

Zwischenbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 01IF22567N

Thema

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

Berichtszeitraum

01.01.2024 – 31.12.2024

Forschungsvereinigung

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

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Energie- und Umwelttechnik 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:

Open-loop:

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden umfangreiche Testungen zur Reproduzierbarkeit der Messungen durchgeführt.

- Erzielte Ergebnisse:

Es zeigte sich, dass mit den zur Beheizung der Kolonne eingesetzten Heizmänteln sowohl über die Höhe als auch über den Querschnitt keine konstante Temperatur eingestellt werden konnte. Das Temperaturprofil wies bei vorgeheiztem Gas Abweichungen zwischen 5 und 20 % vom Sollwert auf. Ohne Vorheizung des Gases konnte der Sollwert nicht erreicht werden.

Als Lösung wurde die Adsorptionszone in einem Heizschrank aufgebaut. Dazu musste die Auslaufstrecke etwas gekürzt werden. Zur Überwachung der Temperatur wird unterhalb des Adsorbensbetts eine Glasrohr mit eingblasener Temperaturmessstelle in der Mitte des Rohres verwendet. Die Temperaturabweichungen über die Versuchsdauer liegen damit unter 2 K.

Closed-loop:

- Durchgeführte Arbeiten:

Als Pumpe wurde die Luftpumpe LP36-12 der Fa. DAYPOWER angeschafft. Geeignete Magnetventile konnten nicht zu einem angemessenen Preis gefunden werden. Deshalb wurden mechanische 3-Wege-Ventile aus PTFE angeschafft.

Der closed-loop wurde aufgebaut und erste Test durchgeführt.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Integration des Hg-Monitors VM3000 (Labormessgerät der Fa. Enveas) ist grundsätzlich möglich. Die bisherigen Testungen wurden ohne Reduktionseinheit durchgeführt. Die trockene Reduktionseinheit adsorbiert mit zunehmender Standzeit selber Quecksilber. Bei Verwendung von SnCl_2 -Lösung müsste die Anlage um eine Trocknungseinheit hinter der SnCl_2 -Lösung erweitert werden.

Die grundsätzliche Betriebsfähigkeit der Anlage konnte nachgewiesen werden. Die gezielte Einstellung einer vorgegebenen Hg-Konzentration im System ist noch nicht gelungen.

1.2. Prüfmethodenentwicklung / AP_IUTA_3

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden Untersuchungen zur Fixierung der Pulveraktivkohle im Inertstoff durchgeführt. Als Parameter wurde das Verhältnis von PAK:Inertstoff variiert.

Die Messwertaufzeichnung erfolgt als Mittelwerte mit einer variabel einstellbaren Intervallzeit. Die Intervallzeit wurde an das Adsorptionsverhalten der PAK angepasst.

Die Versuchsdauer wurde ebenfalls an das Adsorptionsverhalten und die Adsorptionskapazität der PAK angepasst.

Es wurden Untersuchungen zur Totzeit des Systems durchgeführt. Als Totzeit wird die Zeit bezeichnet, die vom Umschalten von Bypass- auf Kolonnenbetrieb bis zur Erfassung eines Hg-Wertes am Monitor verstreicht. Bei Kurzzeitmessungen (Intervall der Hg-Mittelwerte 1 s) wurde die Totzeit vor Versuchsbeginn ermittelt.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Prüfmethodenentwicklung wird als abgeschlossen angesehen. Es wurde eine Basisprozedur festgelegt: 50 mg PAK mit 50 g Inertstoff bei 180 °C und 100 µg/m³ Quecksilber im Prüfgas, Intervallzeit 60 s. Das Prüfgas besteht aus Stickstoff und Druckluft (ca. 6 Vol.% O₂). Die Verweilzeit im Bett beträgt ca. 0,2 s bei einer Anströmgeschwindigkeit von ca. 0,13 m/s.

Wenn das unter diesen Parametern erzielte Ergebnisse keine (hinreichenden) Aussagen zum Adsorptionsverhalten der PAK erlaubt können je nach Ergebnis die Einwaagen, die Messwerterfassung, die Temperatur und die Versuchsdauer angepasst werden. Gleiches gilt bei individuellen Anforderungen durch den Auftraggeber.

1.3. Untersuchungen zum dynamischen Verlauf der Hg-Adsorption / AP_IUTA_4

- Durchgeführte Arbeiten:

Für die Untersuchungen stehen aktuell 9 unterschiedliche PAK-Qualitäten zur Verfügung. Basismaterial und Imprägnierung sind unbekannt. Die Prüfmethode wurde bisher im open-loop angewendet. Die Qualitäten wurden mehrfach vermessen. Im Laufe der Prüfprozedurentwicklung (siehe 1.2.) wurden die Parameter mehrfach angepasst.

