Martin Köhler, Mohammad Nader Alskaf
Professur für Energieverfahrenstechnik (TU Dresden)

Absorptions- und Reemissionsvorgänge von Quecksilber in Wäschern zur Entschwefelung von Verbrennungsabgasen

3. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses, 08.06.2021, online

Agenda

1. Kurzdarstellung des Modellansatzes

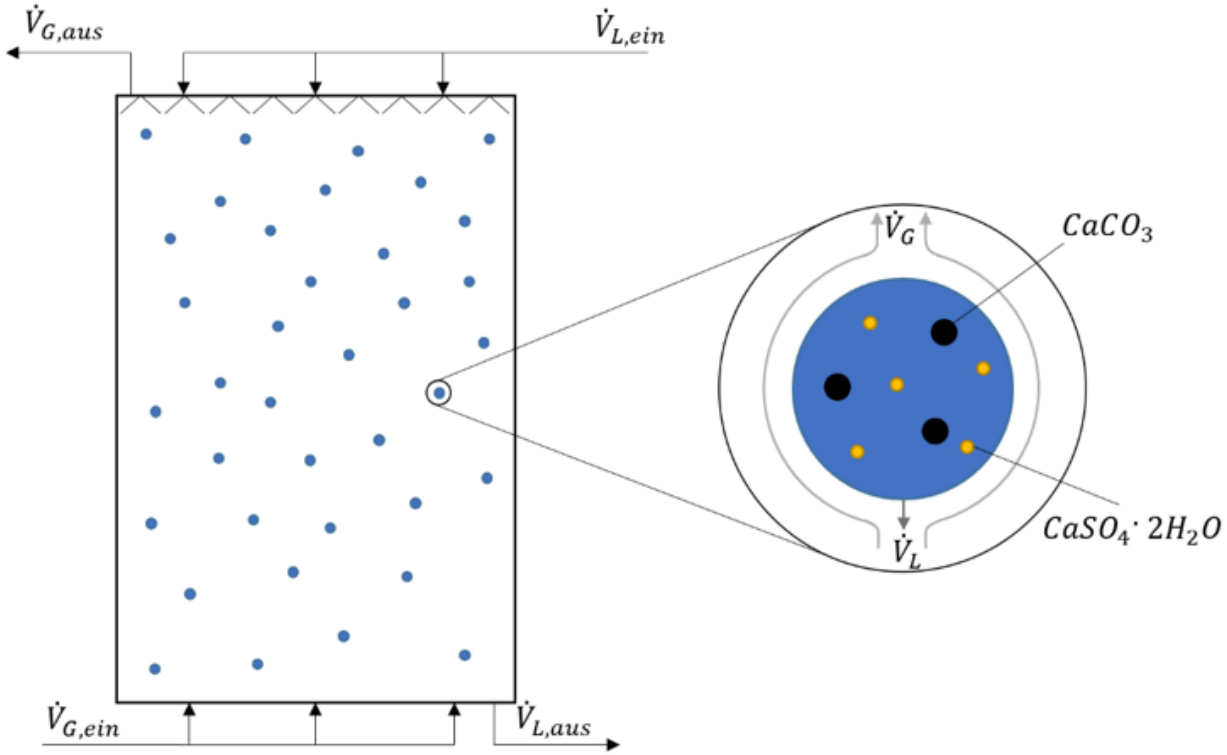
2. Plausibilitätsprüfung und erste Ergebnisse

3. Vorstellung der Ergebnisse erster orientierender Versuche

4. ggf. Diskussion

Modellansatz

- kugelförmige, gleich verteilte Tropfen mit einheitlicher Anfangsgeschwindigkeit und Anfangsrichtung
- Verringerung der Fallgeschwindigkeit in Abhängigkeit des entgegen strömenden Rauchgases
- Teilmodell für die Stoff- und Energiebilanzen der Komponente Wasser implementiert, aber noch nicht eingebunden
  - keine Veränderung der Tropfengröße
  - konst. Gastemp. und Gasgeschw.
- keine Berücksichtigung von Reaktionen im Wäschersumpf



- in jedem Tropfen entsteht die gleiche Anzahl von kugelförmigen Gipspartikeln mit einheitlicher Größe

Thermodynamisches Gleichgewicht

- direkte Minimierung der freien Enthalpie:

$$G(T,p,\{n_K\}) = \sum_{p}^{P}\sum_{i}^{K_p} n_i^{(p)}\mu_i^{(p)} = min$$

- erste Nebenbedingung = Atomerhaltung:

$$\sum_{p}^{P}\sum_{i}^{K_p} n_i^{(p)} a_{ik} - A_k = 0 \qquad k = 1, E$$

- zweite Nebenbedingung = Elektroneutralität:

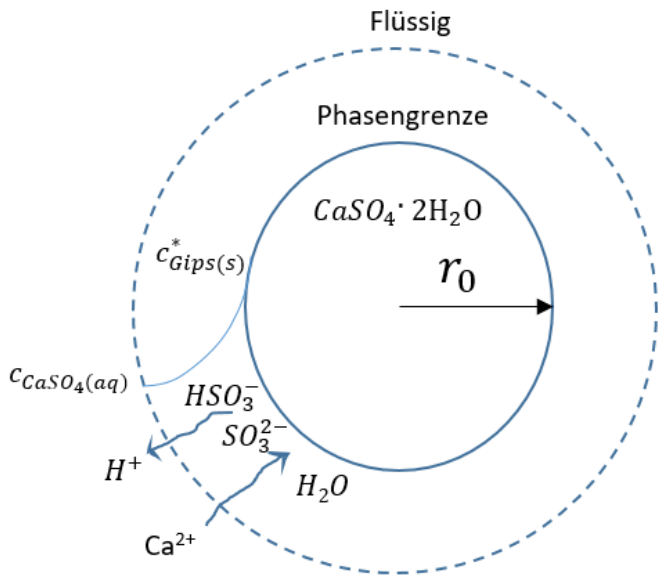
$$\sum_{i}^{K} n_i^{(l)} z_i = 0 \qquad l = 1, P_{el}$$

- Implementierung von zwei Varianten unter Berücksichtigung von reaktivem, nicht-reaktivem und inerten Sauerstoff [Luckas & Krissmann, 2001]

Stoffübergang

- Gas-Flüssig = Filmtheorie unter Nutzung des Henry-Gesetzes und des Enhancement-Faktors zur Berücksichtigung der chemischen Reaktion in der Flüssigphase:

$$\bar{n}_{i,n} = \frac{y_{i,n} - y_{i,n}^*}{\frac{M_l \cdot H_i}{E_{i,n} \cdot \beta_{i,l} \cdot \rho_l} + \frac{M_g}{\beta_{i,g} \cdot \rho_g}}$$

