EXAMENSARBETE INOM KEMITEKNIK,
GRUNDNIVÅ, 15 HP
STOCKHOLM, SVERIGE 2023

FÖRBÄTTRAD SVAVELAVSKILJNING I VÅT GASRENING VID HÖGDALENVERKET

MARION SALEM

KTH
SKOLAN FÖR KEMI, BIOTEKNOLOGI OCH HÄLSA

EXAMENSARBETE

Högskoleingenjörsexamen
Kemiteknik

Titel:	Förbättrad svavelavskiljning i våt gasrening vid Högdalenverket
Engelsk title:	Improved sulfur separation in wet gas purification at Högdalenverket
Sökord:	Svaveloxider, rökgasavsvavling, våta gasreningssystem
Arbetsplats:	Högdalenverket
Handledare på arbetsplatsen:	Eva-Katrin Lindman, Robin Bjurenborg och Åse Myringer.
Handledare på KTH:	Susanna Lenninger
Student:	Marion Salem
Datum:	2023-02-16
Examinator:	Susanna Lenninger

Sammanfattning

Vid Högdalens kraftvärmeverk produceras fjärrvärme och el, genom förbränning av hushålls och industriavfall. De negativa hälso- och miljökonsekvenserna som rökgasens föroreningar bidragit till, har lett till större intresse om teknikutveckling för rening av rökgasen ifrån miljögifter innan utsläpp till luft.

Högdalenverket renar rökgasen från olika typer av föreningar för att möta de gränsvärden för utsläpp av föroreningar till luft, som är framtagna av svenska myndigheter. Med hjälp av olika reningstekniker renas rökgasen från bland annat stoftpartiklar, kväveoxider, svaveloxider, metaller och dioxiner. Det är dock inte alltid möjligt att klara av att hålla sig inom de uppsatta gränsvärden, på grund av diverse problem som kan uppstå i rökgasreningskedjan. Dessa problem kräver utredning, utveckling och åtgärder. Högdalenverket har för närvarande två problem i Panna 4`s rökgasrening, specifikt i det våta rökgasreningens båda skrubberssteg. Problemen består av bristande rening på avskiljningsgraden med avseende på svaveldioxid från rökgasen under vissa perioder, samt att det förekommer gipsbildning i skrubbern. Syftet med detta arbete är att hjälpa Högdalenverket att undersöka och finna åtgärder till dessa problem.

För förståelse om problematiken kring rökgasrening, utfördes en litteraturstudie av reningstekniken och den kemi som ligger till grund för Panna 4´s våtrening. För att undersöka avvikelserna av svaveldioxidutsläppen, studerades och sammanställdes tre driftdata från Panna 4 under tre olika tidsperioder. En visuell undersökning av fyllkroppsbäddens prestanda utfördes i den neutrala skrubbern under revisionen 04/07–2022. För att försäkra sig om att dimensionering på den neutrala skrubbern var korrekt inställd, utfördes en teoretisk dimensionering för fyllkroppbäddens höjd i neutrala skrubbern och jämfördes med den befintliga.

Flera åtgärder har föreslagits under arbetet i beaktande av kortvariga överskridanden av svaveldioxider i den renade rökgasen. Det förslaget som ansågs vara det lämpligaste lösningsalternativet, med avseende på kostnader och tid, är byte av fyllkroppsbädden och modifiering av distributionssystemet. Dimensionsberäkningen på fyllkroppshöjden i den neutrala skrubbern stämde bra överens med befintlig fyllkroppshöjd, vilket betyder att höjden är korrekt inställt för att klara av svaveldioxidhalterna i den ingående rökgasen till neutrala skrubbern.

För att bli av med gipsbildning i sursskrubber föreslogs det under studien att avdragen från neutrala och sura skrubber behöver separeras. Förslagsvis kan avdraget från neutrala skrubber föras med kondensatavdraget till kondensatreningen. Men det kan krävas en nybyggnation till den befintliga kondensatreningensanläggningen.

Nyckelord: Svaveloxider, kraftvärme- och kraftverk, rökgasavsvavling, våtavsvavling.

Abstract

Högdalen's combined heat and power plant produces district heating and electricity through the incineration of household and industrial waste. The negative health and environmental consequences that flue gas pollution has contributed to have led to greater interest in technology development for the purification of the flue gas from environmental toxins before release to air.

Högdalenverket purifies the flue gas from different types of compounds, such as dust particles, nitrogen oxides, sulfur oxides and dioxins, using various purification techniques to meet the limit levels developed by Swedish authorities. But it is not always possible to manage to stay within these limits, as various problems arise in the flue gas cleaning chain. These problems require investigation, development, and measures. Högdalenverket has two problems in Panna 4's flue gas cleaning, specifically in the wet flue gas cleaning, both scrubber units. The problems are the lack of separation regarding sulfur dioxide during certain periods, and the fact that there is gypsum formation in the scrubber. The purpose of this work is to help Högdalenverket investigate and find measures for the problems in boiler 4's wet flue gas cleaning.

To understand the problems of flue gas cleaning, a literature review of the technology and chemistry that forms the basis for Boiler 4 was carried out. To investigate the short-term exceedances of the sulphur dioxide, three operating data from Boiler 4 over three different time periods were studied. A visual examination of the performance of the packing bed was performed in the neutral scrubber during the revision 04/07–2022. To make sure that the sizing of the neutral scrubber was set correctly, in the work a dimensioning was carried out for the scrubber in Boiler 4.

Several solutions have been proposed in this work to get rid of short-term exceedances of the sulphur dioxide in the purified flue gas in neutral scrubbers. However, the proposal that was considered the most appropriate solution option, in terms of cost and time, are both replacement of the packing bed and the modification of the distribution system.

To get rid of gypsum formation in acid scrubbers, it was proposed to separate the deductions from neutral and acidic scrubbers. It is suggested that the deduction from neutral scrubbers can be brought with the condensate deduction to the condensate purification. However, a new construction is required for the existing condensate treatment plant.

Key words: Sulphur oxides, Combined heat, and power plant, flue gas desulfurization, wet desulfurization

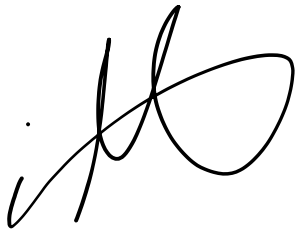
Eventuella förord

Detta Examensarbete har utförts för högskoleingenjörsprogrammet i Kemiteknik vid Kungliga Tekniska Högskolan under vår/ höstterminen 2022 i uppdrag av Stockholm Exergi på Högdalenverket i Högdalen.

Till att börja med vill jag rikta ett stort tack till mina handledare Eva-Katrin Lindman, Robin Bjurenborg och Åse Myringer på Högdalenverket för all hjälp med material och relevanta diskussioner under projektet. Jag vill också tacka Mats Ekström och Marianne Lindström för diskussionerna och stöd. Jag vill även tacka övriga personal på Högdalenverket för en trevlig bemötande och en mysig arbetsmiljö.

Slutligen vill jag tacka min handledare och examinator på KTH, Susanna Lenninger för all hjälp, diskussioner och vägledning genom projektet.

Hälsningar
Marion Salem



Innehåll

1 Inledning ... 1

1.1 Syfte, mål och frågeställning ... 2

1.2 Avgränsning ... 2

2 Bakgrund ... 3

2.1 Vad är avfall och vilket avfall är det som förbränns i panna 4 på Högdalenverket? ... 3

2.2 Processbeskrivning av Högdalsverkets panna 4 med tillhörande rökgasrening. ... 4

2.3 Rökgasen föroreningar från förbränningsanläggningar och optimering av system för minskat utsläpp till luft. 6

2.3.1 Orsak till uppkomsten av svaveldioxid och dess konsekvenser. ... 6

2.4 Våt rökgasrening - reningsmetod för svaveldioxid i rökgasen vid Högdalsverken ... 7

2.4.1 Vått skrubbersystem för avskiljning av svaveldioxid. ... 7

2.4.2 Distributionssystemet i neutrala skrubbern ... 8

2.4.3 Varför fyllkroppsbädd i den neutrala skrubbern? ... 8

3 Teori ... 9

3.1 Modell över absorptionen av gasformig svaveldioxid i den neutrala packade skrubbern. ... 9

3.1.1 Henrys lag för att veta hur mycket gasformig svaveldioxid ($SO_{2(g)}$) som har löst sig i skrubbervätskan ($SO_{2(aq)}$) vid ett visst partialtryck. ... 9

3.2 Kemin bakom avskiljningen av gasformiga föreningar i den sura- respektive neutrala skrubbern vid Högdalenverket. ... 10

3.2.1 Avskiljning av saltsyra (HCl) i den sura skrubbern ... 10

3.2.2 Avskiljning av svaveldioxid (SO_2) i den neutrala skrubbern ... 10

3.3 Varför förekommer gipsbildning i den sura skrubbern? ... 11

4 Metod och beräkningsstrategi ... 12

4.1 Informationsmaterial och intervjuer ... 12

4.2 Studier av loggade driftsdata av parametrar från Högdalenverket. ... 13

4.2.1 Avskiljningsgraden av svaveldioxid och pH-värdet över tid. ... 14

4.2.2 Tryckfallet över fyllkroppsbädden och mängden stoft i rökgasen över tid ... 15

4.2.3 Avskiljningsgraden av svaveldioxid och ingående skrubbervätskansflöde över tid. ... 16

4.2.4 Rökgassammansättningen samt utgående- och ingående svaveldioxidhalt över tid. ... 17

4.2.5 Rökgasflödets samt ingående- och utgående svaveldioxidhalt över tid. ... 18

4.3 Beräkningsstrategi för fyllkroppsbädden i den neutrala skrubbern. ... 19

4.3.1 Genomsnittligt svaveldioxidhalt (mg/Nm^3) i rökgasen under år 2020 och 2021 ... 19

4.3.2 Omvandling av den genomsnittliga halten gasformig SO_2 till önskat syrgastillstånd och torrgas. ... 20

4.3.3 Beräkningsstrategi av fyllkroppenshöjd i neutrala skrubbern. ... 20

4.3.4 Visuell undersökning av neutrala skrubber och droppavskiljarna under en revision 04/07–2022. ... 23

4.4 Undersökning av gipsproblematiken ... 23

4.4.1 Litteraturstudie ... 23

4.4.2 Konstruktionen av fraktionsdiagram ... 23

5 Resultat och diskussion ... 24

5.1 Resultat från litteraturstudien och uppföljningen av driftsdata ... 24

5.1.1 pH-värdet och koncentrationen hos absorbenten ... 24
5.1.2 Vätske-gas-förhållande ... 24
5.1.3 Rökgassammansättningen ... 25
5.1.4 Temperatur och gasflödeshastighet ... 26
5.1.5 Sammanfattning av studerande driftsparametrarna och åtgärder för bättre avskiljning av svaveldioxider. ... 26
5.2 Beräkningsresultat av fyllkroppsbäddens höjd. ... 27
5.3 Resultat från revisionen Sommaren 04/07–2022 ... 28
5.3.1 Åtgärdsförslag för distributionssystemet och fyllkroppsbäddens prestanda. ... 28
5.4 Sammanfattning av föreslagna åtgärder kring kortvariga överskridande halter av svaveldioxider (SO_2) i renade rökgasen ... 30
5.5 Gipsproblematiken i sursskrubber ... 31
5.5.1 Eventuella lösning och åtgärder för gipsproblematiken ... 32
6 Slutsats ... 33
7 Referenser ... 34
Bilaga 1: Panna 4 rökgasreningsanläggning ... 37
Bilaga 2: Beräkning av fyllkroppsbädden i neutrala skrubbern ... 38
Bilaga 3: Kostnadsanalys inköp och installation av en dysa ... 42

1 Inledning

Vid Högdalens kraftvärmeverk produceras fjärrvärme och el genom förbränning av icke-återvinningsbart material. Kraftvärmeverket bildades år 2008, och utgör Stockholms fjärrvärmenät city/söder [1]. På anläggningen finns idag tre avfallseldade rosterångpannor, panna 3, 4 och 8, med kapacitet att ta emot ca 500 000 ton avfall per år, samt en verksamhetsavfallseldad ångpanna, panna 6, som bygger på fluidiserad bäddteknik, med kapacitet att ta emot ca 200 000 ton avfall per år. De föroreningar som återfinns i rökgasen efter förbränning av avfall i panna 3,4,6 och 8, avskiljs i ett efterföljande tillhörande rökgasreningenskedja [2,3].

Parameterinställningar av temperatur och uppehållstid i pannorna regleras av svenska myndigheter i syfte att minimera bildning av dioxiner [2], samt biprodukter som koldioxider, saltsyra, svaveloxider, kväveoxider och tungmetaller i rökgasen. Myndigheterna kräver effektiva reningsmetoder för den efterföljande rökgasreningskedjan och kontroller för att reducera oönskade föreningar till luft.

På Högdalenverket renas föroreningar från rökgasen för att möta svenska myndigheternas krav. Föroreningarna renas med hjälp av olika reningstekniker. För avskiljning av partiklar används partikelavskiljningsmetoder, för avskiljning av dioxider används oftast aktivt kol och för avskiljning av gasformiga föreningar som saltsyra (HCl), svaveldioxider (SO_2) eller ammoniak (NH_3), används oftast vått skrubberssystem [4]. Dock är det inte alltid möjligt att avskilja föreningarna till de framtagna gränsnivåerna, på grund av olika problem som kan uppstå i rökgasreningsteknikerna, vilket är fallet på Högdalenverket. Panna 4 rökgasrening har två problem, som uppstår i det våta skrubbersteget;

- Ena problemet är att det bildas gips som orsakar tryckfall vid reningen.
- Det andra problemet är kortvariga överskridande halter av SO_2 i rökgasen. Svaveloxiderna som lämnar anläggningen måste uppfylla miljökraven och får inte överstiga gränsvärdena som är bestämda av svenska myndigheter.

Utsläppsnivåerna för utsläpp av svaveldioxid till luft [1] beskrivs av paragraf 62 i förordningen SFS 2013:253. Tabell 1 visar gränsvärden för utsläpp av svaveldioxid till luft, bestämda av de svenska myndigheterna, och hur Högdalenverket förhåller sig till dem.

Tabell 1: Gränsvärden för utsläpp av svaveldioxid till luft och hur Högdalenverket förhåller sig till dem.

Gränsvärden för utsläpp av SO_2	***Högdalenverket***
Rökgasen som lämnar anläggningen får inte innehålla mer än 50 mg/Nm^3 torrgas svaveldioxid under varje halvtimme vid 11% O_2. Gränsnivån får överskridas högst 3% av alla halvtimmesperioder under ett år.	*På Högdalenverket har svaveldioxidhalen i den renade rökgasen överskridit 50 mg/Nm^3 under 92 halvtimmar år 2021 [1].*

1.1 Syfte, mål och frågeställning

Syftet med examensarbetet är att hjälpa Högdalenverket i deras arbete att finna orsaken till problemen bakom gipsbildningen i rökgasreningsanläggningen, och den kortvariga överskridande av SO_2 i den renade rökgasen till luft, samt komma med förbättringsåtgärder. Målet är att få förståelse för de problem som Högdalsverken har med rökgasreningen i Panna 4, och följande frågeställningar ligger som grund för projektet.

- Vad orsakar gipsbildningen i skrubbern och finns några förbättringsåtgärder?
- Vad orsakar de kortvariga överskridande av svaveldioxid (SO_2) halten i rökgasen och har fyllkroppsbäddens dimension med det att göra?

1.2 Avgränsning

Arbete är begränsat till att undersöka och åtgärda problemen som finns i det våta skrubbersystemet. Huvudsakliga fokus är på de rökgaser som passerar den sura skrubber och lämnar den neutrala skrubbern. Presenterade driftdata över SO_2 baseras på data från kontinuerligt mätningar utförda av Högdalenverket. Referensdokumenteten som ”Unit Operations Of Chemical Engineering – Seventh Edition” [15] och ”Practical Column Design Guide” [17] ligger till grund för de beräkningar som arbetet presenterar. Beräkningar tar endast hänsyn till de förväntade reaktionerna och inte det faktiska reaktionsförloppen under drift.

2 Bakgrund

I detta kapitel ges en översikt över det avfall som förbränns vid Högdalsverken, processanläggningen för panna 4, miljökravens och nivågränser för utsläpp av svaveldioxiner, svaveldioxidernas miljöpåverkan, och en beskrivning av skrubbersystemet som används vid Högdalenverkets P4:s våta rökgasrening.

