Industrielle Gemeinschaftsforschung

Zwischenbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20388BG

Thema

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

Berichtszeitraum

01.01.2019 bis 31.12.2019

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. - IUTA

Forschungseinrichtung(en)

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. - IUTA

Professur für Energieverfahrenstechnik (EVT)
Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Dresden

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Forschungsstelle 1: IUTA

1.1. Untersuchungen möglicher Reaktionen mit dem Fokus auf ein Fest/Flüssig Gleichgewicht in einer REA / AP_IUTA_1:

- Durchgeführte Arbeiten:

Literaturrecherchen werden in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Ebenso wird der Literaturbestand durch Primärquellen aus Veröffentlichungen ergänzt.

- Erzielte Ergebnisse:

In der Literatur konnten keine Hg-Feststoffverbindungen gefunden werden, die nicht bereits als relevant bekannt waren wie z. B. HgS. Die theoretische Berechnung der Bereiche, in denen die Hg-Verbindungen als Feststoff vorliegen sollten (in Abhängigkeit von T, pH, Redoxpotenzial) wurden aufgrund der Lizenzsituation der kommerziellen Programme auf einen späteren Zeitpunkt verschoben. Die wesentlichen Literaturstellen sind im Literaturverzeichnis genannt.

1.2. Aufbau und Modifikation der REA im Labormaßstab / AP_IUTA_2:

- Durchgeführte Arbeiten:

Die Labor-REA wurde gemäß den Angaben von Uniper aufgebaut und mit der Messtechnik in Betrieb genommen. Dazu wurden umfangreiche Testläufe zur SO_2-Entwicklung, Gipsbildung, Einstellung von pH-Wert und Redoxpotenzial, Vermeidung von Querkontaminationen und zur Abscheidung von SO_2 und Hg durchgeführt.

Für die Untersuchung der Feststoffe wurde ein separater Versuchsaufbau konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Fließbilder der Anlagen befinden sich in der Präsentation „20388BG Präsentation_IUTA PA 2019-10-21.pdf“[1] .

- Erzielte Ergebnisse:

Die mit der Labor-REA erworbenen Hg-Analysatoren konnten nicht verlässlich eingesetzt werden. Daraufhin musste der Versuchsaufbau bzw. die Probenahme angepasst werden. Erste Tests zeigten, dass die Labor-REA inzwischen vollständig einsatzfähig ist und reproduzierbare und valide Ergebnisse erzielt werden können. Allerdings ist der Reinigungsaufwand sehr hoch, insbesondere bei Anwesenheit von Hg(II) und Gips, so dass maximal 5 Versuche in 2 Wochen durchgeführt werden können.

Das Kernstück der Versuchsapparatur zur Untersuchung der Feststoffe besteht aus einem Ofen, in dem eine definierte Menge eines Feststoffes bzw. einer Flüssigkeit unter definierten Bedingungen verdampft wird. Der Temperaturgradient der Thermodesorption kann individuell eingestellt werden. Bisher wurden die besten Ergebnisse bei einer Aufheizung von 1 K min^{-1} erzielt. Es besteht die Möglichkeit entweder nur Hg(0) oder Hg_{total} zu messen.

1.3. Messreihen an der REA im Labormaßstab / AP_IUTA_3:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden Untersuchungen mit den Liganden Cl^-, Br^- und I^- sowie SO_4^{2-} mit unterschiedlichen Überschüssen durchgeführt. Dabei wurden pH-Wert und Redoxpotenzial variiert. Die Untersuchungen fanden in Gips freien Systemen statt.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Untersuchungen zeigen den Einfluss der Halogenide auf die Hg-Rückhaltung in der flüssigen Phase. Zum Einfluss von Sulfit auf halogenidhaltige Systeme wurden erste Überlegungen für eine Modellbeschreibung formuliert.

---

[1] https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/

1.4. Analyse der möglichen Feststoffverbindungen von Quecksilber / AP_IUTA_4:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden die Feststoffe $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, $HgSO_4$ und HgS in der Thermodesorption vermessen. Es wurden in separaten Durchläufen Hg(0) und Hg_{total} gemessen. Außerdem wurde der Einfluss verschiedener Trägergase auf die detektierbare Hg-Spezies untersucht.
Mit der Vermessung des Einflusses des Gipswachstums auf die Einbindung von Hg in den Feststoff wurde begonnen.

