Industrielle Gemeinschaftsforschung

Zwischenbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20388 BG

Thema

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

Berichtszeitraum

01.01.2021 – 31.12.2021

Forschungsvereinigung

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

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. - IUTA

FE 2: Professur für Energieverfahrenstechnik (EVT)
Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Dresden

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Forschungsstelle 1: IUTA

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

- Durchgeführte Arbeiten:

Zum Abschluss der Untersuchungen zum Gas-Flüssig-Gleichgewicht der Quecksilberverbindungen sollen Untersuchungen zum Einfluss des Sumpfes und der Stoffaustauschzone auf die Ag-Adsorption bzw. Reemission durchgeführt werden. Um die jeweiligen Einflüsse getrennt untersuchen zu können, ist der Betrieb eines zweiten, von der Stoffaustauschzone getrennten Sumpfes erforderlich. Deshalb wurde bereits im zweiten Quartal 2021 eine entsprechendes Glasapparatur in Auftrag gegeben.

- Erzielte Ergebnisse:

Für die Untersuchungen mit Quecksilber wird Quarzglas verwendet, um die Adsorption an den Oberflächen zu minimieren. Leider zeigte es sich, dass die benötigten Sumpfzugänge für die Messungen der Parameter Redoxpotenzial und pH-Wert sowie für die Kreislaufleitung nur sehr schwer zu realisieren waren. Es kam mehrfach zum Bruch der Apparatur während des Blasvorgangs. Dies führte dazu, dass die Apparatur bis zum Ende des Berichtszeitraums nicht eingesetzt werden konnte und die noch ausstehenden Untersuchungen bisher nicht durchgeführt werden konnten.

1.2. Analyse der möglichen Feststoffverbindungen von Quecksilber / AP_IUTA_4:

- Durchgeführte Arbeiten:

Um die für die unterschiedlichen Hg-Spezies $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, HgS, HgO (rot und gelb), $HgSO_4$, Hg_2Cl_2, $Hg(NO_3)_2$ und Hg_2SO_4 vermessenen Thermodesorptionsprofile statistisch abzusichern wurden mindestens 3 Messungen pro Hg-Verbindung bzw. Gipsprobe durchgeführt. Außerdem wurden die durch Fällung unterschiedlicher Hg-Verbindungen erzeugten Proben ebenfalls thermodesorbiert. Für die Reinstoffe wurde als Kriterium zur Verwendung des Ergebnisses eine Wiederfindungsrate zwischen 70 und 130 % festgelegt.
Bei den Reinstoffen wurde die einzuwiegende Menge auf maximal 0,5 mg Hg begrenzt. Dies war erforderlich, damit die Quecksilberkonzentration bei der Thermodesorption innerhalb des Messbereichs des Hg-Analysators bleibt.

- Erzielte Ergebnisse:

Es zeigte sich, dass nur bei ca. der Hälfte der durchgeführten Thermodesorptionen die Wiederfindungsrate zwischen 70 und 130 % lag, so dass eine Vielzahl der Analysen wiederholt werden mussten. Insbesondere für die Hg(I)-Verbindungen konnten keine befriedigenden Wiederfindungsraten erreicht werden, obwohl die verschiedenen Versuchsläufe einer Spezies vergleichbare Thermodesorptionsprofile zum Ergebnis hatten.
Unter den Fällungsprodukten konnte eine Fällungsreaktion identifiziert werden, deren Produkt ein Thermodesorptionsprofil zeigt, dass dem der Gipsproben entspricht. Abbildung 1 zeigt die gemittelten Thermodesorptionsprofile der Gipsproben sowie das Profil des Fällungsprodukts aus den Edukten $Hg(NO_3)_2$, H_2SO_3 und NaOH.