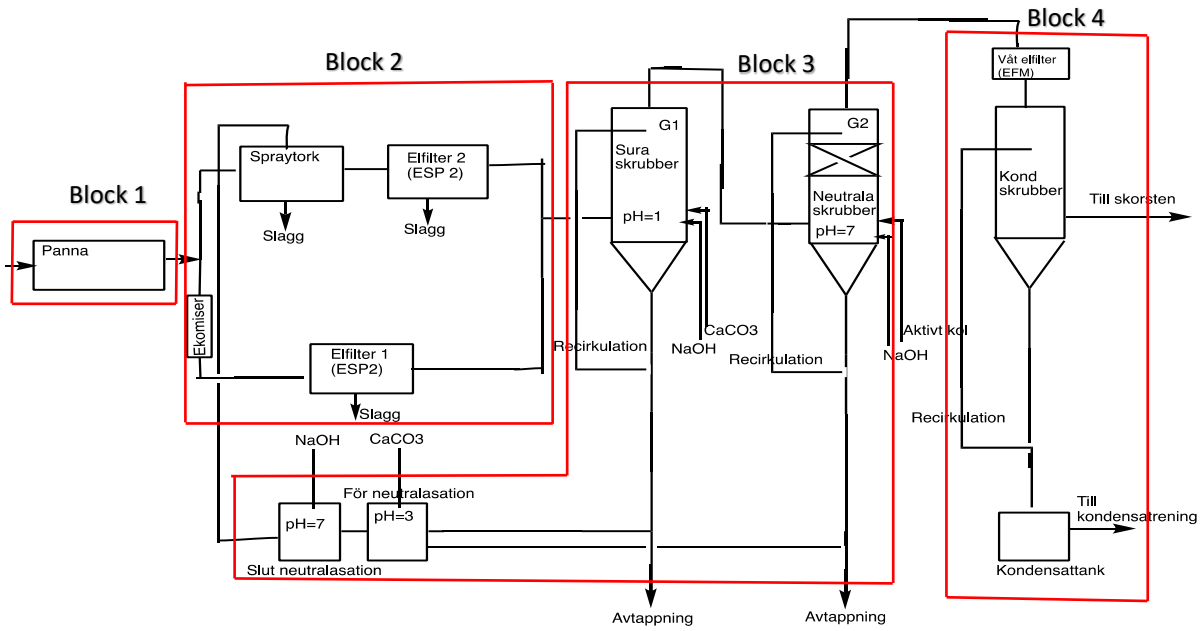
2.1 Vad är avfall och vilket avfall är det som förbränns i panna 4 på Högdalenverket?

Avfall består av organiska och oorganiska ämnen. Det är ett heterogent bränsle, vilket betyder att sammansättningen och kompositionen varierar ständigt. Att avfallsbränslet sammansättning och komposition varierar kan vara en konsekvens som orsakas av nya insamlingssystem, styrmedel och konsumtion [5].

Avfallet som förbränns på Panna 4 (P4) är både hushållsavfall och grovkross (industriavfall). Under sommarmånaderna sker förbränningen till största del med hushållsavfall, då behovet av värme är lägre än under vintern. Inblandning av grovkross sker mest under vintermånaderna [2]. Högdalenverket har uppmärksammat att avfallsmarknaden har förändrats och hushållsavfallets minskning kompenserats idag av grovkross [3,4]. Dessutom har andelen svavelhaltigt material i grovkross ökat avsevärt i takt med förändringar i det avfallet som förbrännas på P4:an. Svavelhaltigt material förekommer mest i byggavfall som till exempel gipsskivor [2,3]. Ökandet av svavelhaltigt material i grovkrossen kan vara en anledning till att SO_2 överskrider gränsnivån under vissa tidsperioder [2].

2.2 Processbeskrivning av Högdalsverkets panna 4 med tillhörande rökgasrening.

Figur 1 visar en schematisk bild över P4:s rökgasreningen. Figur 1 har delats upp i 4 block; Block 1 – Pannan, Block 2 – Partikelavskiljning, Block 3 – Våta skrubbersteget samt Block 4 – Våt partikelavskiljning och kondensationssteg



Figur 1: Schematisk bild över Panna 4:s rökgasrening. Bilden är inte skalenligt och visar inte pumparnas eller droppavskiljarnas placering. Mer detaljerad bild visas under bilaga 1.

Block 1 – Pannan 4

Panna 4 är en avfallseldad kraftvärmepanna som genom förbränning levererar en överhettad ånga som går till ett ångsystem för produktion av elektricitet. Maximala högtryckseffekten som pannan genererar är på ungefär 85 MW. Det finns nio luftkylda matarbord, 10 rostrar fördelat på fem rostersektioner som tillför avfallsbränslet Rosternpannan har kapaciteten att ta emot 34 ton avfall per timme och rosterytan uppgår till 120 m^2. Slaggen och rostgenomfall matas ut med hjälp av fem vattenfyllda kedjetransportörer, varvid den transporteras till slaggbunker. Rökgasen efter pannan förs till en rökgasreningsanläggning [3, 6–8].

Inne i pannan reduceras kväveoxider (NO_x) genom SNCR-teknik (selektiv icke-katalytisk teknik). Ammoniak doseras till pannan för att reagera med kväveoxider, varefter kvävgas (N_2) och vattenånga (H_2O) bildas [3, 6–8].

Block 2 – Partikelavskiljning

För att avskilja partiklar som till exempel stoft kan partikelavskiljningsmetoder användas. Ett exempel på en torr avskiljningsmetod är spraytorken och elektrofiltren som visas i figur 1.

Ett delgasflöde (~ 25% av totala huvudgasflödet) efter pannan leds till spraytorken. Spraytorkens huvudfunktion är att indunsta avdraget från skrubbrarna och därmed kyla ner

rökgasen från ca 340 ℃ till ca 185 ℃ [3]. Efter spraytorken leds ett homogent gasflöde till ett elektrofilter (ESP 2). Resterande delflöde från pannan (~75% av totala huvudflödet) passerar först ekonomiser sedan ett separat elektrofilter (ESP 1) [3,6,7]. Elektrofiltrens huvuduppgift är avskiljning av stoft och partiklar från rökgasen [4], se figur 1.

Block 3 – Våta rökgasreningen

I den våta rökgasreningen finns det två skrubbersystem i serie efter varandra. Första skrubbersystemet kallas för sura skrubbersystemet och den andra skrubbersystemet kallas för neutrala skrubbersystemet.

Sura skrubbern är integrerad med ett quenchssteg i P4:s våta rökgasreningen. Quenchssteget är avsett för att sänka rökgastemperaturen till mättnadstemperaturen ca 60–65℃. Detta sker genom att rökgasen passerar genom två vattenridåer som kyler och mättar rökgasen med vattenånga. I sura skrubber avskiljs främst saltsyra (HCl), men även fluorvätesyra (HF), kvicksilver (Hg) och ammoniak (NH_3). pH-värdet i tvättvätskan ligger på ca 1 genom tillsatts av kalkstenmiljö ($CaCO_3$). Natriumhydroxid (NaOH) tillsätts också för att minimera kalkutfällningen. En droppavskiljare sitter längst upp i mellan quenchen och sura skrubber för att avlägsna vätska i gasströmmen. Sura skrubbern är en öppen skrubber utrustad med spraymunstycken i sex nivåer och den är dimensionerad för att klara av 1200 mg/Nm^3 saltsyra i rökgasen. För att förhindra att droppar lämnar skrubbern sitter tvåstegsdroppavskiljare efter sura skrubbern [6–8].

I neutrala skrubber avskiljs främst svaveldioxider (SO_2) och pH värdet justeras till 7 genom tillsatts av NaOH. Till neutrala skrubbern tillsätts även aktivt kol för avskiljning av dioxiner och furaner genom adsorption. Neutrala skrubber är utrustat med en fyllkroppsbädd 4,00 meter hög och 6,00 meter i diametern för optimal kontakt mellan gasströmmen och absorbenten men även för att öka turbulensen [2,9]. Skrubbern är dimensionerad för en nominell svaveldioxidhalt på 200 mg/Nm^3 och en maximal tillåten halt på 600 mg/Nm3 men som under kortare tider (<30 min) får uppgå till 1000 mg/Nm^3 [6–8].

Avdragen från både sur skrubber och neutrala skrubber blandas först i förneutraliseringstanken och sedan i slutneutraliseringstanken för att sedan föras vidare till spraytorken för att avdunstas.

Block 4 – Våt partikelavskiljning och kondensationssteg

Vått elektroventuri (EFM) används för avskiljning av partiklar som inte avskildes i tidigare reningssteg. Kondenseringssteg används för energiutvinning som är kopplad till fjärrvärmenätet, men även för avskiljning av till exempel återstående stoftpartiklar i rökgasen [6,7]. Bilaga 1 visar mer detaljerad bild över systemet.

2.3 Rökgasen föroreningar från förbränningsanläggningar och optimering av system för minskat utsläpp till luft.

De föroreningarna som återfinns i rökgaserna efter förbränning av avfall är främst;

- Koldioxid, CO_2
- Kväveoxid, NO_x
- Ammoniak, NH_3
- Sura gaser som SO_x (iform av SO_2), HCl, HF
- klorerade och fluorerade föreningar
- Tungmetaller

Rökgasen kan även bestå av fast material som partiklar, aska och partikelbundna tungmetaller [4].

Utvecklingen inom processindustrin syftar alltmer till att optimera processlösningar för att minska utsläpp av föroreningar från rökgasen till luft [4]. Optimering går ut på att;

- Effektivisera energiåtervinningen.
- Minimera resursförbrukningen.
- Reducera föroreningarna i rökgasen och till utsläpp.
- Motverka deponering.

2.3.1 Orsak till uppkomsten av svaveldioxid och dess konsekvenser.

Förbränning av svavelhaltigt material som gipsskivor är den huvudsakliga orsaken till uppkomsten av svaveloxider i rökgasen från energibranschen. Vid förbränning av svavelhaltigt bränsle omvandlas närmare 94–95% av svavlet till svaveldioxid, enligt reaktion R2.1 [9].

$$S_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{2\,(g)} \quad (R2.1)$$

Gasformiga svaveldioxider är färglösa med en skarp lukt. Svaveldioxider kan reagera med syrgasen i atmosfären och oxideras till svaveltrioxiden, enligt reaktion R2.2 [9,10].

$$2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{3\,(g)} \quad (R2.2)$$

Svaveldioxiden kan också reagera med vattenångan i atmosfären, vilket resulterar i bildning av svavelsyrlighet, se reaktion R2.3. Svavelsyrlighet kan bidra till korrosion av material och försurning vid nedfall [9,10].

$$2SO_{2\,(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_2SO_{3\,(g)} \quad (R2.3)$$

Svaveltrioxiden från reaktion R2.2 kan reagera vidare med vattenånga och bilda svavelsyra, se reaktion R2.4. Dessutom kan svavelsyrligheten från reaktion R2.3 reagera med syrgasen i atmosfären för att bilda svavelsyra, se reaktion R2.5. Svavelsyra är en stark syra som också bidrar till korrosion av material och försurning vid nedfall [9,10].

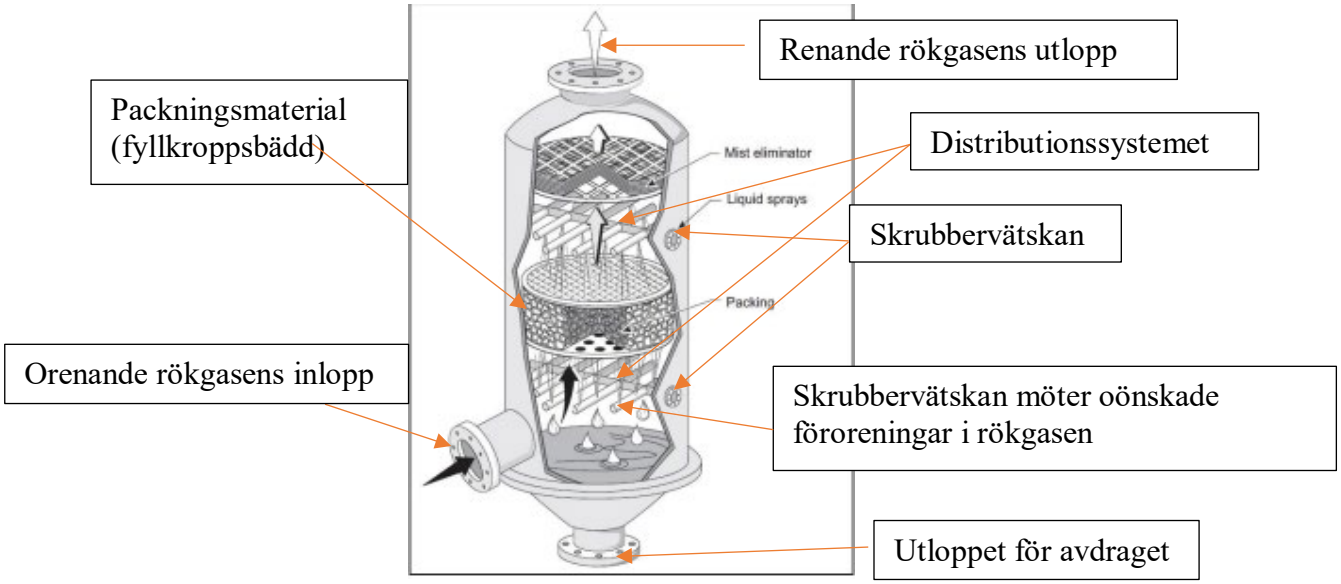
$$SO_{3\,(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_2SO_{4\,(g)} \quad (R2.4)$$

$$H_2SO_{3\,(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2SO_{4(g)} \quad (R2.5)$$

2.4 Våt rökgasrening - reningsmetod för svaveldioxid i rökgasen vid Högdalsverken

2.4.1 Vått skrubbersystem för avskiljning av svaveldioxid.

Rökgasrening med vått skrubbersystem är den vanligaste förekommande reningsmetod av svaveldioxider [11] som också används på Högdalenverket. På Högdalenverket är systemet konstruerat med en vertikal packad kolonn som figur 2 visar.



Figur 2: Våt skrubber utrustad med fyllkroppsbädd (packing) distributionssystem (liquid sprays) och droppavskiljaren (mist eliminator) [12].

Arbetsprincipen för neutrala skrubber på Högdalenverket är att en skrubbervätska som består av vattenhaltig NaOH sprutas genom spraymunstycken som ligger i den övre delen av kolonnen och under fyllkroppsbädden, samtidigt som rökgasen förs in i botten av kolonnen. Skrubbern bygger på en typ av motströmsteknik där skrubbervätskan möter den förorenade rökgasen längst kolonnen för att avskilja oönskade föroreningar ur rökgasen. Den renade rökgasen leds sedan ut från toppen av kolonnen, medan skrubbervätskan med sitt innehåll tas ut från kolonnens botten för rening innan utsläpp till recipienten eller återföring till processen för att minimera vattenförbrukningen [4].

2.4.2 Distributionssystemet i neutrala skrubbern

Distributionssystemet i neutrala skrubbern består av ihåliga rännor längst hela fyllkroppsbädden. Skrubbervätskan ska färdas längst rännorna och rinna genom hålen i rännorna ner till fyllkroppsbädden för att möta rökgasen, se figur 3 [12].

Figur 3: Visar distributionssystemet som finns i neutrala skrubbern. Den består av ihåliga distributionskanaler [12].

2.4.3 Varför fyllkroppsbädd i den neutrala skrubbern?

Fyllkroppsbädden bidrar till högre turbulens och större kontaktyta mellan rökgasen och vätskan, vilket gör så att uppehållstiden mellan gasen och vätskan ökar. Som följd ökar avskiljningsgraden av svaveldioxiden. Fyllkroppsbädden ger också mer kompakt konstruktion, det vill säga volymen för kolonnen minskar [4,9,13–15]. Avskiljningsgraden för ett väl dimensionerad vått skrubbersystem är 90–99% hög [4,10,14]. Nackdelen med fyllkroppsbädden är att den kan igensättas om rökgasen innehåller höga halter av partiklar eller stoft, vilket resulterar till tryckfall och därmed högre energiförbrukning.

Fyllkroppbäddens höjden är en viktig faktor för fyllkroppbäddens kapacitet att nå höga avskiljningsgrader. Höjden för fyllkroppsbädden kan beräknas genom att ta produkten av antalet ideala steg (NT) och HTEP-värdet (HETP = Height Equivalent of a Teoretical Plate) [15]. Antalet ideala steg (NT) kan beräknas grafisk med McCabe-Thieles metod som redovisas under kapitel 4.3 avsnitt 4.3.3.

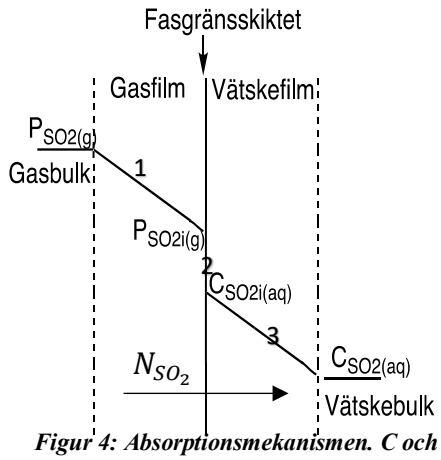
3 Teori

I följande kapitel förklaras hur absorptionen av svaveldioxid i neutrala skrubber sker samt presenteras avskiljningsmekanismen i sura- och neutrala skrubber. Slutligen förklaras två orsaker bakom gipsbildningen i droppavskiljarna i sura skrubbern som Högdalenverket har konstaterat.

3.1 Modell över absorptionen av gasformig svaveldioxid i den neutrala packade skrubbern.

I den neutrala skrubbern sker kemisk absorption av gasformig svaveldioxid ($SO_{2(g)}$) till löst svaveldioxid i vätska ($SO_{2(aq)}$). Kemisk absorption kan beskrivas som en fysikalisk absorption följd av en kemiskreaktion, och kan definieras som massöverföring av svaveldioxid från gasfilmen till vätskefilmen genom fasgränsskiktet, se figur 4, enligt steg 1–3 [15,16];

1. Transport av $SO_{2(g)}$ från gasfasen till fasgränsskiktet.
2. Transport av $SO_{2(g)}$ över fasgränsskiktet.
3. Transport av $SO_{2(aq)}$ från fasgränsskitet till vätskefasen.