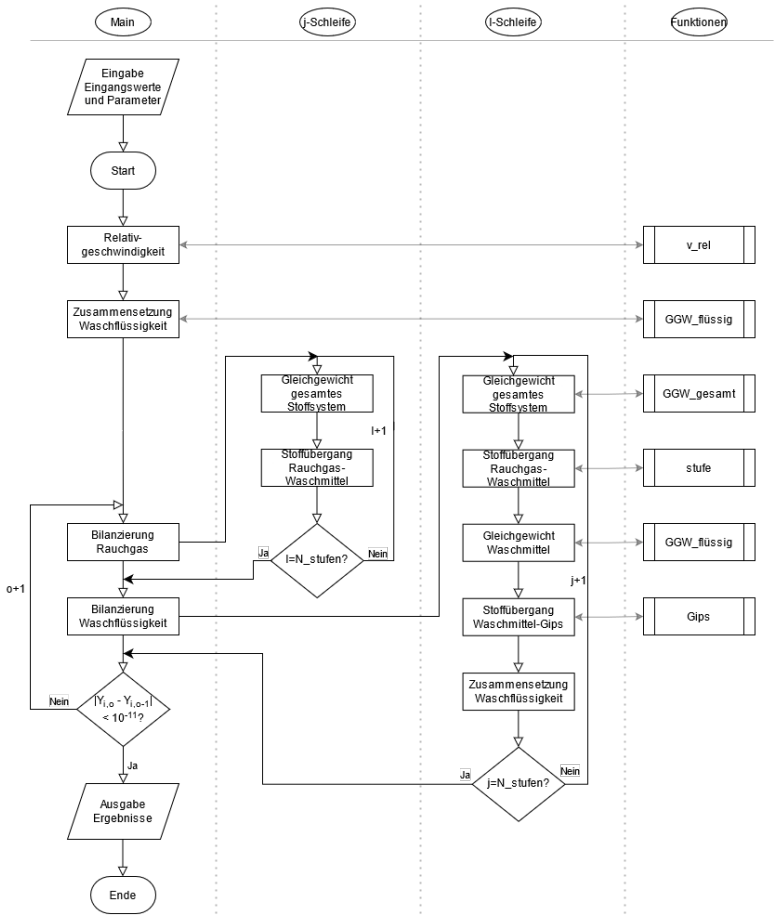


- Fest-Flüssig:
  - Stoffübergang nur für Gips-Bildung betrachtet, da Calciumcarbonat im Überschuss vorliegt und dessen Sättigung in der Flüssigphase zu jeder Zeit vorliegt
  - jedem Calcium-Ion, welches durch die Grenzschicht diffundiert, um Gips zu bilden, diffundiert ein H^+-Ionen entgegen = nur der Stofftransport der H^+-Ionen wird für die Modellierung herangezogen

$$\bar{n}_{H^+,n} = \beta_{H^+,n} \cdot \left(c^*_{Gips} - c_{CaSO_4}(aq)\right)$$

  - Berechnung von $\beta_{H^+,n}$ nach [Eden, 1998]

Programmablauf



Randbedingungen

Soweit nicht anderweitig angegeben gilt:

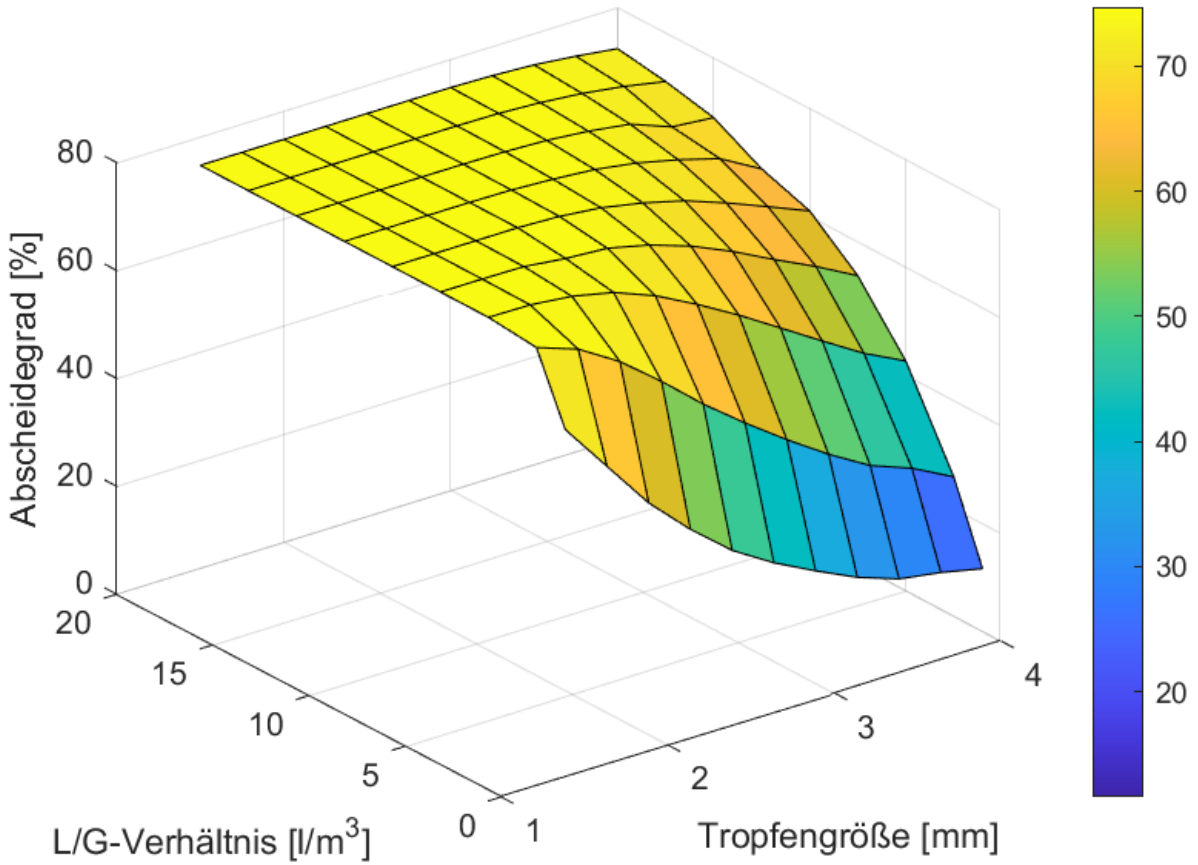
- Tropfendurchmesser = 4 mm
- L/G-Verhältnis = 1 l/m³
- „niedrige“ Halogenidkonzentrationen
  - Cl^- = 0,03 mol l^{-1}
  - Br^- = 0,027 mmol l^{-1}
  - I^- = 0,005 mmol l^{-1}
- „hohe“ Halogenidkonzentrationen
  - Cl^- = 0,5 mol l^{-1}
  - Br^- = 1,1 mmol l^{-1}
  - I^- = 0,15 mmol l^{-1}
- SO_2-Rohgaskonzentration = 1500 µg/Nm³

