasafsvovling

Den våde røggasafsvovlingsproces, som er placeret nedstrøms ift. kraftværkskedlen, bringer den  $\text{SO}_2$ -holdige røggas i kontakt



Figur 2. Våd røggasafsvovlingsopstilling bestående af gasbrændere/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 ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) absorberes. Absorptionen kan påvirkes af  $\text{SO}_2$ -koncentrationen, kontaktmønster imellem gas og væske, valget af reaktant og eventuel tilsætning af buffere (organiske syrer, se [4]). Den absorberede  $\text{SO}_2$  dissocierer og oxideres af oxidationsluft til sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), som efterfølgende udkrystalliseres som gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ved følgende overordnede reaktion:



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).

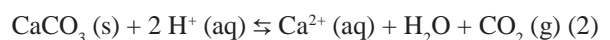
Indeværende undersøgelse er udført i pilotskala vha. forsøgsopstillingen illustreret i figur 2. Røggassen opnås enten vha. en naturgasbrænder eller ved opvarmet  $\text{CO}_2$  fra gasflasker, hertil tilsættes  $\text{SO}_2$  og røggas. Kalkstensopslemningen bringes i kontakt i en medstrøms faldfilmsabsorber (indre diameter 3,3 cm), som simulerer en enkelt kanal i pakningszonen af et fuldskaalanlæg. Opslemningen af gips/kalk opsamles i reaktionstanken, hvor luftindblæsning, kalkstenstilsætning (fastholder pH),

produktudtag, vandtilsætning (kompenserer fordampning fremkaldt af tør  $\text{CO}_2$ ) og recirkulering til absorbereren finder sted. En 7,1 vægt% opslemning af Faxø Bryozo kalksten indeholdende 25 g/L  $\text{Cl}^-$  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  $\text{O}_2$  og recirkuleret røggas med op til 90 vol%  $\text{CO}_2$ . Sammensætningen af den recirkulerede strøm afhænger af om rensning og afvanding finder sted før recirkuleringen. Hvis ikke vil urenheder såsom  $\text{SO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  og  $\text{O}_2$ , hvorefter den komprimeres. Derved opnås væskeformig  $\text{CO}_2$  til transport og deponering i geologiske formationer. De beskrevne ændringer af anlægsdesign og driftsbetingelser kan bane vejen for nye innovative røggasrensningsteknologier, såsom  $\text{SO}_2$ - og  $\text{NO}_x$ -fjernelse i forbindelse med  $\text{CO}_2$ -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/problestillinger for afsvovlingsanlægget:

- Forøgede driftstemperaturer  
Det kan have betydning for afsvovlingsgraden, da opløseligheden af  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  i røggassen grundet recirkulation uden rensning
- Ekstern oxidation  
Indblæsning af ren ilt eller ekstern oxidation for at sikre oxidation af  $\text{HSO}_3^-$  til  $\text{SO}_4^{2-}$ , således at  $\text{N}_2$ -koncentrationen, som skal udskilles i forbindelse med  $\text{CO}_2$ -kompressionen, minimeres [13]
- $\text{SO}_2$ -rensning i forbindelse med  $\text{CO}_2$ -kompression (et potentielt alternativ til våd røggasafsvovling)  
Rensning for  $\text{SO}_2$  og  $\text{NO}_x$  i forbindelse med  $\text{CO}_2$ -komprimering, hvorved  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{HNO}_3$  dannes
- Reduceret opløsningshastighed af reaktant/kalksten (reaktion 2) [14], [15] og [16].