Figur 4: Absorptionsmekanismen. C och p står för koncentration och partialtryck för svaveldioxid i vätskefas respektive

Massöverföringen (N) av svaveldioxiden från gasbulken genom gasfilmen till fasgränsskiktet skiktet ges av partialtrycksgradienten och från fasgränsskiktet genom vätskefilmen till vätskebulken ges av koncentrationsgradient i vätskefasen. Ekvation E3.1 förklarar massöverföringen, N, av svaveldioxiden [15–17]. $k_y$och k_x är de enskilda massöverföringskoefficienterna i gasfas respektive vätskefas.

$$N_{SO_2} = k_y\left(y_{SO_2} - y_{SO_2 i}\right) = k_x\left(x_{SO_{2i}} - x_{SO_2}\right) \quad (E3.1)$$

y är partialtrycket i gasfas och x är koncentrationen i vätskefas. K_X och K_Y är enskilda massöverföringskoefficienterna på vätskefasen respektive gasfasen. Index i står för fasgränsytan (i= interface).

3.1.1 Henrys lag för att veta hur mycket gasformig svaveldioxid ($SO_{2(g)}$) som har löst sig i skrubbervätskan ($SO_{2(aq)}$) vid ett visst partialtryck.

Henrys lag, ekvation E3.2 är en jämviktsförhållande som beskriver förhållandet mellan gasformig svaveldioxid ($SO_{2(g)}$) och svaveldioxid i vätskefasen (i det fallet skrubbervätskan, ($SO_{2(aq)}$)) [15–17]. Ekvation E3.2 visar att partialtrycket är direkt proportionell mot koncentrationen av SO_2 vilket betyder att högre partialtryck resulterar till högre löslighet av SO_2. Henrys lag kan användas för att beräkna utgående halten av SO_2 i avdraget från neutrala skrubbern [15].

$$P_{\mathrm{SO}_2\,(g)} = H \cdot C_{\mathrm{SO}_2\,(aq)} \quad (E3.2)$$

Där H är Henrys konstant som är temperaturberoende. P är partialtrycket för ett specifikt ämne A i gasfas. C är koncentrationen för ett specifikt ämne, A, i vätskefas.

3.2 Kemin bakom avskiljningen av gasformiga föreningar i den sura- respektive neutrala skrubbern vid Högdalenverket.

I den sura och neutrala skrubbern sker olika avskiljningsreaktioner med olika absorbenter. Det som avskiljs i sura skrubbern är främst saltsyra (HCl) och ammoniak genom absorption. I neutrala skrubbern avskiljs främst svaveldioxid (SO_2) genom absorption och dioxiden genom adsorption med aktivt kol. Nedan presenteras endast avskiljningsmekanismen för saltsyra (HCl) i sura skrubbern och svaveldioxid (SO_2) i neutrala skrubbern.

3.2.1 Avskiljning av saltsyra (HCl) i den sura skrubbern

I den sura skrubbern avskiljs främst saltsyra (HCl) genom tillsats av kalkstenmjöl. Den gasformiga saltsyran löser sig i vattendropparna och reagerar sedan med kalksten och bildar kalciumklorid enligt reaktionen R3.1 och R3.2 [7,18].

$$HCl_{(g)} \leftrightarrow HCl_{(aq)} \quad (R3.1)$$

$$CaCO_{3\,(s)} + 2HCl \leftrightarrow CaCl_{2\,(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \quad (R3.2)$$

Avdraget från sura skrubbern består av kalciumklorid ($CaCl_{2\,(aq)}$). Värdet på pH i sura skrubbern är ca 1.

3.2.2 Avskiljning av svaveldioxid (SO_2) i den neutrala skrubbern

Avskiljningen i neutrala skrubbern börjar med att gasformig svaveldioxid absorberas i en vattenhaltig alkalisk lösning (25–35 vikt% NaOH) [2,3], enligt reaktion R3.4 [15,19,20].

$$SO_{2(g)} \leftrightarrow SO_{2\,(aq)} \quad (R3.4)$$

Det sker en rad olika reaktionsmekanismer med den upplösta svaveldioxiden ($SO_{2(aq)}$) i den neutrala skrubbern, se reaktionerna R3.5-R3.13.

$$SO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow HSO_3^- \quad (R3.5)$$
$$SO_{2(g)} + OH^- \leftrightarrow HSO_3^- \quad (R3.6)$$
$$HSO_3^- + OH^- \leftrightarrow SO_3^{2-} + H_2O. \quad (R3.7)$$
$$SO_2 + SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2HSO_3^- \quad (R3.8)$$
$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad (R3.9)$$
$$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^- \quad (R3.10)$$
$$Na_2SO_3 \leftrightarrow Na^+ + SO_3^{2-} \quad (R3.11)$$
$$NaHSO_3 \leftrightarrow Na^+ + HSO_3^- \quad (R3.12)$$
$$HSO_3^- \leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-} \quad (R3.13)$$

Den generell bruttojonreaktionen i neutrala skrubbern är när löst svaveldioxid reagerar med natriumhydroxid (det vill säga summan av reaktion R3.6 och R3.7), varvid natriumsulfit bildas, se reaktion R3.14 [19,20].

$$2\,NaOH_{(aq)} + SO_{2(aq)} \rightarrow Na_2SO_{3\,(aq)} \quad (R3.14)$$

Natriumsulfit kan oxideras vidare till natriumsulfat, se reaktion R3.15 [20].

$$Na_2SO_{3\,(aq)} + 0{,}5O_2 \leftrightarrow Na_2SO_{4\,(aq)} \quad (R3.15)$$

3.3 Varför förekommer gipsbildning i den sura skrubbern?

Gips (CaSO4·2H2O) är ett hydratiserat kalciumsulfat som bildas när kalciumjoner reagerar med sulfatjoner enligt reaktion R3.16.

$$SO^{2-}{}_{4(aq)} + Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \leftrightharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)} \; (R3.16)$$

Tidigare studier utförda på Högdalenverken [6,7] har visat att gipsbildning i den sura skrubbern beror på:

- Att halen svaveldioxid (mg/Nm^3) är 1,5 gånger högre än halten saltsyra (HCl) i den ingående rökgasen till sura skrubbern. [6,7].
- Halten av partiklar i förneutraliseringstanken är låg. I förneutraliseringstanken möts avdragen från neutrala och sura skrubbern. Om partikelhalten är låg innebär det högre risk för beläggningar i tankar och rörledningar [6]. Detta beror på att partiklarnas genomsnittliga yta ökar med partikelhalten vilket bidrar till att gipsbildningen sker på partiklarnas yta i stället för till exempel rörledningar.

4 Metod och beräkningsstrategi

I detta delkapitel presenteras metoden för arbetet för att utreda arbetets frågeställningar. Visuell undersökning utfördes av den neutrala skrubben under en revision sommaren 2022.

4.1 Informationsmaterial och intervjuer

En litteraturstudie utfördes för att undersöka kortvariga SO_2 halter i den renade rökgasen. Forskningsrelaterade databaser såsom Web Of Science, google scholar och primo från KTH:s bibliotekssökmotor samt böcker användes som underlag för beräkningar och för att erhålla relevant teoretisk information [15–17].

Studier kring P4:s rökgasrening erhölls dels från Stockholm Exergi interna rapport [6–8] dels intervjuer med personalen från Högdalsverket [2,3,39]. Underlag från myndigheter och kommissioner [13,21] samt andra underlag från Stockholm Exergi hållbarhetsrapporter [1] har använts för att erhålla relevant fakta kring de bästa avsvavlings teknikerna respektive emissionskriterierna för svaveldioxid från stora förbränningsanläggningar.

Sökord såsom ”Sulphur, Wet Desulphurization (WFGD), Absorption, SO_2/NaOH – absorptions model, Packed Absorption Column Design” etc har använts för att erhålla information. I detta examensarbete tillämpades intervjuer för att utreda arbetets frågeställningar. Intervjuerna hölls med personal från Högdalenverket samt personal från LAB-teamet [2,3, 22–24]

Från litteraturstudien valdes sju parametrar ut för att undersöka deras påverkan på avskiljningsgraden av svaveldioxid. Detta gjordes för att kunna identifiera orsakerna bakom kortvariga överskridanden av svaveldioxid i den renade rökgasen.

De parametrar som studerades med hjälp av litteraturen var:

- Rökgassammansättningen [25].
- Temperatur [15,26].
- Rökgasflödeshastighet [19,26].
- pH-värdet i skrubbern [19,25]
- Absorbentens koncentration [19,25,27].
- Vätske-till-gas-förhållandet [19,25]
- Ingående mängd SO_2 [19,25,27].

4.2 Studier av loggade driftsdata av parametrar från Högdalenverket.

Loggade driftsdata från vinterhalvåret 2020 och 2021 erhölls från Högdalenverket [3]. Driftdatan utgjordes av 30 minuters medelvärden och innehöll flertal parametrarna vid tre olika tidpunkter.

1. **DRIFTSDATA 1:** 2020-12-20 07:30:00 till 2020-12-21 00:30:00
2. **DRIFTSDATA 2:** 2021-01-24 10:00:00 till 2021-01-25 22:30:00
3. **DRIFTSDATA 3:** 2021-02-06 04:00 till 2021-02-06 19:30:00

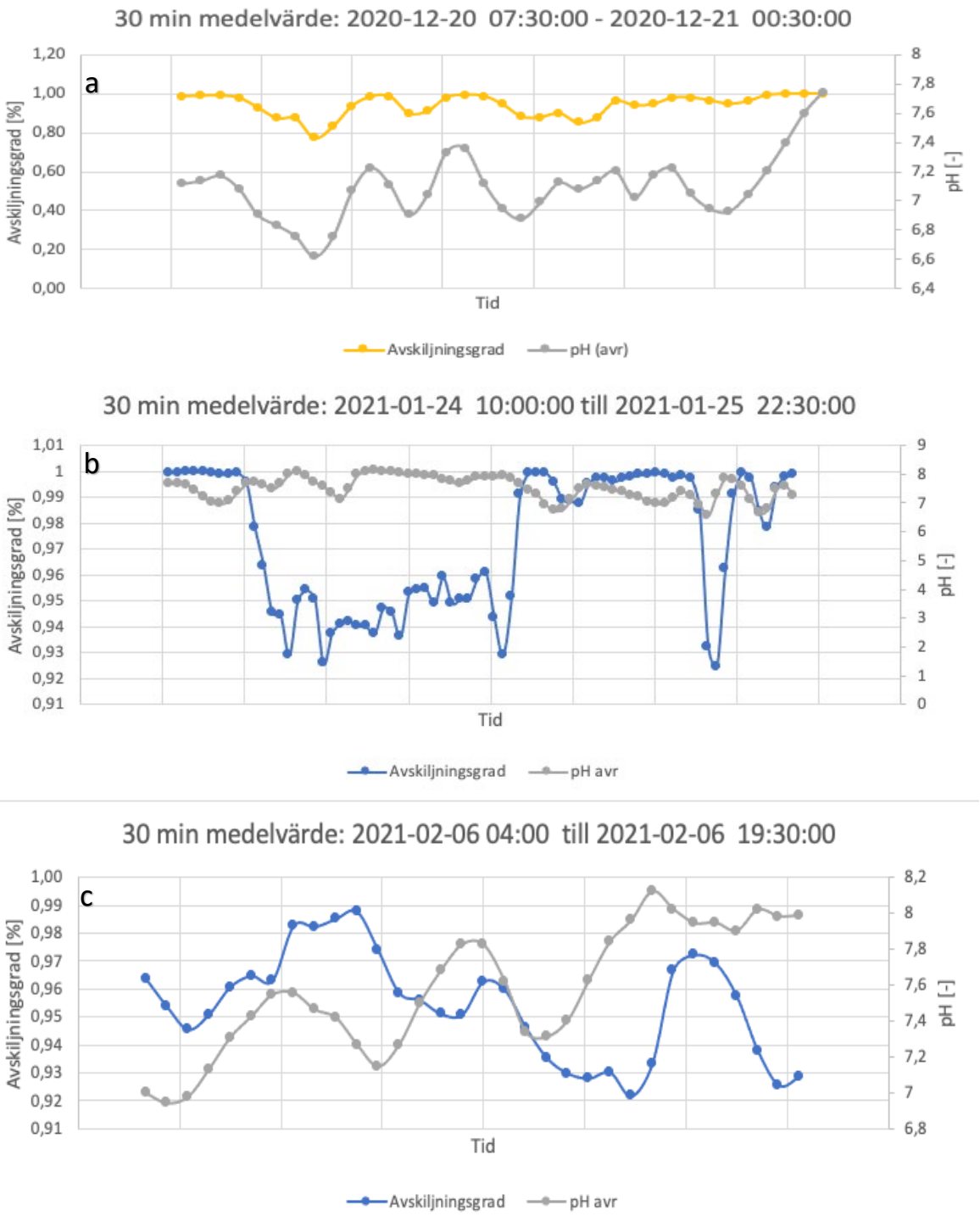
Tre olika driftdata vid tre olika tidpunkter 1–3, studerades för att öka studiens tillförlitlighet i betraktande av de kortvariga överskridandena av svaveldioxid i rökgasen. Driftdatan användes tillsammans med litteraturstudien för att kartlägga mönster och avvikelser i driften vid det kortvariga överskridandet av svaveldioxid i rökgasen.

Driftdata som studerades vid de olika tidpunkterna innehöll följande parametrar:

- Gasflödet efter pannan.
- Kompositionen och sammansättningen på rökgasen som mättes med gasanalysatorer placerade vid pannans och skorstens utlopp.
- pH-värdet in skrubber.
- Rökgashastigheten.
- Tryckfallet över fyllkroppsbädden.
- Mängden skrubbervätska som doseras in i skrubbern.
- Vätske-till-gas förhållandet.

4.2.1 Avskiljningsgraden av svaveldioxid och pH-värdet över tid.

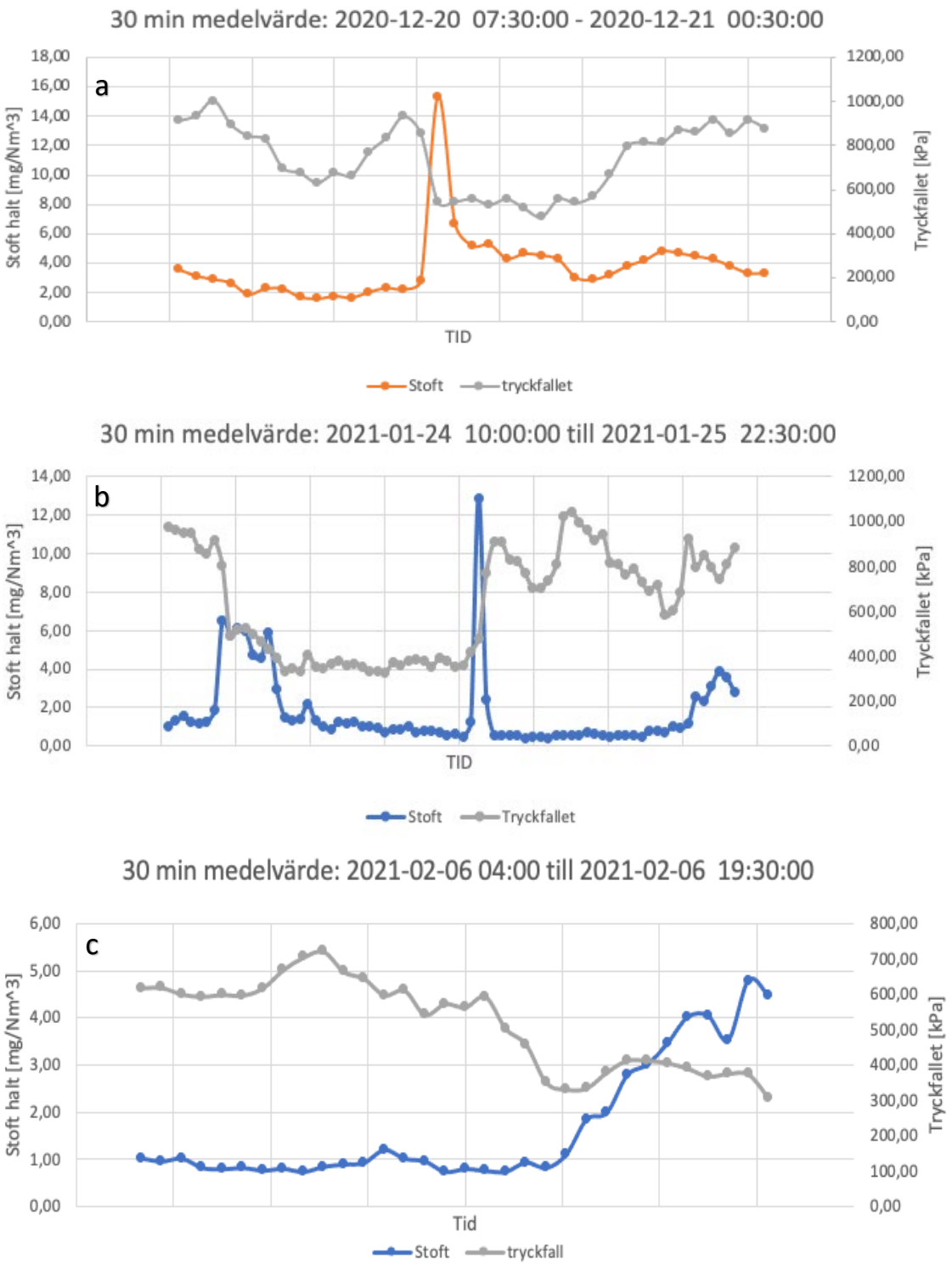
Avskiljningsgraden av SO_2 vid 30 minuters medelvärde under de tre olika driftstiderna (1, 2 och 3) med avseende på pH-värdet i skrubbern över tid visas i figur 5. Varje punkt i figuren utgör 30 minuters medelvärde av pH-värdet samt avskiljningsgraden av svaveldioxid. Figur 5a visar driftdata 1, 5b visar driftdata 2 och figur 5c visar driftdata 3.



Figur 5: pH:ets påverkan på avskiljningsgraden av SO2 under driftsdata 1,2 och 3.