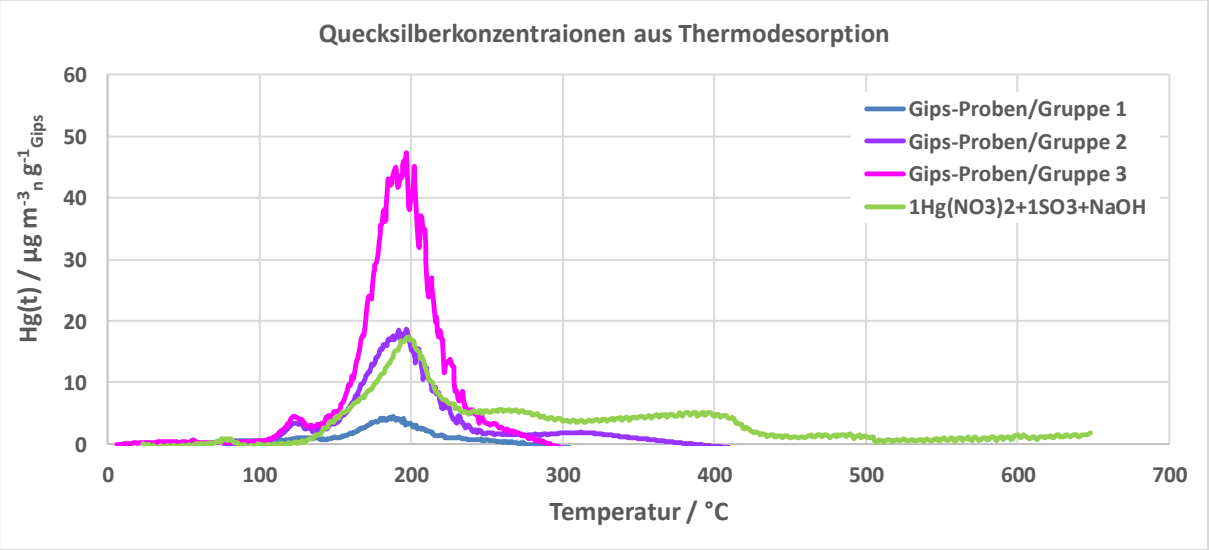

Abbildung 1: Thermodesorptionsprofile der Hg(t)-Konzentrationen über der Temperatur für Gipsproben (Gruppe1: viel Halogenide, wenig Sulfit, ohne Metalle; Gruppe 2: wenig Sulfit, mit Metallen; Gruppe 3: wenig Halogenide, viel Sulfit, mit Metallen) und das Fällungsprodukt aus den Edukten $Hg(NO_3)_2$, H_2SO_3 und NaOH

1.3. Berichtswesen / AP_IUTA_5:

- Durchgeführte Arbeiten:

Mit der Erstellung des Schlussberichts wurde begonnen.

Forschungsstelle 2: TU Dresden

1.4. Erstellung und Validierung Tropfenmodell / AP_EVT_1:

- Durchgeführte Arbeiten:

Erweiterung Literaturrecherche zu Modellen zur SO_2-Abscheidung und Hg-Co-Absorption mit Schwerpunkt auf die Sprühzone und die Stoff- und Wärmeübertragung am Waschmitteltropfen. Ausgehend aus den entwickelten Teilmodellen zur Tropfenbewegung, Absorption und chemischen Reaktionen wurde ein Absorbermodell in Matlab entwickelt. Die Modellergebnisse wurden hinsichtlich ihrer Plausibilität mit Literaturdaten verglichen und Parameterstudien zu Re-Emissionen von Quecksilber durchgeführt.

- Erzielte Ergebnisse:

Das im Berichtszeitraum erstellte Modell bildet die Stoffübertragung im Absorberturm für stationäre Betriebszustände ab. Der Stoffaustausch findet an Tropfen der Waschflüssigkeit statt. Die Tropfen werden an der oberen Ebene des zylinderförmigen Absorbers von Düsen dispergiert und fallen mit konstanter Geschwindigkeit nach unten. Am unteren Ende des Absorbers wird das zu reinigende Abgas zugeführt, welches sich mit konstanter Geschwindigkeit nach oben bewegt. Dabei wird der Einfluss auf die Geschwindigkeit des Gases durch herabfallen Tropfen berücksichtigt. Der Absorber ist in eine festgelegte Anzahl gleich großer Stufen unterteilt, wobei in jeder dieser Stufen der Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit bzw. zwischen Flüssigkeit und Feststoff separat berechnet wird. Eine Temperaturänderung und Wärmeübergänge werden im Modell nicht erfasst. Dementsprechend ist auch kein Phasenübergang von Wasser im Modell abgebildet. Das thermodynamische Gleichgewicht mit einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten in unterschiedlichen Phasen wird mithilfe der direkten Minimierung der freien Enthalpie (Gibbs-Minimierung) berechnet. Die Stoffmengen aller im System beteiligten Komponenten müssen bei der Gleichgewichtsmodellierung so bestimmt werden, dass die freie Enthalpie des Gesamtsystems minimal ist.

Der Stoffübergang zwischen gasförmiger und flüssiger Phase wird durch die Filmtheorie beschrieben (s. Abbildung 2). Eine wasserlösliche Rauchgaskomponente wie zum Beispiel SO_2 muss bei der Absorption drei Stoffübergangswiderstände überwinden: Die Stoffübergangswiderstände in der Gas- und Flüssigphase sowie den Widerstand beim Übergang der Komponente über die Phasengrenze selbst. Letzterer kann nach der Zweifilmtheorie vernachlässigt werden, da der Phasenwechsel an der Grenzfläche selbst verglichen mit dem Stoffübergang in den Grenzschichten sehr schnell abläuft. Es wird deshalb angenommen, dass Gleichgewicht hinsichtlich des Stoffübergangs an der Phasengrenze herrscht.

