

Zwischenbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 22567N

Thema

Entwicklung einer Prüfmethode zur Ermittlung der technischen Adsorptionskapazitäten von Hochleistungssorbentien für elementares Quecksilber

Berichtszeitraum

01.01.2023 – 31.12.2023

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. - IUTA

FE 2: Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (TVT, Universität Duisburg-Essen)



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Forschungseinrichtung 1: IUTA

1.1. Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme der Prüfapparaturen / AP_2

AP_IUTA_2b:

▪ Durchgeführte Arbeiten:

Die für den Aufbau im close-loop benötigte Gaspumpe wurde ausgelegt und bestellt. Bei der Auslegung war die zu überwindende Druckdifferenz zu beachten. Eine Besonderheit ist die Notwendigkeit einer nicht medienberührenden Fördereinheit.

Da entgegen der im Antrag geplanten Prüfung bei 25 °C auf Anraten des projektbegleitenden Ausschusses Prüftemperaturen zwischen 150-200 °C realisiert werden sollen, der Hg-Monitor aber für Laborumgebungen ausgelegt ist, muss das Anlagenkonzept um einen Wärmetauscher erweitert werden. Dieser wurde ebenfalls ausgelegt und beschafft.

Um sicher stellen zu können, dass die gewünschte Prüftemperatur auch konstant eingehalten wird, wurden auf die Glasapparatur angepasste Heizmanschetten beschafft. Leider zeigte sich, dass aufgrund der Fertigungsbeschränkungen mit dieser Lösung keine gleichbleibende Temperatur über den Umfang der Kolonne erreicht werden kann. Die nicht beheizbaren Bereiche an den Rändern der Manschette sind fertigungsbedingt zu groß. Zur Beheizung steht deshalb (nur) ein Heizmantel zur Verfügung, der die gesamte Kolonne umschließt. Aufgrund der Verschraubungen entsteht ein Luftraum zwischen Glas und Manschette. Deshalb wurden Glasröhren mit integrierter Messstelle zum Einbringen eines Thermoelements beschafft.

Für die Prüfapparatur werden Magnetventile benötigt, die für kleine Volumenströme geeignet und nicht medienberührend sind. Die Recherche gestaltete sich als sehr aufwendig.

Die für die Untersuchungen zur Verfügung stehenden Hg-Monitore wurden turnusmäßig in die Wartung gegeben. Nach Wiederinbetriebnahme zeigte sich ein deutliches Driftverhalten und signifikante Abweichungen zwischen den Analyseergebnissen der beiden Geräte. Deshalb wurden mehrere Validierungsmessungen mit unterschiedlichen Einstellungen durchgeführt.

Für alle Dosiereinheiten und Messgeräte wurden die Abweichungen bestimmt bzw. Kalibrierkurven aufgenommen und die Reproduzierbarkeit der Messungen überprüft.

Innerhalb der Inbetriebnahme der Prüfapparatur zeigte sich, dass trotz konstanter Betriebsbedingungen die Quecksilberkonzentration über die Betriebszeit abnahm. Zur Validierung der Quecksilberdosierung wurden deshalb Messreihen für unterschiedliche Temperaturniveaus von Wasserbad und Kühlung durchgeführt. In der Folge wurde der Kühler durch einen Intensiv-Kühler ersetzt. Außerdem wurde die Quecksilbervorlage und die Strömungsführung des Trägergases über die Quecksilbervorlage optimiert. Dieses erforderte die Anschaffung neuer Glasware bzw. die Umgestaltung vorhandener. Zur Absicherung der Messergebnisse wurde eine Rohgasmessstelle eingerichtet.

Die Validierung des Inertstoffs erfolgte durch Kontrollmessungen.

▪ Erzielte Ergebnisse:

Zur Realisierung der Prüfapparatur im close-loop fehlen geeignete Ventile. Eine befriedigende Lösung wurde noch nicht gefunden, so dass zunächst im open-loop weiter gearbeitet wird.

Der für die Vermessung der Pulveraktivkohlen vorgesehene Quarzsand kann reproduzierbar als inert gegenüber Quecksilber angesehen werden.

Die umfangreichen Untersuchungen zur Dosierung von Quecksilber zeigten neben der bekannten Temperaturabhängigkeit eine signifikante Abhängigkeit vom tatsächlich am Übernahmepunkt herrschenden Absolutdruck.

