Matteo Giesen, Margot Bittig
Professur für Energieverfahrenstechnik und Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

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

4. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses des IGF-Vorhabens FKZ: 20388 BG
Online am 29.06.2022

Projektdaten

IGF-Förderkennzeichen **20388 BG**
Projektlaufzeit 01.01.2019 – 30.06.2022 / Berichtszeitraum 06.2021 – 06.2022

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 20388BG der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Margot Bittig
Sabine Kreckel

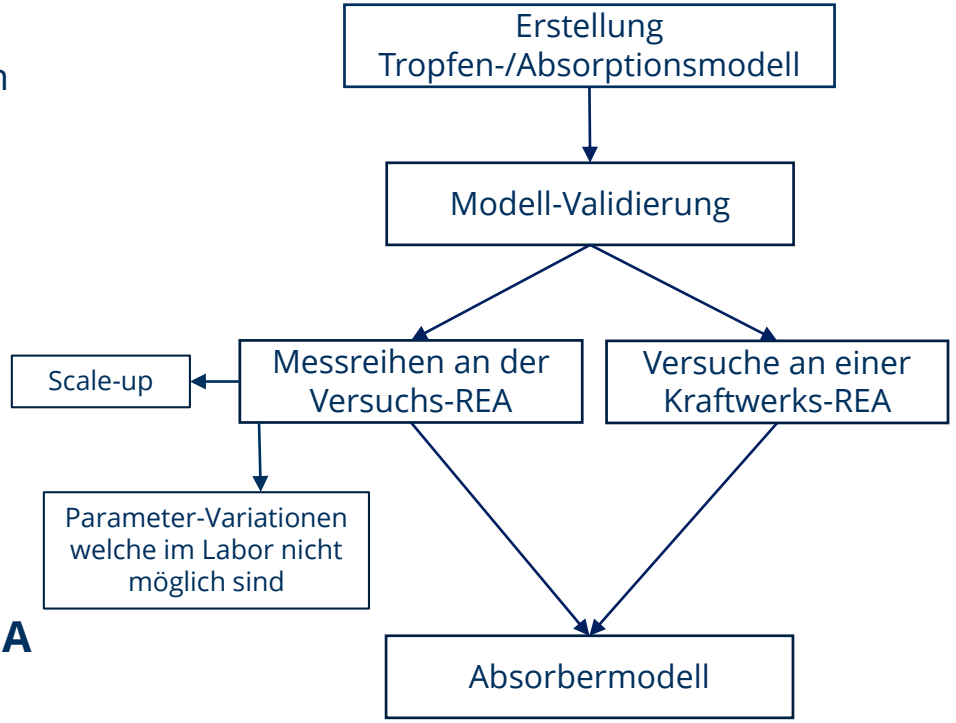
Institut für Energie und Umwelttechnik e. V., Duisburg

Matteo Giesen
bis 31.12.2021 Martin Köhler

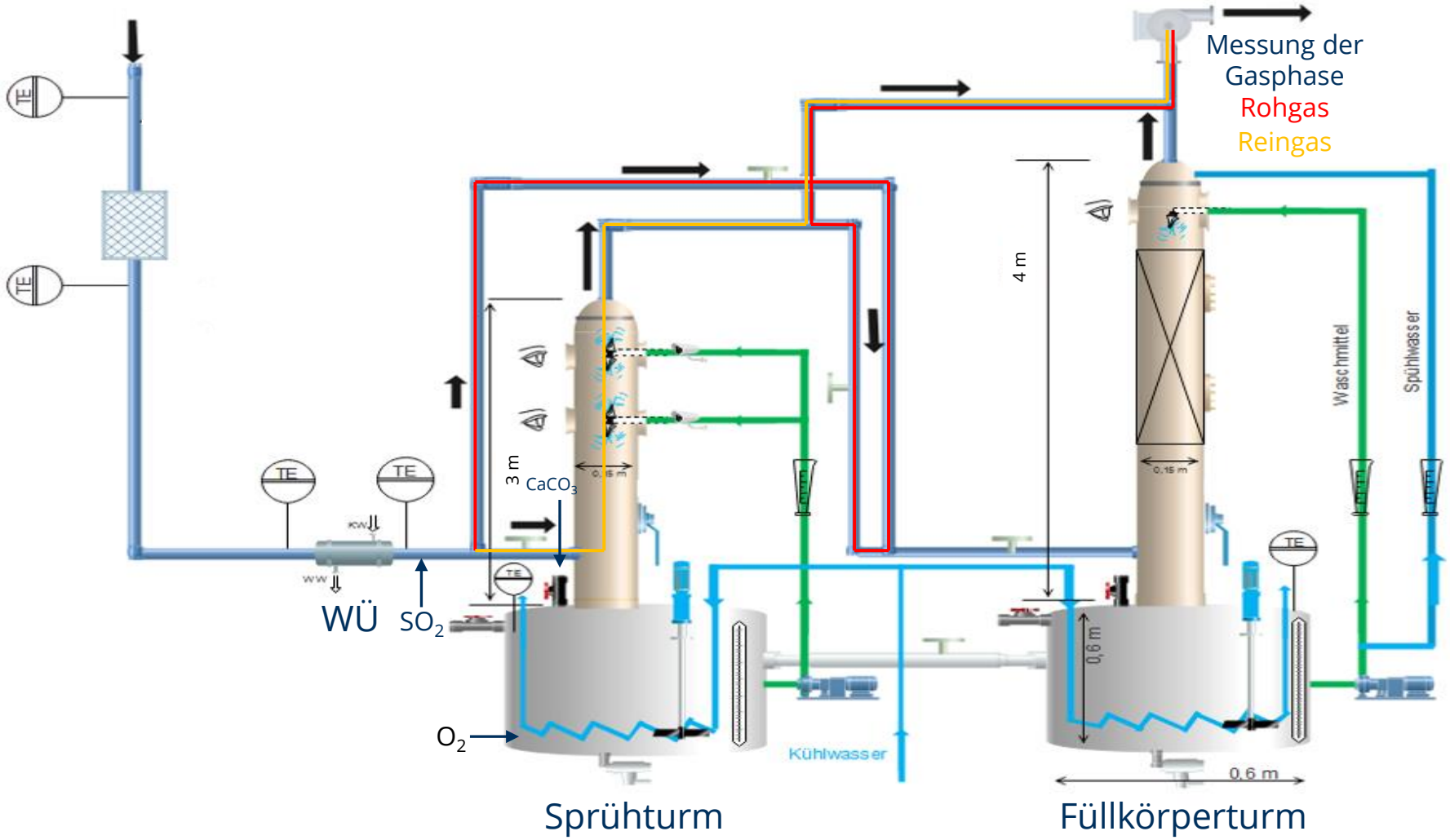
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik, TU Dresden, Dresden

Arbeitspakete EVT

- **AP_EVT_1: Erstellung und Validierung Tropfenmodell**
  - Abbildung der Stoff- und Wärmeübergangsvorgänge am Einzeltropfen
- **AP_EVT_2: Bauliche Erweiterung der Versuchs-REA**
  - Einbau neuer Düsen
  - Begleitheizung der Leitungen
  - Einbau einer SO_2-Dosierung
  - Messeinrichtungen
- **AP_EVT_3: Messreihen an der Versuchs-REA**
  - Variation von Halogenidkonzentrationen
  - Einflussgrößen auf die Re-Emission von Quecksilber
  - Validierung des Tropfenmodells
- **AP_EVT_4: Großtechnische Versuche an einer Kraftwerks-REA**
  - Messungen und Beprobungen im laufenden Kraftwerksprozess
  - Validierung des Tropfenmodells



Technikums-REA

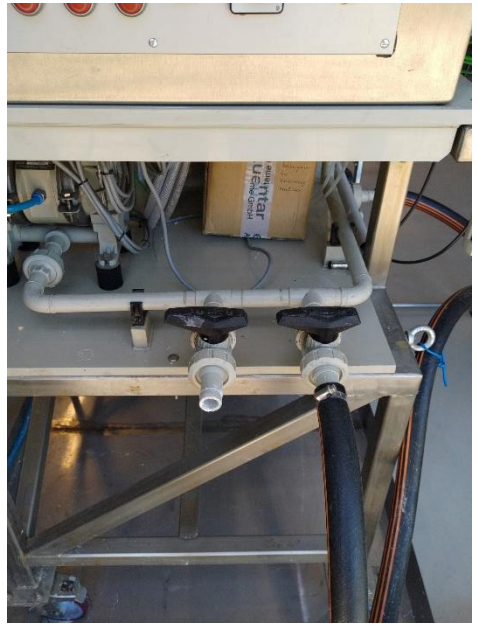


Technikums-REA

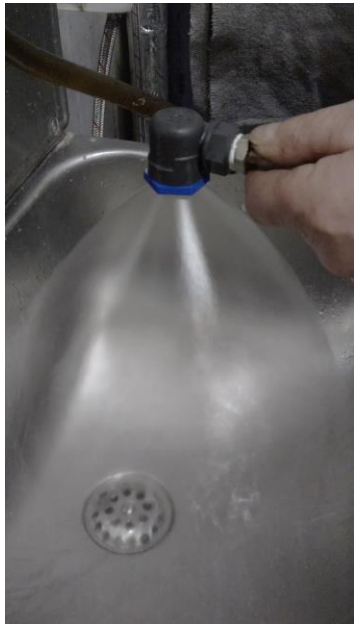
Technikums-REA

- Absorberhöhe: 3 m
- Absorberdurchmesser: 0,2 m
- Sumpfvolumen: 80 l
- Rauchgasvolumenstrom aus Staubfeuerung: 70 m³/h
- Flüssigkeitsstrom variabel einstellbar

Einfüllstutzen



Probennahmestelle



Sprühbild der Düsen

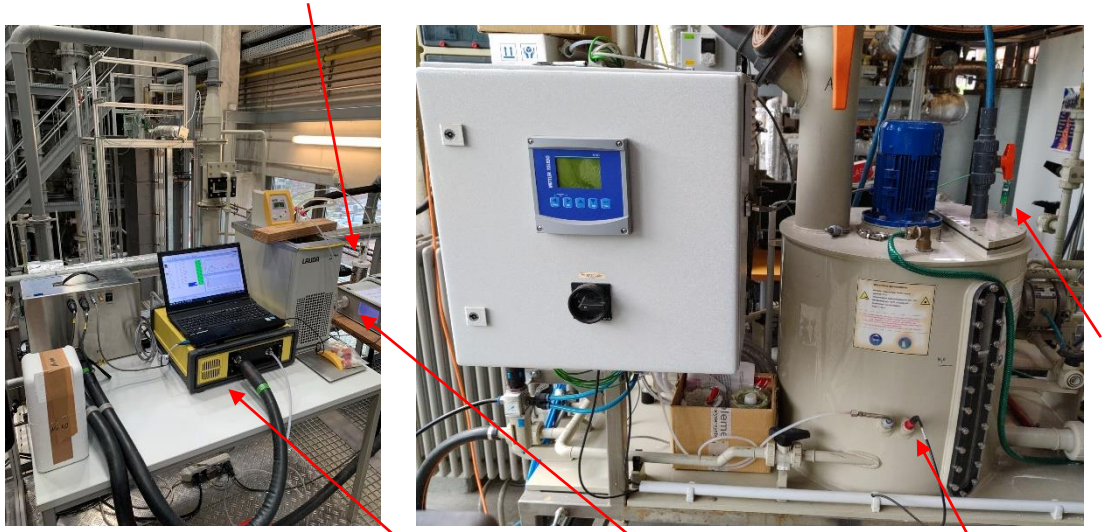
Versuchsablauf

Ablauf

1) Inbetriebnahme REA
2) Diskontinuierliche Zugabe Kalkmilch
3) Stationärer Zustand REA
4) Zugabe $HgCl_2$ und Halogenide
5) Stationärer Zustand REA

Messgeräte:

- FT-IR mit Zirkonoxid-Sonde
- pH/Redox-Sonde
- Thermoelemente
- VM3000 mit HovaMerc-Reduktionseinheit



Messungen:

- Zusammensetzung der Gasphase von Rohgas und Reingas (CO_2, O_2, SO_2, H_2O, Hg_{total})
- pH-Wert, Redoxpotential und Temperatur an der REA
- Probennahme der Suspension

Versuchsparameter

Betriebsparameter

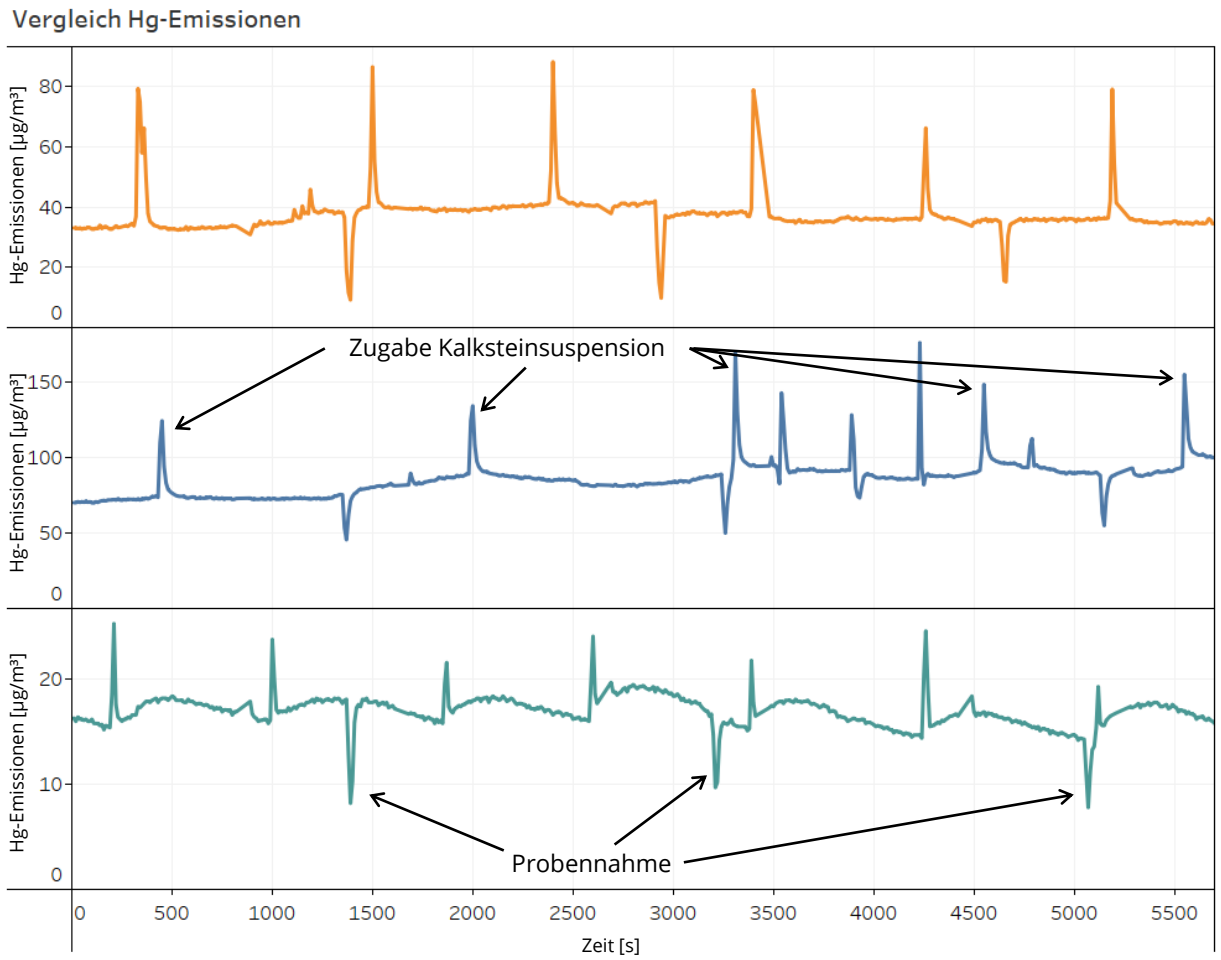
$c_{SO2,roh}$	$750\ ppm$
$c_{Hg,Suspension}$	$10\ mg/l$
c_{CaSO_4}	$100\ g/l$
L/G	$10\ l/m^3$
G	$70\ m^3/h$
pH	5 - 6