4.2.2 Tryckfallet över fyllkroppsbädden och mängden stoft i rökgasen över tid

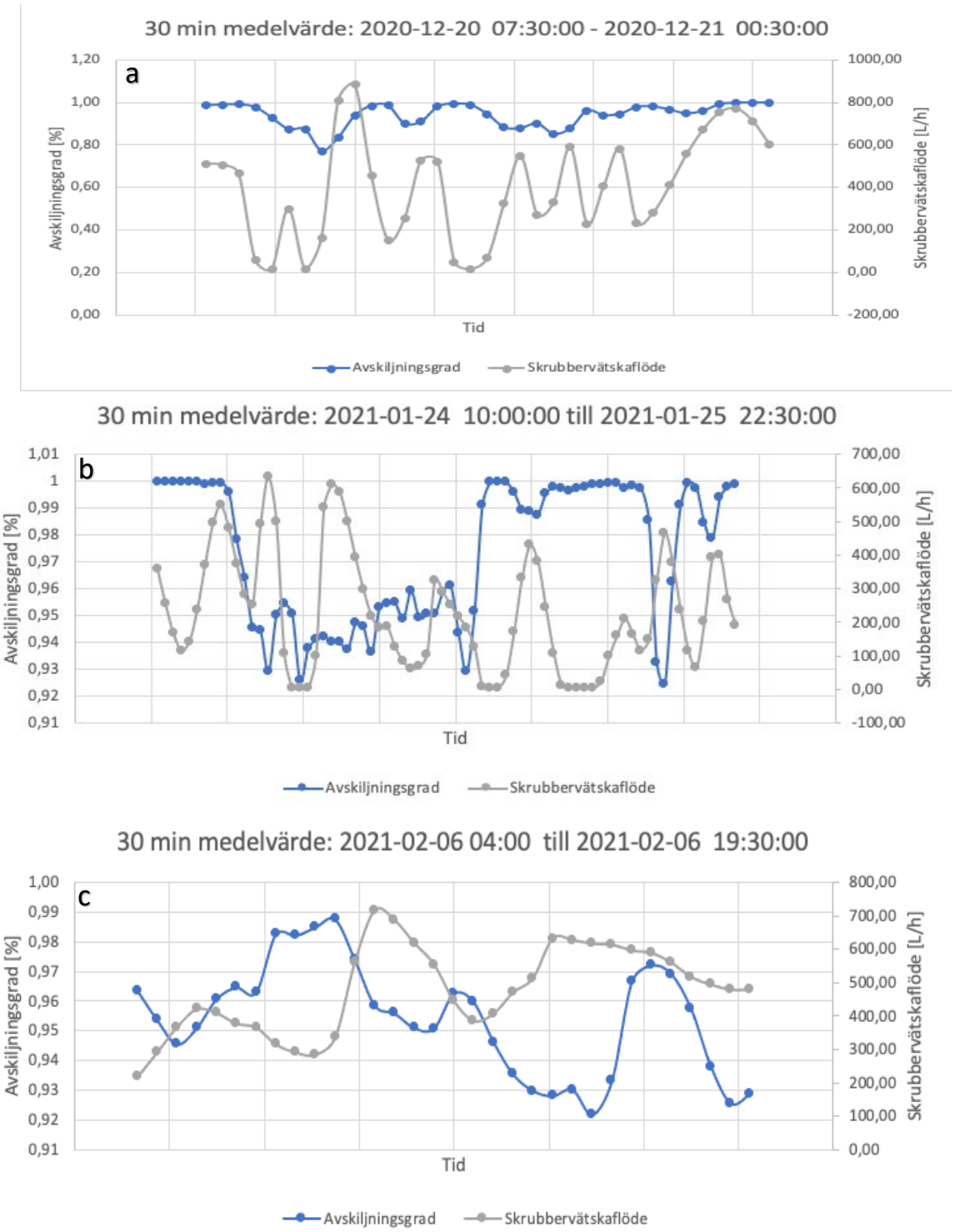
Tryckfallet över fyllkroppsbädden med avseende på mängden stoft i rökgasen över tid visas i figur 6. Varje punkt i figuren utgör 30 minuters medelvärde av stofthalten samt tryckfallet över fyllkroppsbädden. Figur 6a visar driftdata 1, 6b visar driftdata 2 och figur 6c visar driftdata 3.



Figur 6: Hur stoft påverkade tryckfallet i över fyllkroppsbädden under driftsdata 1,2 och 3.

4.2.3 Avskiljningsgraden av svaveldioxid och ingående skrubbervätskansflöde över tid.

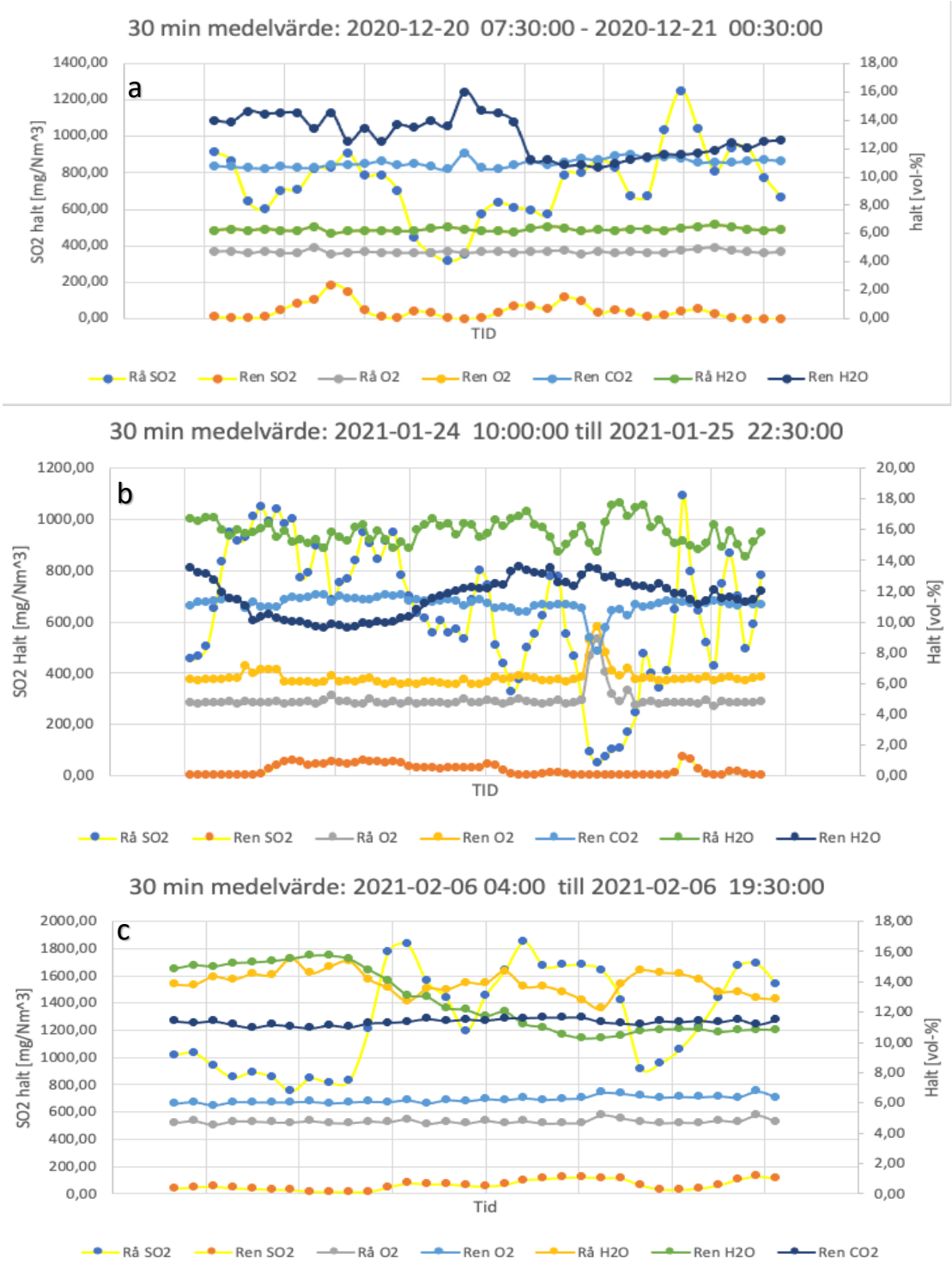
Ingående skrubber vätska med avseende på avskiljningsgraden av SO_2 över tid visas i figur 7. Varje punkt i figuren utgör 30 minuters medelvärde av ingående skrubbervätska samt avskiljningsgraden av svaveldioxiden. Figur 7a visar driftdata 1, 7b visar driftdata 2 och figur 7c visar driftdata 3.



Figur 7:. Hur ingående skrubbervätska påverkade avskiljningsgraden för SO2 under driftsdata 1,2 och 3.

4.2.4 Rökgassammansättningen samt utgående- och ingående svaveldioxidhalt över tid.

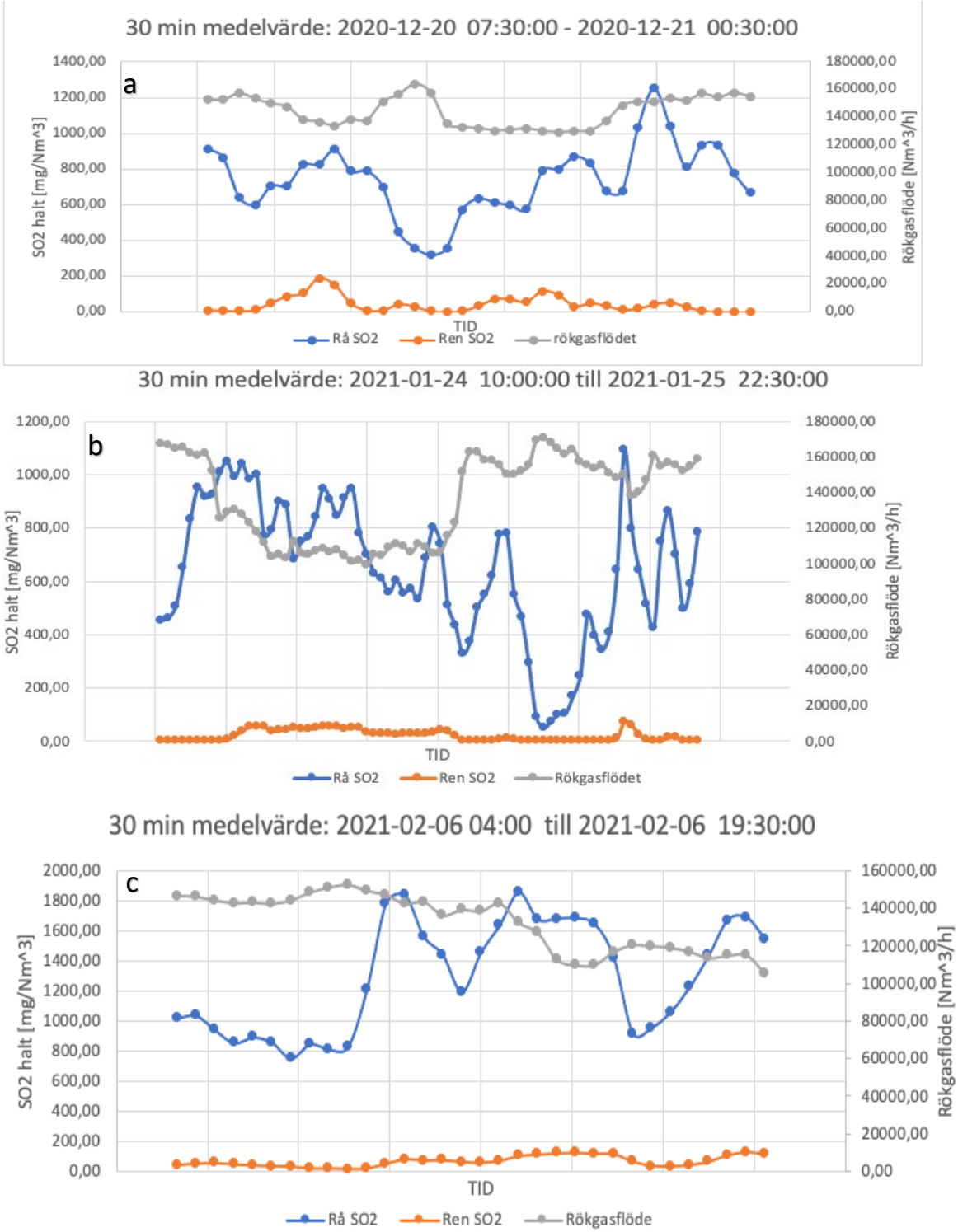
Hur rökgassammansättningen och mängden ingående SO_2 påverkade utgående SO_2 över en viss tid, figur 8. Varje punkt i figuren utgör 30 minuters medelvärde av ingående och utgående halten SO_2 samt föreningarna i rökgasen. Figur 8a visar driftdata 1, 8b visar driftdata 2 och figur 8c visar driftdata 3.



Figur 8: Hur rökgassammansättningen efter pannan påverkade utgående halten SO2 under driftsdata 1,2 och 3

4.2.5 Rökgasflödets samt ingående- och utgående svaveldioxidhalt över tid.

Hur rökgasflödet påverkade ingående mängden SO_2 påverkade utgående mängden SO_2 visas figur 9. Varje punkt i figuren utgör 30 minuters medelvärde av ingående och utgående halten SO_2 samt rökgasflödet. Figur 9a visar driftdata 1, 9b visar driftdata 2 och figur 9c visar driftdata 3.



Figur 9: Hur storleken på rökgasflödet påverkade avskiljningsgraden av SO2 under driftstid 1,2 och 3.

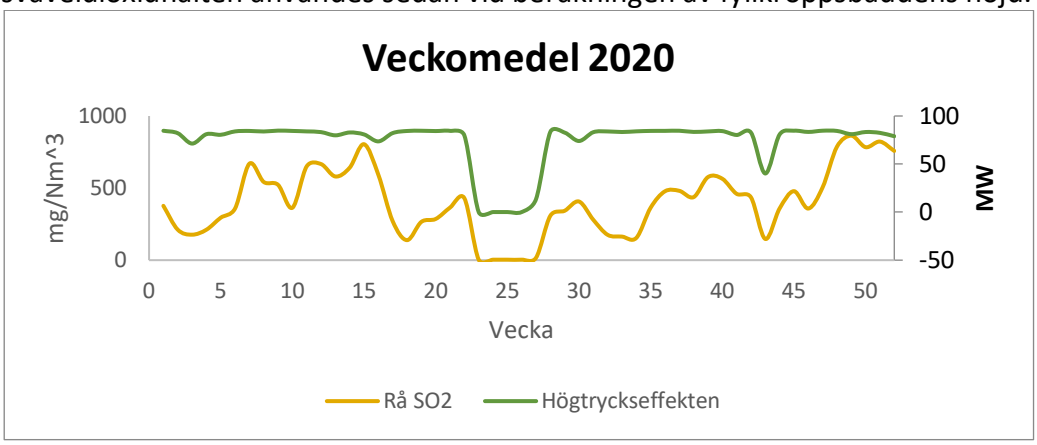
4.3 Beräkningsstrategi för fyllkroppsbädden i den neutrala skrubbern.

En av möjliga orsaker till kortvariga överskridanden av svaveldioxidhalten (SO_2) i den renade rökgasen kan vara att fyllkroppsbädden i neutrala skrubber inte har kapaciteten att avskilja svaveldioxidhalten (SO_2) i rökgasen efter pannan. Av denna anledning dimensionerades fyllkroppsbädden om och jämfördes med befintliga fyllkroppsbädden. Fyllkroppbäddenshöjd beräknades med hjälp av:

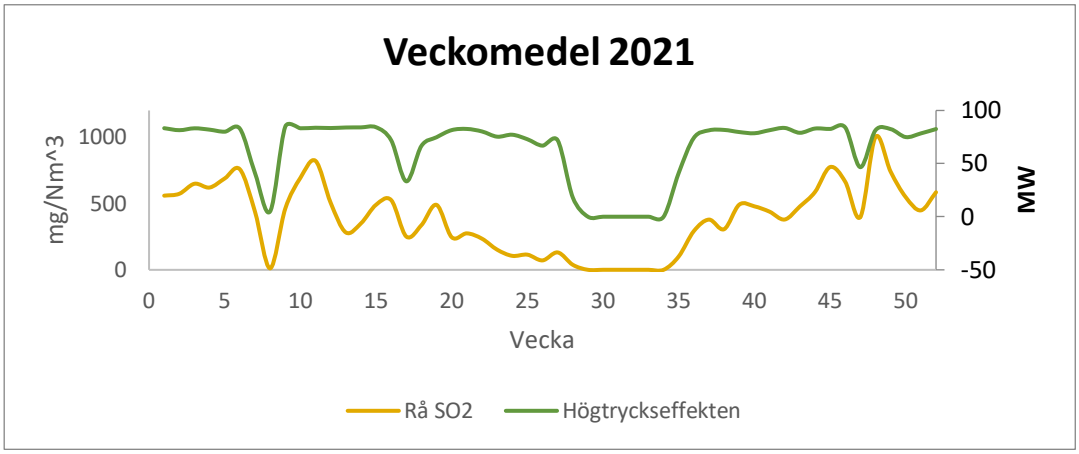
- Genomsnittligt svaveldioxidhalt (mg/Nm^3) som återfinns i rökgasen under år 2020 och 2021.
- Jämviktslinjen och driftlinjen
- HTEP-värdet.