Ausblick:

Die Prüfapparatur für Pulveraktivkohlen (PAK) soll mit einer Messtelle für Temperatur und Druck am Übernahmepunkt der Quecksilberdosierung ausgerüstet werden. Auf Basis des analysierten Rohgaswertes und den dann aufgezeichneten Änderungen von Temperatur und Druck kann die Rohgaskonzentration über die Versuchsdauer berechnet werden. Dies ersetzt die Rohgasmessung.

Die Untersuchungen im open-loop werden für unterschiedliche PAK_Qualitäten fortgeführt. Hierzu soll zeitnah eine Abstimmung mit der FE2 erfolgen.

Forschungseinrichtung 2: TVT

1.2. Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme der Prüfapparaturen / AP_2

AP_TVT_2b:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden Adsorber für die Wirbelschicht und das Festbett zur Messung der Kapazität von Quecksilber an imprägnierten Aktivkohlen konstruiert und gefertigt.

1. Messung von Durchbruchskurven (DBK) im Wirbelbettadsorber

Die Adsorption in einer Wirbelschicht soll im Vergleich zur Adsorption in einem Festbett zu kürzeren Versuchszeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes führen. Dies soll gelingen, weil im Vergleich zur Festbettadsorption aufgrund der höheren Geschwindigkeit und der daraus resultierenden kleineren Grenzschicht mit einem schnelleren Stoffübergang aus der Gasphase und einer homogenen Beladung des Adsorbens zu rechnen ist. Wegen des höheren Volumenstroms kann zudem eine größere Quecksilberfacht in gleicher Zeit zugeführt werden.

Zur Konstruktion des Wirbelschichtbettadsorbers wurde die Anregung aus dem PA umgesetzt, den Adsorber mit einer konischen Erweiterung zu versehen, um eine stetige Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit mit zunehmender Betthöhe zu erreichen. Damit sind im unteren Bereich höhere Strömungsgeschwindigkeiten möglich, die eine Verhakung der Partikel verhindern und so die Erzeugung einer stabilen Wirbelschicht erleichtern. Gleichzeitig werden durch die höheren Geschwindigkeit kleinere Aktivkohlepartikel nach oben transportiert. Infolge des mit zunehmender Höhe zunehmenden Querschnitts und der daraus abnehmenden Strömungsgeschwindigkeit wird der Austrag der kleinen Partikel verhindert.

2. Messung von Durchbruchskurven im Festbettadsorber

Eine Anlage zur Messung von Durchbruchskurven im Festbett wurde aufgebaut und ist betriebsbereit. Die Anlage besteht aus einer Gasmischstrecke in der der Trägergasstrom mit Quecksilber angereichert wird, einem Reaktor, in dem die Adsorption bei konstanter Temperatur abläuft, und einer Analytik, mit der die austretende Quecksilberkonzentration detektiert werden kann.

▪ Erzielte Ergebnisse:

1. Messung von Durchbruchkurven im Wirbelbettadsorber

Es wurden mehrere konische Adsorber mit einem Einlassdurchmesser zwischen 10 und 20 mm konstruiert und gefertigt. Ein Adsorber ist exemplarisch in Abbildung 1 (links) schematisch dargestellt. Die Adsorber weisen zwei seitlich herausgeführte Anschlussstutzen auf, welche oberhalb einer Fritte, die zur Fixierung des Materials dient, angebracht sind.

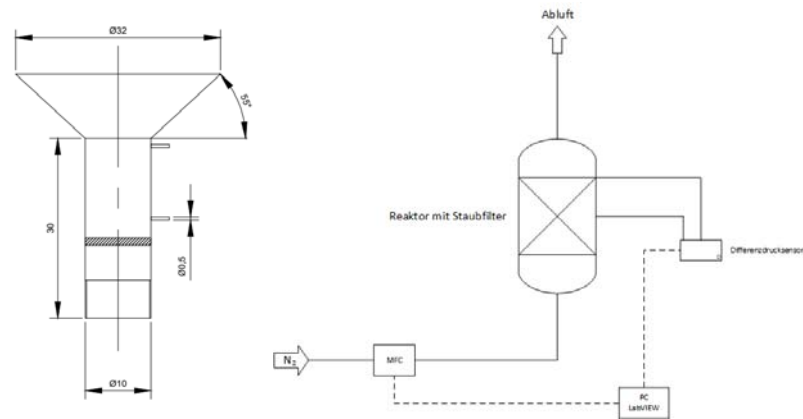


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Wirbelbettadsorbers (links) und Prinzipschema der Wirbelschichtanlage (rechts)