Ergebnisse
Plausibilität

- Variation von L/G-Verhältnis und Tropfengröße (Einflussgrößen vorrangig auf Übertragungs-fläche)
- Annahme = 80 % des Hg als $HgCl_2$ im Rauchgas

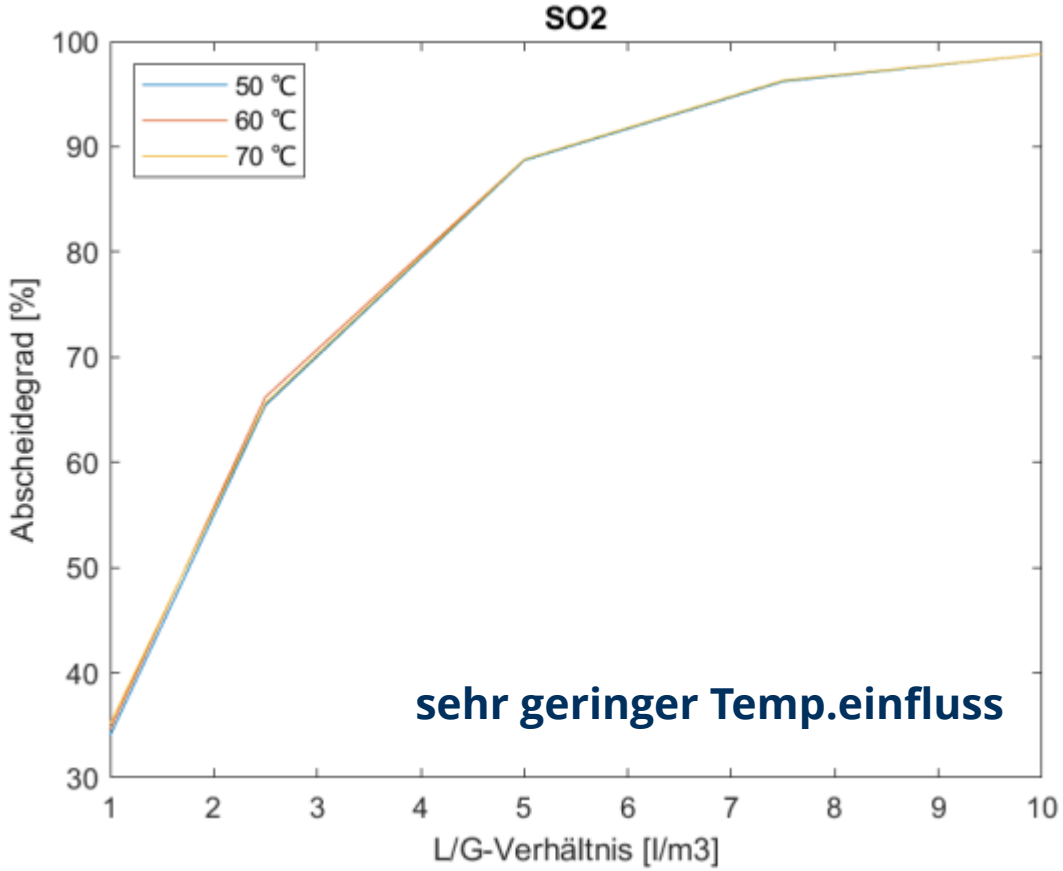
➢ Hg^0 wird nicht abgeschieden

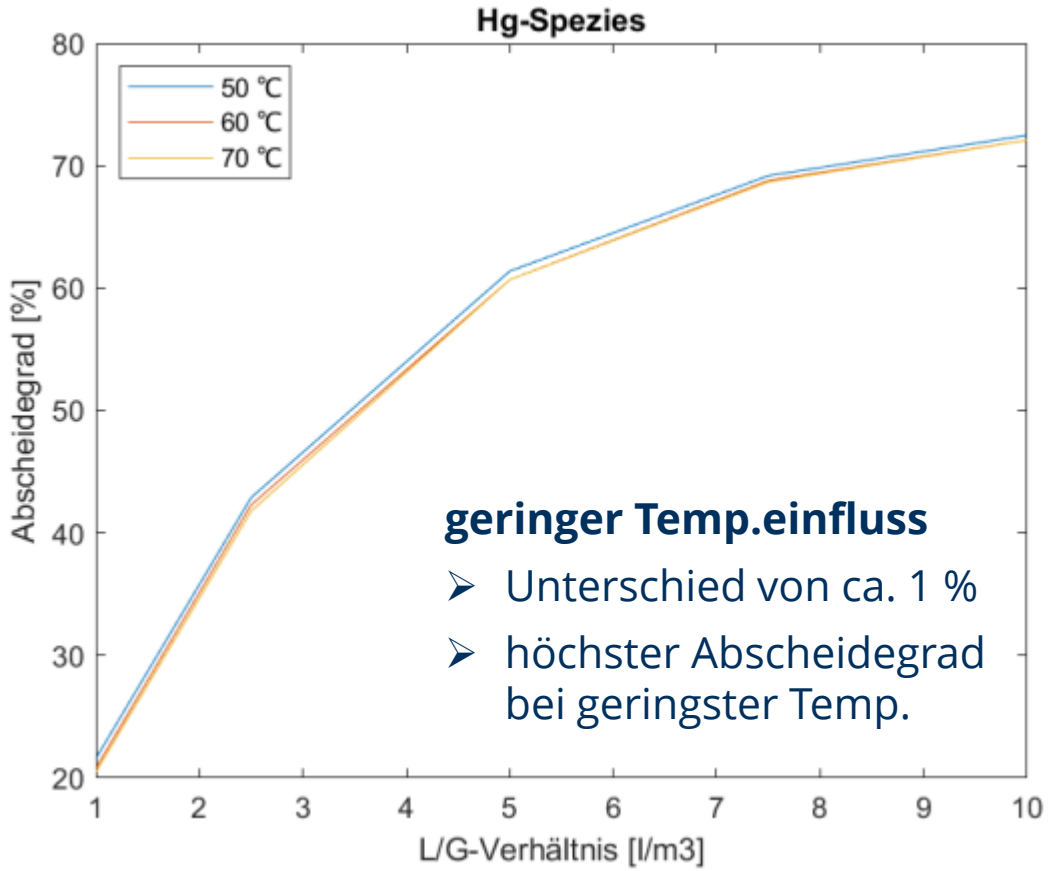
➢ bei hohem L/G-Verhältnis und geringer Tropfengröße limitiert das chemische Gleichgewicht den Abscheidegrad



Ergebnisse
Temperatureinfluss

- Tropfengröße 3 mm und hohe Halogenidkonzentration in der Flüssigphase (keine $HgBr_2$/HgI_2-Desorption)





geringer Temp.einfluss

- ➢ Unterschied von ca. 1 %
- ➢ höchster Abscheidegrad bei geringster Temp.