4.3.1 Genomsnittligt svaveldioxidhalt (mg/Nm^3) i rökgasen under år 2020 och 2021

Den genomsnittliga svaveldioxidhalten (mg/Nm^3) i rökgasen beräknades fram som ett medelvärde av veckomedelvärdena år 2020 och 2021, se figur 10 och 11. Den genomsnittliga halten svaveldioxidhalten användes sedan vid beräkningen av fyllkroppsbäddens höjd.



Figur 10: Veckomedelvärde av SO_2 halter ut från pannan år 2020. Diagrammet visar och högtryckseffekten som pannan laverade år 2020.



Figur 11: Veckomedelvärde av SO_2 halter ut från pannan år 2021. Diagrammet visar och högtryckseffekten som pannan laverade år 2021.

4.3.2 Omvandling av den genomsnittliga halten gasformig SO_2 till önskat syrgastillstånd och torrgas.

Gränsvärden från svenskamyndigheterna för maximalt tillåtet utsläpp av svaveldioxid angavs vid specifika syrgasförhållanden, det vill säga 50 mg/Nm^3 vid 11% O_2 och torrgas [1].

För att konvertera halten svaveldioxid till en önskad andel syregastillstånd [28], som i det fallet är 11%, användes ekvation E4.1. Ekvation E4.2 användes för normering till torrgas.

$$C\ vid\ w\ vol\%\ O_2 = \frac{(21-x)}{(21-y)} \cdot C\ vid\ y\ vol\%\ O_2 \quad (E4.1)$$

C [mg/Nm^3] är uppmätt halt av ett ämne, y [%] representerar syrgasöverskottet vid uppmätt tillstånd och x [%] representerar syreöverskottet vid studerat tillstånd.

$$C_{torrgas} = C_{fuktig\ gas} \cdot \frac{100}{100 - y_{H_2O}} \quad (E4.2)$$

C [mg/Nm^3] är uppmätt koncentration i rökgasen, och y är uppmätt koncentration av vattenånga i rökgasen.

4.3.3 Beräkningsstrategi av fyllkroppenshöjd i neutrala skrubbern.

Fyllkroppbäddens höjd beräknades teoretiskt. Detta gjordes genom att beräkna ekvationen för jämviktslinjen och driftslinjen för att sedan beräkna antalet ideala steg (NT). Antalet ideala steg multiplicerades med HTEP-värde för att få höjden på fyllkroppsbädden [15].

Antalet ideala steg beräknades grafiskt med hjälp av McCabe-Thiele's metod (det vill säga stegning mellan jämviktslinjen och driftlinjen) [15]. HTEP-värdet antogs från litteraturen.

4.3.3.1 Beräkning av Jämviktslinjen (equilibrium line)

Jämviktslinjens ekvation togs fram genom Henrys lag och Daltons lag, enligt ekvation E4.3. Jämviktslinjen användes sedan för att beräkna koncentrationen av $SO_{2(aq)}$ i den utgående vätskan från den neutrala skrubbern [15]. Detta är alltså ekvationen för jämviktslinjen (equilibrium line) i figur 12 a.

$$\begin{cases} Henrys\ lag: p_{SO_2} = H \cdot x_{SO_2} \\ Daltons\ lag: p_{SO_2} = p_{tot} \cdot y_{SO_2} \end{cases} \Longrightarrow y_{SO_2} = \frac{H}{p_{tot}} \cdot x_{SO_2} \quad (E4.3)$$

Värdet på Henrys konstant H fås vanligtvis från experimentella labbförsök. Från litteraturen varierade värdet på Henrys konstant mellan 1,2–1,5 M/Atm för absorption av SO_2 [29]. Henrys konstant ökar med ökad löslighet, det vill säga ju högre löslighet för ett ämne desto större blir värdet på H. SO_2 löser sig bra i vattenhaltig NaOH därför antogs Henrys konstant till 1,4 M/Atm. Från driftinstruktionerna är totala trycket i skrubbern 0,030 MPa vilket motsvara ca 300mBar.

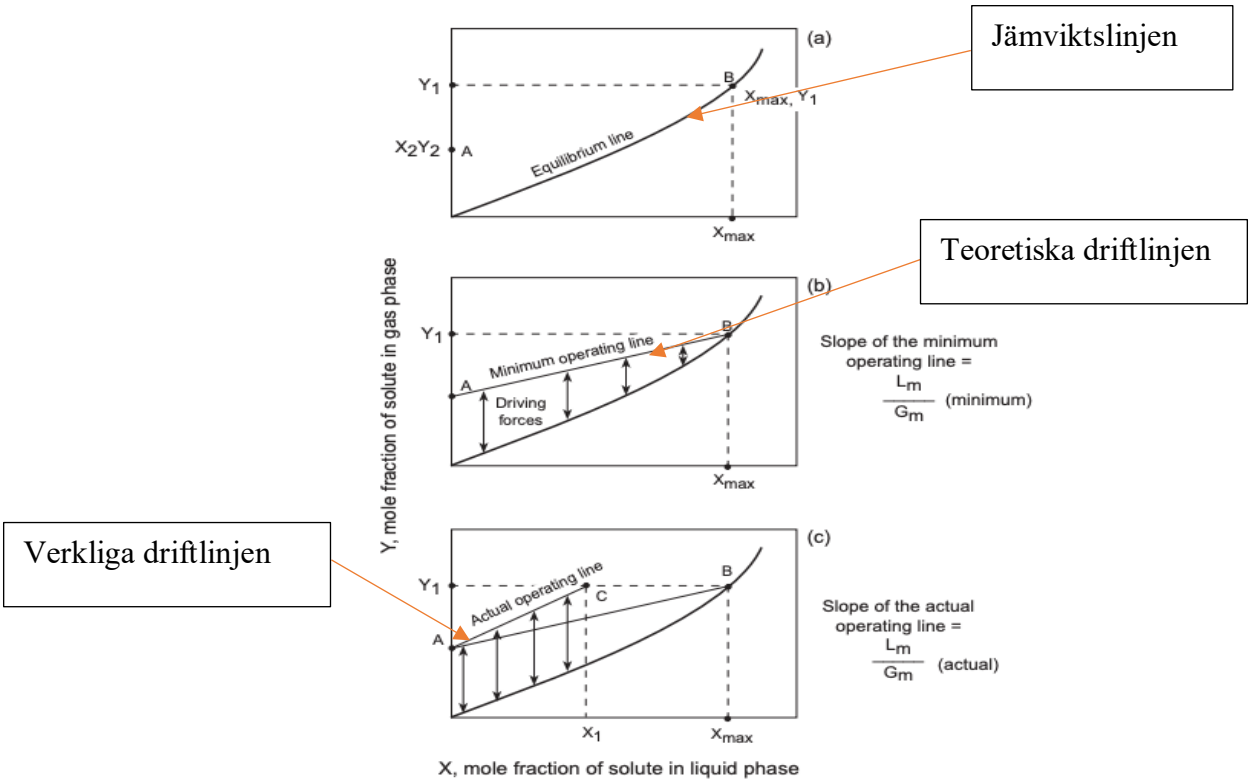
4.3.3.2 Beräkning av minimala vätske-till-gas förhållandet (teoretiska driftslinjen, minimum operating line) och verkliga driftslinjen (operating line).

Minimala vätska-till-gasförhållandet (lutningen för den teoretiska driftlinjen $(L_m/G_m)_{min}$) beräknades enligt ekvation E4.4. Därefter relaterades den teoretiska driftlinjen till verkliga driftslinjen $(L_m/G_m)_{verklig}$ genom att multiplicera $(L_m/G_m)_{min}$ med en faktor k ∈ [1,2:1,5], enligt ekvation E4.5 [15]. Ju lägre värde på k, desto bättre blir avskiljningen av SO_2 därför antogs faktorn k antagits till 1,2 i detta arbete [15]. Se figur 12 b och c.

Notera att $\left(x_{1SO_2}\right)_{jämvikt}$ i ekvation E4.4 beräknades med hjälp av ekvation E4.3.

$$\left(\frac{L_m}{G_m}\right)_{min} = \frac{y_{1SO_2} - y_{2SO_2}}{\left(x_{1SO_2}\right)_{jämvikt} - x_{2SO_2}} \quad (E4.4) \qquad \left(\frac{L_m}{G_m}\right)_{min} \cdot k = \left(\frac{L_m}{G_m}\right)_{verklig} \quad (E4.5)$$

Figur 12 McCabe-diagram som illustrerar jämviktslinjen i förhållande till verkliga- och minimala driftslinjen i ett absorptionssystem [30]. X_1 och Y_1 är utgående svaveldioxidhalter i vätskefas respektive gasfas. X_2 och Y_2 är ingående svaveldioxidhalter i vätskefas respektive gasfas. X_{max} är den maximala utgående svaveldioxidhalten i vätskefas. Punkten A och B refererar till skrubberns inlopp respektive utlopp.



Figur 12: McCabe-diagram [30]. Figur (a) visar jämviktslinjen, (b) visar jämviktslinjen och den minimala vätske-till-gasförhållandet i förhållande till jämviktslinjen, (c) visar den verkliga vätske-till-gasförhållandet i förhållande till jämviktslinjen. Vid minimal vätske-till-gasförhållandet erhålles oändligt många steg samt att utgående SO_2 i vätskefas står i jämvikt med ingående SO_2 i gasfas.

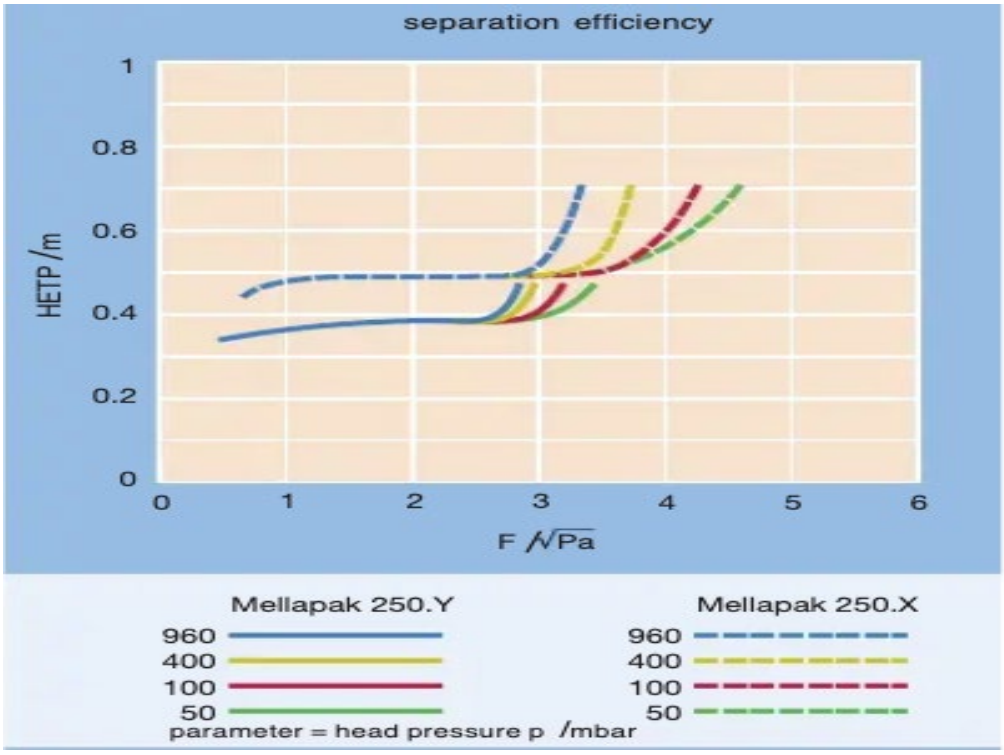
4.3.3.3 Beräkning av packningshöjden för fyllkroppsbädden

Packningshöjden för fyllkroppsbädden beräknades enligt ekvation E4.6.

$$Z = NT \cdot HETP \quad (E4.6)$$

Beräkning av antalet ideala steg (NT):
Antalet ideala steg beräknades grafisk genom stegning mellan verkliga driftslinjen och jämviktslinjen.

Beräkning av HETP-värdet:
Från litteraturen varierade värdet för HETP i strukturerade fyllkroppsbäddar mellan 0,10–0,76 m [30]. Värdet på HETP erhölls med hjälp av figur 13 [31]. Figur 13 visar en teknisk specifikation över fyllkroppsbädden (Mellapak 250.Y PP) i neutrala skrubbern. Det lönsammaste vätskebelastningen för fyllkroppsbädden i neutrala skrubbern anses vara när F-faktor är 3 $\sqrt{Pa}$ [31]. Detta ger att HETP=0,42 m vid 300 mBar. Därför har värdet på HETP antagits till 0,42 meter.



Figur 13: Visar HETP värdet med avseende på F-faktorn för Mellapak 250Y PP [31]. Den lönsammaste värdet för F-faktor anses vara 3 pa^{0,5} vilket ger HETP till 0,42 m vid 300mBar. I figuren visas raka och streckiga linjer. Raka linjerna tillhör bädden i neutrala skrubbern.

4.3.4 Visuell undersökning av neutrala skrubber och droppavskiljarna under en revision 04/07–2022.

Under revisionen (det vill säga när skrubbern undersöktes visuellt) undersöktes fyllkroppsbädden prestanda i neutrala skrubbern. Dessutom undersöktes distributionssystemet ifall den hade varit igensatt eller inte. Droppavskiljarna mellan neutrala och suraskrubbern undersöktes också för att se ifall det fanns beläggningar.

4.4 Undersökning av gipsproblematiken

4.4.1 Litteraturstudie

För att kunna ta reda på orsaken till gipsbildning i den sura skrubbern gjordes en litteraturstudie med hjälp av interna rapporter från Högdalenverket [6–8].

4.4.2 Konstruktionen av fraktionsdiagram

Ett fraktionsdiagram konstruerades för möjliga produkter som bildas när avdraget från skrubber 1 och skrubber 2 blandas ihop i förneutraliseringstanken för att få en uppfattning för hur mycket gips som bildades i förneutraliseringstanken. Driftdata, som koncentrationerna av Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+} och Na^+ i förneutraliseringstanken, som behövdes för att konstruera fraktionsdiagrammet erhölls från en internrapport från Högdalenverket [6] då inga analyser har utförts i detta arbete. Koncentrationsvärdena för samtliga joner utgjordes av ett medelvärde av ett trippelprov och visas i tabell 2.

Tabell 2: Visar koncentrationsvärdena av ett trippelprov i förneutraliseringstanken [6].

Ämnen	**Koncentration (mM)** **Medelvärde av ett trippelprov**
Cl^-	837,20
SO_4^{2-}	13,30
Ca^{2+}	295,20
Na^+	184,20

5 Resultat och diskussion

I detta delkapitel presenteras resultatet från driftdatan och litteraturen kring orsaker bakom kortvariga överskridanden av svaveldioxid. Beräkningsresultatet för fyllkroppsbäddens höjd i neutrala skrubbern och resultatet från revisionen sommaren 2022 presenteras. Slutligen förklaras orsaker kring gipsproblematiken. Lösningsåtgärder för arbetes mål beskrivs också.

5.1 Resultat från litteraturstudien och uppföljningen av driftsdata

5.1.1 pH-värdet och koncentrationen hos absorbenten

5.1.1.1 Resultat från litteraturen:

- Alkalisk miljö är gynnsam för våta avsvavlingsprocesser då avskiljningsgraden ökar med pH-värdet [27]. I en alkalisk miljö blir de sura föreningarna som bildas under avsvavlingsreaktionsförloppet neutraliserade. Detta kommer i sin tur leda till att jämvikten för huvudbruttoredaktionen (Reaktion R3.14) förskjutas mot produkten [25], det vill säga bättre avskiljning av svaveldioxid [19,32].
- Avskiljningsgraden för svaveldioxid ökar med ökad koncentration av natriumhydroxid. Detta beror på att vid högre koncentrationer av natriumhydroxid massöverföringskoefficienten i vätskefas, det vill säga k_x i ekvation 3.1 ökar och minskar därmed vätskefilmmotståndet. Detta leder till högre massöverföring [19,32].

5.1.1.2 Resultat från driftsdata 1–3:

- Figur 5 visar att pH-värdet i skrubbern spelar en väsentlig roll för avskiljningsgraden för SO_2. Avskiljningsgraden ökar med ökad pH-värde. Detta betyder att alkaniteten är en viktig faktor för SO_2-reduktionen (figur 5).
- Värdet på pH:et ökar med ökad dosering av skrubbervätska (figur 5 och 7).

5.1.2 Vätske-gas-förhållande

5.1.2.1 Resultat från litteraturen:

- Värdet för vätske-till-gasförhållandet (L/G) varierar vanligtvis mellan 5–25 l/m^3 [19,32]. Ju högre absorptionsförmåga hos absorbenten desto lägre blir förhållandet L/G. Ett högt värde på L/G ökar mängden vätskedroppar per volymenhet vilket främjar absorptionen av SO_2.
- Förhållandet mellan gas och vätska måste dock kontrolleras då ett högt värde på L/G leder till ökat tryckfall över skrubbern [19,25]. Det kan också försämra avskiljningsgraden, eftersom vätskedropparna kan kollidera med varandra och bilda större droppar vilket försämrar massöverföringen [25].

5.1.2.2 Resultat från driftsdata 1–3:

- Enligt driftsinstruktionerna ska totalt sprutat vätska på fyllkroppsbädden uppgå till 170 000 l/h och de 3 dysorna i neutrala skrubber ska totalt klara av att spruta 205 020 l/h skrubbervätska. Detta betyder att det totala vätskeflödet in till skrubber är 375 020 l/h. Ett medelvärde på mängden rökgas in till neutrala skrubbern är cirka 160 000 Nm^3/h [3]. Detta betyder att vätske-till-gas förhållandet är 375 020/160 000 = 2,34 l/m^3. Vätske-till-gas förhållandet till är ungefär hälften så stort som litteraturen förordrar.