Über die Anschlussstutzen können Drucksensoren angeschlossen werden, um den Druckverlust über die Aktivkohleschüttung zu messen. Der Adsorber wird in einen Versuchsstand zur Untersuchung der Wirbelschicht (Abbildung 1 rechts) integriert. Dieser verfügt zusätzlich über einen MFC zur Einstellung des Volumenstroms und einer LabVIEW Umgebung zum Auslesen und Aufzeichnen der Drücke. Mit dem Versuchsstand wurden bereits erste Wirbelschichtversuche durchgeführt. Zur Inbetriebnahme wurde die Einstellung einer Wirbelschicht mit kugelförmiger Aktivkohle, bei der keine Verhakungen der einzelnen Partikel auftreten, getestet. Abbildung 2 stellt den Druckverlust im Leerrohr und in dem mit Aktivkohle gefüllten Adsorber als Funktion des Volumenstroms dar.

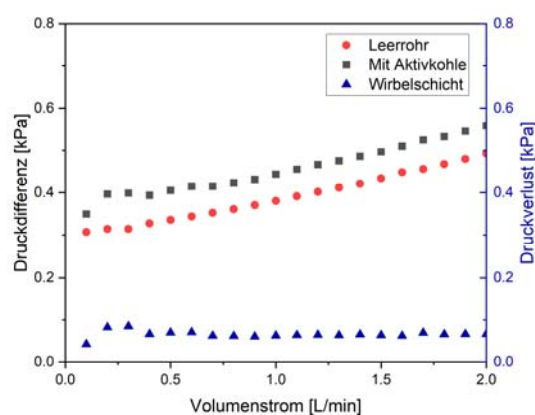


Abbildung 2: Gemessene Druckdifferenzen im Leerrohr und mit Aktivkohle sowie der resultierende Druckverlust

Auf der sekundären y-Achse ist der resultierende Druckverlust aufgetragen. Mit zunehmendem Volumenstrom nimmt der Druckverlust zunächst zu, bis sich eine homogene Wirbelschicht einstellt. Sobald eine Wirbelschicht ausgebildet ist, weist der Druckverlust auch bei weiter zunehmendem Volumenstrom einen nahezu konstanten Wert auf.

Als nächstes sind Untersuchungen der sicheren Einhaltung des Betriebszustandes der homogenen Wirbelschicht oberhalb des Lockerungspunkt auch für granuliert und pelletierte Aktivkohle geplant. Dazu werden folgende Parameter untersucht:

- Volumenstrom
- Korngröße der Aktivkohle
- Geometrie des Adsorbers (Rohrdurchmesser, Rohrlänge, Konuswinkel)

Anschließend soll das Betriebsverhalten untersucht werden, um den Abrieb zu kontrollieren und den Austrag von Staub zu verhindern. Erst im Anschluss können erste Adsorptionsversuche mit einer ungiftigen, einfach dosierbaren und einfach messbaren Verbindung wie n-Butan begonnen werden.

2. Messung von Durchbruchskurven (DBK) im Festbettadsorber

Die Anlage zur Messung von Durchbruchskurven im Festbett wurde in Betrieb genommen und wird für die Methodenentwicklung verwendet. Es können gezielt und reproduzierbar Konzentrationen bis $900 \mu\text{g m}^{-3}$ eingestellt und die Adsorption bei Temperaturen zwischen 25°C und 250°C untersucht werden.

1.3. Prüfmethodenentwicklung / AP_3_TVb:

▪ Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden Arbeiten zur Entwicklung von Messmethoden für die Kapazität von Quecksilber an imprägnierten Aktivkohlen durchgeführt.

▪ Erzielte Ergebnisse:

1. Messung von Durchbruchskurven im Wirbelbettadsorber

Mit der Methodenentwicklung in der Wirbelschicht wurde Ende 2023 begonnen. Ergebnisse zur Adsorption in der Wirbelschicht liegen noch nicht vor. Zunächst muss eine sichere Einhaltung des Betriebszustands gewährleistet sein.

