Industrielle Gemeinschaftsforschung

Zwischenbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20388BG

Thema

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

Berichtszeitraum

01.01.2020 – 31.12.2020

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:

Zu den Ergebnissen aus den Versuchen in der Labor-REA und der Thermodesorption (AP_IUTA_3 und AP_IUTA_4) konnten in der Literatur Anhaltspunkte und Erklärungsansätze gefunden werden.

1.2. Messreihen an der REA im Labormaßstab / AP_IUTA_3:

- Durchgeführte Arbeiten:

Zur Eingliederung von Sulfit in das Hg-Halogenid-System wurden Parameterstudien auf Basis von Emissionen und Reemissionen aus dem Wäschersumpf ohne Feststoffphase durchgeführt. In der weiterführenden Versuchsreihe wurde in den Prozess eine Feststoffphase integriert.
Ziel der weiterführenden Versuche in der Labor-REA war es, verschiedenste Hg_{aq}-Hg_s Gleichgewichte anzufahren, um ideale Betriebsbedingungen und Prozessparameter für die Stabilisierung von Quecksilber in der wässrigen Phase einer REA-Wäsche zu ermitteln. Die Analyse von Gipsproben, in denen sich aufgrund von verschiedenen Prozessparametern verschiedene Spezies bzw. verschiedene Konzentrationen an Quecksilber potentiell einlagern könnten, wurde zur Interpretation der Hg_s Phase genutzt. Die Messung der Hg-Reemissionen aus dem Wäschersystem helfen bei der Identifikation des Hauptliganden und der Koordinierung des Quecksilbers in der wässrigen Phase. Im Rahmen der Versuche wurde über eine SO_2-Abscheidung und Calcium-Dosierung eine kontinuierliche Gipsbildung erzielt. Die Hg-Reemission wurde durch Vorlage einer bekannten Quecksilberkonzentration im Wäschersumpf simuliert. Aus der Literaturrecherche wurden die Halogenidkonzentration, die Sulfitkonzentration, das Redoxpotential, Metalle und weitere Verunreinigungen als wesentliche Prozessparameter identifiziert, die eine Auswirkung auf das Hg_s-Hg_{aq} Gleichgewicht haben sollten. Die identifizierten wesentlichen Parameter wurden in ein Versuchskonzept integriert und die verschiedenen Einstellungen systematisch untersucht. So wurden die Einstellungen für je eine halbe Stunde konstant gehalten und anschließend jeweils eine Gipsprobe sowie eine Flüssigkeitsprobe entnommen. Die Gipsprobe wurde zur besseren Haltbarkeit gefriergetrocknet. Das Verfahren der Gefriertrockung wurde verifiziert. Die Flüssigkeitsproben wurden zur Haltbarkeit mit Kalium-di-Chromat versetzt. Alle Proben wurden bis zur Vermessung unter Lichtausschluss und < 10°C gelagert, um eine Zersetzung oder Veränderung der Probe auszuschließen.
Alle gewählten Parameter entsprechen den Mittelwerten aus betrieblichen Daten. Diese wurden von Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses zur Verfügung gestellt. Die dosierten Halogenidkonzentrationen beeinflussen dabei die Hg-Koordination von HgX_2 und HgX_3^-/ HgX_4^{2-}.
In einer Messreihe wurde Fällungsmittel dosiert, um den Einfluss von sulfidischem Fällungsmittel auf das Hg_s-Hg_{aq} Gleichgewicht besser bestimmen zu können und dessen Wirksamkeit zu untersuchen. Die letzte Versuchsreihe wurde mit einer realen Wäschersuspension durchgeführt, um einen systematischen Fehler im Vergleich zur synthetischen Lösung auszuschließen und zu vergleichen, ob es einen Einflussparameter gibt, der noch nicht betrachtet wurde. Weitere Informationen siehe 20388BG Präsentation_IUTA PA2020-11-26 (https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/).