5.1.3 Rökgassammansättningen

5.1.3.1 Resultat från litteraturen:

- Fukthalten i gasen främjar absorptionskapaciteten vid rökgasrening då fukten bidrar till bättre upplösning av absorbenten i vattendropparna [25].
- Höga halter (mg/Nm^3) av partiklar som stoft i rökgasen kan orsaka att fyllkroppsbädden sätts igen. Detta medför att kontaktytan mellan gasen och vätskan minskar vilket försämrar massöverföringen och därmed avskiljningsgraden av svaveldioxid [25].
- Vidare kan vissa föroreningar som återfinns i rökgasen reagera med absorbenten för att bilda oönskade produkter. Till exempel kan koldioxid (CO_2) kan reagera med vatten vid pH≅8 och bilda kolsyra (H_2CO_3), kolsyran kan sedan reagera vidare med NaOH för att bilda natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) [25].
- När ingående svaveldioxidhalten (mg/Nm^3) ökar in till neutrala skrubbern leder vanligtvis till en ökning av massöverföringshastigheten. Detta kan förklaras genom att högre SO_2-koncentration ger högre partialtryckskillnaden se ekvation E3.1 [25,26,27].

5.1.3.2 Resultat från driftsdata 1–3:

- Tryckfallet minskar med ökat halt stoft i rökgasen (figur 6). Lägre tryckfall resulterade då till högre SO_2-halt i renade rökgasen, det vill säga sämre avskiljningsgrad (figur 5 och 6).
- Tryckfallet minskar när halten svaveldioxid ökar i rökgasen. Tryckfallet är beroende av hur mycket SO_2 som återfinns i rökgasen. Högre SO_2-halt in till neutrala skrubbern resulterar till lägre tryckfall och därmed sämre avskiljningsgrad (figur 5 och 8).
- Högre halt vattenånga gynnar reduktionen av SO_2 och mängden syrgas och koldioxid visar ingen stor påverkan på SO_2-reduktionen (figur 8).
- pH:et i neutrala skrubbern blir ibland över 8 (figur 5) vilket kan bidra till att CO_2 i rökgasen reagerar med vattenånga och natriumhydroxid. Men påverkan är dock liten, då pH-värdet sjunker snabbt tillbaka under 8 (figur 5 och 8).

5.1.4 Temperatur och gasflödeshastighet

5.1.4.1 Resultat från litteraturen:

- Lägre temperaturer ger högre partialtryck. Vid höga partialtryck kommer SO_2 att lösa sig mer i vätskan (enligt Henrys lag, ekvation E3.2) [15,26].
- Ökning av gasflödeshastigheten i skrubbern medför större turbulens i systemet, vilket i sin tur medför minskning av gasfilmensmotståndet, det vill säga ökning i den enskilda massöverföringskoefficienten i gasfas ekvation E3.1. Detta resulterar i sin tur till högre massöverföring av SO_2 från gasfas till vätskefas och därmed bättre avskiljningsgrad [19, 32].
- Uppehållstiden mellan gas-vätskekontakten minskar med ökad gasflödeshastighet vilket kan leda till att den kemiska absorptionen mellan svaveldioxiden och natriumhydroxiden inte hinner ske. Detta försämrar massöverföringen och därmed avskiljningsgraden [19,26].

5.1.4.2 Resultat från driftsdata 1–3:

- Rökgashastigheten in till skrubber visar påverkar inte avskiljningsgraden av svaveldioxid (figur 9). I detta fall varierar rökgashastigheten in till skrubber, men väl inne i skrubbern är rökgashastigheten mer eller mindre konstant. Därför visar rökgashastigheten inte stor påverkan på avskiljningsgraden av svaveldioxid.
- Ingen driftdata på temperaturvariationerna i neutrala skrubbern kunde erhållas från Högdalenverket.

5.1.5 Sammanfattning av studerande driftsparametrarna och åtgärder för bättre avskiljning av svaveldioxider.

Det som kan konstateras från driftdata är att fuktigheten, alkaliteten, förhållandet mellan vätska-till-gas och halten ingående svaveldioxidhalten in till neutrala skrubbern spelade roll för avskiljningsgraden. Av de fyra parametrarna är det alkaliteten och förhållandet mellan vätska-och-gas som anses vara enklast att optimera.

5.1.5.1 Åtgärd: pH optimering i neutrala skrubber.

Alkaliteten i skrubbern bestäms av pH-värdet och ju högre pH värde desto bättre avskiljningsgrad. Genom att installera en givare som mäter svaveldioxidhalten vid pannans utlopp och en regulator i doseringspumpen kan pH-värdet optimeras i neutrala skrubbern.

Optimeringen innebär att konstruera en kurva där olika börvärden för pH:et ansätts med avseende på halten svaveldioxid efter pannan [22]. Om halten svaveldioxid är hög, ska pH öka i skrubbern och vice versa.

- En fördel med pH-optimeringen skulle betyda besparing av kemikalier som natriumhydroxid i skrubbervätskan. Ju lägre bildad svaveldioxidhalt efter förbränningen, desto mindre koncentration av natriumhydroxid behöver doseras in [33].

- Nackdelarna skulle kunna vara att om höga koncentrationer av natriumhydroxid doseras i skrubber då kan det leda till att recirkulationsvätskan densitet öka och bli mer viskös, vilket betyder högre belastning på recirkulationspumparna som används för att recirkulera skrubbervätskan [33].
    - Kostnaden för pH-optimeringen skulle avse endast arbetskostnaden då allt material som behövs finns redan [22].

5.1.5.2 Åtgärd: Optimera vätske-till-gas förhållandet.

Resultatet visar att mängden vätska in till skrubber är relativt liten till mängden rökgas och det påverkar i sin tur avskiljningsgraden av svaveldioxid. Mängden vätska bör öka 1,5–2 gånger mer än vad den är idag för att öka avskiljningsgraden av svaveldioxid.

- Fördelen är att reduktionen av svaveldioxiden ökar [23].
- Nackdelen är att nya pumpar med starkare effekt behöver installeras samt att modifikation av rörledningar för recirkulationen och distributionssystem över fyllkroppsbädden behöver göras [23].
    - Ökning av vätske-till-gas förhållandet 1,5–2 gånger mer än vad den är idag skulle innebära en totalkostnad på ca 2–3 Mkr [23].

5.2 Beräkningsresultat av fyllkroppsbäddens höjd.

Den genomsnittliga veckomedelhalten av svaveldioxid (SO_2) beräknades till ca 700 mg/Nm^3 år 2020 och 2021, se figur 10 och 11. Detta betyder att fyllkroppsbädden ska dimensioneras om för att klara en maximal tillåten halt på 700 mg/Nm^3 svaveldioxid. Syreöverskottet och gasfuktigheten uppskattades till 5,60%, respektive 17,6% år 2020 och 2021.

Teoretisk fyllkroppshöjden presenteras i tabell 3 för maximal ingående halt på 700 mg/Nm^3 SO_2, detaljerade beräkningar presenteras i bilaga 2.

Tabell 3: Resultatet för beräkningen av fyllkroppshöjden.

Ekvation	HETP [m]	Antal ideala steg = NT [-]	Höjden=Z [m]
$\boldsymbol{Z = NT \cdot HETP}$	0,42	8	3,36

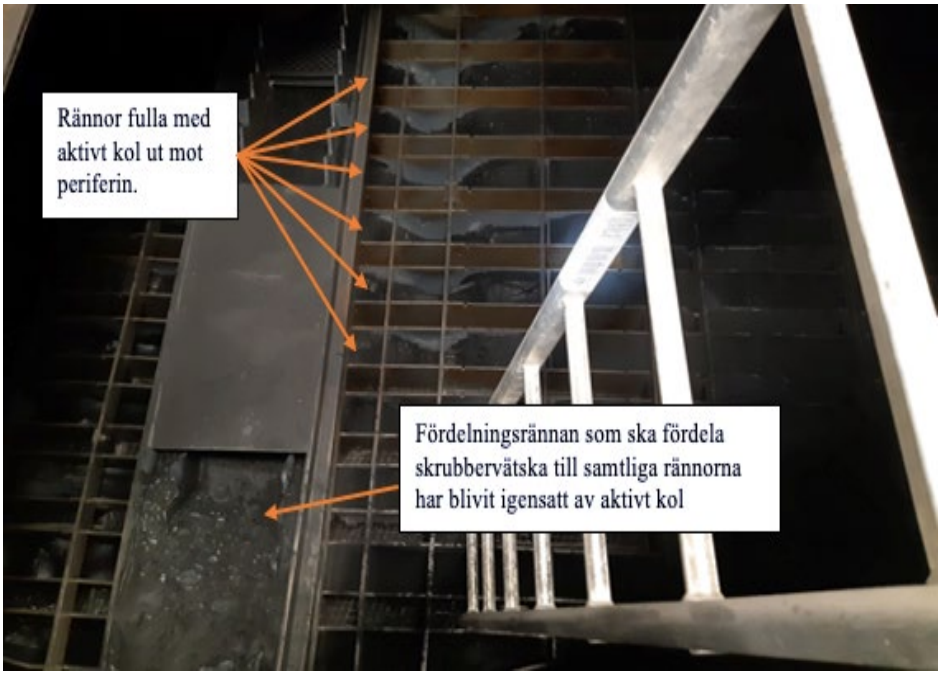
Beräkningsresultatet för fyllkroppsbäddenshöjd uppgick till 3,36 meter, vid 700 mg/Nm^3 ingående SO_2, se tabell 3. Idag är fyllkroppsbädden ca 4,00 meter hög och den är dimensionerad för maximal tillåten halt på 600 mg/Nm^3, men under kortare tid (<30 min) får uppgå till 1000 mg/Nm^3.

Den befintliga fyllkroppbäddens höjd är överdimensionerad för att klara högre halter (mg/Nm^3) av svaveldioxid under kortare tider. Den teoretiska beräkningen av fyllkroppsbädden stämmer bra överens med den befintliga fyllkroppsbädden. Därav behöver fyllkroppsbäddens höjd inte byggas om för att klara en maximal ingående halt på 700 mg/Nm^3 SO_2.

5.3 Resultat från revisionen Sommaren 04/07–2022

Under revisionen konstaterades att distributionssystemet för skrubbervätskan över fyllkroppsbädden var igensatt med svart poröst material, som antogs vara aktivt kol och som antas komma ifrån recirkulationsflödet, se figur 14. Enligt uppgifter från Högdalenverket ska rännorna varit igensatta sedan driftsstart år 2004. Däremot har igensättningen varierat från år till år [2,24]. Aktiva kolet som har ansamlats i rännorna kan leda till ojämn distribution av skrubbervätskan över fyllkroppsbädden. Det betyder att tvärsnittsarean över fyllkroppsbädden inte utnyttjas optimalt och att vätske-gas-kontakten minskar, speciellt längst periferin, och därmed försämras avskiljningsgraden.

Dessutom har fyllkroppsbäddens material blivit sliten och gammal. Plastmaterialet har börjat sönderdelas och plastmaterialets ytterväggar har blivit glatta, det vill säga halkigt i stället för sträva vilket försämrar fyllkroppsbäddens prestanda.

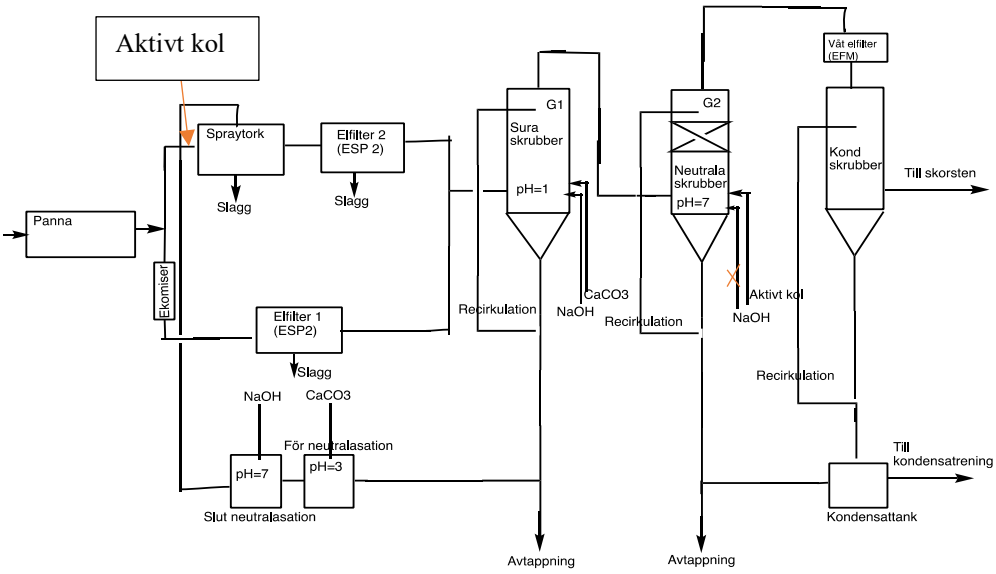


Figur 14: Distributionssytemet i neutrala skrubber. Bilden visar tydligt att distribitionsrännorna är igensatta med aktivt kol.

5.3.1 Åtgärdsförslag för distributionssystemet och fyllkroppsbäddens prestanda.

Resultatet från revisionen visar att distributionssystemet har varit igensatt av aktivt kol. För att bli av igensättningarna av aktiva kolet och förbättra reduktionen av svaveldioxid, föreslås följande:

- **Åtgärd 1:** Att det aktiva kolet doseras in i gaskanalen vid pannans utlopp för att fånga upp dioxinerna, se figur 15. Aktiva kolet med sitt innehåll kan sedan fångas upp av elektrofilter 2 (ESP 2). Dock måste beräkningar utföras för att kunna veta hur mycket kol som behöver doseras för att inte överbelasta elektrofiltren.



Figur 15: Visar första åtgärdsförslaget. Dosering av aktiva kol flyttas till rökgaskanalen innan spraytorken och elektrofiltren (ESP2).

- **Åtgärd 2:** Att kanal-distributionssystemet byts ut mot ett annat distributionssystem. Ett förslag är att byta kanal-distributionssystemet till spraydysor. En sådan åtgärd skulle innebära optimal utnyttjande av fyllkroppbäddenstvärsnittsyta och bättre utnyttjande av det aktiva kolet. Dock måste beräkningar av antalet spraydysor som behövs för optimal utnyttjade av fyllkroppsbädden utföras. Pumparna som finns idag klarar förmodligen inte klara av en högre uppfordringshöjd och därav behövs det nya pumpar med högre effekt [23].
    - Totala kostnaden för åtgärd 2 uppskattades utifrån apparaturkostnaden [34] till 107kkr, se bilaga 3. Kostnaden täcker endast inköp och installation av en dysa och inte byte av pumpar eller modifiering av rörledningar. Totala kostnaden för bytet av distributionskanalerna till spraydysor inklusive modifiering av rörledningar och byte pumpar skulle innebära ca 1,00 Mkr [23].

- **Åtgärd 3:** Byte av fyllkroppsbädden till en ny och modifiera om distributionssystemet, till exempel att förstora hålen på distributionskanalerna för att minska risken för igensättningen av aktivt kol [23].
    - Åtgärd 3 innebär billigare alternativ i jämförelse med byte av hela distributionssystem [23].

5.4 Sammanfattning av föreslagna åtgärder kring kortvariga överskridande halter av svaveldioxider (SO_2) i renade rökgasen.

Totalt fem åtgärder har föreslagits för att bli av med kortvariga överskridanden av svaveldioxider, se tabell 4. De föreslagna åtgärderna är rekommendationer och bör därför undersökas vidare.

Tabell 4: Åtgärdsförslag för överskridande SO2 halter. Tabellen redovisar även för och nackdelarna för de olika förslagen.

Nr	Åtgärd	Fördelar	Nackdelar
1	**Optimering av pH-värdet genom att ansätta olika börvärden på pH:et i neutrala med avseende på halten SO_2 efter pannan.**	• Bättre kontroll av svavelemissionerna. • Besparing av processkemikalier. • Billig och lätt konstruktion	• Kan belasta recirkulationspumparna.
2	**Byte av distributionssystem. (Kanalfördelningssystemet byts ut mot dysor).**	• Förhindrar igensättningar av aktivt kol över fyllkroppsbädden. • Fyllkroppsbäddenstvärsnittsyta utnyttjas optimal. • Bättre vätske-gaskontakt.	• Kräver starkare pumpar. • Dyr investering. • Kan leda till högre tryckfall över bädden. • Rörsystemen kan behöva modifikation.
3	**Aktiva koldosering sker i rökgaskanalen innan spraytorken och elektrofilter 2 i stället för i neutrala skrubber.**	• Förhindrar igensättningar av aktivt kol över fyllkroppsbädden. • Torr aktivt kol erhålls i stället för vått.	• Belastningen över spraytorken och elektrofilter ökar. • Ej lämplig för partiklar med hög resistivitet.
4	**Öka vätskeflödet till skrubbern med en faktor 1,5–2 gånger.**	• Bättre vätske-gaskontakt. • Kan minimera igensättningar av aktivt kol över fyllkroppsbädden. • Billigare alternativ jämfört med andra åtgärden.	• Kräver starkare pumpar med högre effekt. • Befintligt distributionssystem och rörsystem kan behöva modifikation.
5	**Byte av fyllkroppsbädden och modifiera distributionssystemet**	• Billigare än andra och fjärde förslag alternativet. • Kan innebära mindre igensättningar av aktivt kol i distributionssystemet.	• Kräver starkare pumpar med högre effekt. • Rörsystemen kan behöva modifikation.