2. Messung von Durchbruchskurven (DBK) im Festbettadsorber

Es wurden bereits Versuche zur Optimierung der Experimente durchgeführt, um eine vollständige Durchbruchskurve in möglichst kurzer Zeit zu messen. Dabei werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen sollen die experimentellen Bedingungen angepasst werden, um in einer akzeptablen Zeit bis ins Gleichgewicht messen zu können, zum anderen sollen Simulationen verwendet werden, mit denen DBK's vorhergesagt und somit extrapoliert werden können.

a) Optimierung der Bedingungen zur Messung von DBK

Zur Optimierung der Versuchszeit sollen folgende Parameter variiert und deren Einfluss untersucht werden:

- Temperatur
- Volumenstrom und Quecksilberkonzentration im Feedstrom
- Masse der Aktivkohle

Mit zunehmender Temperatur sollte dabei die physisorbierte Menge an Quecksilber abnehmen und die Chemisorption des Quecksilbers beschleunigt werden. Bei höherer Quecksilberkonzentration sollte die Adsorption beschleunigt werden, während eine geringere Masse der Aktivkohle zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung führt. Alle Veränderungen sollten somit in einer kürzeren Gleichgewichtszeit resultieren.

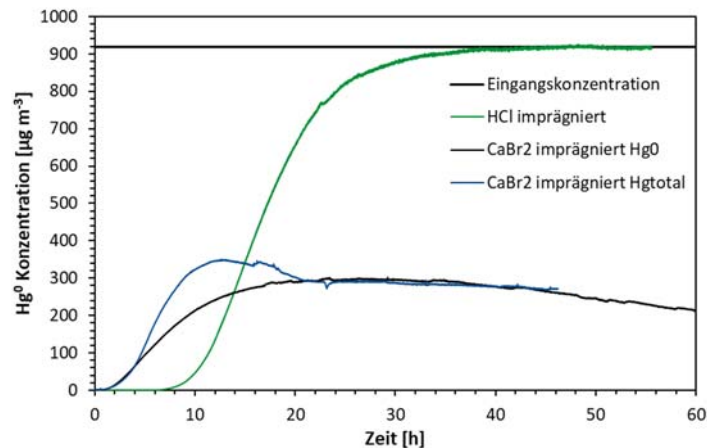


Abbildung 3: Durchbruchskurven von HCl- und CaBr₂-behandelter Kohle bei 220 °C

Erste Ergebnisse zur Studie der Temperaturvariation liegen bereits an einer mit HCl-behandelten und einer mit CaBr₂-behandelten Aktivkohle vor. Die Adsorptionsmessungen bei einer Temperatur von 25° wurden nach 20 Stunden abgebrochen, da noch kein Durchbruch ermittelt werden konnte und somit eine Gleichgewichtseinstellung in akzeptabler Zeit nicht erreicht werden kann. Im Gegensatz dazu zeigen die in Abbildung 4 dargestellten Durchbruchskurven bei einer Temperatur von 200°C an der CaBr₂-behandelten Aktivkohle bereits nach 2 Stunden und an der HCl-behandelten Aktivkohle nach etwa 7 Stunden einen Durchbruch. Die Durchbruchskurve an der HCl-behandelten Kohle zeigt die klassische S-Form mit einer Gleichgewichtszeit von etwa 45 Stunden. Im Gegensatz dazu ist bei der Durchbruchskurve der CaBr₂-behandelten Kohle eine ungewöhnliche Form zu beobachten. Nach etwa 10h nimmt die Hg_{total}-Austrittskonzentration (Summe aus Hg₀ und Hg²⁺) wieder ab, sodass die Gleichgewichtskonzentration nicht erreicht wird. Auch die separat untersuchte Hg₀-Konzentration weist nach anfänglicher Zunahme nach etwa 25 Stunden eine Abnahme auf. Die Konzentrationsverläufe von Hg₀ und Hg_{total} sind dabei ab etwa 20 Stunden deckungsgleich. Bei der Adsorption von Hg auf einer CaBr₂-behandelten Kohle bilden sich HgBr₂ Verbindungen. Die ungewöhnliche Form der Durchbruchskurve lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass nach dem Austritt aus dem Adsorber das Gas durch einen nicht temperierten Schlauch zur Analyseeinheit geführt wird. Im Schlauch kommt es folglich zu einer Abkühlung des Gasstroms auf Umgebungstemperatur (25°C), infolgedessen eine Übersättigung mit HgBr₂ auftritt. HgBr₂ fällt als weißes Pulver aus und kann somit nicht mehr in der Analyseeinheit detektiert werden. Vermutlich findet an den gebildeten HgBr₂ Kristallen dann weitere Kondensation und Adsorption des Quecksilbers statt. Um eine Übersättigung des HgBr₂ zu verhindern, ist angedacht, den Schlauch zwischen Adsorber und Analyseeinheit zu temperieren. Zudem soll die Temperatur bei der Adsorption verringert werden, um die Bildung von HgBr₂ bei der Adsorption zu vermeiden. In Rücksprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wird für weitere Untersuchungen eine Temperatur von 150°C angestrebt, die auch in industriellen Anwendungen vorliegt. Für eine detaillierte Studie des Temperatureinflusses erscheinen hingegen Versuche mit HCl-behandelten Kohlen aussichtsreicher.