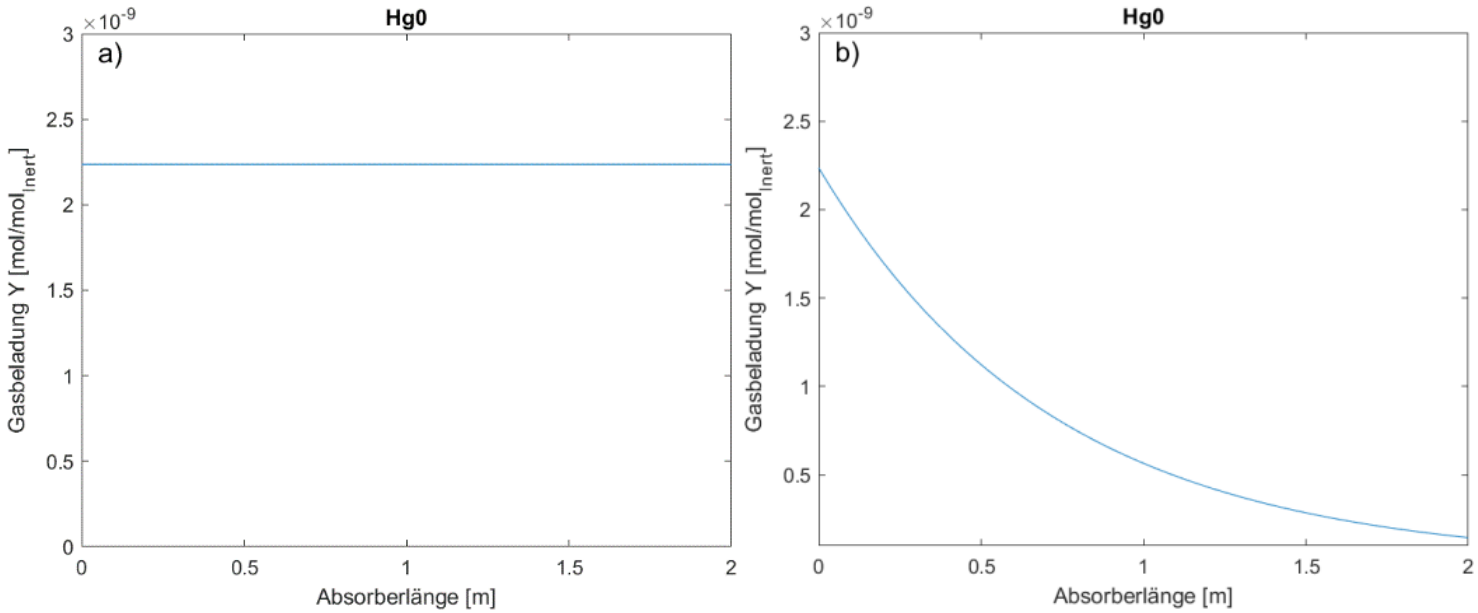
Ergebnisse
Redox-Verhalten – ohne SO_2

Hg als Hg^0 ausschließlich in Gasphase, kein SO_2 in Gasphase

a) Halogenfreies System (Gas- und Flüssigphase)
   - ➢ keine Absorption von Quecksilber

b) HCl in hoher Konz. in Gasphase
   - ➢ Oxidation nach

$$Hg^0 + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons HgCl_2 + H_2O$$



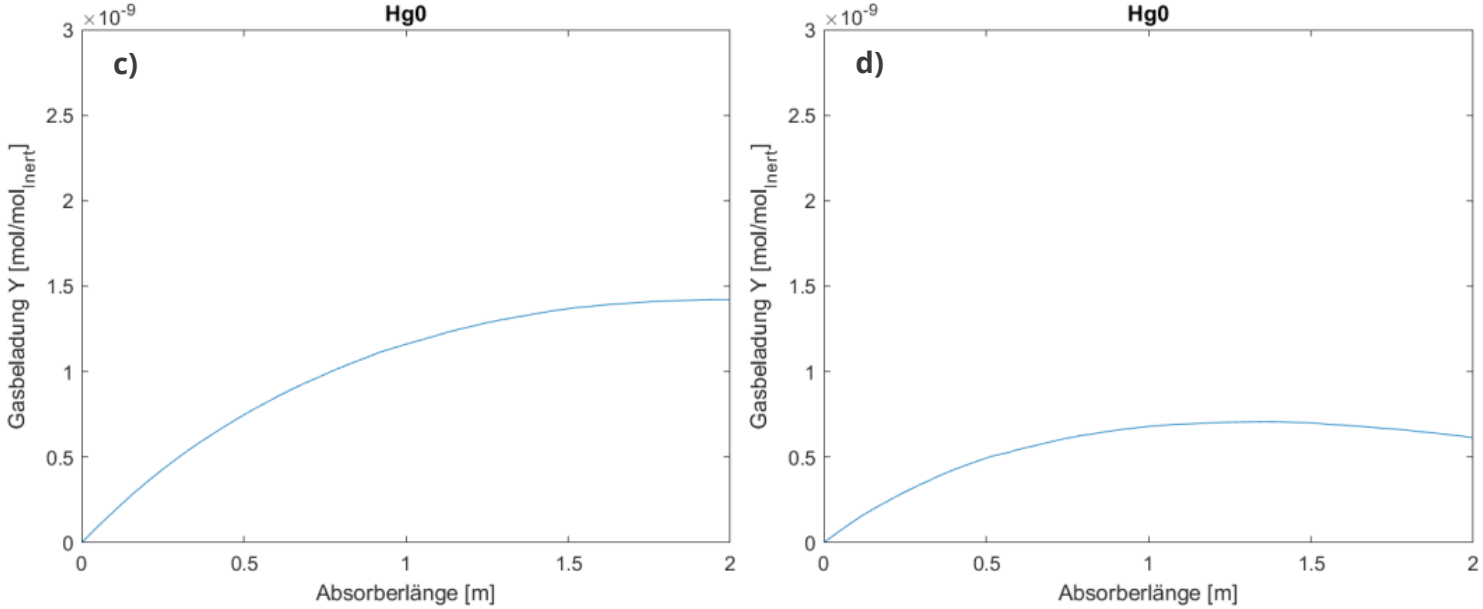
- ➢ nach GGW möglich, aber bei den vorherrschenden Bedingungen kinetisch stark limitiert
- ➢ der Realität nicht entsprechende Abnahme der Hg^0-Konzentration in der Gasphase