- Erzielte Ergebnisse:

Es konnten charakteristische Verläufe für die unterschiedlichen Hg-Spezies aufgenommen werden. Dabei waren nur geringe Unterschiede innerhalb der Gruppe der Halogenide zu sehen. Hier ist noch nicht geklärt, inwieweit diese Unterschiede von der Aufheizrate beeinflusst werden. Demgegenüber zeigen sulfidische Hg-Spezies eine davon deutlich abweichende Thermodesorption, die sich sowohl im Verlauf als auch in der emittierten Hg-Spezies unterscheidet. Die Abbildungen ausgewählter Ergebnisse befinden sich in „20388BG Präsentation_IUTA PA 2019-10-21.pdf“[1]

An der Forschungsstelle 2 konnte die Bearbeitung des Forschungsvorhabens erst nach der Einstellung des wissenschaftlichen Mitarbeiters am 05.07.2019 begonnen werden.
In die ersten sechs Projektmonate fällt die Teilbearbeitung folgender Arbeitspakete: AP_EVT_1, AP_EVT_2 und AP_EVT_5.

1.5. Erstellung und Validierung Tropfenmodell / AP_EVT_1:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurde eine Literaturrecherche zur grundlegenden Modellstruktur und zu vorhandenen Teilmodellen durchgeführt.

- Erzielte Ergebnisse:

Im Ergebnis der Recherche zur grundlegenden Modellstruktur ist geplant, den Absorber in Einzelelemente zu diskretisieren, siehe Abbildung 1. Die Flüssigphase unterliegt innerhalb des Absorbers mechanischen, thermischen und chemischen Einflüssen. Die Düsen sprühen die Waschlösung in den Absorber ein und erzeugen durch mechanische Einflüsse (siehe Abbildung 2) ein bestimmtes Tropfenspektrum mit definierten Tropfenparametern, wie z.B. Tropfendurchmesser, Tropfenanzahl und Tropfengeschwindigkeit.

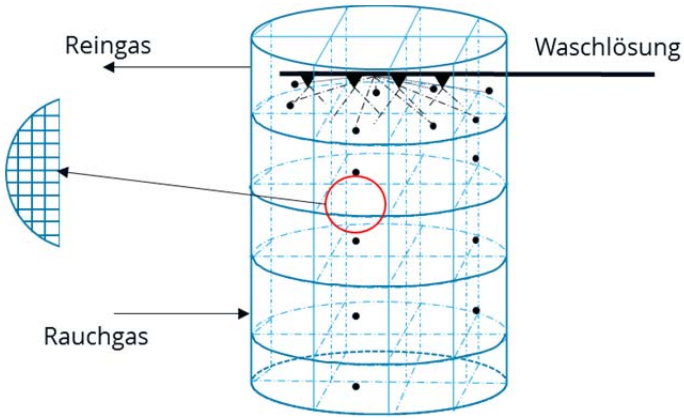

Abbildung1: Diskretisierung des Absorbervolumens

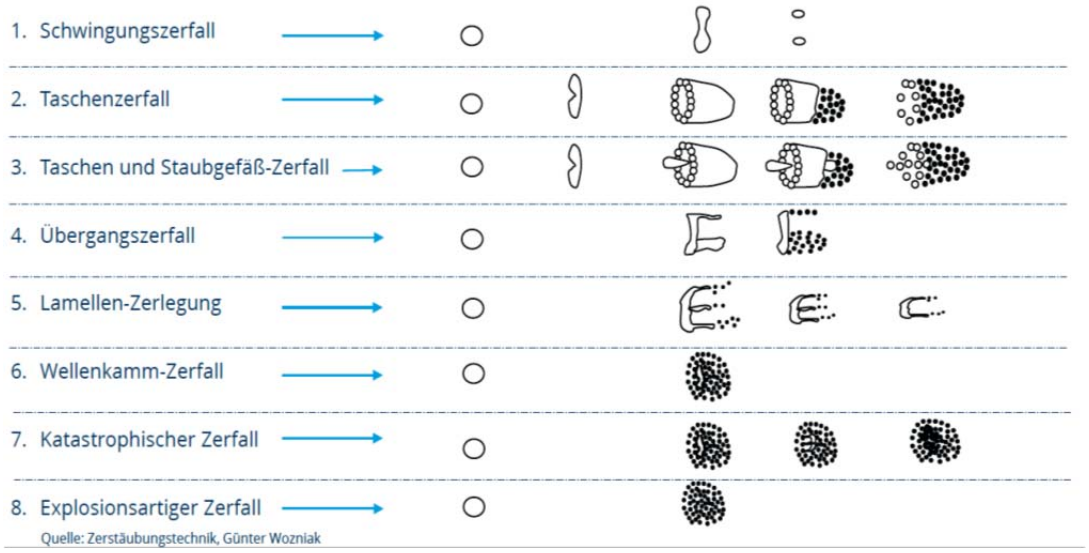

Abbildung 2: Tropfenveränderung durch mechanische Einflüsse aus [G. Wozniak, Zerstäubungstechnik, Springer-Verlag 2003]