Halogenidkonzentrationen*

	Wenig Halogenide	Cl^- ↑↑ Br^- ↑ I^- ↑	Br^- ↑↑
Cl^- [mol/l]	0,03	0,50	0,03
Br^- [mmol/l]	0,027	1,20	41,30
I^- [mmol/l]	0,005	0,15	0,005
Cl^- [g/l]	1,06	17,68	1,06
Br^- [mg/l]	2,16	95,88	3.300
I^- [mg/l]	0,63	19,04	0,63

* Alle Konzentrationen wurden in Anlehnung an Realdaten festgelegt und korrespondieren mit den Konzentrationen der IUTA-Wäscherversuche.

Vergleich Hg-Emissionen



Wenig Halogenide (wH)

- Hg-Emissionen von ca. 35-40 µg/m³

Viel Halogenide (vH) / Cl- ↑↑ Br-↑ I-↑

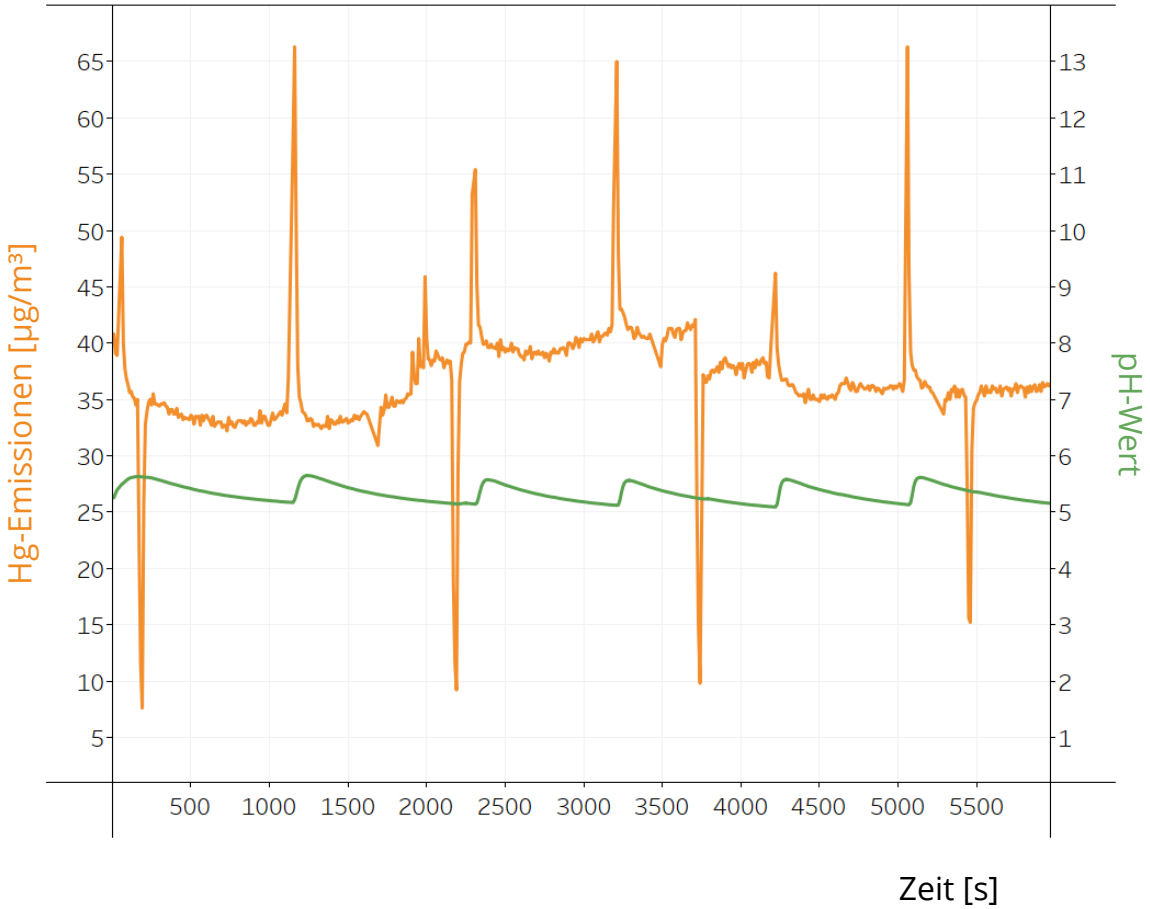
- Hg-Emissionen von 70-90 µg/m³

Viel Bromid, wenig Chlorid und Iodid (vBr) / Br-↑↑

- Leicht schwankende Emissionen von 15-20 µg/m³

Einfluss pH-Wert

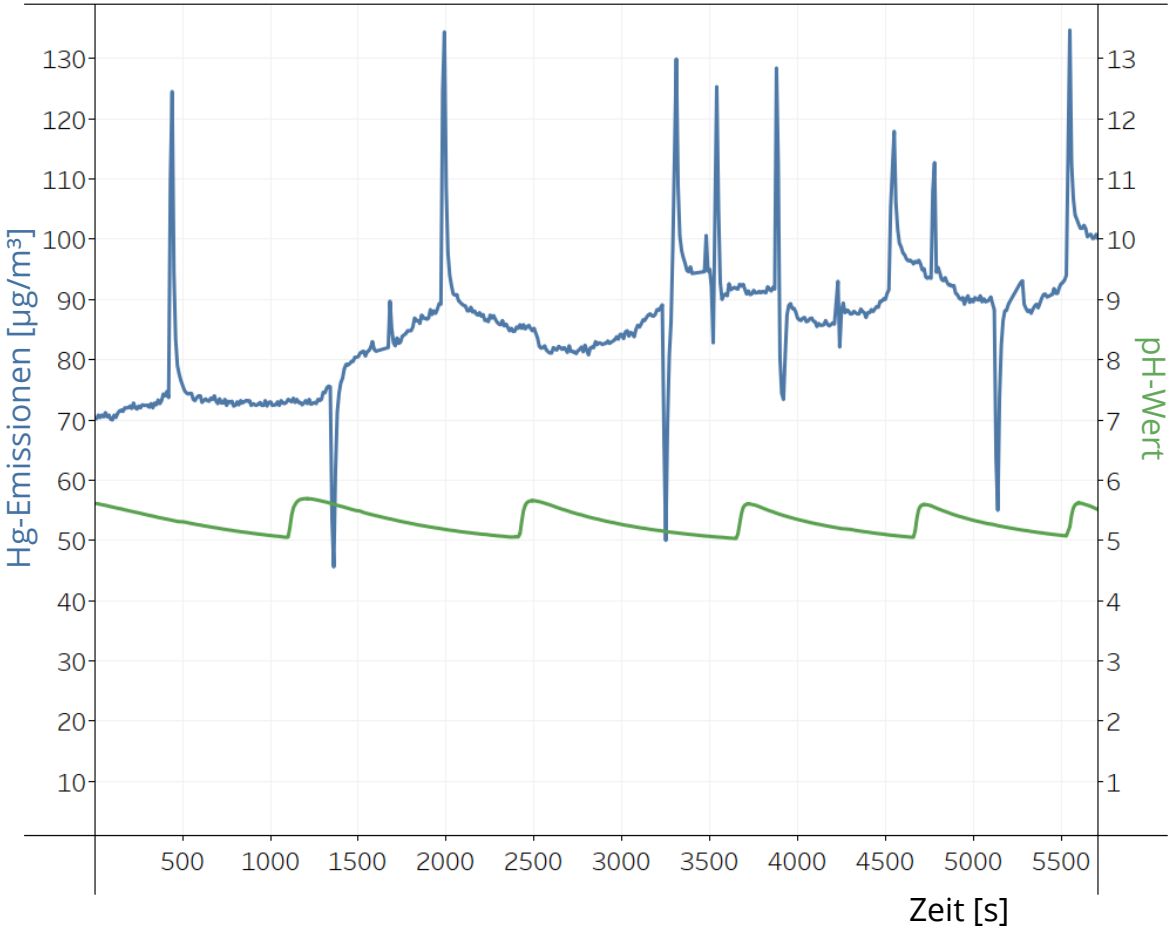
Wenig Halogenide



- Kalkmilchdosierung führt zu kurzen Emissionspeaks
- kaum Einfluss des pH-Wertes auf die mittlere Hg-Emission
- Zwischenzeitlich Verschiebung des Hg-Emissionsniveaus um +5 µg/m³
- Insgesamt stabiles System

Einfluss pH-Wert

Viel Halogenid, Cl^- ↑↑ Br^-↑ I^-↑

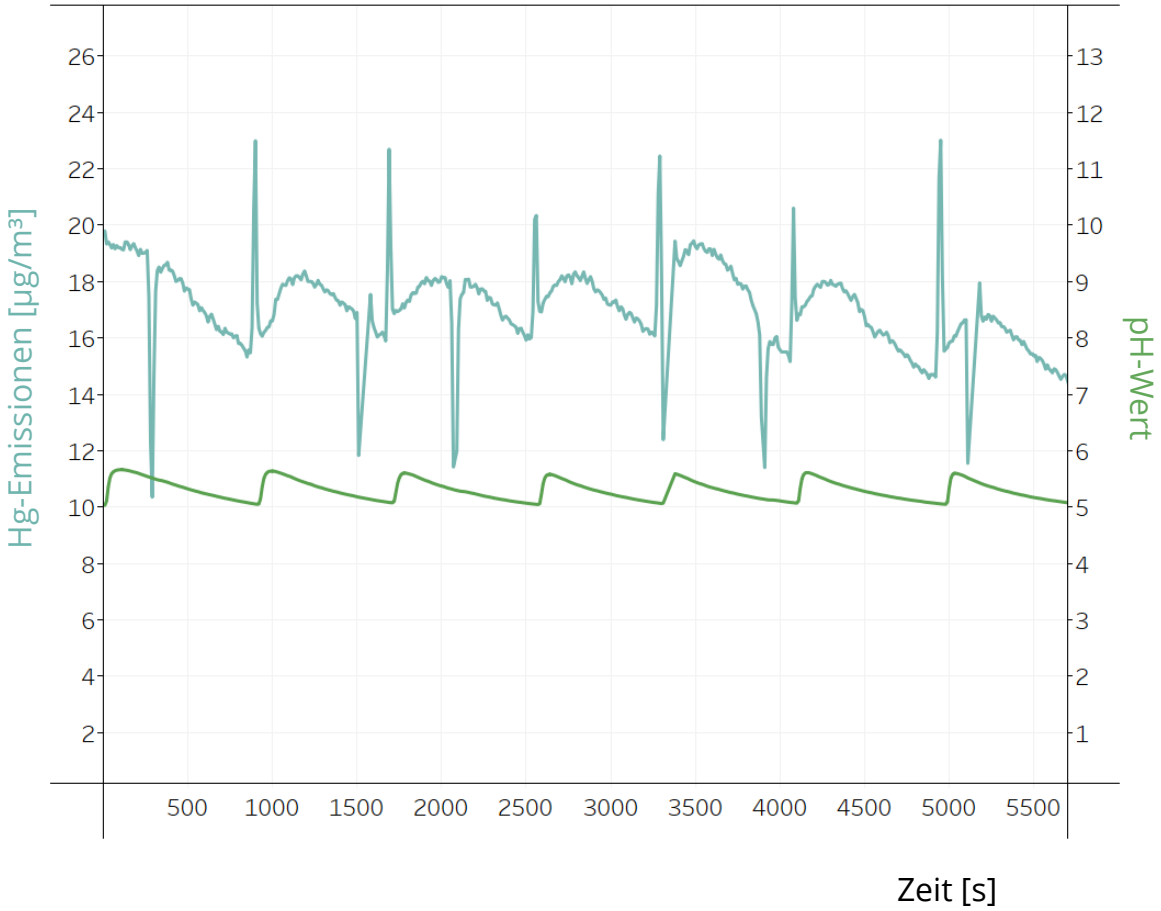


- kaum Einfluss des pH-Wertes auf die Hg-Emissionen
- Stetiger Anstieg der Hg-Emissionen von 70 auf 90 µg/m³

Erklärung: Reaktion zum HgI_2 bis zum Erreichen des GG, hohes Emissionsniveau aufgrund hoher Iodidkonzentration und zu wenig Chlorid für anionische Komplexierung

Einfluss pH-Wert

$Br^- \uparrow\uparrow$



- Deutlicher Einfluss des pH-Wertes auf die Hg-Emissionen
- Im Vergleich niedrigstes Hg-Emissionsniveau