Oxy-fuel-forbrænding har nydt stor international opmærksomhed, da denne kan muliggøre en fortsat benyttelse af verdens rigelige kulreserver, samtidig med at  $\text{CO}_2$ -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):

Eksperiment	Røggasflow	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	T <sub>slurry</sub>
	Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	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) <sup>a</sup>	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

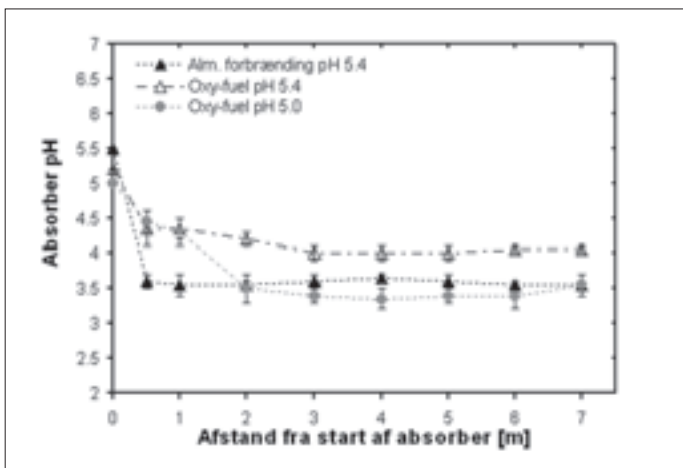
<sup>a</sup> 10 mM i fødetank, svarende til 5.5 mM i pilotanlægget<sup>17</sup>

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 SO<sub>2</sub>-belastning
- Simuleret oxy-fuel-forbrænding, pH\* = 5,0, 20% røggasflow, opslemning af kalk/gips 9°C varmere

<sup>\*)</sup> pH-værdi i reaktionstank

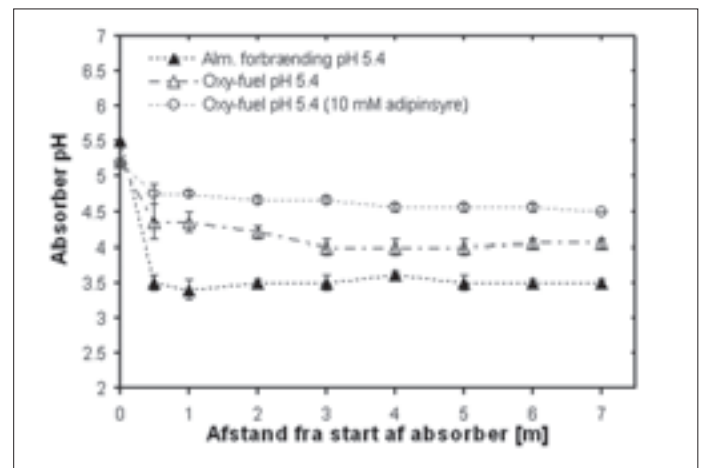
Forsøgene blev påbegyndt ved fire dages afsvovling af en 1000 ppm(v) SO<sub>2</sub>-røggas fra naturgasbrænderen, så gipskoncentrationen blev stabiliseret. Herefter introduceredes de forskellige forsøgsbetingelser, beskrevet i tabel 1, og eksperimentet forløb indtil en konstant kalkstenstilførsel, og derved et konstant restkalkniveau, 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 absorbereren. Forsøgsbetingelser er beskrevet i tabel 1. Gengivet på dansk efter [10].

### CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> og oxidation af HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Efter dette fald stabiliseres pH pga. aftagende SO<sub>2</sub>-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 absorbereren, 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%). Oxy-fuel-eksperiment i tilstedeværelse af 10 mM adipinsyre (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 kalkstens re-

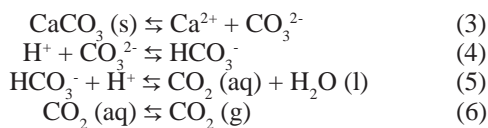


Figur 4. Absorber pH som funktion af afstand fra absorberindgang for alm. forbrænding (pH 5.4) og oxy-fuel-forbrænding med og uden 10 mM adipinsyre (pH 5.4). Højeste og laveste målte værdi i et 2 minutters måleinterval er angivet ved "error bars". pH-værdien nævnt i signaturforklaringen henviser til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

Eksperiment	Afsvoeringsgrad (±0.01)	Restkalk	
		[g/ L opløsning]	[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 temperatur	0.99	1.7 (±0.1)	2.4 (±0.0)

Tabel 2. pH i reaktionstank, total afsvoeringsgrad 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<sub>2</sub>-absorption, en forøget CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (aq)-koncentration og reduceret Ca<sup>2+</sup>-koncentration ved kalkstenoverfladen og derved en reduceret drivende kraft for kalkstens opløselighed.