- Erzielte Ergebnisse:

Alle Versuche konnten erfolgreich durchgeführt werden. Es wurde eine weitreichende Datenbasis erzeugt. Erste Ergebnisse zeigen, dass $HgSO_3$ nicht simultan zu dem bestehenden Hg-Halogenid-System reagiert. Erste Thesen wurden während des zweiten projektbegleitenden Ausschusses diskutiert. Es wurde vereinbart hierzu zunächst spezifische Literaturrecherchen durchzuführen.
Die Dosierung von $HgSO_3$ führt wie bei vorrangegangenen Studien zu starken elementaren Hg-Reemissionen. Diese variieren auf Basis von in Lösung vorhandenen Halogeniden. Entgegen der Erwartungen entstehen auch bei Iodid-Überschuss Hg(0)-Emissionen, die auf die Sulfit Dosierung zurückzuführen sind.
Die Dosierung von sulfidischem Fällungsmittel führte zu einer rapiden Minderung der Hg-Reemissionen. Auf die Thermodesorptionsergebnisse der Gipsproben wird unter Punkt 1.3 Bezug genommen. Weitere Ergebnisse der Reaktionen der wässrigen Phase sowie mögliche Korrelationen zur Feststoffphase stehen noch zur Auswertung aus. Weitere Informationen siehe 20388BG Präsentation_IUTA PA2020-11-26 (https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/).

1.3. Analyse der möglichen Feststoffverbindungen von Quecksilber / AP_IUTA_4:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurde eine standardisierte Messroutine entwickelt, die eine Analyse der Thermodesorptionscharakteristik unter Einbeziehung der emittierenden Hg-Oxidationsstufe ermöglicht. Zur Ermittlung der im Gips befindlichen Hg-Spezies wurden die als Ergebnis der Literaturrecherche im Gips ursächlich vermuteten anorganischen Hg-Spezies vermessen. Das sind $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, Hg_2Cl_2, HgS, HgO, $Hg(NO_3)_2$ und $HgSO_4$.
Danach wurden die in der Labor-REA erzeugten Gipsproben analysiert. Für die sechs untersuchten, unterschiedlichen Wäscherfahrweisen wurden jeweils vier Gipsproben erzeugt. Einige Messreihen wurden durch eine 5. Gipsprobe ergänzt. Ergänzend hierzu wurden zahlreiche Versuche zur Fällung von Hg durchgeführt. Ziel war dabei, die für die Gipsproben charakteristischen Hg-Spezies zu identifizieren.

- Erzielte Ergebnisse:

Mit der entwickelten Thermodesorptionsroutine ist es möglich, die einzelnen Hg-Spezies nachzuweisen. Lediglich die Halogenide sind nur in ihrer Oxidationsstufe nicht aber in ihrem Halogenid-Bindungspartner zu unterscheiden. Alle anderen Spezies weisen charakteristische, gut voneinander zu unterscheidende Verdampfungsprofile auf.
Die Vermessung der Gipsproben hatte jedoch das unerwartete Ergebnis, dass die Thermodesorptionsprofile der Hg-Spezies alle im selben Temperaturbereich auftreten und sich nur durch die Höhe des Peaks unterscheiden.
Der Vergleich der Thermodesorptionsprofile mit Reinstoffen der Hg-Spezies, die dann als Standard herangezogen werden können, ergab, dass keines der gemessenen Verdampfungsprofile der Hg-Spezies der Reinstoffe mit denen der Hg-Spezies in den Gipsproben übereinstimmt. Die vertiefte Literaturrecherche führte zu der Hypothese, dass das im Gips abgelagerte Hg aus einer klassischen Fällungsreaktion resultiert. Die Arbeiten zur Bestätigung dieser These dauern an. Die sulfidische Fällung hingegen kann eindeutig identifiziert werden und zeigt eine fast vollständige Fällung des Quecksilbers in den Feststoff als HgS.
Metalle, Redoxpotential und Halogenide haben nur einen Einfluss darauf wie viel Hg, nicht aber welche Hg-Spezies in den Feststoff eingelagert wird. Weitere Informationen siehe 20388BG

Präsentation_IUTA PA2020-11-26 (https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/).