Nach der Definition dieser Parameter als Startpunkt ist geplant, die Tropfen in jedem diskreten Einzelelement unter Berücksichtigung von Durchmesser- und Zusammensetzungsveränderungen neu zu berechnen. Durch die Wärmeübertragung (thermische Einflüsse) zwischen der Gas- und der Flüssigphase erfolgt Verdampfung bzw. Kondensation, wodurch sich der Durchmesser des Tropfens ändert. Dieser soll im zu erstellenden Modell mittels eines Ansatzes wie dem D^2-Gesetz beschrieben werden.
Die hier betrachteten Haupteinflussparameter auf die Stoffübertragungsvorgänge von Quecksilber (Hg) zwischen Gas- und Flüssigphase und die daraus resultierenden Reaktionsgleichungen (chemische Einflüsse) sollen umfassen: pH-Wert, SO_2-Konzentration, SO_3-Bildung und Halogene, Abbildung 3.

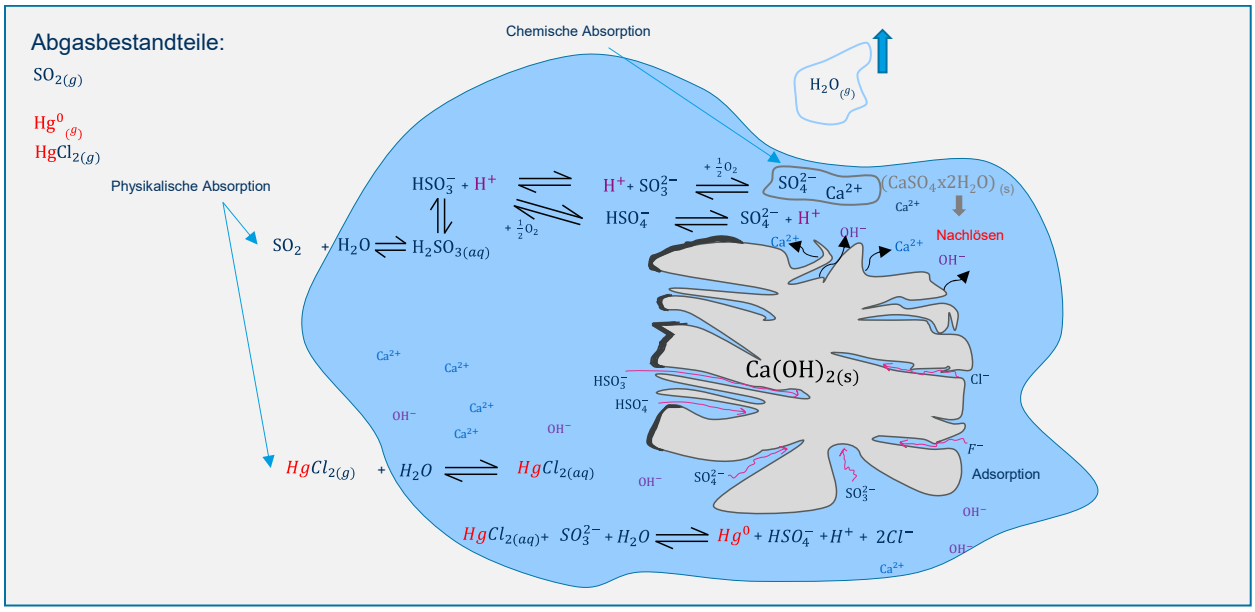

Abbildung 3: Tropfen der Kalkhydratsuspension im Absorber mit vereinfachten Reaktionen [verändert aus: M. Löschau, Reinigung von Abgasen, TK-Verlag, 2014; G. M. Blythe, 2008, Bench-scale Kinetics Study of Mercury Reactions in FGD Liquors; B. Heidel, 2015, Wechselwirkungen bei der Abscheidung von Schwefeldioxid und Quecksilber durch nasse Rauchgasentschwefelungsanlagen].