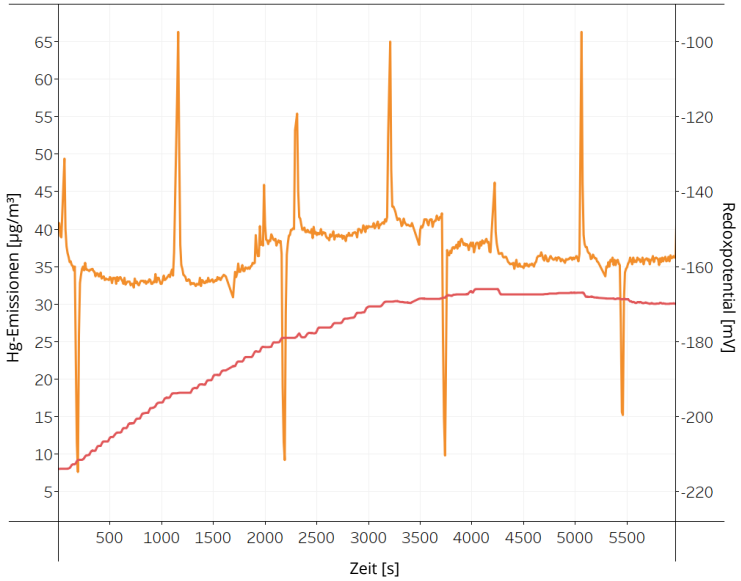
Erklärung:

- Br^- führt zur Dampfdrucksenkung,
- Konkurrenz zwischen Sulfit-Ligandensystem und Halogenid-Ligandensystem
- Abhängigkeit vom pH-Wert durch pH-Wert-Abhängigkeit der Sulfitkonzentration

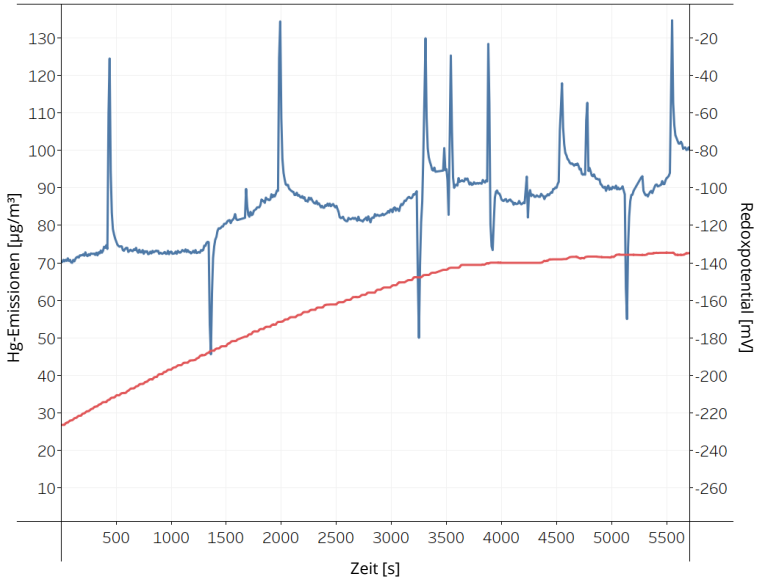
Achtung! Für GG entscheidend:
Ligandenstärke • Ligandenkonzentration

Einfluss Redoxpotential

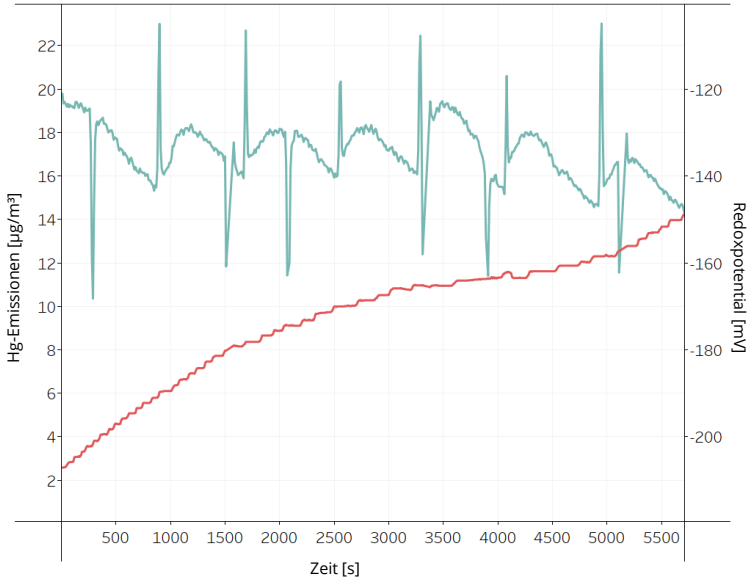
Wenig Halogenide



Cl^- ↑↑ Br^-↑ I^-↑

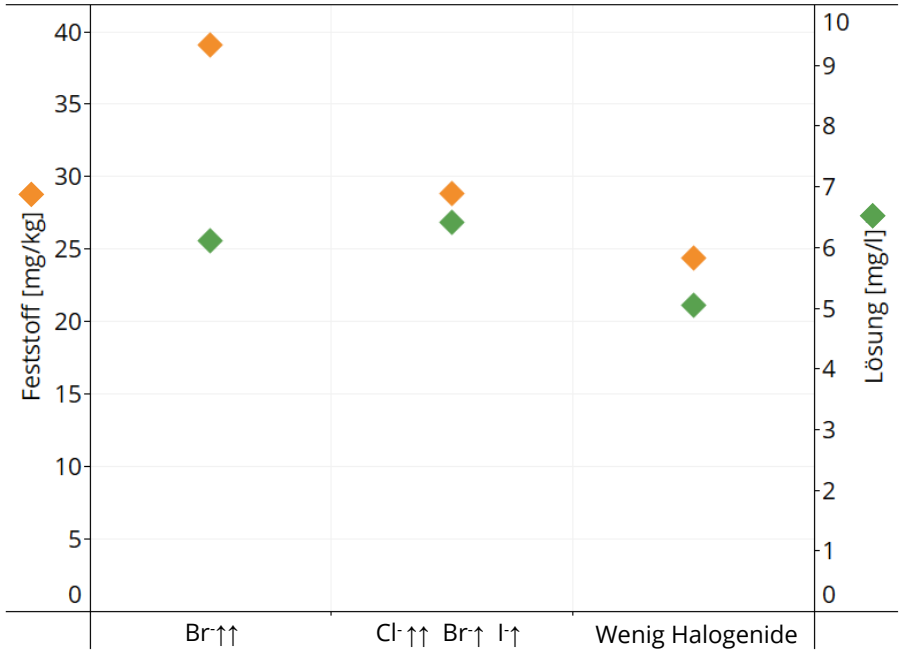


Br^-↑↑



Ein eindeutiger, direkter Einfluss des Redoxpotentials auf die Hg-Emissionen kann nicht gefunden werden

Bilanzierung Quecksilber



$$m_{Hg,Ein} = 800\ mg$$

$$m_{Hg,Ein} = m_{Hg,Gas} + m_{Hg,Feststoff} + m_{Hg,Filtrat}$$

$$m_{Hg,Gas} = \sum y_{Hg} \cdot \dot{V} \cdot t$$

$$m_{Hg,Feststoff} = x_{Hg,s} \cdot m_{Feststoff}$$

$$m_{Hg,Filtrat} = x_{Hg,l} \cdot V_{Filtrat}$$

Annahmen:

- Konstante Rohgaskonzentration
- Konstantes Sumpfvolumen
- Mittelwerte der Probenergebnisse

	$m_{Hg,Gas}\ [mg]$	$m_{Hg,Feststoff}\ [mg]$	$m_{Hg,Filtrat}\ [mg]$	$m_{Hg,ges}\ [mg]$
Wenig Halogenide	11,87	284,51	402,90	699,28
Cl-↑↑ Br-↑ I-↑	16,94	280,02	512,80	809,94
Br-↑↑	3,52	446,33	488,80	938,65

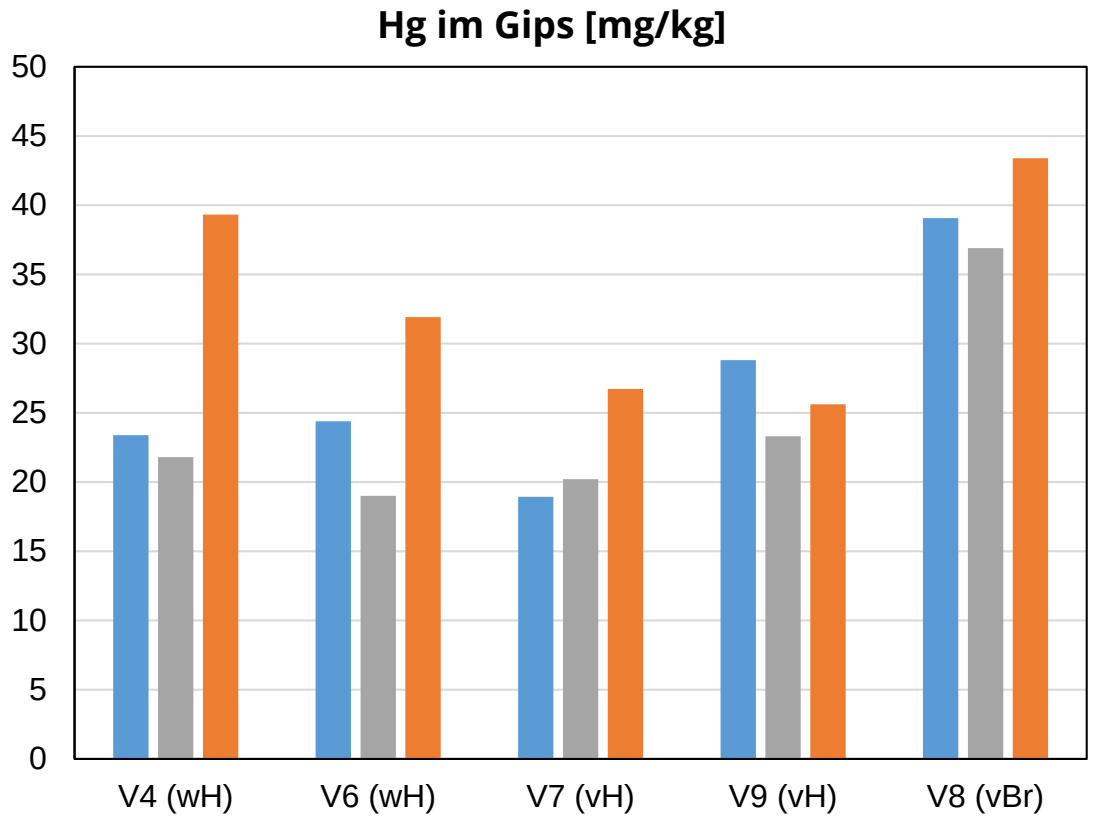
Vergleich Probenanalysen

Suspensionsanalysen externes Prüflabor

- Bestimmung des Massenanteils der Trockensubstanz nach DIN EN 12880
- Königswasseraufschluss nach DIN EN 13657
- Bestimmung des Quecksilbergehaltes mittels AAS* nach DIN EN ISO 12846

Feststoffanalyse IUTA

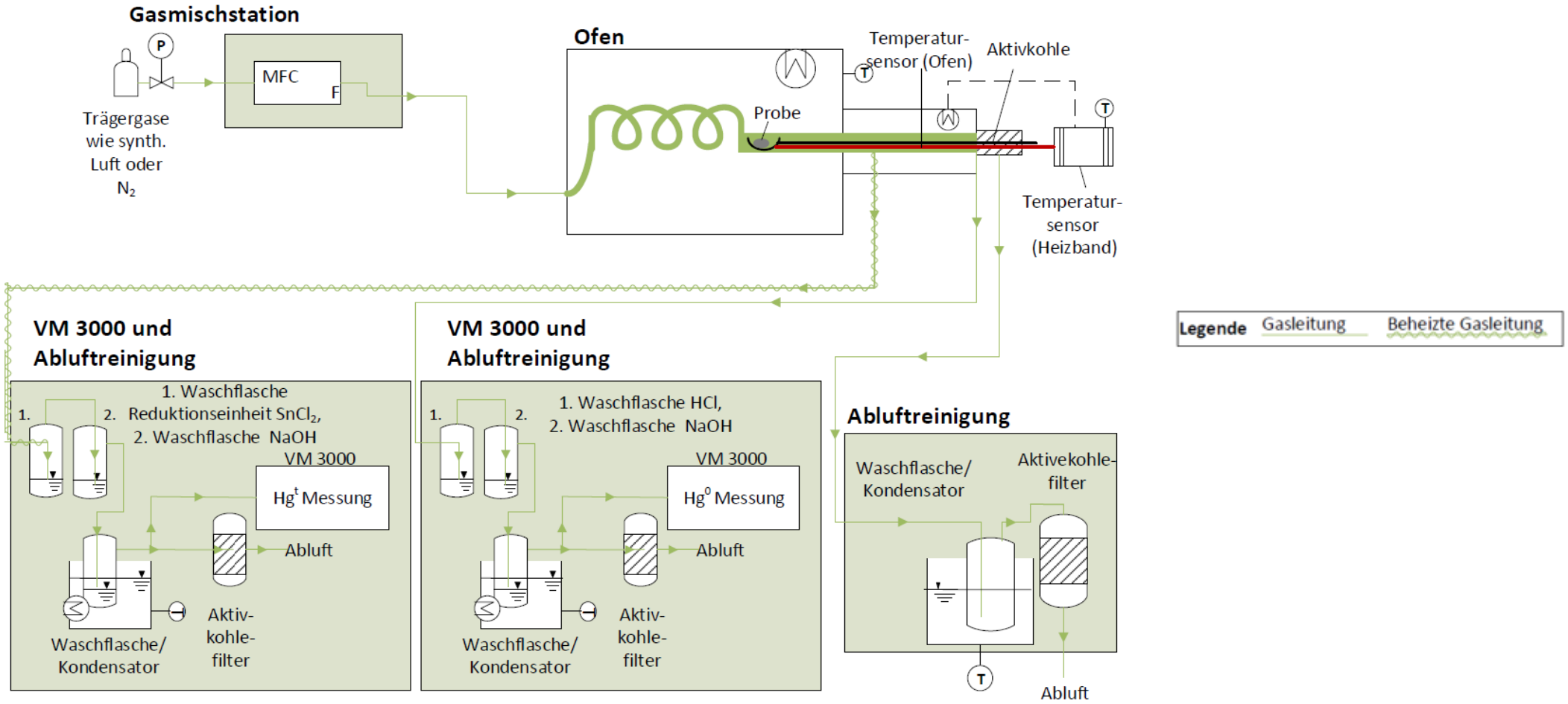
- Thermodesorption zur Analyse temperaturabhängiger Hg-Sublimation
- Hg-Konzentration über Summe der sublimierten Hg-Fracht bezogen auf die Einwaage