Forschungsstelle 2: TU Dresden

1.4. Erstellung und Validierung Tropfenmodell / AP_EVT_1:

- Durchgeführte Arbeiten:

Erweiterung der Literaturrecherche, um die Kinetik der Reaktionen, die Diffusion und die Berechnung von thermodynamischen Größen abbilden zu können; Anpassung der Randbedingungen des Modells an die Technikums-REA und vereinfachte Modellierung einer SO_2-Absorption

- Erzielte Ergebnisse:

Im Berichtszeitraum wurden 3 Teilmodelle erstellt, die zusammen das gesamte Absorbermodell ergeben werden. Das erste Teilmodell bestimmt die Tropfenbewegung auf Basis der Kräftebilanz am Einzeltropfen sowie die Tropfengrößenveränderung auf Basis des Wärme- und Stoffübergangs für die Komponente Wasser in jedem einzelnen Volumenabschnitt des diskretisierten Absorbers. Für dieses Teilmodell dienen Messdaten aus einer Düsencharakterisierung als Anfangsdaten. Die Rauchgastemperatur, -feuchte und -geschwindigkeit werden zunächst als konstant angenommen. Da die Stofftransportvorgänge, die zur Hg-Reemission führen können, vordergründig vom Modell erfasst werden sollen, wird von einer ausgebildeten Tropfenwolke ausgegangen. Fluiddynamische Sekundärphänomene, wie Tropfenkollisionen, werden nicht abgebildet. Erste Ergebnisse dieses Teilmodells zeigt Abbildung 1. Die Tropfengröße nimmt nicht linear mit der Verweilzeit ab. Eine erhöhte Rauchgastemperatur führt zu einer stärkeren Verdampfung. Dies ist als plausibel zu bewerten.
Beim zweiten Teilmodell betrachtet die physikalische Absorption der Übergangskomponenten unter Beachtung des Einflusses der in der flüssigen Phase ablaufenden Reaktionen auf die Kinetik und die Diffusion. Hierfür werden zunächst die relevanten Stoffwerte berechnet und die Absorption auf Basis des Henry-Gesetzes abgebildet. Das Modell berechnet die Konzentration von SO_2 sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase entlang des Absorbers. Eine erste Berechnung für den Anwendungsfall der Technikumsanlage zeigt eine nicht lineare Abnahme der SO_2-Konzentration der Gasphase in Richtung des Absorberkopfes, bedarf im weiteren Projektverlauf jedoch noch einer experimentellen Validierung.
Das dritte Teilmodell umfasst einen chemischen Gleichungsapparat für die im Tropfen ablaufenden chemischen Reaktionen. Das Gleichungssystem beinhaltet wichtige Spezies, die die Reemission von Quecksilber beeinflussen, wie z.B. Halogeniden und Oxidanten. Die Berechnung der im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen aller Spezies kann auf Basis von tabellierten Gleichgewichtskonstanten oder durch die direkte Minimierung der freien Gibbs-Enthalpie erfolgen.
Abbildung 2 gibt einen schematischen Überblick über die einzelnen Teilmodelle, die im weiteren Projektverlauf noch zusammengeführt werden müssen.

1.5. Bauliche Erweiterung der Versuchs-REA / AP_EVT_2:

- Durchgeführte Arbeiten:

Anhand der Empfehlungen des Projektbegleitenden Ausschusses wurden neue Düsen beschafft, die den Düsen großtechnischer Anlagen ähneln. Damit der Einfluss des Sprühkegels auf die Absorption untersucht werden kann, werden sowohl Vollkegel- als auch Hohlkegeldüsen verbaut. Darüber hinaus wurde einer Oxidationsluftdosierung in den REA-Sumpf hinzugefügt, die mit Luft oder reinem Sauerstoff gespeist werden kann. Auf diese Art und Weise kann analog

zu den Untersuchungen in der Labor-REA der Einfluss des Redox-Potenzials auf die Hg-Reemissionen untersucht werden.