5.5 Gipsproblematiken i sursskrubber

Gipsbildningen i sursskrubber kan bero på olika orsaker och lösligheten påverkas av olika parametrar såsom pH-värdet. Två tänkbara orsaker bakom gipsbildningen i sura skrubber är;

1. NaOH som tillsätts den sura skrubbern.
2. När avdraget från sura skrubber och neutrala skrubber blandas ihop i förneutraliseringstanken.

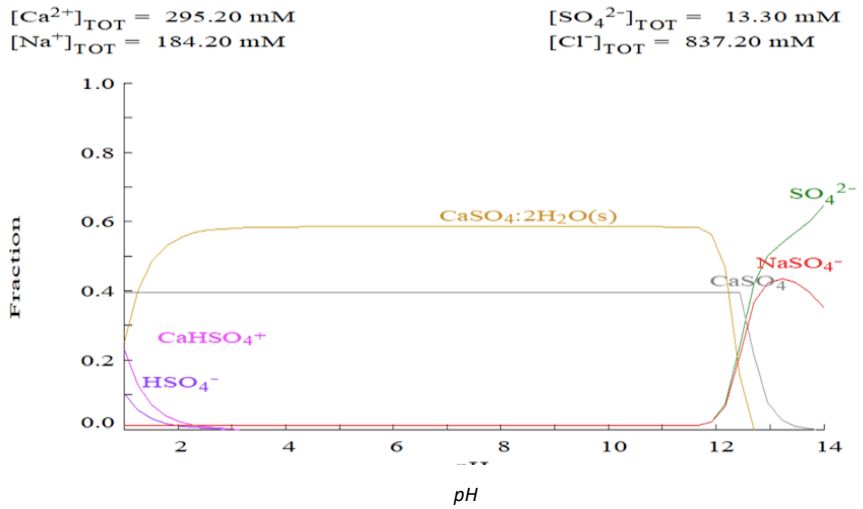
Orsak 1:
Den först nämnda orsaken innebär att vid dosering av NaOH kan svaveldioxidmolekylerna reagera med NaOH, varvid sulfit bildas. Sulfit kan i sin tur oxideras till sulfat. Sulfaten kan reagera med kalkstenmjölet varpå det bildas gips.

Orsak 2:
Andra orsaken illustreras i figur 16. Figur 16 visar ett fraktionsdiagram över möjliga produkter som bildas när avdraget från sura skrubber kommer i kontakt med avdraget från neutrala skrubbern i förneutraliseringstanken. Figuren visar att kalk och hydratiserat kalk kan bildas vid pH=3, vilket är ungefär samma pH som i förneutraliseringstanken. Detta betyder att gips kan bildas när den kalciumrika avdraget från sursskrubber blandas med sulfatrika avdraget från neutrala skrubber i förneutraliseringstanken, enligt nettojonreaktionen R3.16.

$$SO^{2-}{}_{4(aq)} + Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \leftrightharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)} \quad (R3.16)$$

Flödet från föreneutraliseringen förs sedan till slutneutraliseringssteget, där pH:et ligger på ca 7. Enligt fraktionsdiagrammet förblir lösligheten för gips ($CaSO_4$) konstant inom intervallet 1<pH<12,5. Detta betyder att gipset som bildades i förneutraliseringstanken kommer att finnas kvar i slutneutraliseringstanken.

Flödet från slutneutraliseringen förs sedan till spraytorken och elektrofilter 2 (ESP2). Om spraytorken eller elektrofilter 2 (ESP2) inte fångar upp gipset från rökgasen som har bildads i förneutraliseringen, kommer de med stor sannolikhet att gå in i sura skrubber och beläggas i droppavskiljaren, vilket ledet till tryckfall.



Figur 16: Fraktionsdiagram för möjliga produkter då $CaCl_2$ reagerar med $NaSO_4$ vid 25°C. X-axeln visar pH-värdet och y-axel visar fraktion av produkterna. Värdena på koncentrationerna mättes i förneutraliseringstanken år 2008 och utgörs av ett medelvärde av trippelprov. Koncentrationsvärdena är tagna från en internrapport [6].

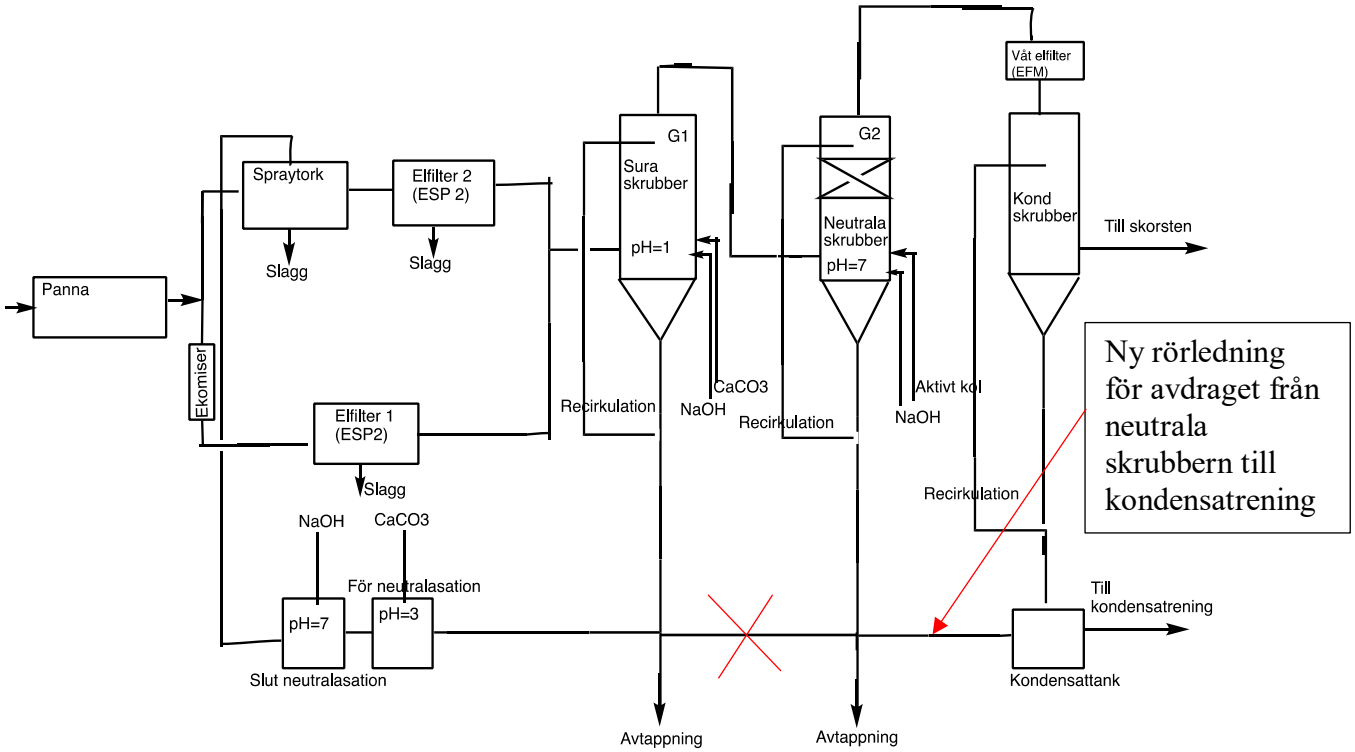
5.5.1 Eventuella lösning och åtgärder för gipsproblematiken

För att bli av med gipsbildningen i den sura skrubbern bör avdragen från både den sura skrubbern och neutrala skrubber separeras, en möjlig lösning skulle vara är att; endast avdraget från sura skrubber förs till förneutraliseringstanken och sedan till slutneutraliseringstanken för att sedan avdunstas i spraytorken. Avdraget från neutrala skrubber kan föras med kondensatavdraget till kondensatreningen, se figur 17. Men detta kan leda till nybyggnation av befintliga rökgasreningen.

- Möjligtvis kan dessa steg behövas byggas till innan den befintliga kondensatreningen:
  - Sedimenteringssteg för uppfångning och återcirkulation av aktivt kol till neutrala skrubbern [4].
  - Kemiskt steg med TMT (Trinatriumsalt) som fällningskemikalie för uppfångning av tungmetaller [4].
  - Sandfilterför uppfångning av mindre partiklar [4].

Kostnaderna för en nybyggnation skulle innebära drifts- och underhållskostnader samt nybyggnation av rörsystem. Alla nya steg som behöver byggas till (det vill säga de som står punkterade ovan) kondensatreningsanläggningen finns redan [24].

Figur 17 visar hur den nya konstruktionen på rörledningen för avdraget från neutrala skrubbern som har föreslagit.



Figur 17:Panna 4 rökgasreningsanläggning. Avdraget från neutrala skrubber förs nu till kondensatreningen. X:et visar borttagna rörledningen.

6 Slutsats

Detta arbete fokuserade på att finna orsaken till problemen bakom kortvariga överskridande av svaveldioxider i den renade rökgasen till luft, och gipsbildningen i våta rökgasreningsanläggningen, samt komma med förbättringsåtgärder.

Flera förbättringsåtgärder har föreslagits för kortvariga överskridande av svaveldioxider i den renade rökgasen. De två mest lämpligaste lösningsalternativen med avseende på konstaderna och operationstiden är byte av fyllkroppsbädden samt att modifiera om distributionssystemet. De bästa men de mest kostsamma lösningsalternativen är ett byte av hela distributionssystemet till spraydysor samt att öka vätske-till-gas förhållandet i neutrala skrubbern, vilka rekommenderas om byte av fyllkroppsbädden eller om modifieringen av distributionssystemet, inte ger någon förbättring och att det aktiva kolet fortsätter att ackumuleras i distributionskanalerna. Ytterliga lösningsalternativ som föreslagits i syfte att bli av med kortvariga överskridanden av svaveldioxiderna i den renade rökgasen är optimering av pH:et i den neutrala skrubbern samt att doseringen av aktiva kolet byter plats till rökgaskanalen innan partikelavskiljningsutrusningen. Samtliga lösningsalternativ för förbättringsåtgärder, bör ses som rekommendationer och behöver utvärderas vidare.

Fyllkroppbäddens höjd i neutrala skrubbern visade sig vara korrekt inställd på 4 meter för att klara av svaveldioxidhalterna i ingående rökgasen till neutrala skrubbern.

För gipsproblemtiken som uppstår i den sura skrubbern föreslås att avdraget från sura skrubber och neutrala skrubber inte blandas ihop i reningsprocessen. En lösning för det kan vara att avdraget från neutrala skrubber förs med kondensationsavdraget till kondensatreningen. Dock krävs det nybyggnation av den befintliga kondensatreningsanläggningen med ytterligare reningssteg såsom sedimenteringssteg, kemiskt steg och sandfilter.

7 Referenser

1. Pernilla Reuterlov. (2021). *Högdalenverket Stockholm Exergi, miljörapport 2021.* Högdalen: Stockholm Exergi.

2. Lindman, E.-k. (2022, Jul-Aug). Rökgasrening. (M. Salem, Interviewer)

3. Bjurenborg, R. (2022, Jul-Aug). Rökgasrening. (M. Salem, Interviewer)

4. Persson, P. O. (2018). *Miljöskyddsteknik. Teknik och strategier för miljöskydd.* Stockgolm: Inst. för ingenjrspedagogik, KTH.

5. Bisaillon, M. Finnveden, G. Noring, M, Stenmarck. Å, Sundberg, J, Sundqvist, J.-o., & Tyskeng, S. (2009). *Nya styrmedel inom avfallsområdet? .* Stockholm: KTH, Arkitektur och samhällsbyggnad.

6. Hall, B. (2008). *Utvärdering av beläggningsproblem i P4.* Högdalen: Stockholm Exergi.

7. Nyman. F. (2011). Förstudie angående gipsbildning och åtgärder för droppavskiljare i den våta tökgasreningen till P4 i Högdalen. Stockholm; Högdalenverket.

8. Eidensten, G. (2007). Förbrättningsprojekt P4. (Projektnummer RP000034/W0272536). Stockholm; Högdalenverket.

9. Richards, J-R. (2000). *Control of Gaseous Emissions Student Manual.* North Carolina: Environmental Research.

10. Lawrence K. Wang, Clint Williford, and Wei-Yin Chen. (2005). Desulfurization and Emissions Control. In N. C.-T. Lawrence K. Wang, *Advanced Air and NoisePollution Control* (Vol. 2). Totowa, New Jersey: Human Press.

11. Kumar, L. & Jana, S. (2021, March 01). Advances in absorbents and techniques used in wet and dry FGD: a critical review. Reviews in Chemical Engineering.

12. ATM international, Inc. LIQUID DISTRIBUTOR/ REDISTRIBUTOR Through Type. 2022; Tennyson Parkway Plano, TXUnited States: https://www.amtintl.com/liquid-distributor-redistributor-trough-type

13. Thierry, L. Felix, F. Frederik, N. Michele, C. Antoine P, Ivan, J. Thomas, B. Serge, R. Luis, D. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). EUR 28836 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2017

14. James A. Fay, D. S. (2002). *ENERGY AND THEENVIRONMENT.* New York: Oxford University Press, Inc.

15. McCabe W. L., Smith J. C. & Harriott P.: Unit Operation of Chemical Engineering, Seventh edition (International edition)

16. Anderson, W. H. (1999). *Chemical Reaction Engineering.* New York: John Wiley & Sons, Inc

17. Gbadamosi, M. N. (2016). Absorption and Stripping Columns. In M. N. Gbadamosi, *Practical Column Design Guide* (pp. 215-294). Gewerbestrasse: Springer.

18. Claus E. Weinell, P. I.-J. (1992). *Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity.* Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark. Lyngby, Denmark: Ind. Eng. Chem. Res.

19. Wang, Z. Peng, Y. Gui, S. Zhang, G. (2015). *Absorption of Sulfur Dioxide with Sodium Hydroxide Solution in Spray Columns.* Ind. Eng. Chem. Res.

20. Lars, K.G. Avsvovlingsprocesser. Kemi och processteknik. Danska Kedelforening. Jan 1985.

21. SFS 2013:253 lag om förbränning av avfall. https://www.riksdagen.se/sv/dokument-lagar/dokument/svensk-forfattningssamling/forordning-2013253-om-forbranning-av-avfall_sfs-2013-253

22. Nilsson, R. (2022, Jul 18). pH-optimering. Stockholm Exergi: Högdalenverket (M. Salem, Interviewer)

23. Pavlov, D. Coz, L.P. Ekström, M. (2022, Sep 02). Distribution system. LAB, Stockholm Exergi: Högdalenverket (M. Salem, Interviewer)

24. Lindström, M. (2022, Jun 22). Rökgasrening. Stockholm Exergi: Högdalenverket. (M. Salem, Interviewer)

25. Hanif, M.A., Ibrahim, N. & Abdul Jalil, A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environ Sci Pollut Res* 27, 27515–27540 (2020).

26. Zhu, J. Ye, S-C. Bai, J. Wu, Z-Y. Liu, Z-H. Yang, Y-F. (2015, Jan). A concise algorithm for calculating absorption height in spray tower for wet limestone–gypsum flue gas desulfurization. *Fuel Processing Technology, 129*, pp. 15-23.

27. Zhou, C. Z. (2020, sep 08). Study on SO2 Absorption Characteristics in Two-stage Wet Desulfurization Process. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci., 571*.

28. Löfgren, B.-E. (2003, 09 22). Räkna om ppm till mg/Nm^3 normaliserat till 10% O2. Äfab.

29. Sander, R. (2014, Oct 7). Compilation of Henrys law constants, version 3.99. Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, Mainz, Germany: Atmos. Chem. Phys. Discuss.

30. Ludwig, E. E. (1997). Packed Towers. In E. E. Ludwig, *Applied Process Design for Chemical & Petrochemical Plants* (Vol. 2, pp. 230-415). Elsevier.