### Konklusioner og perspektiver

Det er blevet demonstreret at et skift til CO<sub>2</sub>-atmosfære kan resultere i forhøjede niveauer af restkalk og forøgede afsvoeringsgrader i et vådt røggasafsvovlingsanlæg, hvis pH fastholdes på 5.4. Dette er resultatet af en reduceret kalkopløselighed grundet CO<sub>2</sub>-absorption og CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-dannelse. Den forøgede mængde restkalk stabiliserer dog absorberer pH, da opløsningen ankommer til absorbereren med et lavt CO<sub>2</sub>-indhold, grundet luftindblæsningen i reaktionstanken. En sænkning af pH til 5.0 kan "normalisere" både restkalkindhold og afsvoeringsgrad, mens tilsætning af 10 mM adipinsyre ved pH 5.4 forbedrer afsvoeringsgrad, men ikke restkalkindhold. En forlænget opholdstid i absorbereren resulterede i meget høje afsvoeringsgrader (99%).

SO<sub>2</sub> kan altså fortsat fjernes effektivt i et vådt røggasafsvovlingsanlæg i en CO<sub>2</sub>-atmosfære, men effekten af ekstern oxidation eller potentielt forhøjede temperaturer på afsvoeringsgrad, 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

1. U.S. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2010*, 2010.
2. 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.

4. Kiil, S.; Johnsson, J.E. Våd røggasafsvovling og organiske syrer: *Dansk Kemi* **2005**, 86 (3), 33-36.
5. 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.
6. Muff, J.; Bennedsen, L.; Søgaard, E.G.; Svært nedbrydelige svovlkvælstof-forbindelser i røggasrensnings-processer: *Dansk Kemi* **2008**, 89(5), 24-28.
7. Fogh, F. TASP som afsvoeringsabsorbent – fra restprodukt til råvare: *Dansk Kemi* **2004**, 85(2), 16-17.
8. Hansen, B.B.; Kiil, S.; Johnsson, J.E.; Sønder, K.B. Skumproblemer i industrielle processer: *Dansk Kemi* **2008**, 12, 10-12.
9. Ottesen, P.; Gullev, L. Avedøre unit 2 – the world's largest biomass-fuelled CHP plant. *News from DBDH* **2005**, 3.
10. 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.
11. White, V.; Torrente-Murciano, L.; Sturgeon, D.; Chadwick, D. Purification of Oxyfuel-Derived CO<sub>2</sub>. *Energy Procedia* **2009**, 1 (1), 399-406.
12. 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.
13. Jinying, Y.; Faber, R.; Jacoby, J.; Anheden, M.; Giering, R.; Schmidt, T.; Ross, G.; Stark, F.; Kosel, D. *Flue-gas Cleaning Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Oxyfuel Combustion – Experience of FGD and FGC at 30 MWth Oxyfuel Combustion Pilot*. 1st IEA Oxyfuel Combustion Conference, Cottbus, Germany, September 2009
14. 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.
15. 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.
16. Chan, P.; Rochelle, G.T. Limestone Dissolution: Effect of pH, CO<sub>2</sub> and Buffers Modeled by Mass Transfer. *Flue Gas Desulphurisation (eds. Hudson, J.L.; Rochelle, G.T) – ACS Symposium Series* **1982**, 188, 75-97
17. 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.