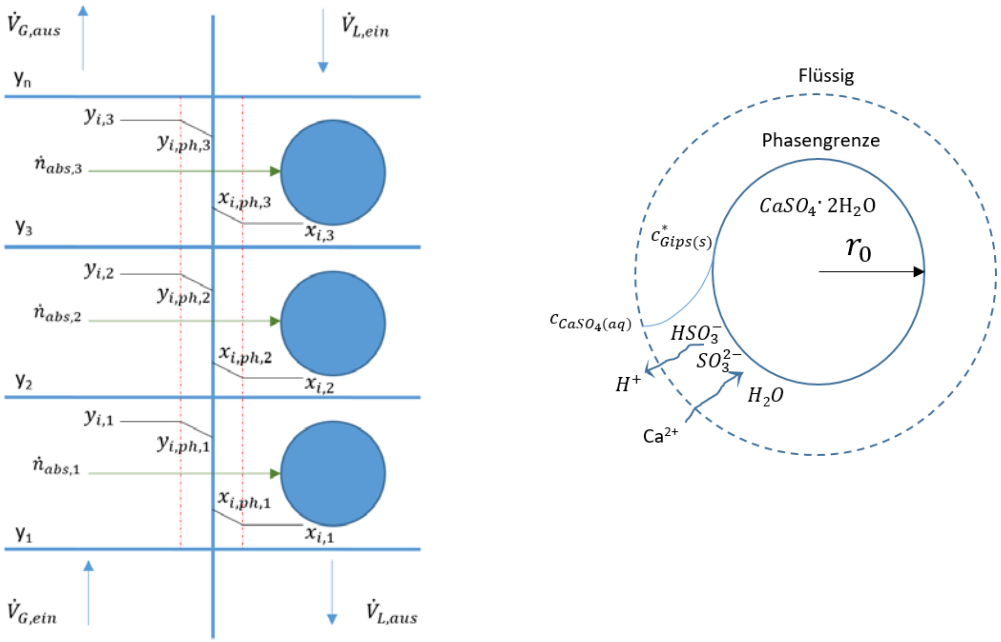

Abbildung 2: Schematische Darstellung des Stoffübergangs in den einzelnen Übertragungsstufen (links) und des Stoffübergangs an einem Gipspartikel (rechts)

Die Modellierung des Stoffübergangs von flüssiger zu fester Phase wird im Modell nur für die Gipsbildung verwendet. Calciumcarbonat wird dem Waschwasser prozessbedingt immer im Überschuss zugesetzt. Daher kann angenommen werden, dass die maximale Sättigung an gelöstem $CaCO_3$ zu jeder Zeit erreicht ist. Die Berechnung des Stoffübergangs für das Lösen von Calciumcarbonat ist also nicht notwendig. Für die Modellierung des Stoffübergangs des Gipses wird gemäß Abbildung 2 angenommen, dass für jedes Calcium-Ion, welches zur Phasengrenze hin diffundiert, ein Wasserstoff-Ion die Phasengrenzschicht verlässt. Grundlage weiterer Berechnungen sind die Reaktionsgleichungen, die den Weg vom SO_2 zum Gips beschreiben.
Die Ergebnisse des Modells wurden hinsichtlich ihrer Plausibilität mit Literaturdaten validiert. Dabei wurden folgende Aspekte betrachtet:

- Einfluss der Übertragungsfläche auf den Abscheidegrad,
- Einfluss der Relativgeschwindigkeit auf den Abscheidegrad,
- Temperaturverhalten,
- Redoxverhalten des Quecksilbers,
- Quecksilberverhalten in der Waschflüssigkeit,
- Schwefelverhalten und
- Gipsverhalten.

Alle genannten Aspekte werden mit leichten Einschränkungen bei der Abbildung des Schwefel- und Gipsverhaltens plausibel vom Modell abgebildet. Im weiteren Projektverlauf soll das Modell hinsichtlich des Wärmetransportes zwischen Gasphase und Flüssigkeit erweitert werden.

1.5. Bauliche Erweiterung der Versuchs-REA / AP_EVT_2:

- Durchgeführte Arbeiten:

Die begonnenen Maßnahmen zur Installation einer elektrischen Begleitheizung bei allen rauchgasführenden Anlagenteilen und einer SO_2-Dosierung hinter dem Rauchgaskühler der REA wurden abgeschlossen. Zur Bestimmung des Rauchgasvolumenstroms wurde ein Anemometer hinter dem REA-Austritt eingebaut.