Ergebnisse
Redox-Verhalten – mit SO_2

Hg als $HgCl_2$ in Gasphase, Flüssigkeit im GGW mit SO_2 vorbeladen

c) keine Halogene in Flüssigphase
- Reduktion von $HgCl_2$ durch Sulfit- und Hydrogensulfit-Ionen
- Reemission am gasseitigen Absorberausgang

d) wenig Halogene im System
- Komplexierung des Hg^{2+} führt zu verminderter Reemission
- bei weiterer Erhöhung der Halogenidkonzentration weitere Abnahme der Hg^0-Emission bis auf Null

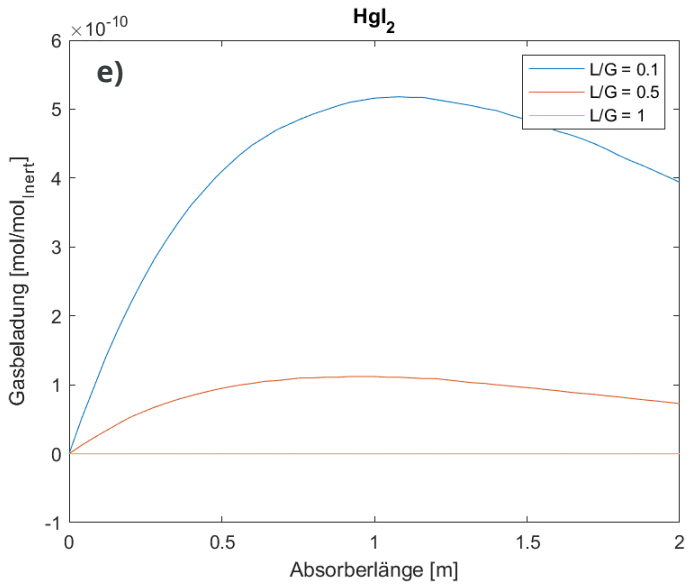


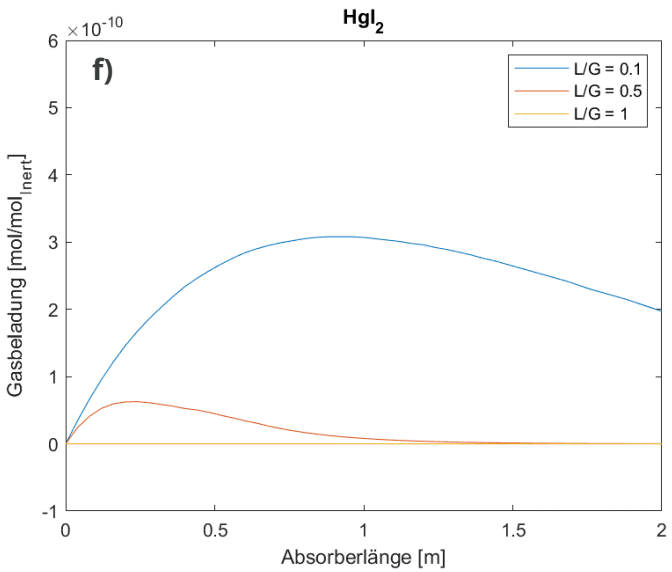
Ergebnisse
Redox-Verhalten – Einfluss von Komplexbildnern

Hg als $HgCl_2$ in Gasphase, Flüssigkeit im GGW mit SO_2 vorbeladen

e) $c_{Cl-,Br-,I-} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l
- schnell ansteigende Reemission nach Gaseintritt
- Absorption am Gasaustritt (in geringerem Umfang)

f) $c_{Cl-,Br-,I-} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l
- qualitativ ähnliches Ergebnis wie e)
- Reemission insgesamt in geringerem Umfang
- bei weiterer Erhöhung der Halogenidkonzentration weitere Abnahme der HgI_2-Emission bis auf Null



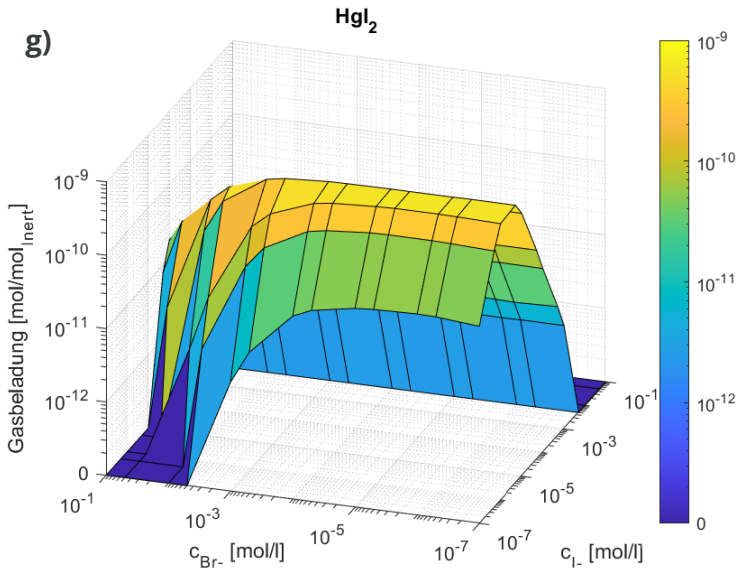


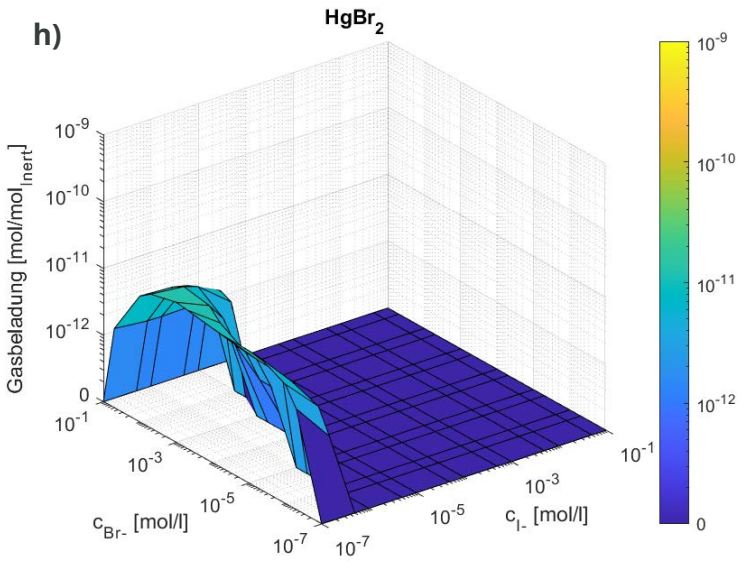
Ergebnisse
Redox-Verhalten – Einfluss von Komplexbildnern