31. SULZER chemtech. *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation.* Pasadena, USA.

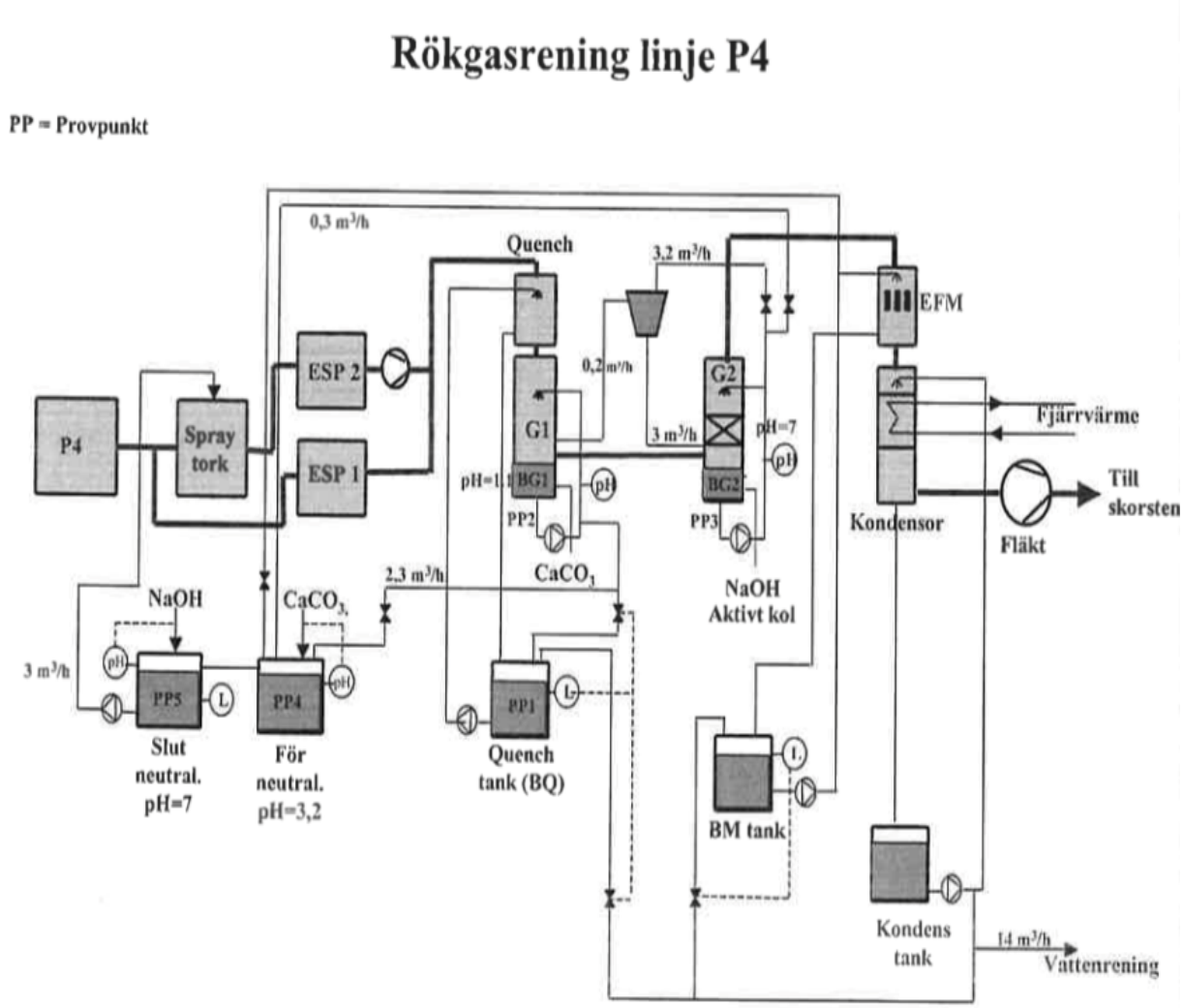
32. Schultes, M. (1999, Jan 29). Absorption of Sulphur Dioxide with Sodium Hydroxide Solution in Packed Columns. *Chem. Eng. Tecknol, 21*(2), pp. 201-209.

33. Kazkaz, M, B. Kemiingenjör. (2022, Juni 14). Gipsproblematiken. Stockholm Exergi: Högdalenverket/Brista verket. (M. Salem, Interviewer)

34. Peters MS, Timmerhaus KD. Plant design and economics for chemical engineers. 4 ed. Colorado: McGraw-Hill, Inc; 1991.

Bilaga 1: Panna 4 rökgasreningsanläggning

Figur 18 nedan visar detaljerad bild över panna 4:s rökgasreningsanläggning [6].



Figur 18: Detaljerad bild över rökgasreningen på P4 vid Högdalenverket.

Bilaga 2: Beräkning av fyllkroppsbädden i neutrala skrubbern

Parametrar och antaganden

Henrys konstant	1,4	[M/Atm]
Dimensioneringstrycket	0,03	[MPa]
Dimensioneringstemperatur	66	[°C]
Gasens molvolym vid 1 Atm och 0°C	22,4	[Nm^3/kmol]
HETP	0,42	[m]
Syrgas vid uppmätt tillstånd	5,6	[vol-%]
Vattenånga vid uppmätt tillstånd	17,6	[vol-%]
Skrubbervätskans densitet	1300	[kg/m^3]
Systemet arbetar vid stationära förhållanden	-	[-]
Systemet arbetar vid isoterma förhållanden	-	[-]
Låga halter antas och inga flödesförändringar	-	[-]

Jämviktslinjens ekvation

Henrys och Raoults lag;

$$\begin{cases} p_{SO_2} = H \cdot x_{SO_2} \\ p_{SO_2} = p_{tot} \cdot y_{SO_2} \end{cases} \Longrightarrow p_{tot} \cdot y_{SO_2} = H \cdot x_{SO_2} \Longrightarrow y_{SO_2} = \frac{H}{p_{tot}} \cdot x_{SO_2} = m \cdot x_{SO_2}$$

Från litteraturen antogs Henrys löslighetskonstant till 1,40 [M/Atm = mol/(dm^3 · Atm)] . Detta motsvarar $1{,}38 \cdot 10^{-5}$ [kmol/(m^3·Pa)]. Densiteten för skrubbervätskan (30 vikts-% NaOH) vid 66°C beräknades med hjälp av en programvara (handymath.com) till 1300 kg/m^3. Molmassan för skrubbervätskan beräknades till 24,6 kg/kmol. Då kan Henrys konstant skrivas om till en Henrys flyktighetskonstant, definierad som partialtrycket för ett ämne genom fraktionen av ämnet i vätskefas vid utspäddlösning och vid jämvikt.

$$\frac{1300 \left[\frac{kg}{m^3}\right]}{1{,}38 \cdot 10^{-5} \left[\frac{kmol}{m^3 \cdot Pa}\right] \cdot 24{,}6 \left[\frac{kg}{kmol}\right]} \approx 38{,}2 \cdot 10^5\ Pa$$

Det totala trycket i skrubber har antagits till 0,030 MPa.

Lutning för jämviktslinjen (m);

$$m = \frac{H}{p_{tot}} = \frac{38{,}2 \cdot 10^5}{0{,}30 \cdot 10^5} \approx 127{,}6\ [-]$$

Ekvationen för jämviktslinjen blir;

$$\boldsymbol{y_{SO_2}} = \frac{H}{p_{tot}} \cdot x_{SO_2} = m \cdot x_{SO_2} = \mathbf{127{,}6 \cdot x_{SO_2}} \quad (B3.1)$$

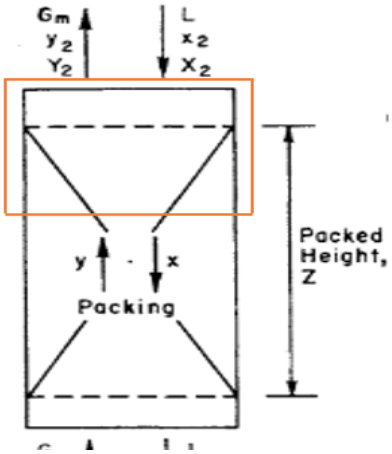
Driftslinjes ekvation

Materialbalanser runt systemgränsen (orangea området i figur 19)

$$y_{SO_2} = \frac{L_m}{G_m} \cdot x_{SO_2} + y_{2SO_2} + \frac{L_m}{G_m} \cdot x_{2SO_2} \ (B3.2)$$

Om man antar att skrubbervätskan är ren från $SO_{2(aq)}$ betyder det att sista termen i ekvation B3.2 kan strykas bort. Då kan ekvationen skrivas om till;

$$y_{SO_2} = \frac{L_m}{G_m} \cdot x_{SO_2} + y_{2SO_2} \quad (B3.3)$$



Figur 19: Ett skrubbersystem, orangea området visar systemgränsen för materialbalanserna.

Ekvation B3.3 är driftslinjensekvation. För att kunna räkna ut lutningen L_m/G_m måste den minimala vätske-gasförbrukning $(L_m/G_m)_{min}$ räknas först för att sedan multiplicera det med faktor 1,2. Vid minimala vätske-gasförbrukning erhålles oändligt många ideala steg. Lutningen för minimala vätske-gasförbrukning kan då beräknas enligt;

$$\left(\frac{L_m}{G_m}\right)_{min} = \frac{y_{1SO_2} - y_{2SO_2}}{x_{1(SO_2)jämvikt} - x_{2SO_2}} \quad (B3.4)$$

Den ingående halten SO_2 har förslagits till 700 mg/Nm^3. Värdet normaliserades till 11% O_2 torrgas enligt;

$$\frac{21\% - 11\%}{21\% - 5{,}6\%} \cdot 700 \left[\frac{\text{mg}}{Nm^3}\right] \approx 454{,}5 \left[\frac{\text{mg}}{Nm^3} vid\ 11\%\ O_2\right]$$

$$\frac{100\%}{100\% - 17{,}6\%} \cdot 454{,}5 \left[\frac{\text{mg}}{Nm^3} vid\ 11\%\ O_2\right] \approx 551{,}6 \left[\frac{\text{mg}}{Nm^3} torrgas\ vid\ 11\%\ O_2\right]$$

11% är den studerade halten O_2 och 5,6 är den uppmätta halten O_2. 17,6% är den uppmätta halten vattenånga i rökgasen. Ingående och utgående halt SO_2 i rökgasen konverterades till ppm enligt;

$$Ingående\ SO_2 : y_{1SO_2} = \frac{551{,}6 \left[\frac{kg}{Nm^3} torrgas\ vid\ 11\%\ O_2\right] \cdot 22{,}4 \left[\frac{Nm^3}{kmol}\right]}{64{,}06 \left[\frac{kg}{kmol}\right]} \approx 193\ ppm$$

$$Utgående\ SO_2 :\ y_{2SO_2} = \frac{50 \left[\frac{kg}{Nm^3} torrgas\ vid\ 11\%\ O_2\right] \cdot 22{,}4 \left[\frac{Nm^3}{kmol}\right]}{64{,}06 \left[\frac{kg}{kmol}\right]} \approx 17{,}5\ ppm$$

Värdet 22,4 är gasens volym vid standardtillstånd 0°C och 1 Atm och är härledd från allmän agaslagen.

Vid minimala vätskegas-förbrukningen står y_1 i jämvikt med x_1. Detta betyder att x_1 kan beräknas med ekvation 3.1 enligt:

$$y_{1SO_2} = 127{,}6 \cdot x_{1SO_2} \Longrightarrow x_{1SO_2} = \frac{y_{1SO_2}}{127{,}6} = \frac{193\ ppm}{127{,}6} \approx 1{,}51\ ppm$$

Den minimala vätske-gasförbrukning beräknas då med hjälp av ekvation B3.4;

$$\left(\frac{L_m}{G_m}\right)_{min} = \frac{y_{1SO_2} - y_{2SO_2}}{x_{1SO_2} - x_{2SO_2}} = \frac{193\ ppm - 17{,}5\ ppm}{1{,}51\ ppm - 0\ ppm} \approx 116{,}0\ \frac{(ppm\ SO_{2(aq)})/(ppm\ Vätska)}{(ppm\ SO_{2(aq)})/(ppm\ gas)}$$

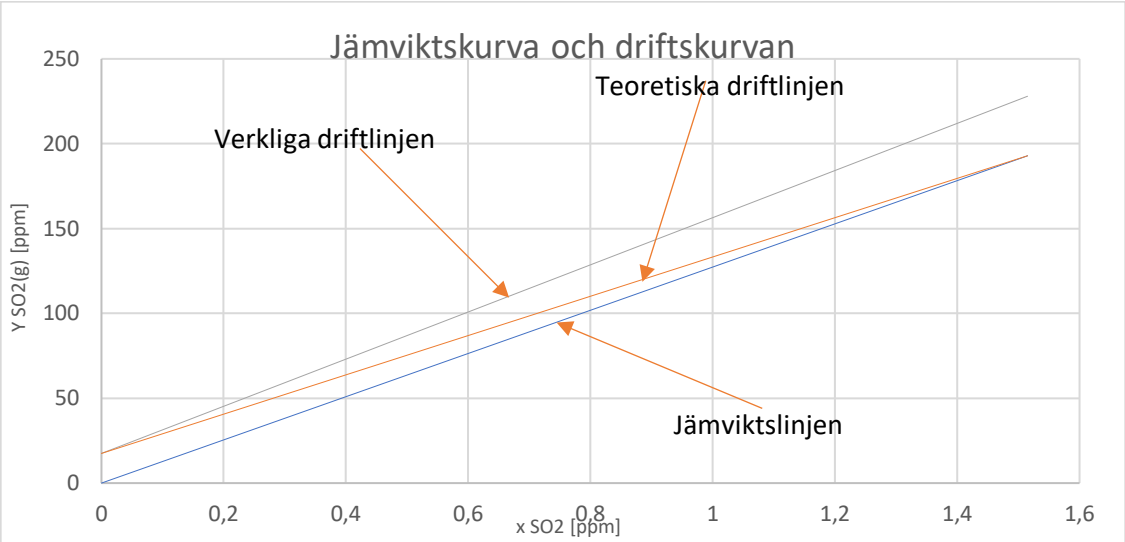
Den verkliga vätske-gasförbrukning blir då;

$$\left(\frac{L_m}{G_m}\right)_{verklig} = \left(\frac{L_m}{G_m}\right)_{min} \cdot k = 116{,}2 \cdot 1{,}2 = 139{,}0\ \frac{(ppm\ SO_{2(aq)})/(ppm\ Vätska)}{(ppm\ SO_{2(aq)})/(ppm\ gas)}$$

Driftslinjens ekvation blir då;

$$\boldsymbol{y_{SO_2}} = \frac{L_m}{G_m} \cdot x_{SO_2} + y_{2SO_2} = \mathbf{139{,}0 \cdot x_{SO_2} + 17{,}5}$$

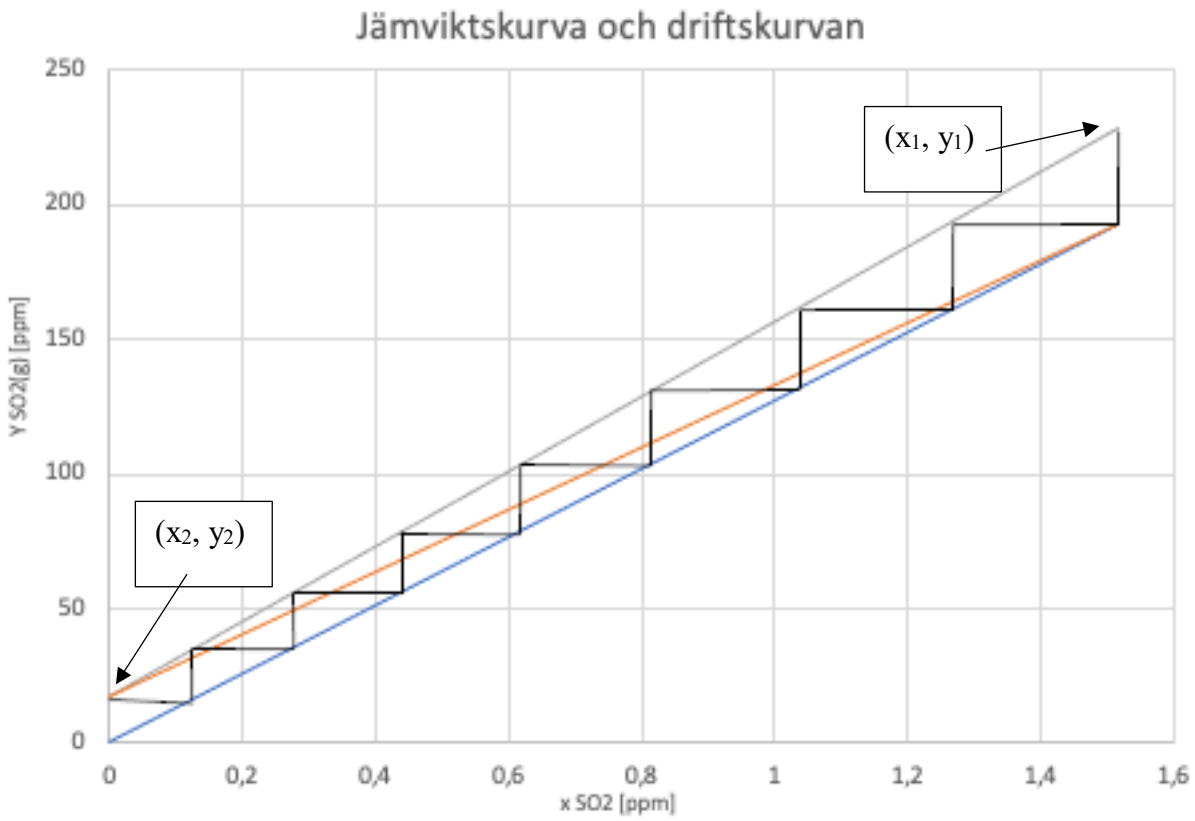
Figur 20 visar jämviktlinjen, teoretiska- och verkliga driftlinjen.



Figur 20: Jämviktsdiamgram över absorptionssystemet.

Beräkning av packningshöjden för fyllkroppsbädden med hjälp av antalet ideala steg (NT) och HETP

Figur 21 visar stegningen mellan jämviktslinjen och driftlinjen. Antalet steg motsvarar antalet ideala steg (NT). Antalet ideala steg uppgick till 8.



Figur 21: Stegningen mellan jämviktslinjen och driftlinjen.

HETP har antagits till 0,42m. Då kan packningshöjden räknas enligt;

$$Z = NT \cdot HETP = 8 \cdot 0{,}42 = 3{,}36\, m$$

Bilaga 3: Kostnadsanalys inköp och installation av en dysa

KOSTNADSANALYS

DIREKTA	Anläggningskapital	
	Påslagsfaktor [%]	Kostnad [kr]
Apparat*		
Dysa	1	40 000
Kringsutrustning*		
Rörledningar	45	18 000
Instrument	15	6000
Elektronik	2	800
Fundament	5	2000
totalt påslag för kringutrustning	**67**	
Installation	63	25 200
Summa direkta processanläggningskostnader		92 000

INDIREKTA	Anläggningskapital	
Nivå 1*		
Ingenjörsarbete	10	9200
Frakt och försäkring	4	1600
Nivå 2*		
Oförutsedda utgifter (5% av direkta kostnader)	5	4600
Summa indirekta processanläggningskostnader		15 400
SUMMA FÖR EN DYSA		107 400