b) Simulation zur Vorhersage einer DBK

Eine weitere Möglichkeit lange Versuchszeit bis zur Erreichung des Gleichgewichts zu verkürzen, besteht darin, nur einen Teil der Durchbruchkurve zu messen und den fehlenden Teil bis zur Gleichgewichtseinstellung zu simulieren. Hierfür muss zunächst ein geeignetes Modell ausgewählt und parametrisiert werden. Für symmetrische DBK mit ausgeprägter S-Form eignet sich das Modell von Yoon-Nelson [1]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 - \exp(k(t_{50} - t))} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Für eine Vorhersage wird die DBK bis zur halben Gleichgewichtskonzentration gemessen. Die Modellparameter sind die Reaktionskonstante k [s^{-1}] und die Zeit bis zur halben Gleichgewichtskonzentration t_{50} [s]. Aus den experimentell ermittelten Werten bis zur halben Gleichgewichtskonzentration und der dafür notwendigen Zeit t_{50} wird der Fit-Parameter der Reaktionskonstante k bestimmt. Damit kann anschließend der weitere Verlauf der DBK nach Gleichung 1 ermittelt werden. Abbildung 5, linke Darstellung zeigt die vollständige DBK einer mit HCl behandelten Kohle und die mit dem Modell von Yoon-Nelson auf Basis der bis t_{50} experimentell ermittelten Werte simulierte DBK.

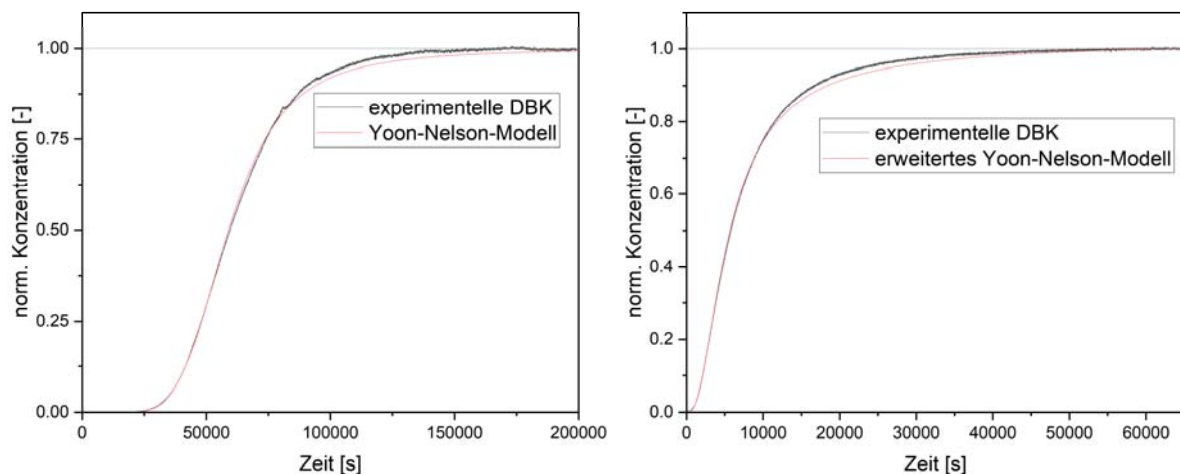


Abbildung 4: links: Symmetrische DBK einer mit HCl behandelten Aktivkohle (schwarz) und der Vorhersage mit dem Yoon-Nelson Modell (rot)
rechts: Unsymmetrische DBK einer mit HCl behandelten Aktivkohle (schwarz) und der Vorhersage mit dem erweiterten Yoon-Nelson Modell (rot)

Ein Vergleich der Beladungen kann als Maß für die Güte der Vorhersage genutzt werden. Die Vorhersage nach Yoon-Nelson liefert eine sehr gute Abschätzung der Kinetik (Form der DBK) und eine geringe Überschätzung der Kapazität. Der Vergleich der spezifisch adsorbierten Massen ergibt eine Abweichung von 2%.