In der Literatur sind verschiedene Untersuchungen (theoretischer und experimenteller Natur) veröffentlicht, die einen Teilaspekt des angestrebten Gesamtmodells beschreiben und in dieses einfließen sollen. Im Folgenden wird als Ergebnis der durchgeführten Recherche eine Übersicht über diese Modellbausteine gegeben:

- Blythe et al. (2008): Untersuchungen zum Verhalten von Hg-Verbindungen in Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA): Experiment und Modellierung:
  - weniger Reemissionen mit mehr S- und Cl-Konzentrationen.
  - höhere Fällmittel-Konzentrationen (TMT-15) verursacht Reemissionen.
- Schütze et al (2015): Versuche an der REA des Kraftwerkes Lippendorf um den Hg-Abscheidegrad zu erhöhen.
  Test verschiedener Fällmittel => sulfidisches Fällungsmittel am wirksamsten
- Heidel (2015): Wechselwirkung von SO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, I^- und Hydroxid-Anion mit Hg.
- Krzyżyńska et al. (2018): Einfluss von $NaClO_2$- und SO_2-Zugabe auf Hg-Abscheidung.
- Agarwal (1995): Modellierung der REA mit kommerziellem Programm: Hg nicht betrachtet.
- Brogren (1997): Modellierung der SO_2-Absorption in der REA mit Penetrationstheorie: Hg nicht betrachtet.
- Akbar et al. (2003): Modellierung der Gasabsorption in der REA mit innerer Zirkulation: Hg nicht betrachtet.
- Brenn (2004): Beschreibung von Konzentrationsgradienten im Tropfen durch D^2-Gesetz.
- Tokraz et al (2001): theoretische und experimentelle Studie für Stoffübertragung in Grenzschichten.
- Feldkamp et al (2004): Optimierung der Düsenposition in REA-Wäschern.
- Kaesemann und Fahlenkamp (2002): Modellierung für Tropfenkollisionen basierend auf experimenteller Untersuchung mit überlappenden Sprays.
- Schmidt und Mewes (2007): experimentelle Untersuchung des Einflusses der volumetrischen Zusammensetzung eins Drei-Komponenten-Tropfens auf das erzeugte Spray; zusätzlich ortsaufgelöste Messung der Tropfengröße und Tropfengeschwindigkeit im Spray.
- Somoano et al. (2005): Verbesserung der Hg-Abscheidung in der REA durch Additivvariierung (MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, V_2O_5): pH-Wert und SO_2-Konzentration haben großen Effekt.

=> Für die Quecksilberabsorption- und –reemission existiert noch keine geschlossene Modellvorstellung.

1.6. Bauliche Erweiterung der Versuchs-REA an der TU Dresden / AP_EVT_2:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden mehrere Versuchsläufe mit der Technikums-REA durchgeführt, um die einzelnen Bauteile zu testen und zu prüfen, welche Messgeräte zur Steuerung und Überwachung der Messreihen in AP_EVT_3 notwendig sind.

- Erzielte Ergebnisse:

Eine pH-Sonde wurde angeschafft, um den pH-Wert und das Redoxpotenzial im Sumpfbehälter der zweiten Absorptionskolonne zu bestimmen. Zusätzlich wurde ein Schwebekörper-Durchflussmesser zur Messung des Abgasvolumenstroms nach der REA eingesetzt. Weiterhin wurde eine Entnahmestelle für eine Flüssig-Probe in den unteren Teil des Absorbers integriert. Diese soll zukünftig die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Flüssigphase im Labor ermöglichen.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der messtechnisch erfassbaren Parameter. Das Anlagenschema mit eingezeichneten Messstellen zeigt Abbildung 4.
Weiterhin wurden die ersten Abstimmungen mit dem Betreiber der Kraftwerks-REA begonnen, um die Versuchsreihen in AP_EVT_4 zu planen.

Tabelle 1: Übersicht Messtechnik an der REA

Messungen	Messgerät	Messstelle	Zustand
Hg total	MERCEM	vor/nach REA	Bereit
Gas Zusammensetzung: SO_2, CO, CO_2, H_2O, O_2, NO_x	SICK	vor/nach REA	Messgerät vorhanden, zusätzlicher Heizschlauch wird beschafft
Volumenstrom	Schwebekörper (für Luft)	nach der REA	Bereit
pH/Redox	Mettler-Toledo	in den beiden Sumpfbehältern	Bereit
Temperatur		siehe Schema	Bereit
Zusammensetzung flüssige Probe	Laboranalyse	am Ende des Absorbers	Bereit