Hg als $HgCl_2$ in Gasphase, Flüssigkeit im GGW mit SO_2 vorbeladen, L/G = 0,1 mol/mol

g) HgI_2-Gasbeladung
- ➢ maximale Reemission bei mittleren Konzentrationen

h) $HgBr_2$-Gasbeladung
- ➢ Reemission in dieser Spezies nur, wenn sehr geringe I^--Konzentrationen vorliegen, da sich andernfalls HgI_2 als dominante Quecksilberspezies bildet





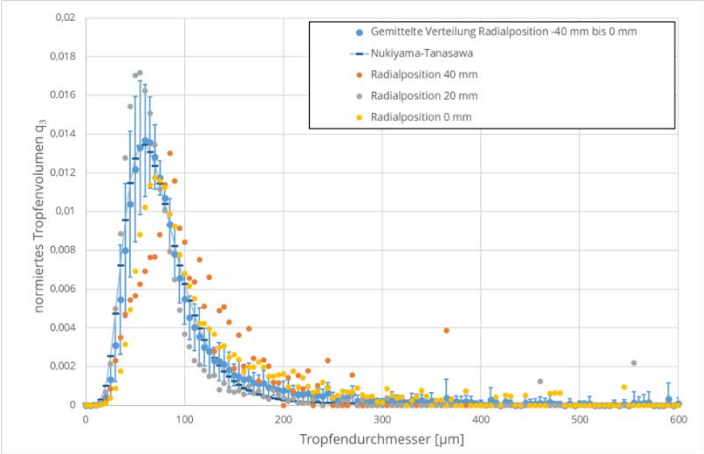
bei hohen Halogenidkonzentration keine HgI_2/$HgBr_2$-Emission aufgrund Komplexbildung

Ausblick

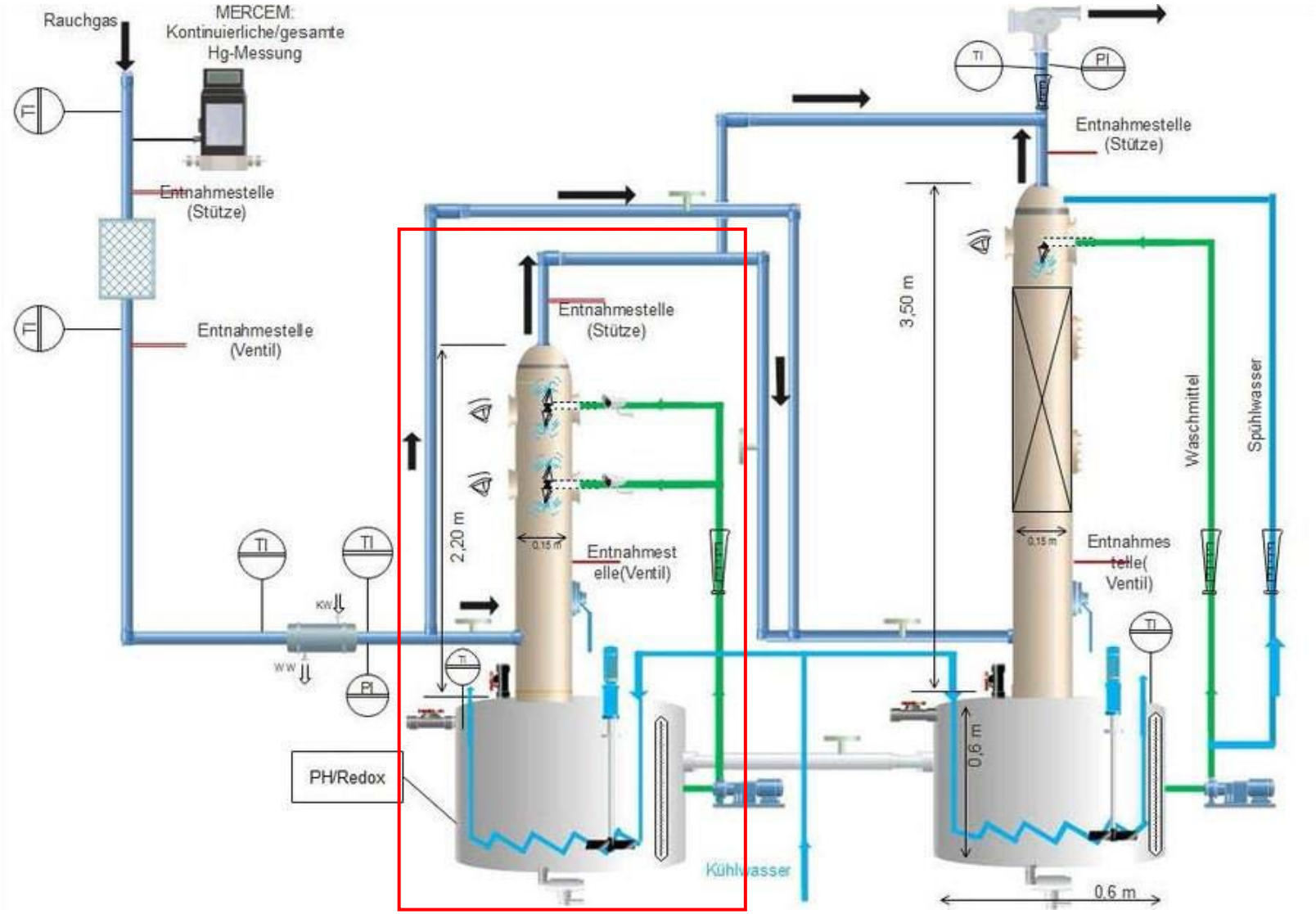
- vorhandenes Teilmodell für die Interaktion von Tropfen und Rauchgas durch das Einbeziehen von Energiebilanzen sowie der Stoffbilanz für die Komponente Wasser einbinden
  - Einfluss auf die Tropfengröße und -temperatur
  - Einfluss auf die Stoffaustauschfläche
  - Einfluss auf die Konzentrationen der gelösten Spezies
  - Einfluss auf die Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases durch die Änderung der Gasdichte

  } nur für bestimmte Bereiche des Absorber, vor allem Rauchgaseintritt

- Aufprägung einer Tropfengrößenverteilung als Nukiyama-Tanasawa-Funktion auf Basis von Düsencharakterisierungen