Mittelwert Probenanalyse externes Prüflabor
Analyse der letzten Probe je Versuch externes Prüflabor
Analyse der letzten Probe je Versuch IUTA Thermodesorption

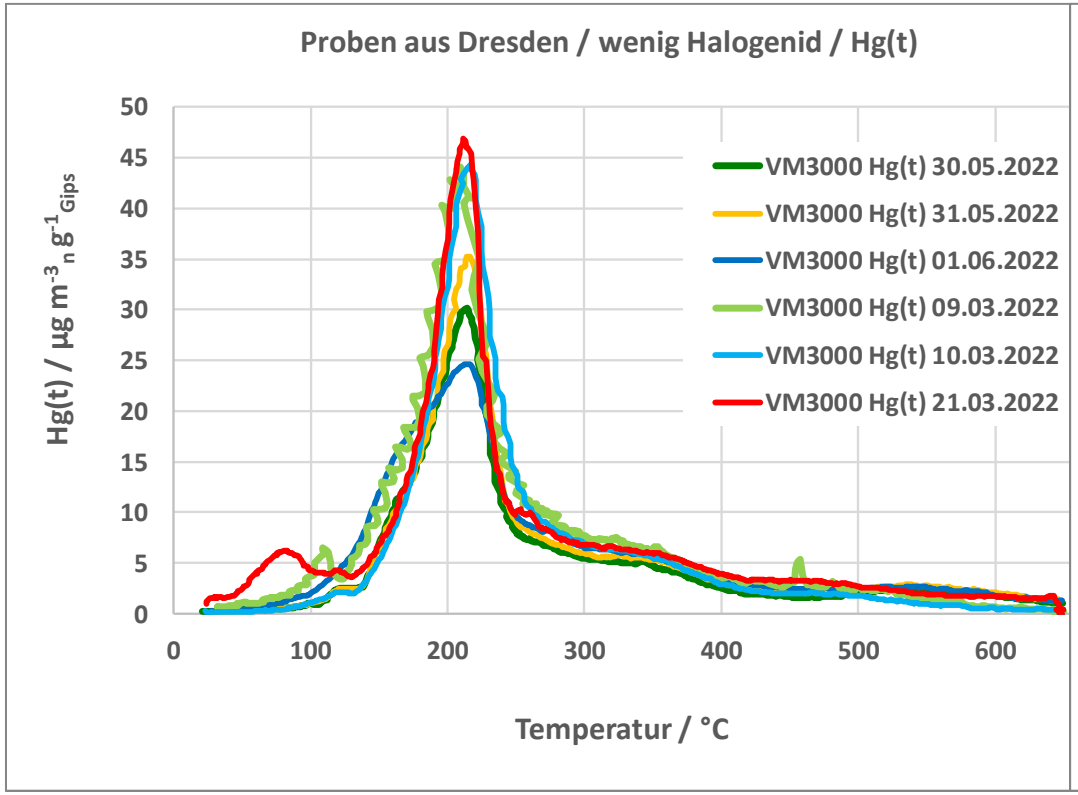
*Atomabsorptionsspektroskopie

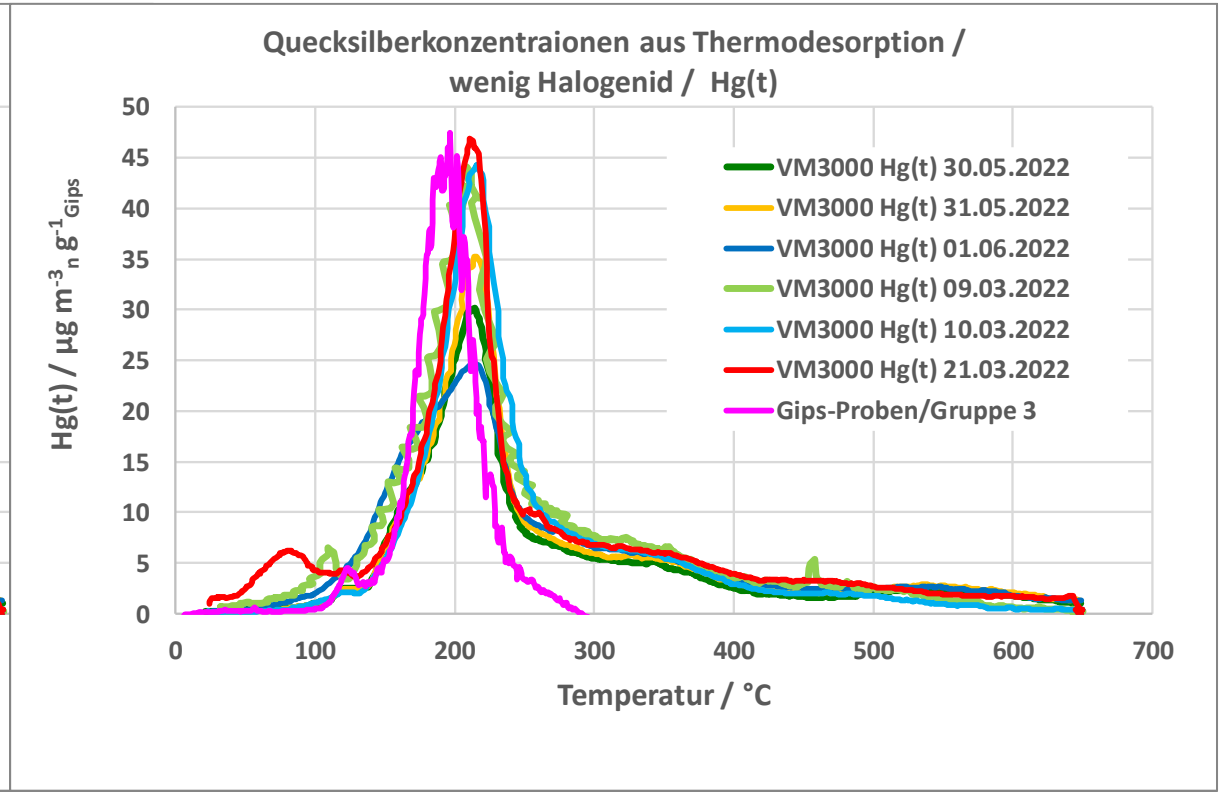
Versuchsaufbau TDS



Feststoffanalysen mittels Thermodesorption

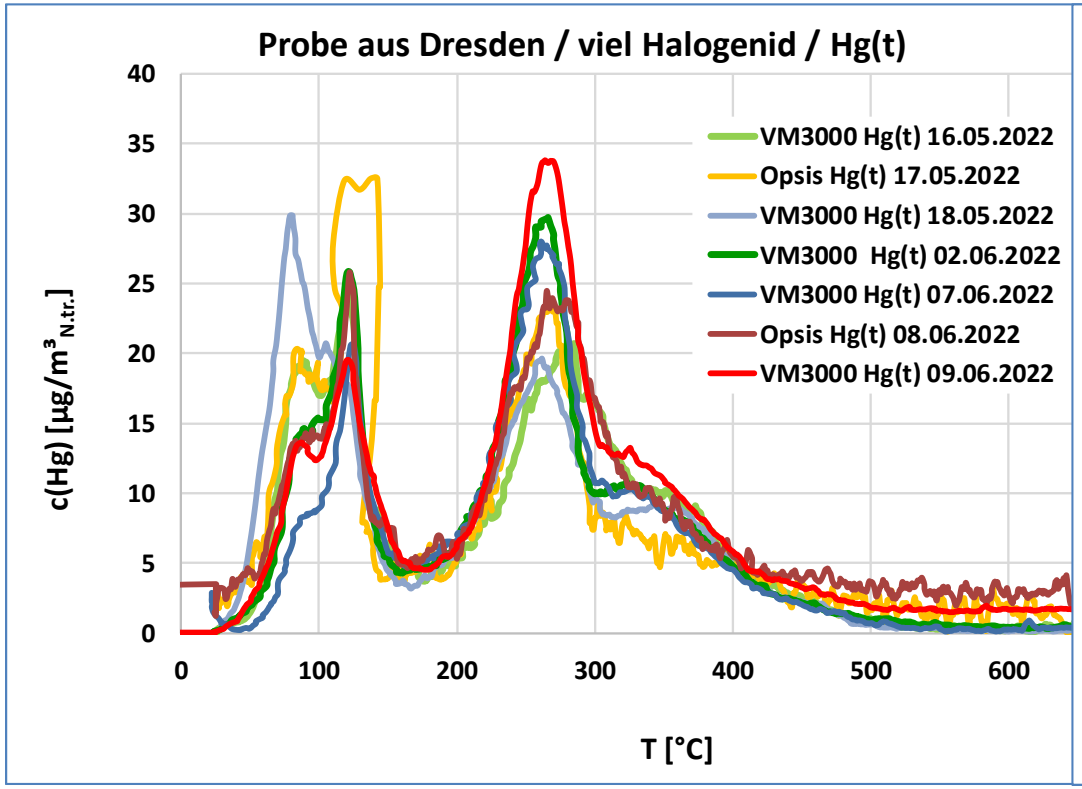
wenig Halogenide / gleitende Mittelwerte über 5 Minuten

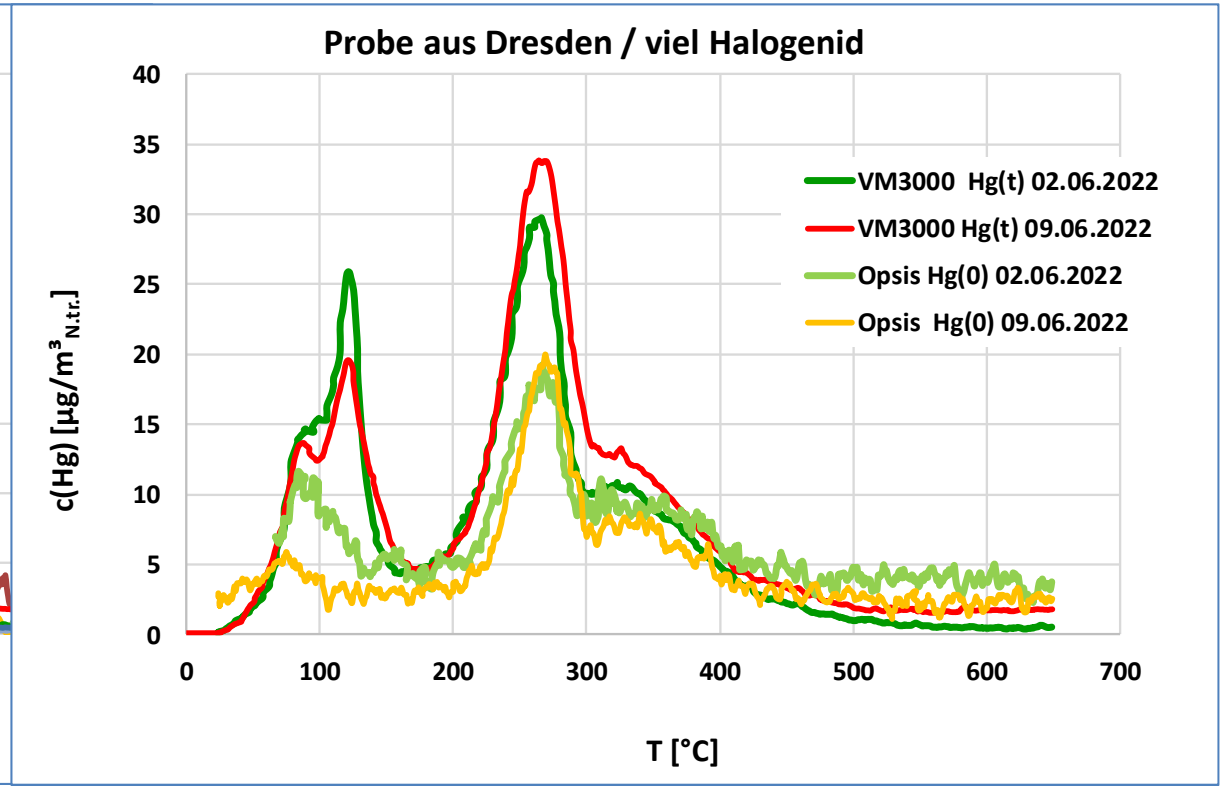




Feststoffanalysen mittels Thermodesorption

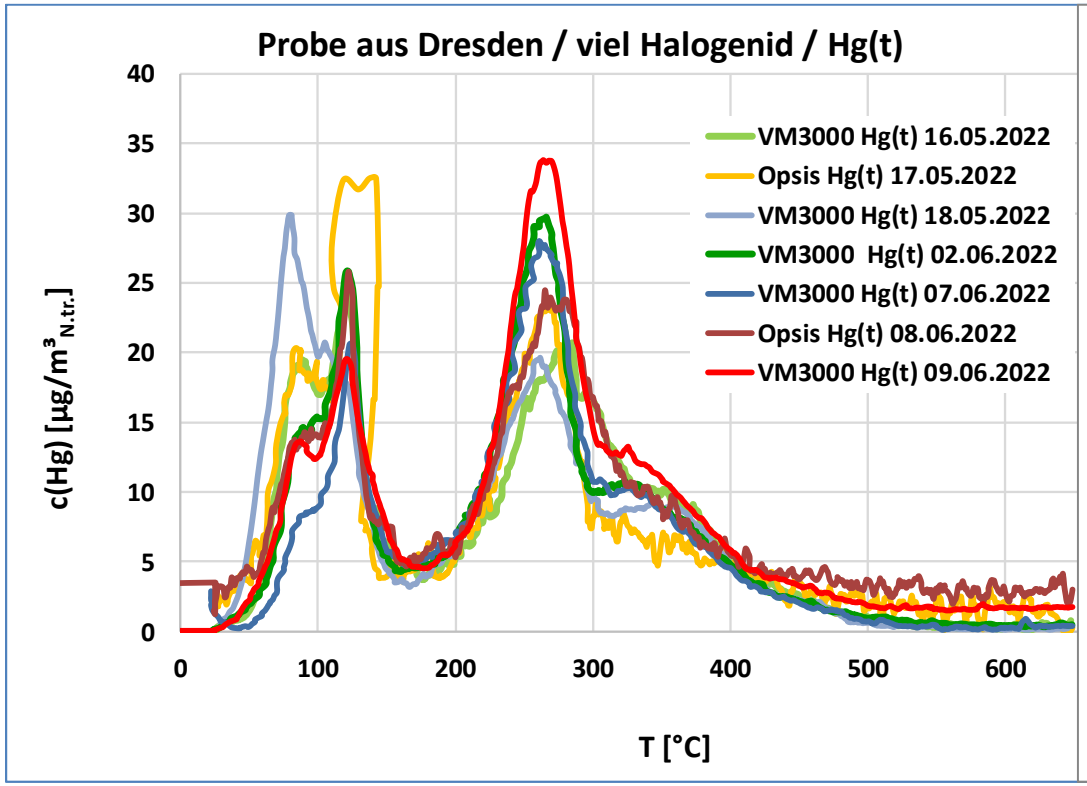
viel Halogenide / gleitende Mittelwerte über 5 Minuten