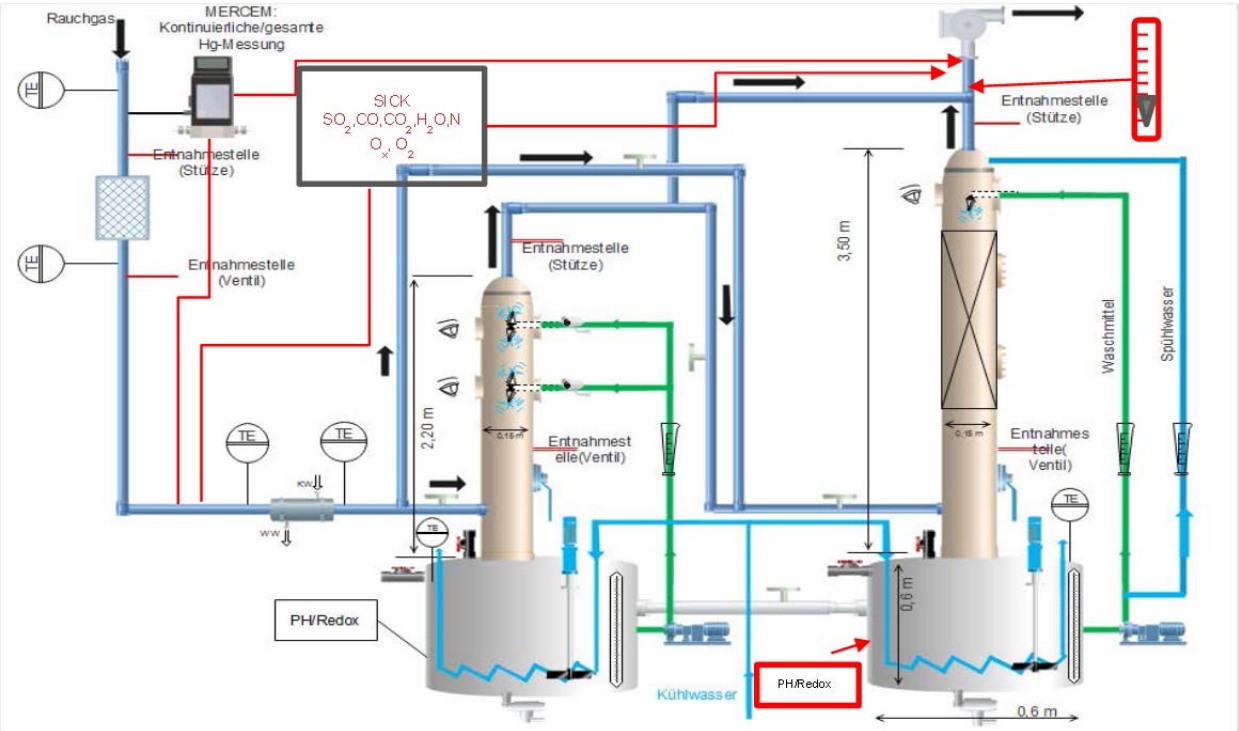

Abbildung 4: Schema der Technikums-REA der TU-Dresden mit Messstellen und Messgeräten.

1.7. Projektabstimmung, Berichtswesen / AP_IUTA/EVT_5:

Am 27.08.2019 fand ein internes Kickoff-meeting beim IUTA statt. Es wurden von beiden Forschungsstellen die vorgesehenen Arbeitspakete im Detail vorgestellt und die nächsten Bearbeitungsschritte abgestimmt. Zusätzlich hat der Projektpartner vom IUTA die Labor-REA vorgestellt und erste Messergebnisse präsentiert.

Am 21.10.2019 fand an der TU Dresden die erste Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses statt. Hierbei haben die Forschungsstellen das Forschungsvorhaben, die Arbeitspakete und die ersten erzielten Ergebnissen vorgestellt. Den Teilnehmern wurde außerdem die Technikums-REA gezeigt. Aus der regen Diskussion und den Fragen der Teilnehmer am Ende der Sitzung wurden Vorschläge entnommen, welche Aspekte für eine hohe Industrie-Relevanz des Forschungsvorhabens wichtig sind.

2. Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1 (IUTA)

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 7,66 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

An der Forschungsstelle 2 konnte die Bearbeitung des Forschungsvorhabens erst nach der Einstellung des wissenschaftlichen Mitarbeiters am 05.07.2019 begonnen werden.