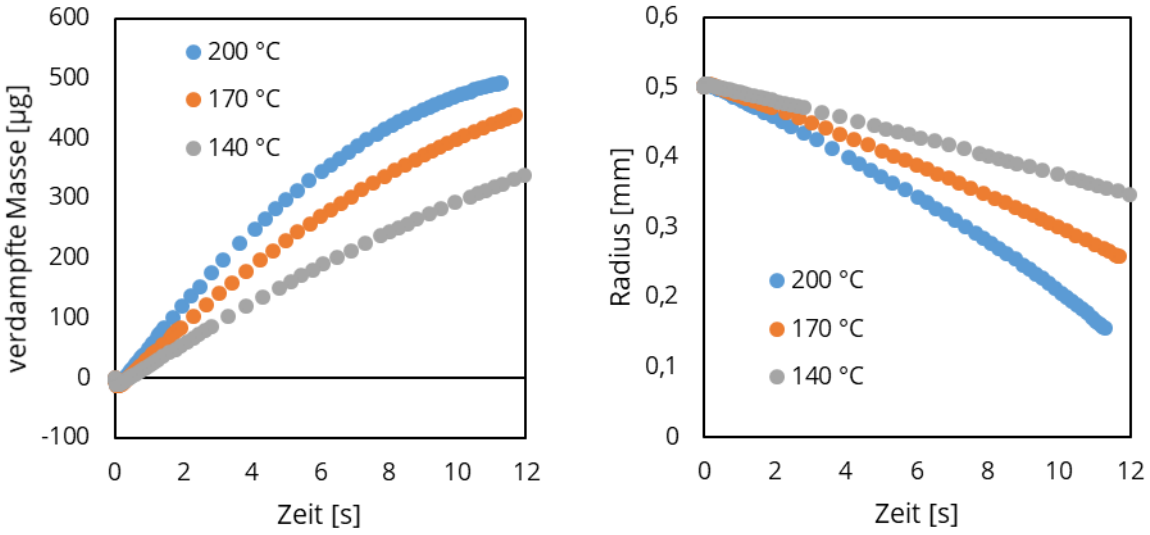

Abbildung 1: erste Ergebnisse der Modellierung der Tropfenbewegung

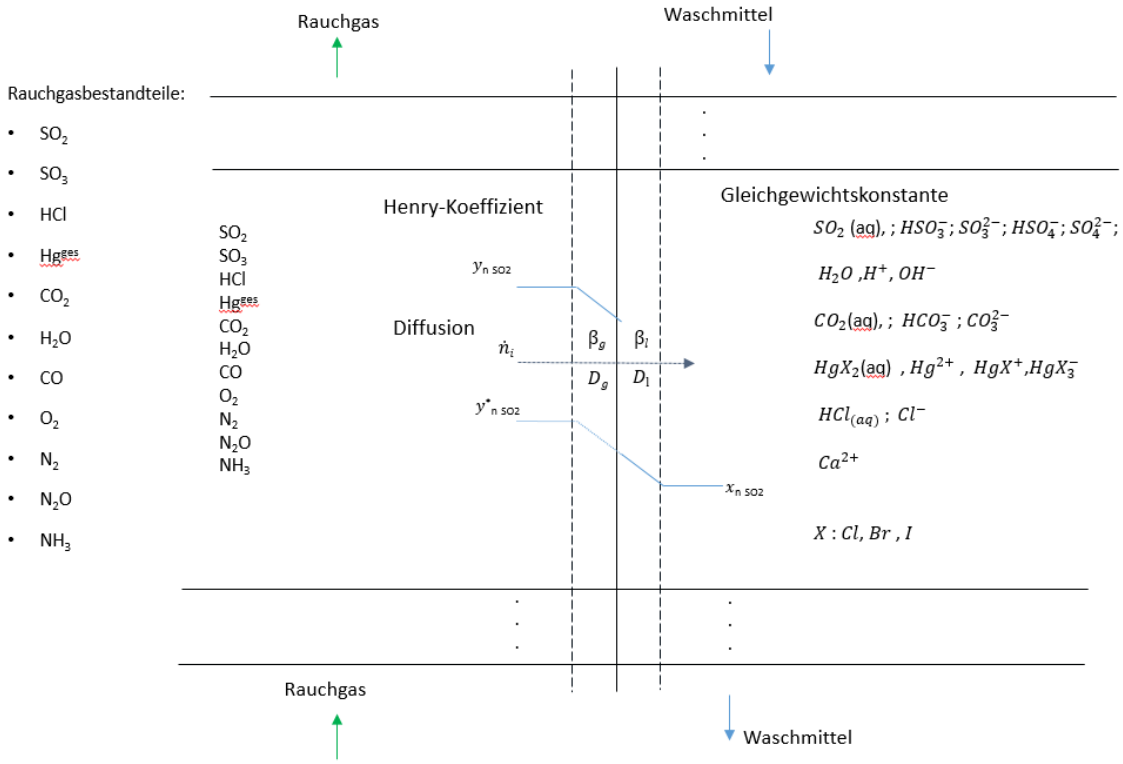

Abbildung 2: Absorptionsmodell nach Zweifilmtheorie

1.6. Messreihen an der Versuchs-REA / AP_EVT_3:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurde eine Versuchsreihe an der Technikums-REA geplant. Die Kalksuspension als Waschmittel in bestimmten Kalkkonzentrationen und Quecksilberchlorid Lösung bereitgestellt.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Technikums-REA setzt hinter einer Gasfeuerung an. Beim Anfahren dieser wurde festgestellt, dass unabhängig von den Feuerungsparametern über einen weiten Bereich der rauchgasführenden Anlagenteile eine Temperatur von 140 °C nicht überschritten wird. Durch die hohen Rauchgasfeuchten als Resultat der Gasfeuerung und der SO_2-Konzentrationen im Bereich über 2000 mg/m³tr ist die Kondensation von Schwefelsäure vor der REA sehr wahrscheinlich. Um Schäden an der Anlage zu vermeiden, wurde mit folgenden zwei Maßnahmen begonnen:

1. Installation einer elektrischen Begleitheizung bei allen rauchgasführenden Anlagenteilen mit Rauchgastemperaturen unterhalb von 170 °C (sicherer Abstand zum Säuretaupunkt)