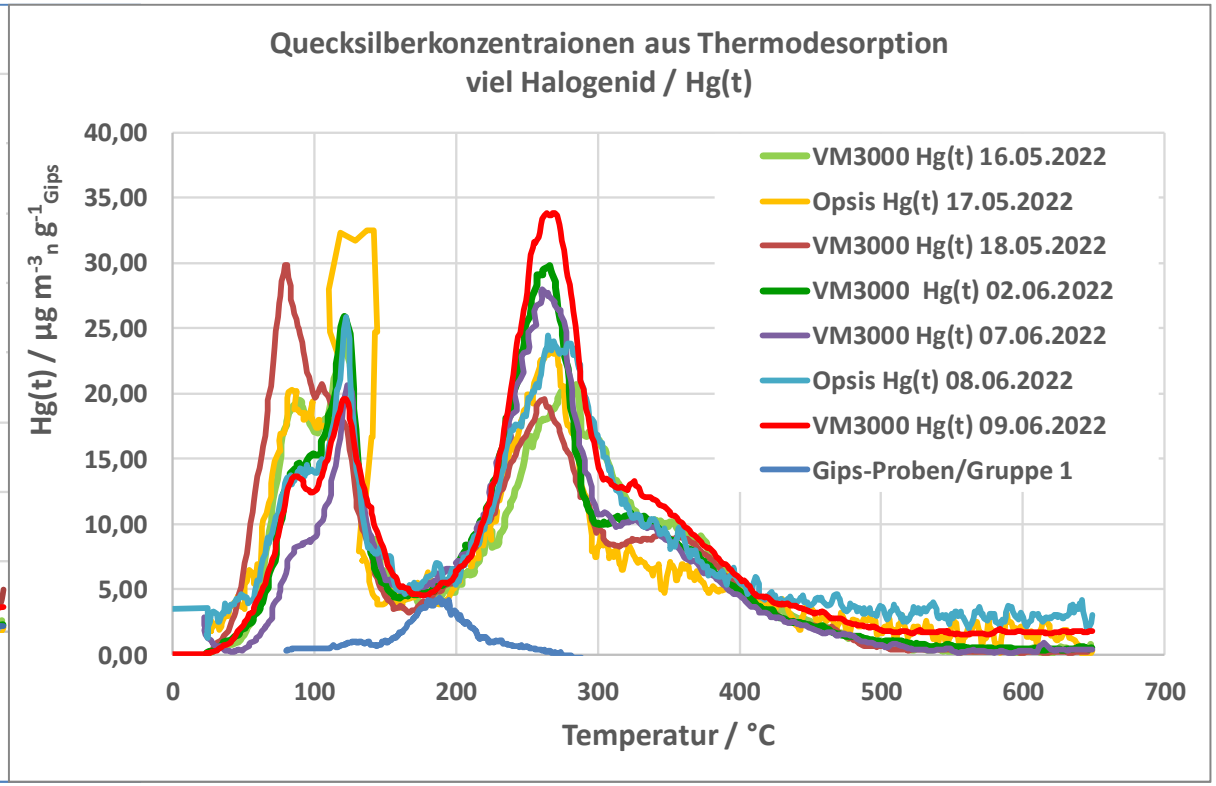




Feststoffanalysen mittels Thermodesorption

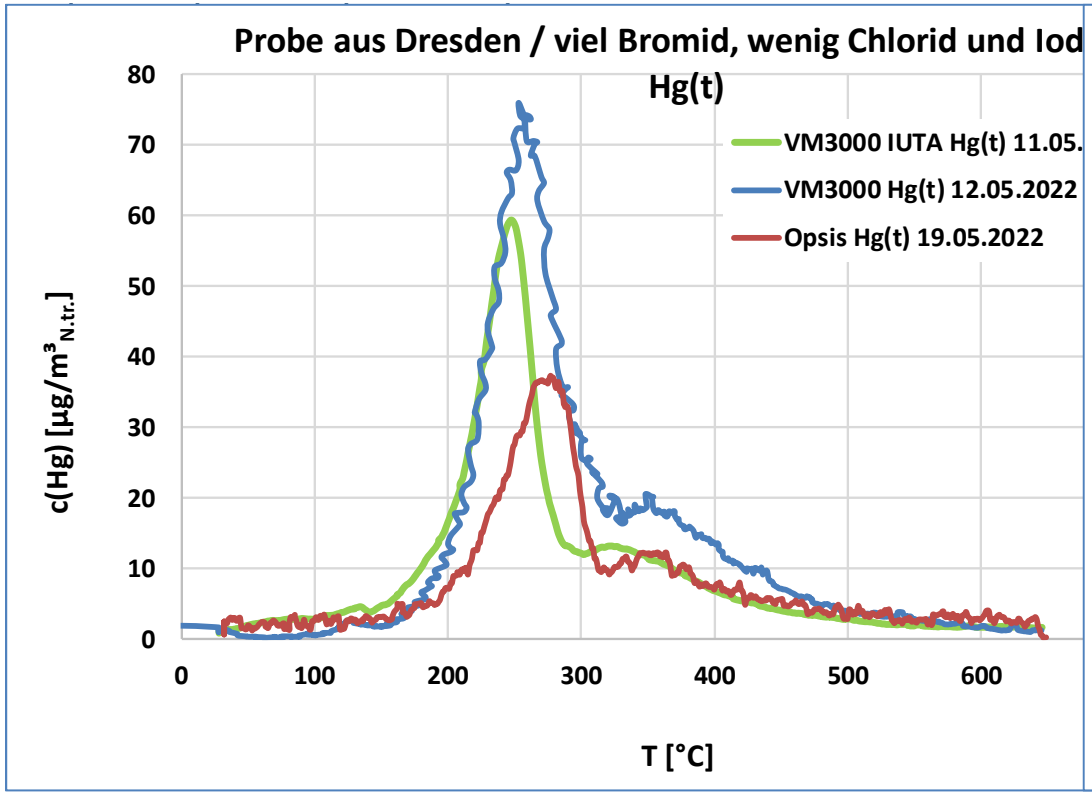
viel Halogenide / gleitende Mittelwerte über 5 Minuten

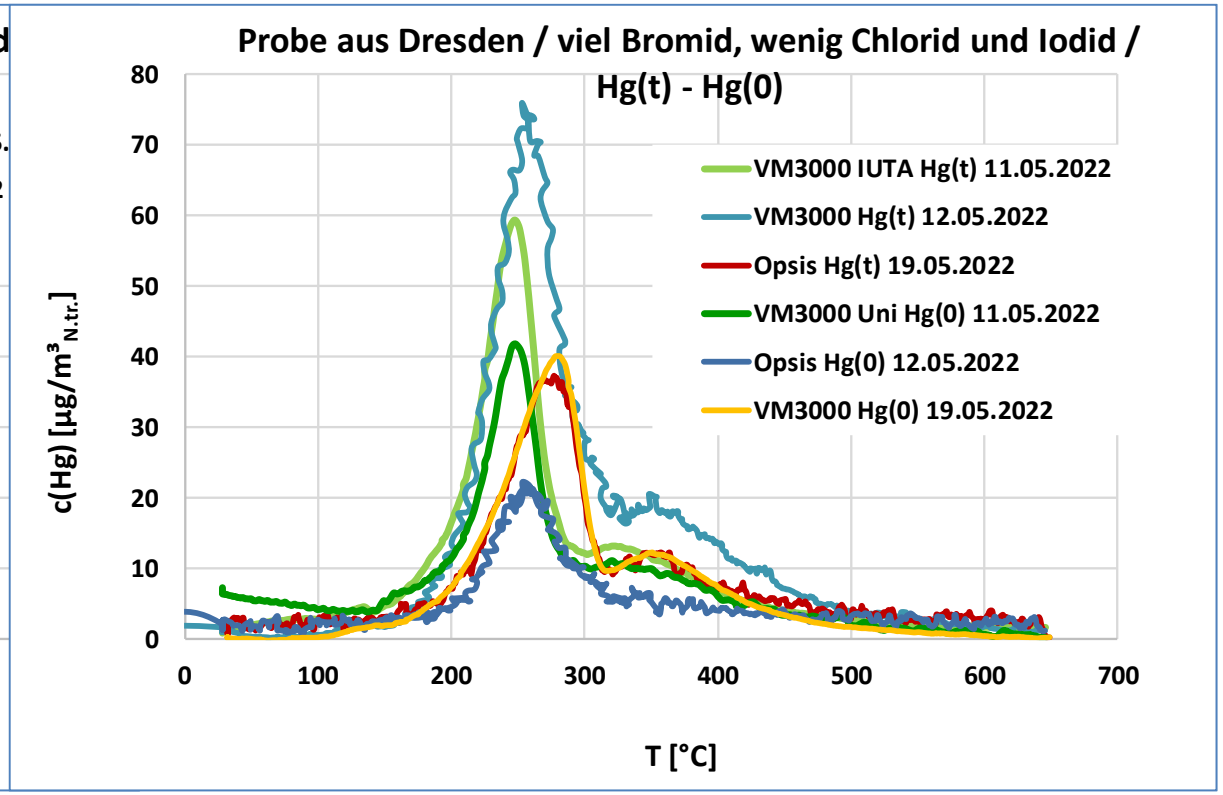




Feststoffanalysen mittels Thermodesorption

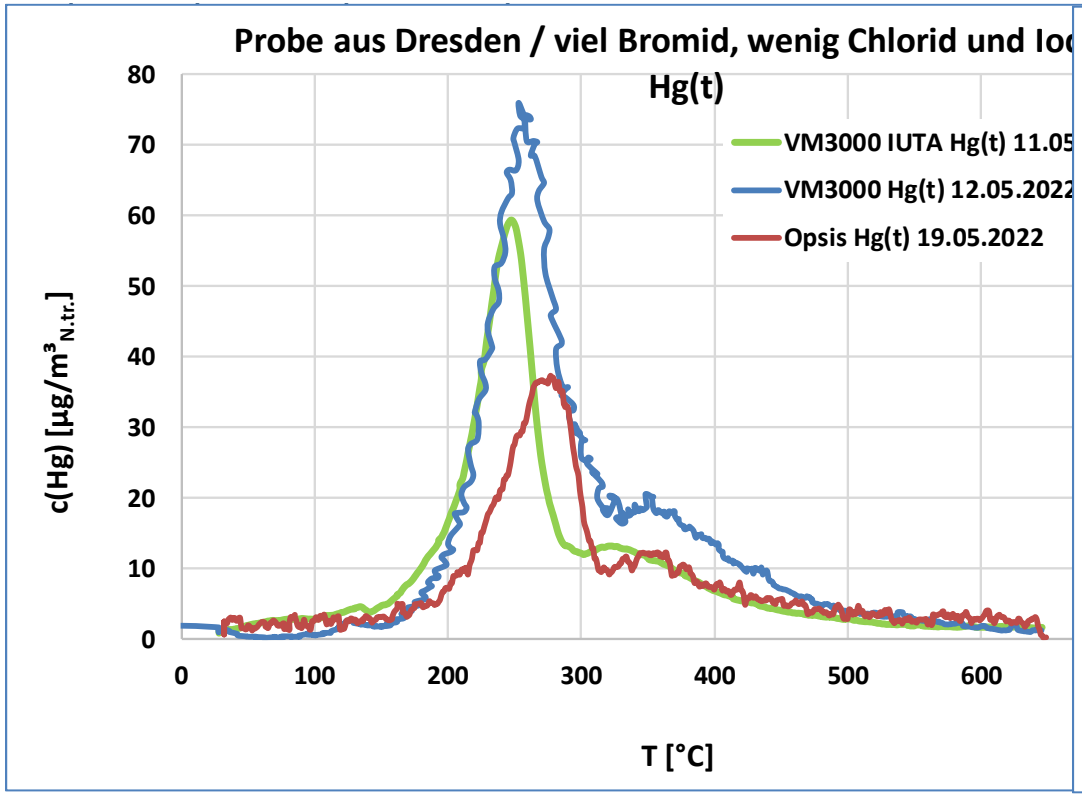
Viel Bromid, wenig Chlorid und Iodid (vBr) / gleitende Mittelwerte über 5 Minuten

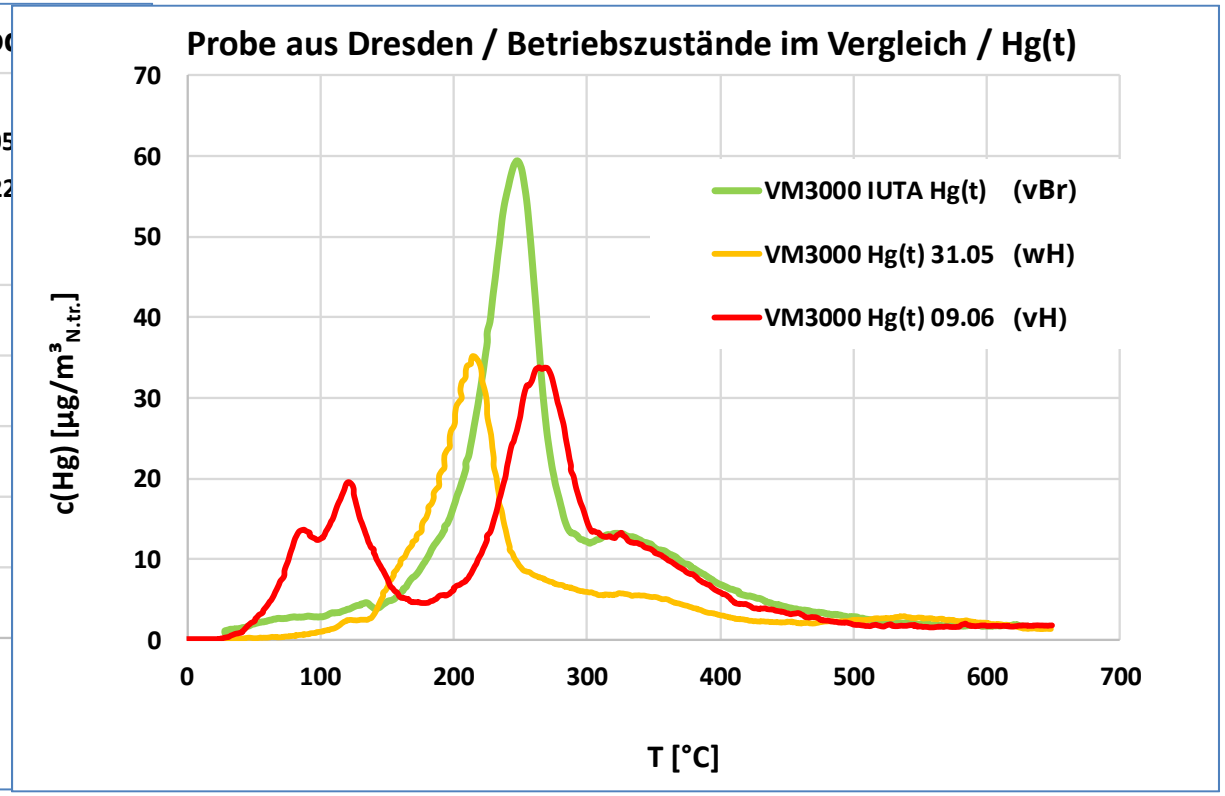




Feststoffanalysen mittels Thermodesorption

Viel Bromid, wenig Chlorid und Iodid (vBr) / gleitende Mittelwerte über 5 Minuten