Aufbau

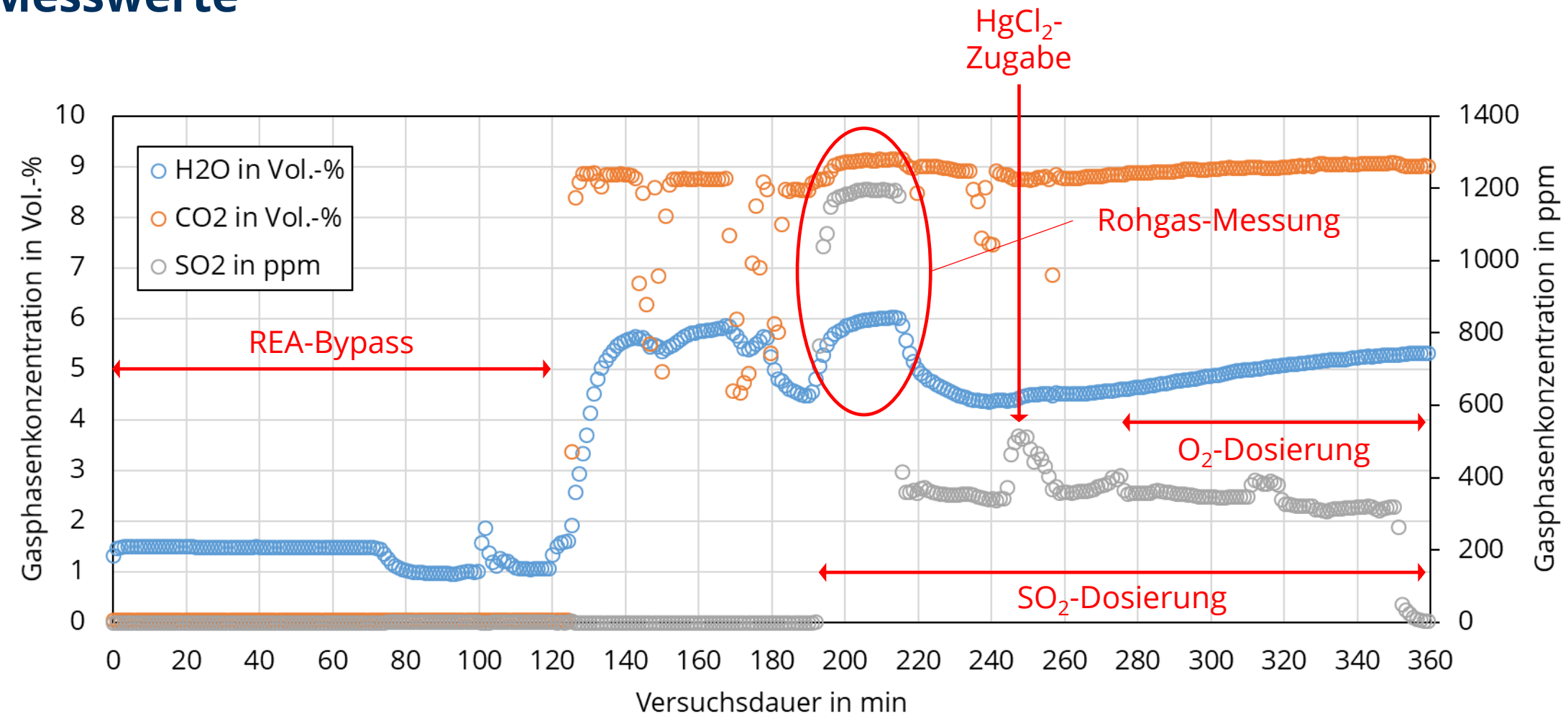

Rauchgas
MERCEM:
Kontinuierliche/gesamte
Hg-Messung
TI
Entnahmestelle
(Stütze)
TI
Entnahmestelle
(Ventil)
TI
TI
KW
WW
PI
Entnahmestelle
(Stütze)
2,20 m
0,15 m
Entnahmestelle(Ventil)
PH/Redox
Kühlwasser
TI
PI
Entnahmestelle
(Stütze)
3,50 m
0,15 m
Entnahmestelle(
Ventil)
TI
0,6 m
0,6 m
Waschmittel
Spülwasser

Randbedingungen

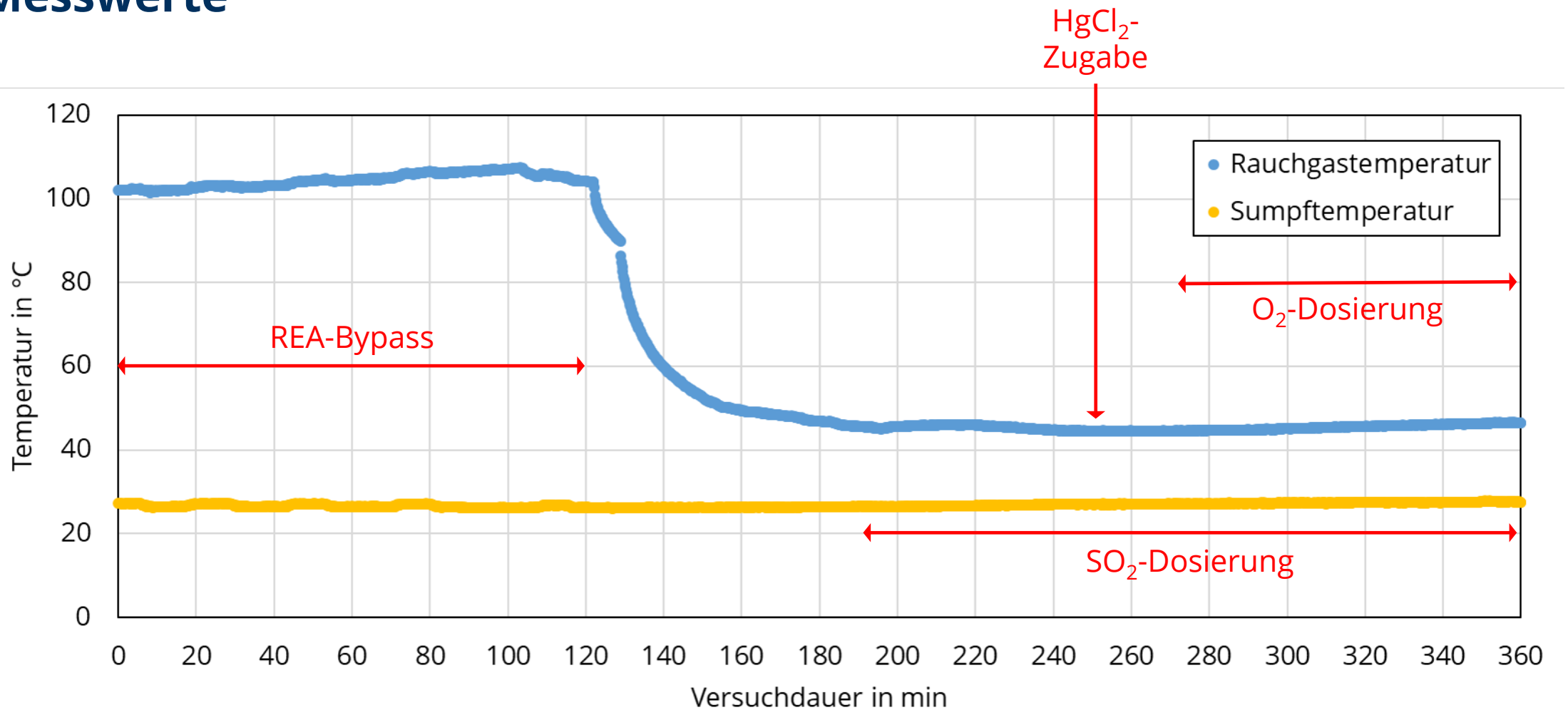
- Aufgrund der im ersten Quartal anhaltenden Einschränkungen waren Versuche erst ab April möglich.
- **Ein** Versuch konnte bislang ausgewertet werden!