Für unsymmetrische DBK, die nach dem Wendepunkt das Gleichgewicht nur sehr langsam erreichen, kann eine Weiterentwicklung des Modells von Yoon-Nelson genutzt werden [2].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k}{1-h}(t_{50}^{(1-h)} - t^{(1-h)})\right)} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Als zusätzlicher Modellparameter tritt im erweiterten Yoon-Nelson-Modell neben der Reaktionskonstante k [s^{-1}] und der halben Gleichgewichtskonzentration t_{50} [s] der Exponent h auf. Die Erweiterung des Yoon-Nelson-Modells führt zu einer Reduzierung der Abhängigkeit der Punktsymmetrie und somit zu einer Verbesserung der Abbildung von unsymmetrischen Durchbruchkurven bei gleichbleibendem experimentellem und methodischem Aufwand. Abbildung 5, rechte Darstellung zeigt die vollständige DBK einer mit HCl behandelten Kohle und die mit dem erweiterten Yoon-Nelson Modell simulierte DBK.

Es ist zu erkennen, dass bei der unsymmetrischen DBK der Zeitpunkt der halben Gleichgewichtskonzentration deutlich früher erreicht wird und somit die Punktsymmetrie nicht mehr gegeben ist. Ein Vergleich der spezifisch adsorbierten Masse führt hier zu einer geringen Überschätzung bei der Vorhersage im Vergleich zu den experimentellen Daten um 5,5%.

Ausblick

Nach Abschluss der Methodenentwicklung wird ein systematisches Messprogramm zur Untersuchung der Eignung der Methoden für verschiedene Kohlen durchgeführt.

2. Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1 (IUTA)

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 3,24 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

Forschungsstelle 2 (TVT):

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Mitarbeiter Ansatz A1 12 Personenmonate
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) entfällt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) entfällt

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Forschungsstelle 1 (IUTA)

Der geplante Personaleinsatz musste aufgrund diverser Verzögerungen z. B. durch lange Lieferzeiten oder durch eine längere Bindung des Personals in anderen Projekten reduziert werden. Dementsprechend wurde in Absprache mit der FE2 eine kostenneutrale Verlängerung beantragt. Diese wurde genehmigt. Die Verlängerung berücksichtigend entsprechen die Arbeiten der im Antrag beschriebenen Planung. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen.

Forschungsstelle 2 (TVT)

Die Arbeiten wurden entsprechend der im Antrag in den Arbeitspaketen beschriebenen Planung durchgeführt. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen. Es hat sich herausgestellt, dass der experimentelle Aufwand deutlich größer als bei Antragsstellung geplant war, sodass eine kostenneutrale Verlängerung beantragt und genehmigt wurde.

4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

...während der Projektlaufzeit	
Maßnahme	Zeitraum
Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten und Ergebnisse auf den Webseiten der Forschungsstellen	Projektveröffentlichung unter https://www.iuta.de/igf__trashed/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/
Veröffentlichung der Zwischenberichte auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen	https://www.iuta.de/igf/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/
Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten und Ergebnisse in Journals	Filtern & Separieren 2 (2023), 12-19
Vorträge bei Fachseminaren z. B. VDI-Seminare „Messung und Minderung von Quecksilberemissionen“, „Kraftwerkstechnik“, „Emissionsminderung“, Potsdamer Fachtagung, Energie- und Abfallwirtschaftskonferenz, VGB Workshop Mercury Control, Kraftwerkstechnisches Kolloquium, ProcessNet-Jahrestagung, Fachausschuss „Gasreinigung“, DECHEMA-Fachtreffen „Umwelttechnik-Abgasreinigung-Thermische -Prozesse“	Noch keine
regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	09.02.2023

5. Literatur

[1] Y. H. Yoon, J. H. Nelson: Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life, American Industrial Hygiene Association Journal 45, 509-516(1984); doi: 10.1080/15298668491400197

[2] Hu, Qili; Xie, Yanhua; Feng, Chuanping; Zhang, Zhenya (2019): Fractal-like kinetics of adsorption on heterogeneous surfaces in the fixed-bed column. In: Chemical Engineering Journal 358, S. 1471–1478. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.165.