- Erzielte Ergebnisse

Durch den Einbau der elektrischen Begleitheizung und der SO_2-Dosierung kann eine Kondensation von Schwefelsäure vor der REA verhindert werden. Hinter dem Rauchgaskühler befinden sich ausschließlich Kunststoffleitungen, die relevanten Korrosionsgefahr unterliegen. Das Anemometer wurde nicht wie ursprünglich geplant vor der REA, sondern hinter dem REA-Austritt eingebaut. Aufgrund der Leitungsführung gibt es hinter der REA kaum Turbulenzen vor und hinter dem Anemometer. Ein Umbau der Leitungen vor der REA war dementsprechend nicht erforderlich.

1.6. Messreihen an der Versuchs-REA / AP_EVT_3:

- Durchgeführte Arbeiten:

Mit der geplanten Versuchsreihe an der Technikums-REA wurde begonnen. An der Technikums-REA soll der Einfluss von Betriebsparametern auf Re-Emissionen von Quecksilber untersucht werden.

- Erzielte Ergebnisse

Entsprechend des Versuchsplans wurden die ersten Versuche durchgeführt. Weitere Versuche und die Auswertung der Ergebnisse sind im weiteren Projektverlauf vorgesehen.

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

Die gemäß AP 4 vorgesehenen Versuche an Großanlagen können innerhalb der Projektlaufzeit nicht durchgeführt werden. Die Durchführung war bisher aufgrund der massiven Zugangsbeschränkungen zu den Anlagen aufgrund der Corona-Maßnahmen nicht möglich. Im verbleibenden Zeitraum zwischen Lockerung der Maßnahmen und Ende der Projektlaufzeit kann der Anlagenbetreiber leider kein Zeitfenster mehr für die ursprünglich vorgesehenen Versuche verbindlich zusagen.

Da die Forschungseinrichtung in kontinuierlichem Austausch mit den Betreibern stand, konnte die folgende Lösung erarbeitet werden: Die LEAG hat sich bereit erklärt, die Betriebsdaten zusammen- und zur Verfügung zu stellen, die dem ursprünglich vorgesehenen Versuchsprogramm am besten entsprechen. Diese Daten werden von der Forschungseinrichtung ausgewertet und zur Validierung der Simulation herangezogen. Weitere Datensätze werden erwartet. In Kooperation mit den Betreibern ist es so möglich, auch ohne die geplanten Messkampagnen, die Modellentwicklung durch betriebliche Daten abzusichern. Durch diese Lösung können mehr Daten ausgewertet werden, als durch die geplanten Messkampagnen hätten aufgenommen werden können. Die durch den Wegfall der Messkampagnen nicht benötigten Personenmonate werden zur Auswertungen der Datensätze und zur Durchführung weiterer Simulationsläufe verwendet.

2. Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1 (IUTA):

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 8,71 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) nicht beantragt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) nicht beantragt

Forschungsstelle 2 (EVT):

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 9,0 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) nicht beantragt
- Leistungen Dritter (Laboranalysen): Im Berichtszeitraum wurden keine beauftragt.

Nach Berichtszeitraum wurde ein Antrag auf Verlängerung gestellt und zwischenzeitlich bereits bewilligt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten wurden entsprechend der im Antrag beschriebenen Arbeitspakete geleistet und waren für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens angemessen und notwendig.

Forschungsstelle 1 (IUTA)

Die Verzögerungen aufgrund der Corona-Beschränkungen wurden durch die kostenneutrale Verlängerung kompensiert.

Forschungsstelle 2 (EVT)

Die Messreihen an der Technikums-REA waren auch in 2021 erheblich durch die Corona-Beschränkungen beeinträchtigt. Die anderen Arbeiten wurden entsprechend der im Antrag in den Arbeitspaketen beschriebenen Planung durchgeführt. Die Modellvalidierung konnte aufgrund der Verzögerungen in der Durchführung der Technikumsversuche ebenfalls nur verzögert durchgeführt 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	Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten durch die Präsentationen der PA-Sitzungen auf: https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/ https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/ifvu/evt/forschung/gasreinigung/absorptions-und-reemissionsvorgaenge-von-quecksilber
Veröffentlichung der Zwischenberichte auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen	Zu finden unter: https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/20388/ https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/ifvu/evt/forschung/gasreinigung/absorptions-und-reemissionsvorgaenge-von-quecksilber
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 Die für 2021 geplanten Vorträge wurden coronabedingt von den Veranstaltern abgesagt, konkret VDI-Wissenforum „Messen und Minderung von Quecksilberemissionen“ 04.2021 und VGB-workshop „Mercury Control“ 12.2021
regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	21.10.2019 1. PA-Sitzung in Dresden 26.11.2020 2. PA-Sitzung online 15.06.2021 3. 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)

Geplante spezifische Transfermaßnahmen...auch nach Abschluss der Projektlaufzeit In Teilen bereits begonnen, obwohl die Projektlaufzeit erst in 06.2022 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 thermodesorption 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