2. Integration einer weiteren SO_2-Dosierung hinter dem Rauchgaskühler der REA. Hier finden sich nur noch Kunststoffleitungen, die keiner relevanten Korrosionsgefahr unterliegen

Da der Rauchgasvolumenstrom am REA-Eintritt bislang unbekannt ist, soll ein Anemometer zur Volumenstrombestimmung eingesetzt werden. Dessen Verwendung bedingt einen Umbau der Zulaufstrecke, um Turbulenzen vor und nach dem Messgerät zu vermeiden (vgl. Abbildung 3). Ein Abschluss der Umbaumaßnahmen ist innerhalb des ersten Quartals 2021 geplant.

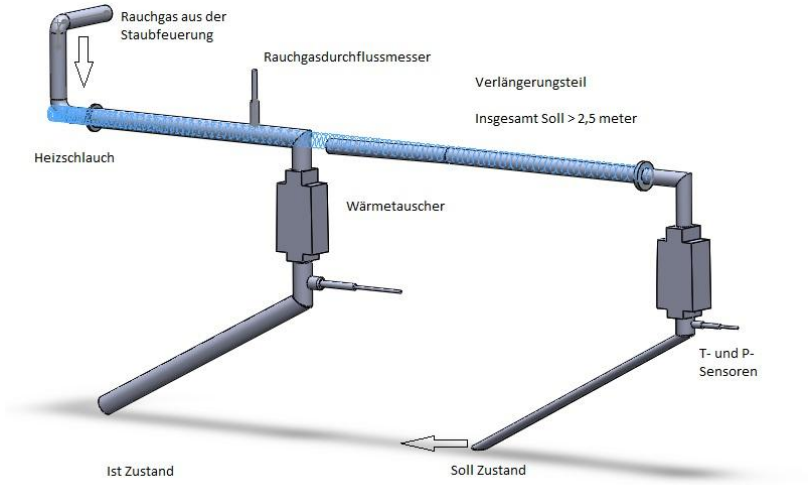

Abbildung 3: Rauchgasstrecke vor und nach dem WÜ mit Verlängerungsteil.

1.7. Großtechnische Versuche an einer Kraftwerks-REA / AP_EVT_4:

Es wurde noch keine Versuche an einer Kraftwerks-REA durchgeführt. Durch die Abstimmung mit Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses wurde bereits eine Vorauswahl der möglichen großtechnischen Anlagen getroffen.

1.8. Projektabstimmung, Berichtswesen / AP_IUTA/EVT_5:

Bedingt durch die Einschränkungen, die aufgrund der Corona-Pandemie verhängt wurden, konnten leider nur online-Gespräche durchgeführt werden. Dementsprechend fand die Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses ebenfalls als online-meeting am 26.11.2020 statt. Auch diese Sitzung fand ein breites Interesse bei den Industrievertretern.

2. Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1 (IUTA)

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 11,35 Personenmonate

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

Forschungsstelle 2 (EVT):

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 12 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Im Berichtszeitraum wurden keine Leistungen Dritter (Laboranalysen) beauftragt.

Es ist beabsichtigt einen Antrag auf Verlängerung zu stellen. Dieser wird in Kürze an die AIF gesendet.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

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)
Aufgrund der mit der Corona-Pandemie bedingten Schließung des Versuchsfeldes im Rahmen des allgemeinen Lock-Downs zwischen März und Juni und anschließenden Teilreparaturen der Versuchsanlage konnten die Messreihen an der Technikums-REA nur mit einem erheblichen Zeitverzug begonnen werden. Die anderen Arbeiten wurden entsprechend der im Antrag in den Arbeitspaketen beschriebenen Planung durchgeführt. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen.

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	Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten durch die Präsentationen der PA-Sitzungen auf: 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	Zu finden unter: https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/
Vorträge auf der ProcessNet-Jahrestagung, Fachausschuss „Gasreinigung“, in VDI-Wissensforen (z. B. Emissionsminderung, Messung und Minderung von Quecksilberemissionen), „Kraftwerkstechnisches Kolloquium,, DECHEMA-Fachtreffen „Umwelttechnik-Abgasreinigung-Thermische - Prozesse“	Siehe Liste unterhalb der Tabelle

regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	21.10.2019 1. PA-Sitzung in Dresden 26.11.2020 2. PA-Sitzung online
Veröffentlichung in Chemie Ingenieur Technik, Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft, im IUTA aktuell, VGB PowerTech Journal, Chemical Engineering & Technology, Chemical Engineering Science, Journal of Hazardous Material, Chemical Engineering Journal	Klöfer, I., Bittig, M., Bathen, D.: Speciation of inorganic mercury compounds in solid samples via thermo-desorption experiments (DOI: 10.1002/ceat.202000444) Am 29.08.2020 eingereicht bei Chemical Engineering & Technology, Wiley VCH

Geplante spezifische Transfermaßnahmen...nach Abschluss der Projektlaufzeit

Bisher nicht in Angriff genommen, da die Projektlaufzeit erst in 06.2021 endet.

Maßnahme	Ziel	Zeitraum
Veröffentlichung des Abschlussberichtes auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen	Wissenstransfer zu interessierten Personen	nach Abschluss des Vorhabens
IUTA Workshop mit geladenen Vertretern aus Industrie und Lehre	Information interessierter Personen aus Wissenschaft und Forschung, Diskussion der Ergebnisse	Innerhalb 12 Monate nach Abschluss des Vorhabens
Beratung interessierter Unternehmen vor Ort und in den Forschungsstellen	Wissenstransfer in die Wirtschaft	nach Anfrage ohne Zeitbegrenzung
Teilnahme der Projektmitarbeiter an Fachausstellungen der Industrie	Unterstützung der Firmen bei der Umsetzung der Ergebnisse	nach Anfrage ohne Zeitbegrenzung
Übernahme der Ergebnisse in die Lehre	Einflussnahme der Ergebnisse auf den Stand der Technik	nach Abschluss des Vorhabens

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

Alskaf M.,: Absorptions- und Reemissionsvorgänge von Quecksilber in Wäschern zur Entschwefelung von Verbrennungsabgasen, ProcessNet Fachtagung „Gasreinigung“, 10.-11.03.2020, Bamberg

Klöfer, I., Bittig, M., Bathen, D.: Analyse von Quecksilber-Spezies mittels TDS zur Interpretation der Reaktionswege von Quecksilber während der Gipsbildung in einer REA, VDI Wissensforum „Messung und Minderung von Quecksilberemissionen“; online, 07. – 08.07.2020

Klöfer, I., Bittig, M., Bathen, D.: Vermeidung von Hg-Reemissionen in der REA-Wäsche, Untersuchungen mit Sulfit als Ligand im Hg-Halogenid-System, 52. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 06. – 07.10.2020

Klöfer, I., Bittig, M., Bathen, D.: Investigation of mercury species in FGD gypsum, VGB Workshop Mercury Control 2020, online, 20.11.2020