Zusammenfassung TDS

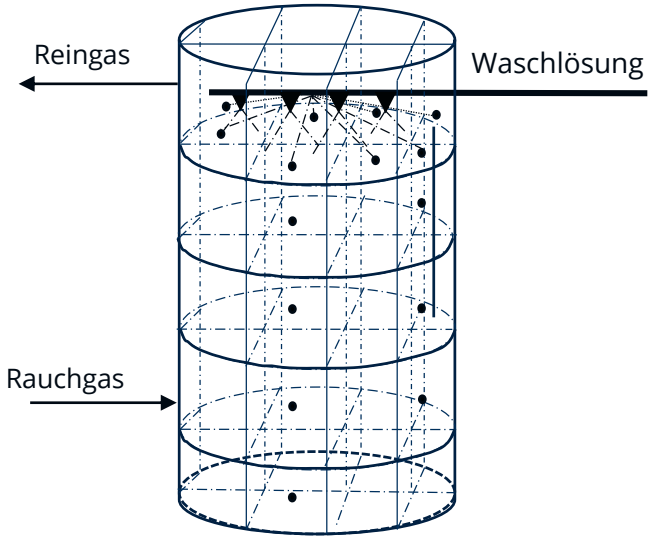
- Für den Betrieb mit niedrigen Halogenidkonzentrationen im Waschwasser bestätigen die Technikumsversuche die im Labor gefundene Quecksilberbeladung im Gips
- Der Betrieb mit hoher Halogenidkonzentration im Waschwasser führt zu erheblichen, aber auswaschbaren Hg-Beladungen des Gipses,
  unerwartet ist die gefundene Thermodesorptionscharakteristik
- Über die Untersuchungen mit hohem Bromidangebot konnten weitere Indizien zur Unterstützung der Modellvorstellung:

„Halogenide und Sulfit erzeugen konkurrierende Gleichgewichtssysteme in der Reaktion mit Quecksilber“

gefunden werden.

Wärme- und Stoffübergang am Einzeltropfen

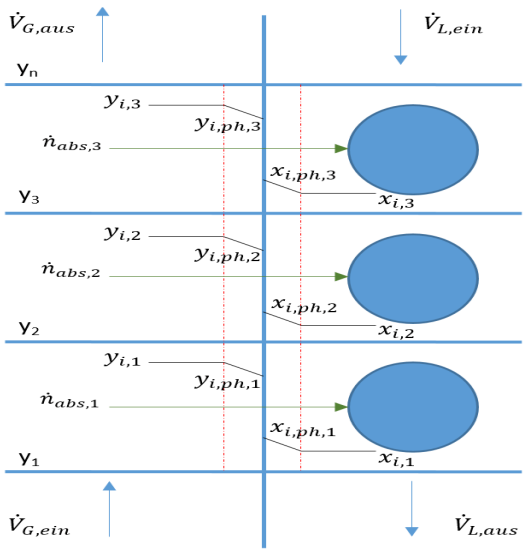
Modellierung des Wärmeübergangs



Eingangsdaten:
- Gaszusammensetzung und -verlauf
- Temperaturverlauf
- Tropfenanfangsgröße

Ausgangsdaten:
- Tropfengrößenänderung
- Tropfengeschwindigkeit

Modellierung des Stoffübergangs



Eingangsdaten:
- Rohgaskonzentrationen
- Tropfengröße
- Tropfengeschwindigkeit

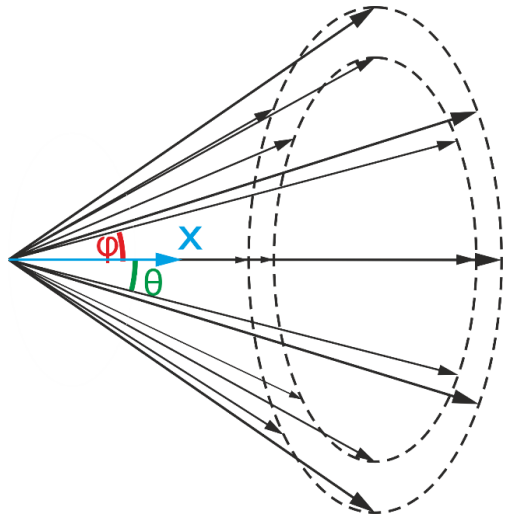
Ausgangsdaten:
- Reingaszusammensetzung
- Verlauf der Gaskonzentrationen
- Suspensionszusammensetzung

Iterative Berechnung des Stoff- und Wärmeübergangs

Wärmeübergang am Einzeltropfen

Anfangswerte

- Bestimmung der Tropfengröße und Anfangsgeschwindigkeit
- Definition von Anfangsvektoren aus diesen Parametern
- Berechnung der Bahnkurven und des Stoffübergangs



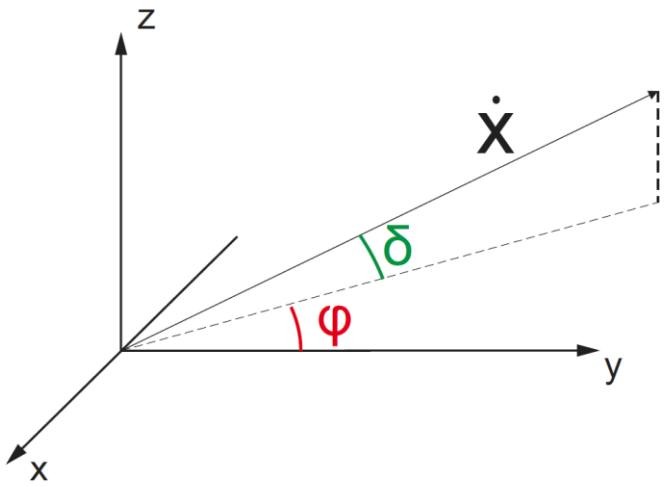
Tropfenbewegung

- Beschreibung der Tropfenbahn über den Vektor $\vec{x}(t)$

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 + \dot{\vec{x}}_0 \cdot t + \frac{\ddot{\vec{x}}_0}{2} \cdot t^2$$

$$\vec{x}_0 = \begin{pmatrix} X_{Pos_Düse} \\ Y_{Pos_Düse} \\ Z_{Pos_Düse} \end{pmatrix}$$

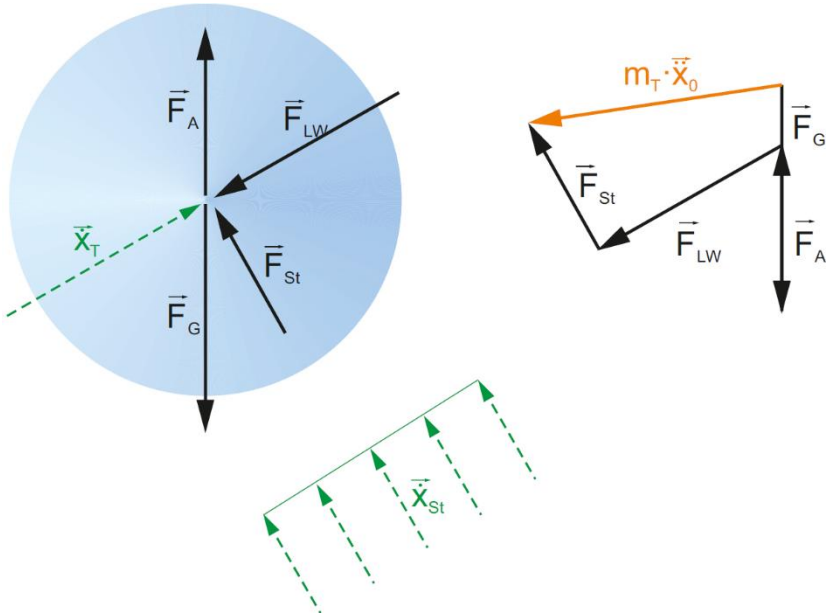
$$\dot{\vec{x}}_0 = \begin{pmatrix} \dot{x}_0 \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\varphi) \\ \dot{x}_0 \cdot \cos(\delta) \cdot \cos(\varphi) \\ \dot{x}_0 \cdot \sin(\delta) \end{pmatrix}$$



- Zur Bestimmung von $\ddot{\vec{x}}_0$ muss das Gleichgewicht der am Tropfen angreifenden Kräfte aufgelöst werden

Wärmeübergang am Einzeltropfen

Kräftegleichgewicht



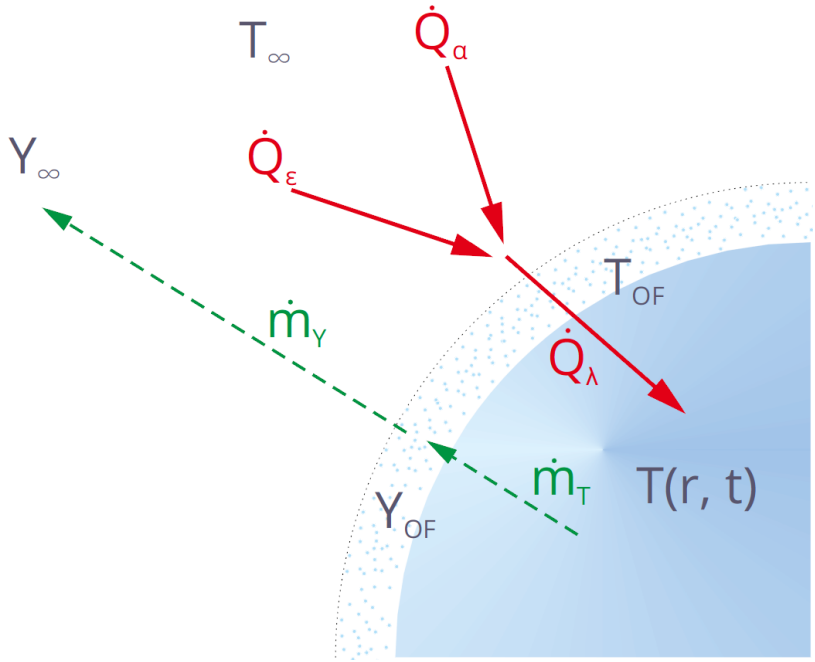
Trägheitskraft = resultierende Kraft

$$\vec{F}_T = m \cdot \ddot{\vec{x}}_0 = \vec{F}_G + \vec{F}_A + \vec{F}_W + \vec{F}_{St}$$

Tropfengrößenänderung

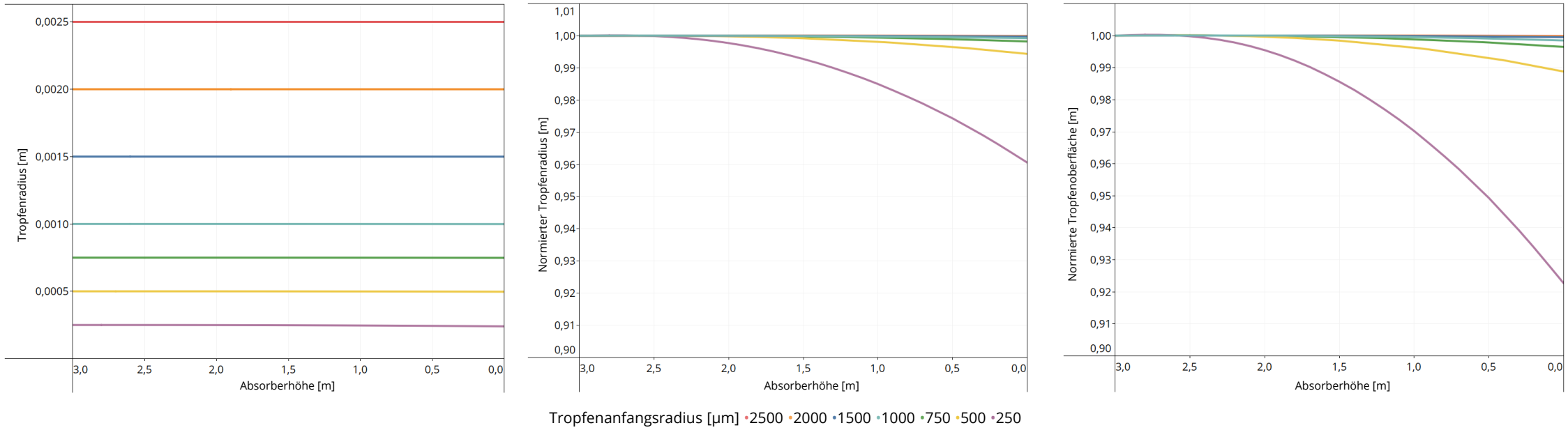
- Grundlage für Tropfengrößenänderung ist das D^2-Gesetz

$$d_T(t)^2 = d_0^2 - 8 * a_v * \frac{\rho_v}{\rho_l} * \ln\left(1 + \frac{c_{p,l}(T_\infty - T_0)}{\Delta h_v}\right) * t$$



Wärmeübergang am Einzeltropfen (Technikums-REA)