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 5,84 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Im Berichtszeitraum wurden keine Leistungen Dritter (Laboranalysen) beauftragt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten konnten sowohl an der Forschungsstelle 1 als auch an der Forschungsstelle 2 vollumfänglich entsprechend der Planung durchgeführt werden.

Forschungsstelle 1 (IUTA)

Die Arbeiten wurden entsprechend der im Antrag in den Arbeitspaketen beschriebenen Planung durchgeführt. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen.

Forschungsstelle 2 (EVT)

Die durchgeführte Analyse der grundlegenden mechanischen, thermischen und chemischen Einflüsse in der Absorptionskolonne ist als Grundlage der Modellentwicklung unabdingbar. Die detaillierte Literaturrecherche diente der Identifizierung vorhandener Teilmodelle als Bausteine für das angestrebte Gesamtmodell. Die Testläufe der Versuchsanlage waren notwendig, um die erforderlichen Messwerte und -geräte zu ermitteln (s. Tabelle 1), die für die Validierung des Modells benötigt werden.

4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Geplante spezifische Transfermaßnahmen...während der Projektlaufzeit	
Maßnahme	Zeitraum
Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten und Ergebnisse auf den Webseiten der Forschungsstellen	Präsentation der 1. PA-Sitzung https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/ Vorstellung des Vorhabens im Tätigkeitsbericht 2019 des IUTA
Veröffentlichung der Zwischenberichte auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen	Erfolgt nach Freigabe des Berichts
Vorträge bei Fachseminaren z. B. VGB Workshop Mercury Control, Kraftwerkstechnisches Kolloquium, VDI-Seminare „Messung und Minderung von Quecksilberemissionen“, „Kraftwerkstechnik“, „Emissionsminderung“, DECHEMA-Fachtreffen „Umwelttechnik-Abgasreinigung-Thermische - Prozesse	Klöfer, I., Bittig, M., Haep, S.: Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Wäschern zur Rauchgasentschwefelung, ProcessNet Fachtagung „Gasreinigung“, 14.-15.03.2019, Bamberg Klöfer, I., Bittig, M.: Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Quecksilber-Minderung und Überwachung, 19. VDI Fachtagung: Messung und Minderung von Quecksilber-Emissionen, 26.-27.03.2019, Köln Klöfer, I., Bittig, M., Bathen, D.: Analysis of solid and aqueous mercury species via thermo-desorption for a better understanding of the mercury chemistry in a FGD, VGB Mercury Control, 05.-06.12.2019, Berlin
regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	21.10.2019 1. PA-Sitzung in Dresden
Geplante spezifische Transfermaßnahmen...nach Abschluss der Projektlaufzeit Bisher nicht in Angriff genommen, weil die Projektlaufzeit noch 1,5 Jahre beträgt	

5. Literaturverzeichnis

Relevante Literaturstellen aus AP_IUTA_1

2008/1/EG Richtlinie Richtlinie 2008/1/EG DER EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES. - http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:de:PDF : [s.n.], 2008.

Biester H. und Scholz C. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils ´: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extration [Artikel] // Environmental Science & Technology. - Heidelberg : American Chemical Society, 1997. - 31.

Boening D.W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: ageneral review [Artikel] // CHEMOSPHERE. - [s.l.] : Elsevier Science Ltd., 2000. - Bd. 40.

Bollen A., Wenke A. und Biester H. Mercury speciation analyses in HgCl2-contaminated soil and groudwater- Implications for risk assessment and remediation strategies [Artikel] // Water Research. - Heidelberg : Elsevier Ltd., 2008. - Bd. 42.

Reis A.T. [et al.] Thero-desorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments? [Artikel] // Geoderma. - [s.l.] : Elsevier, 2015. - 237-238.

Rumayor M. [et al.] Application of thermo desorption for the identification of mercury species in solids derived coal utilitzation [Artikel] // CHEMOSPHER. - Spain : Elsevier Science Ltd., 2015. - Bd. 119.

Rumayor M. [et al.] Optimization of a thermal desorption procedure for mercury speciation on solids [Artikel] // Talanta. - 2013. - 114. - Bde. 148-154.

Wiberg Hollemann und und Wiberg Nils Lehrbuch der Anorganischen Chemie [Buch]. - [s.l.] : DeGruyter, 1995. - Bd. 101. AUflage.

Windmöller C.C. [et al.] Use of a direct mercury analyzer for mercury speciation in different matrices without sample preparation [Artikel] // Analytical Methods. - 2017. - S. 2159-2167.