- Gips-Suspension ca. 80 l mit ca. 12 Ma.-% Feststoffanteil
- Kalk-Suspension ca. 6 l mit ca. 10 Ma.-% Feststoffanteil
- Erdgasfeuerung ohne Dosierung von Additiven
- Feststoffbeprobung am Versuchsende
- punktuelle Zugabe von 500 ml $HgCl_2$-Lösung in den Wäschersumpf (c_{HgCl2} = 0,16 mg/l)
- ca. 2,5 l/min O_2 als Oxidationsmittel direkt in den Sumpf eingedüst

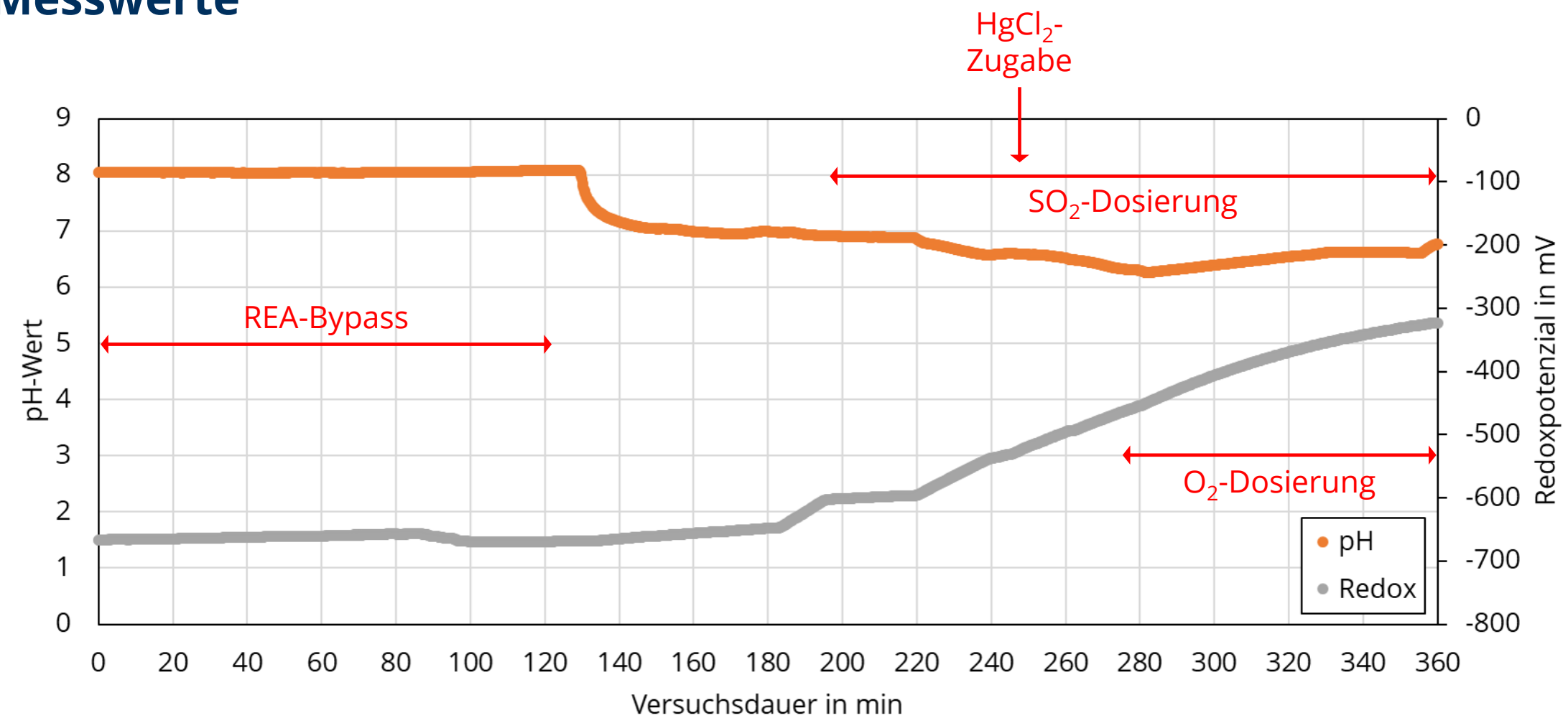
Messwerte


HgCl2-Zugabe
H2O in Vol.-%
CO2 in Vol.-%
SO2 in ppm
Rohgas-Messung
REA-Bypass
O2-Dosierung
SO2-Dosierung
Gasphasenkonzentration in Vol.-%
Gasphasenkonzentration in ppm
Versuchsdauer in min
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360

Messwerte


$HgCl_2$-Zugabe
Rauchgastemperatur
Sumpftemperatur
O_2-Dosierung
REA-Bypass
SO_2-Dosierung
Temperatur in °C
0
20
40
60
80
100
120
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
Versuchdauer in min

Messwerte


$HgCl_2$-Zugabe
SO_2-Dosierung
REA-Bypass
O_2-Dosierung
pH
Redox
pH-Wert
Redoxpotenzial in mV
Versuchsdauer in min
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360

Ergebnis

- stationärer Zustand konnte nicht erreicht werden
- Redoxpotenzial und pH-Wert nicht im angestrebten Zielbereich
- keine Hg-Reemission in die Gasphase messbar
- Vergleich Hg-Zugabe und Hg-Analyse:
  - Hg-Gehalt in wässriger Phase der Gips-Suspension laut Analyse = 0,138 mg/l
  - Hg-Gehalt in fester Phase der Gips-Suspension laut Analyse = 0,952 mg/l
  - gesamtes Hg laut Analyse $m_{Hg,1} = c_s \cdot \left(m_{S,Gips} + m_{S,Kalk}\right) = 26{,}01$ mg
  - gesamtes Hg entsprechend der diskontinuierlich zugegeben Menge = 58,93 mg
  - Abweichung zwischen Analyse und Zugabe = 44 %
- Ursache für Abweichung wird aktuell noch geprüft.

Welche Anregungen haben Sie für die weitere Modellentwicklung und Versuche?

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr.-Ing. Martin Köhler
Technische Universität Dresden
Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Professur für Energieverfahrenstechnik
Tel: +49 351 463 39502
Email: martin.koehler@tu-dresden.de