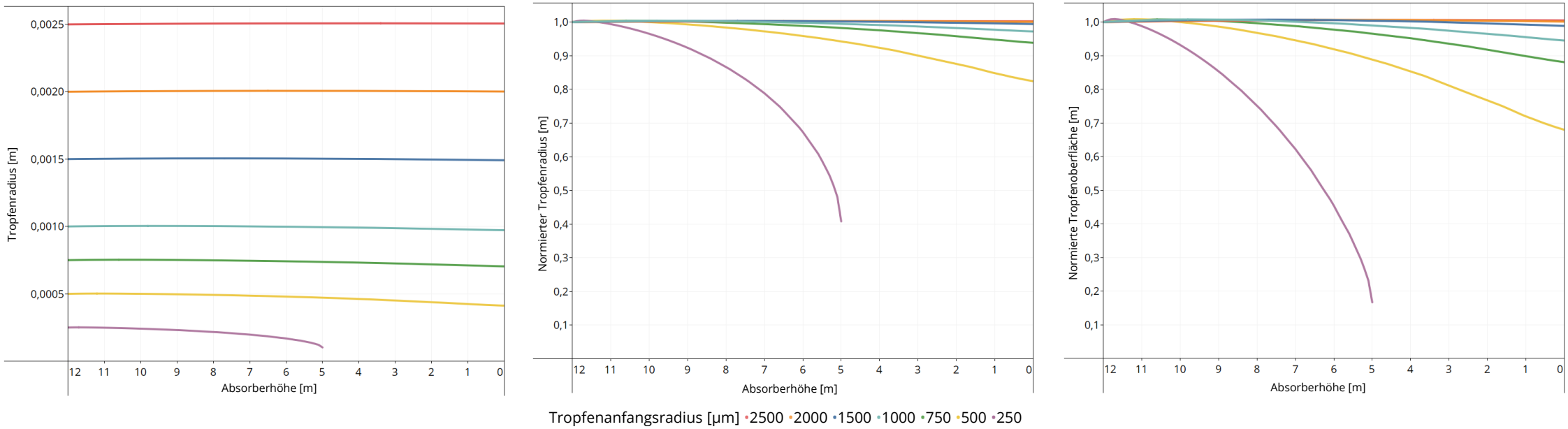
Eingangsdaten: $T_{G,Ein} = 80°C,\ T_{G,Aus} = 40°C,\ T_{L,Ein} = 40°C,\ \ H_{Absorber} = 3\ m$



- In der Technikums-REA kaum Tropfengrößenänderung durch Wärmeübergangseffekte
- Bei kleinen Tropfen (R_0=250 µm) Radiusänderung von bis zu 4% und Oberflächenänderung von bis zu 8%

Wärmeübergang am Einzeltropfen (Kraftwerks-REA)

Eingangsdaten: $T_{G,Ein} = 170°C,\ T_{G,Aus} = 70°C,\ T_{L,Ein} = 40°C,\quad H_{Absorber} = 12\ m$

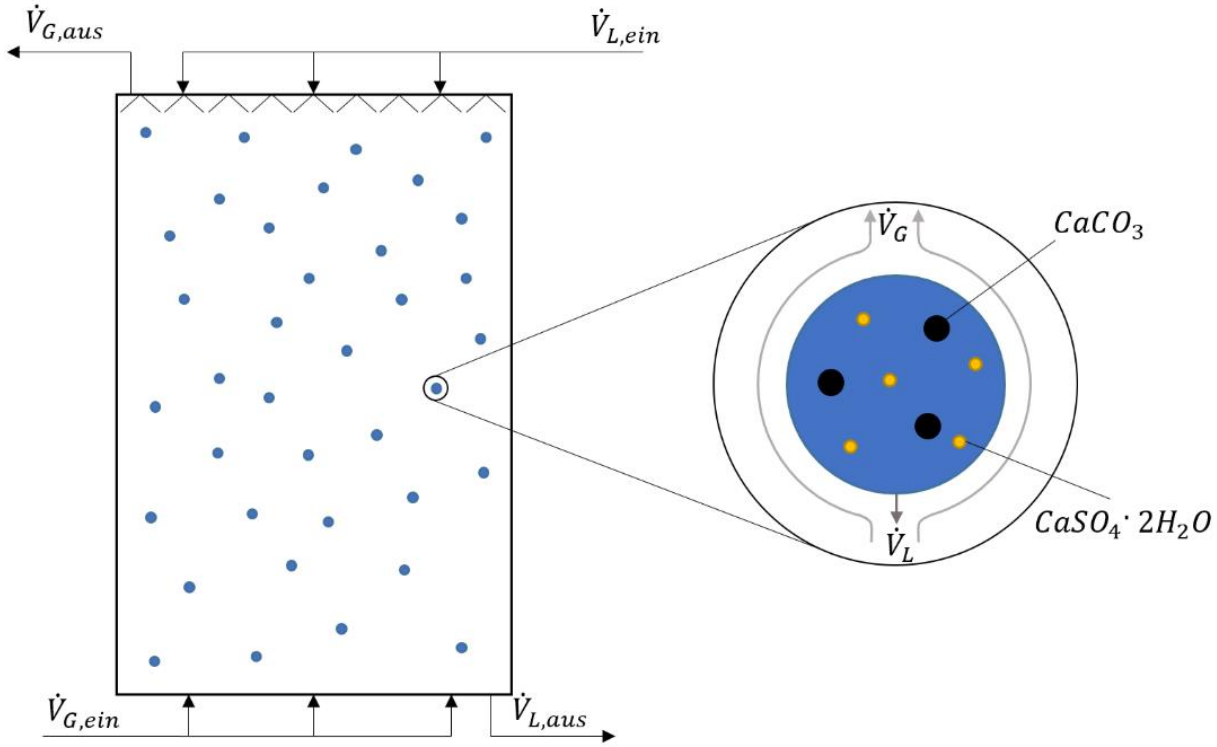


- In der Kraftwerks-REA deutlich größere Wärmeübergangseffekte
- Bei kleinen Tropfen größter Einfluss durch lange Verweilzeiten

Absorptionsmodell

- Tropfen fallen im zylindrischen Absorber mit konstanter Geschwindigkeit nach unten
- Rohgas wird am unteren Ende des Absorbers zugeführt und bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit nach oben
- Absorber ist in eine festgelegte Anzahl Stufen unterteilt
- In jeder Stufe wird der Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigkeit bzw. zwischen Flüssigkeit und Feststoff separat berechnet
- Berechnung des chemischen Gleichgewichts über Minimierung der Gibbs-Enthalpie

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



Absorptionsmodell

Stoffübergang Gas-Flüssig

- Stoffübergang findet durch Diffusion statt

$$\bar{n}_{i,n} = \beta_i \Delta c_{i,n} = \beta_i \left(c_{i,n} - c_{i,ph,n}\right)$$

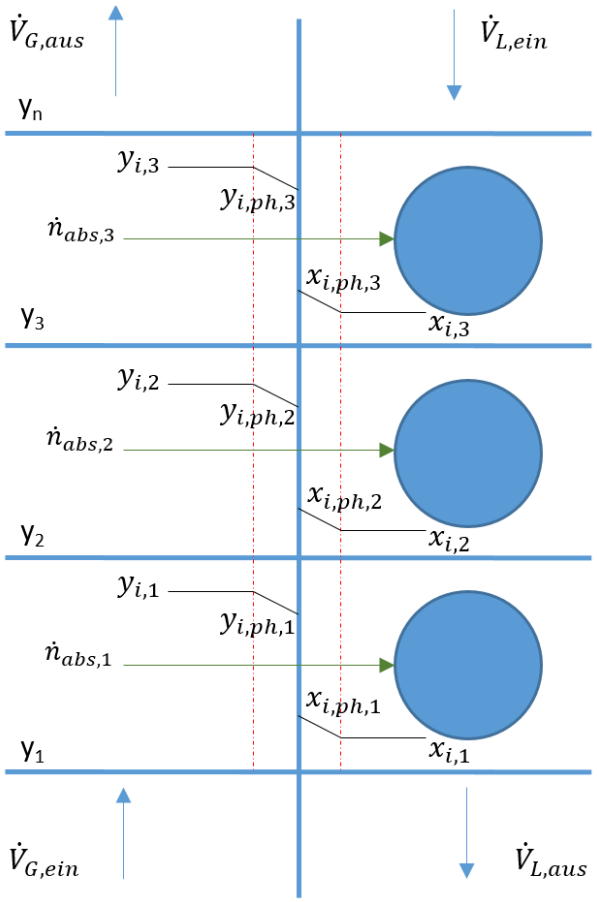
- Einfluss von chemischen Reaktionen in den Tropfen wird durch den Enhancement-Faktor berücksichtigt

$$E = E(Ha)$$

$$Ha_{i,n} = \frac{\sqrt{D_{i,l} k_r}}{\beta_{i,l}}$$

- Zusammenhänge der Stoffmengenanteile in Gas- und Flüssigphase werden über das Henrysche Gesetz beschrieben

$$x_i = \frac{y_i}{H_i(T,p)}$$



Absorptionsmodell

Stoffübergang Flüssig-Fest

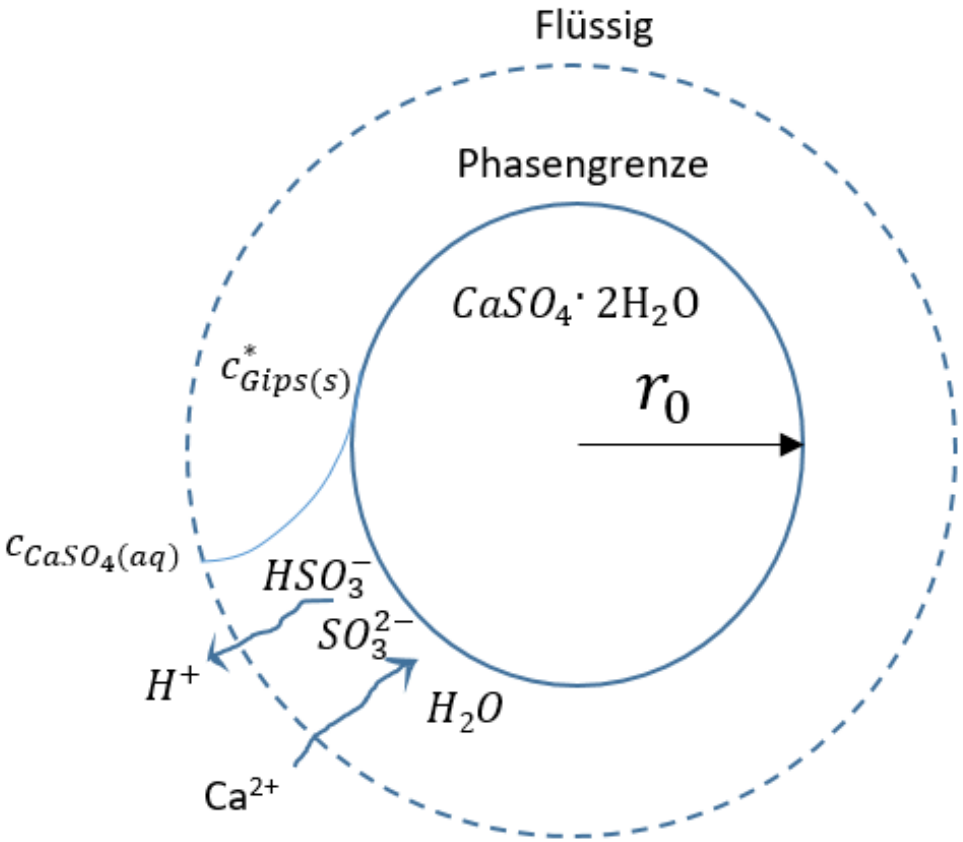
- Anwendung im Modell nur für die Gipsbildung

$$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2$$

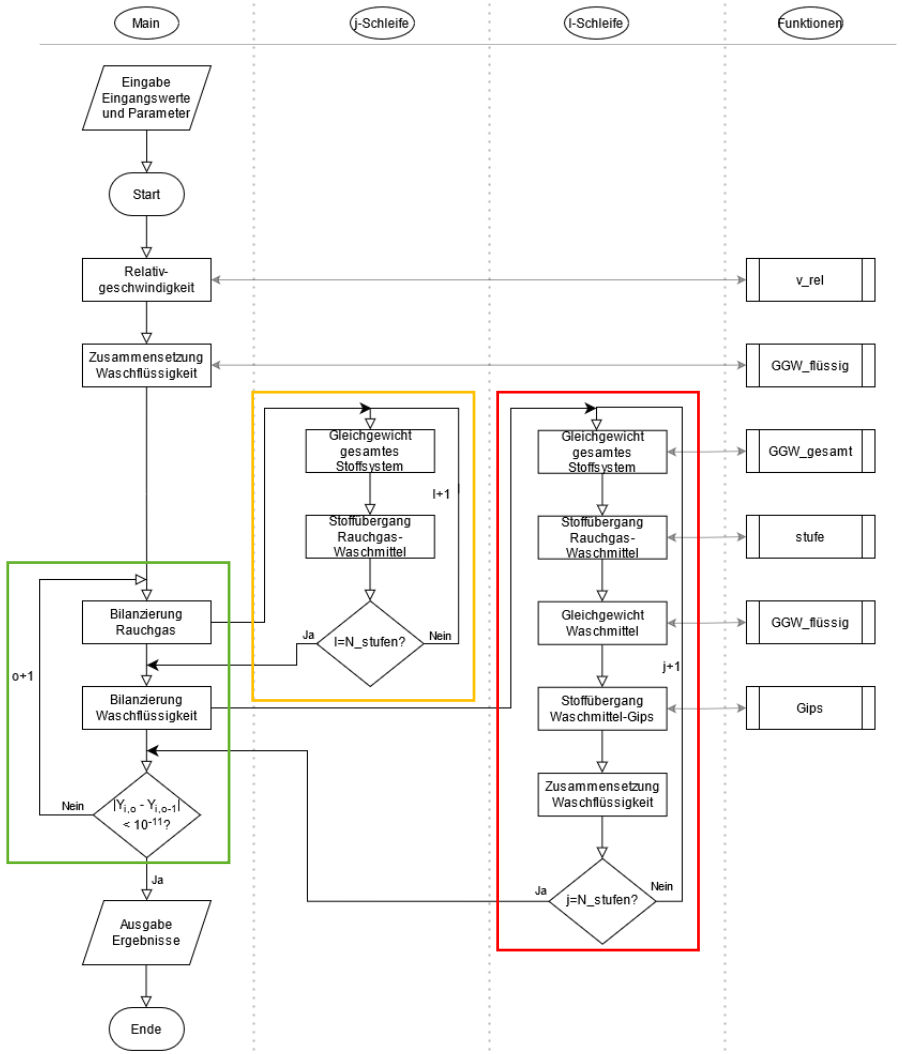
- Gipsbildung kann auf den Stofftransport der Ca^{2+} bzw. H^+-Ionen durch die Phasengrenzschicht zurückgeführt werden

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

- Stoffübergangskoeffizient $\beta_{H^+,n}$ wird über einen Ansatz für Elektrolyte nach Eden (1998) berechnet



Absorbermodell



Programmablauf

- Einteilung des Absorbers in Berechnungsstufen
- Berechnung der Stufen erfolgt in unterschiedlichen Schleifen
  - o-Schleife: deckt den gesamten Absorber ab
  - j-Schleife: bilanziert die Gasphase
  - l-Schleife: bilanziert die Flüssigphase
- Iterative Bestimmung der Zusammensetzung der Gas- bzw. Flüssigphase abwechselnd in der j-Schleife bzw. l-Schleife
- o-Schleife endet nach einer bestimmten Anzahl an Iterationen oder einer vernachlässigbaren Änderung der Gasphasenkonzentrationen

Ein- und Ausgangsdaten Absorbermodell

Eingangsdaten für Cl^{-} ↑↑ Br^{-} ↑ I^{-} ↑

$D_{Absorber}$	0,2	m
$H_{Absorber}$	3	m
$D_{Tropfen}$	2 ; 3 ; 4	mm
$T_{L,ein}$	40	$°C$
G	70	m^3/h
$c_{SO_2,roh}$	750	ppm
L/G	0,5 ; 1,5 ; 2,5	l/m^3
c_{HgCl_2}	$5 \cdot 10^{-5}$	mol/l
c_{Cl^-}	0,5	mol/l
c_{Br^-}	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	mol/l
c_{I^-}	$0{,}15 \cdot 10^{-3}$	mol/l

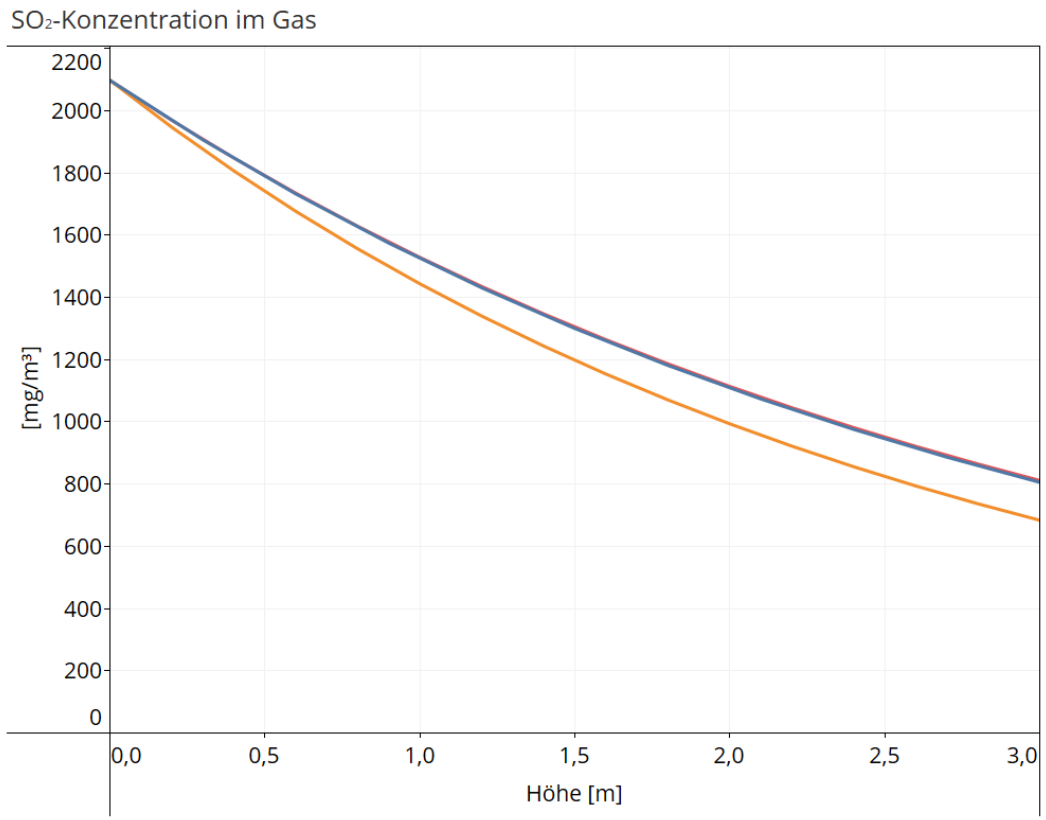
Ausgangsdaten

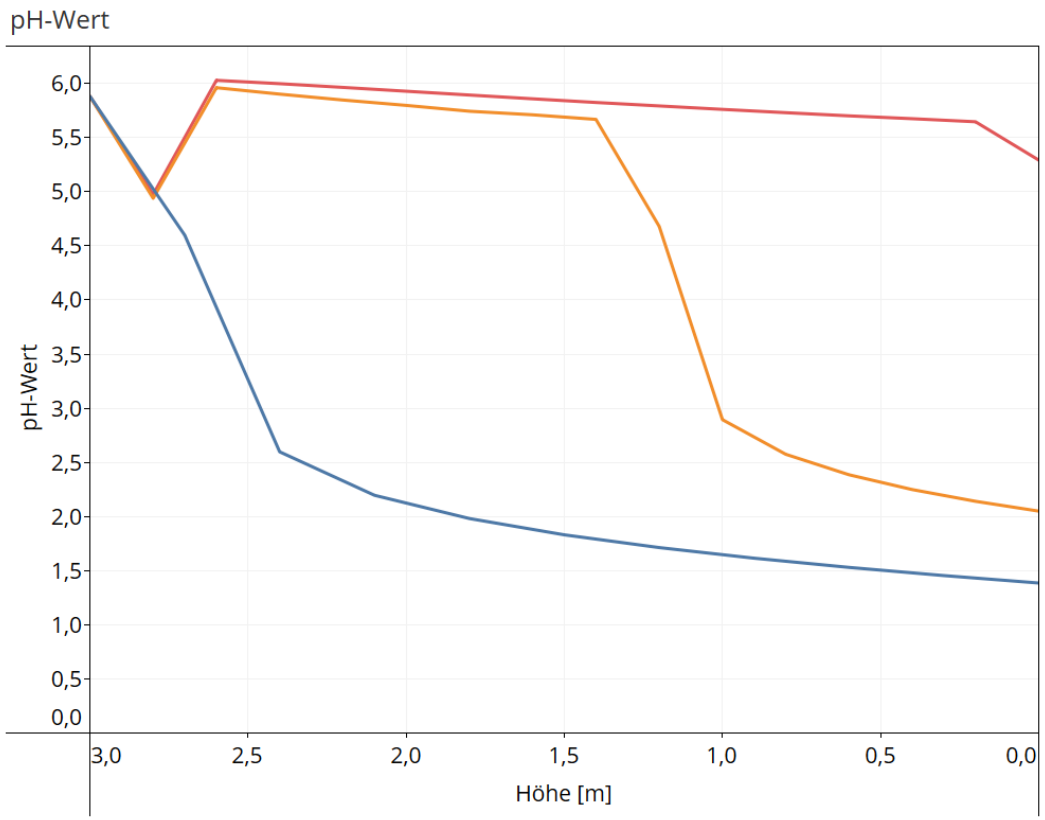
- Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase in Abhängigkeit der Höhe
- pH-Wert der Flüssigphase

Modelllimitierungen

- Betrachtung von Einzeltropfen
- Keine Berücksichtigung von Hg-Sulfit-Verbindungen
  - ➢ Mögliche Lösung: Implementieren der Flüchtigkeit
- Limitation von Tropfengröße bzw. L/G-Verhältnis
  - ➢ Mögliche Lösung: Begrenzung der Stoffübergänge

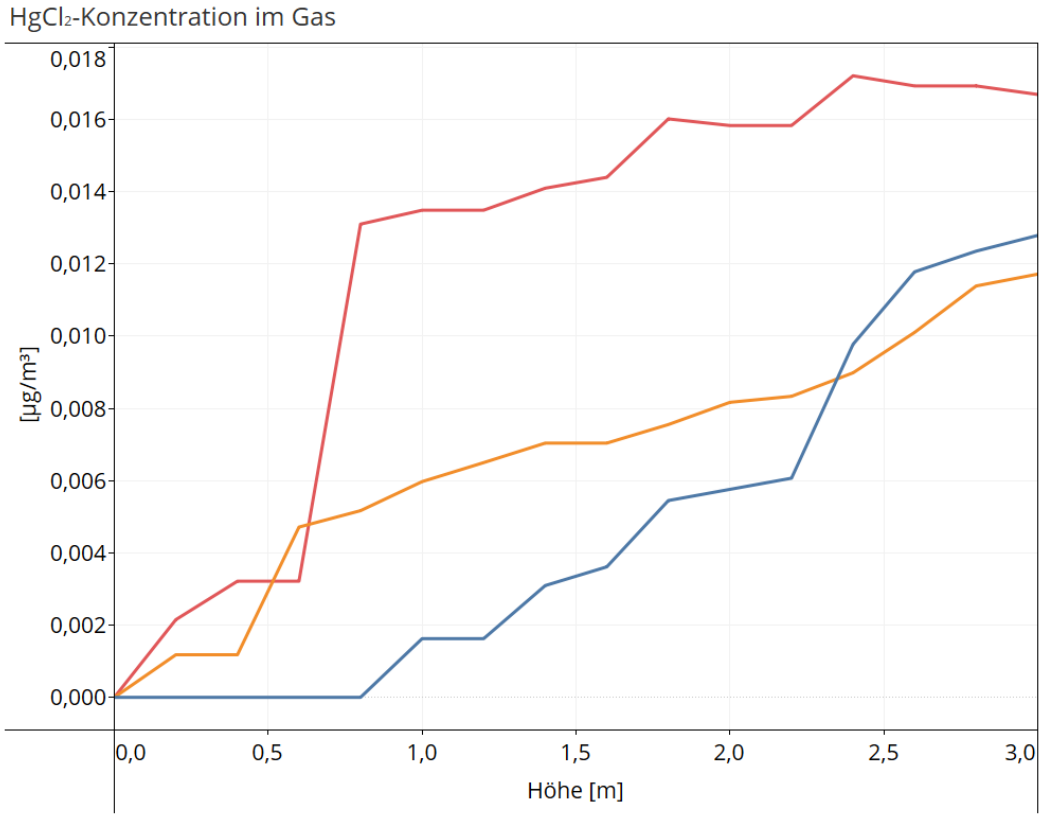
Ergebnisse Absorbermodell

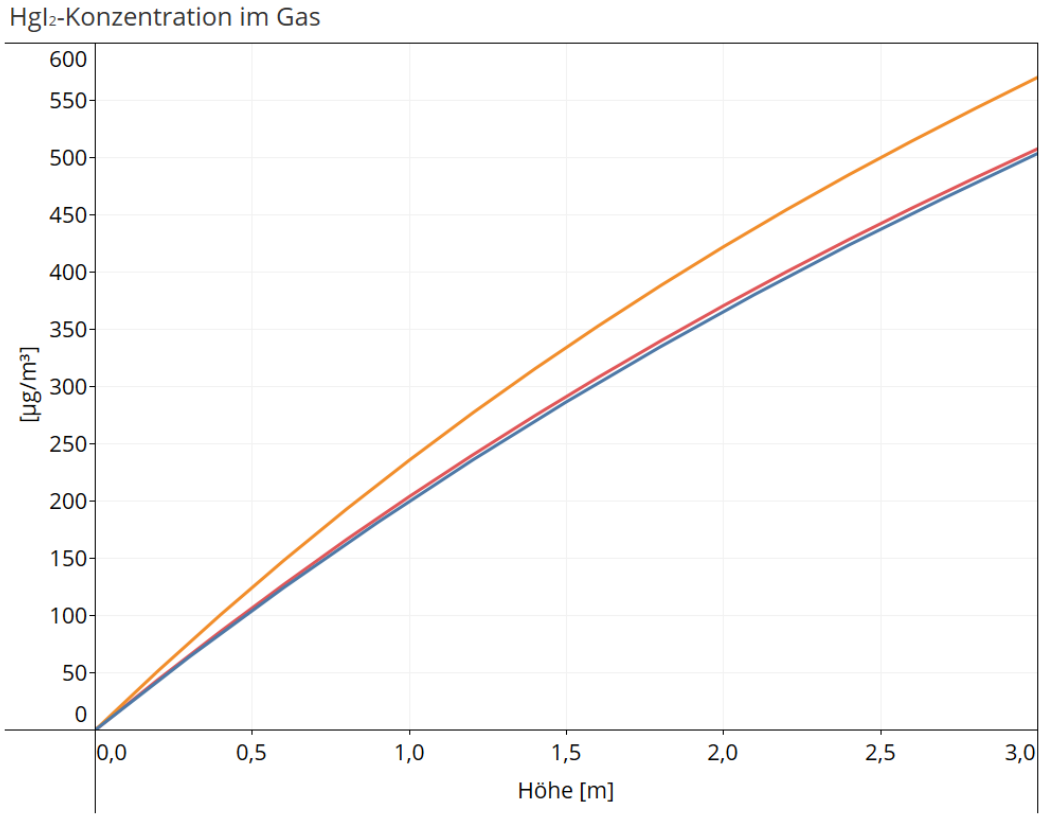




Tropfendurchmesser: 2 mm, 3 mm, 4 mm

Ergebnisse Absorbermodell





Tropfendurchmesser: 2 mm, 3 mm, 4 mm

Zusammenfassung

- Modellvorstellung zum Verhalten von Quecksilber in der REA konnte erweitert und präzisiert werden
- Einfluss von Iodid auf die Hg-Re-Emissionen wurde in Technikumsversuchen und durch Modellberechnungen bestätigt
- Sulfit und Halogenide sind konkurrierende Ligandensysteme
  - ➢ Entscheidend sind Ligandenstärke und Ligandenkonzentration
- Bei hohen Halogenidkonzentrationen kann die Hg-Konzentration im Gips durch Waschung minimiert werden
- Kopplung von Wärme- und Stoffübergang konnte erfolgreich umgesetzt werden
- Hg-Emissionen durch Hg-Sulfit-Verbindungen kann theoretisch noch nicht quantifiziert werden

Ausblick

- TDS-Wiederholungsversuche werden noch durchgeführt
- Überprüfen der Lösungen der Modelllimitierungen
- Validierung des Absorbermodells durch Technikumsversuche
- Modellberechnungen und mögliche Modellvalidierung mit Kraftwerksdaten
- Erstellung des Schlussbericht und Vorbereitung einer Veröffentlichung

Danke für Ihre Aufmerksamkeit

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 20388BG der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.