- Erzielte Ergebnisse:

Die untersuchten Produkte konnten in unterschiedliche Anwendungs- bzw. Leistungsklassen unterteilt werden, siehe nachfolgende Abbildungen: ungeeignet, siehe Abbildung 1 (spontaner Hg-Durchbruch, Ergebnisse weisen auf keine Imprägnierung hin); Einsatz mit kontinuierlicher Dosierung bei moderaten Hg-Rohgaskonzentrationen, siehe Abbildung 2; Einsatz als diskontinuierliche Stoßdosierung bei Hg-Konzentrationsspitzen, siehe Abbildung 3.

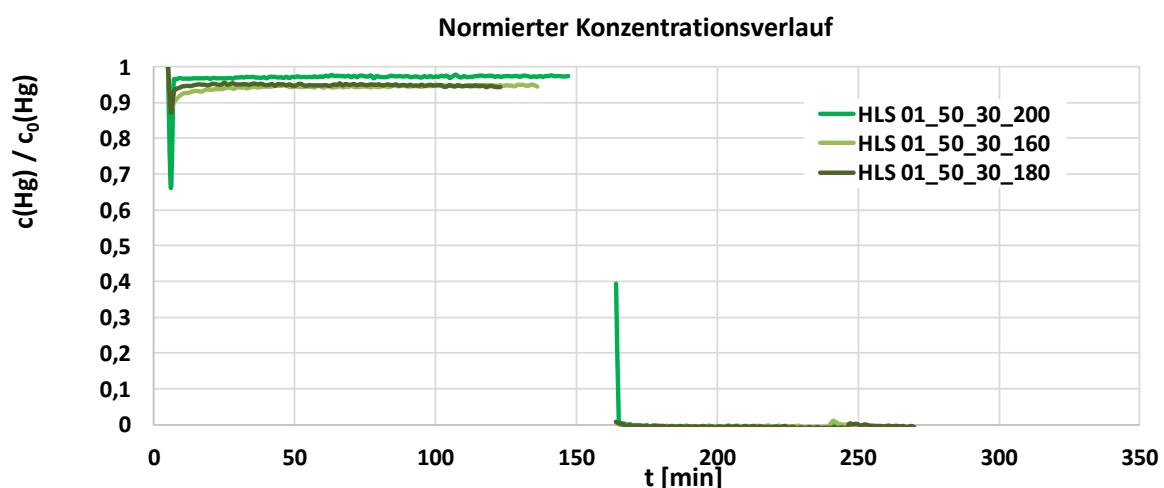


Abbildung 1: Hg-Konzentration über der Zeit, Produkt HLS 01, 50 mg PAK in 30 g Inertstoff, Prozesstemperatur 160, 180 und 200 °C, Hg-Mittelwerte über 60 s

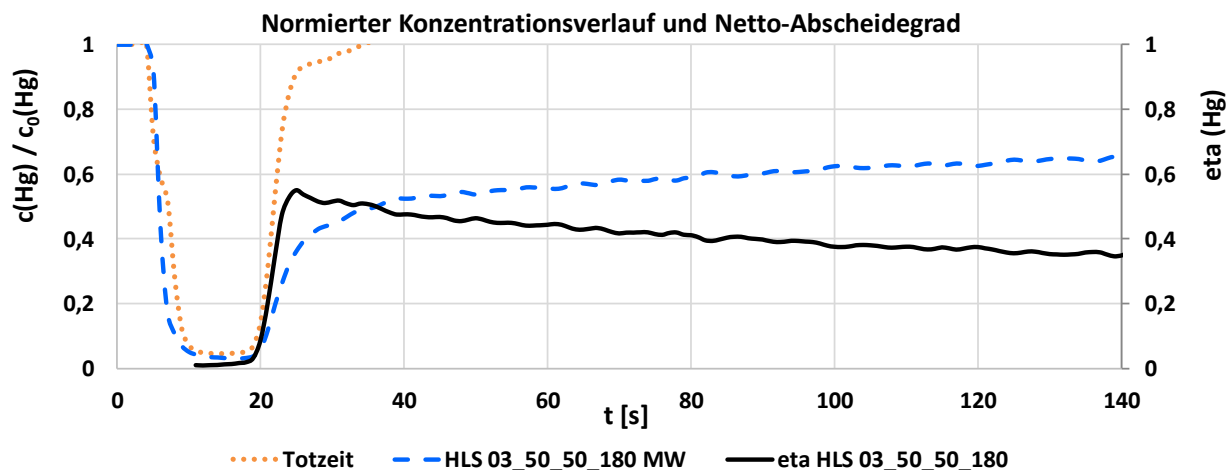


Abbildung 2: Hg-Konzentration über der Zeit und berechneter Netto-Abscheidegrad, Produkt HLS 03, 50 mg PAK in 50 g Inertstoff, Prozesstemperatur 180 °C, Hg-Mittelwerte über 1 s

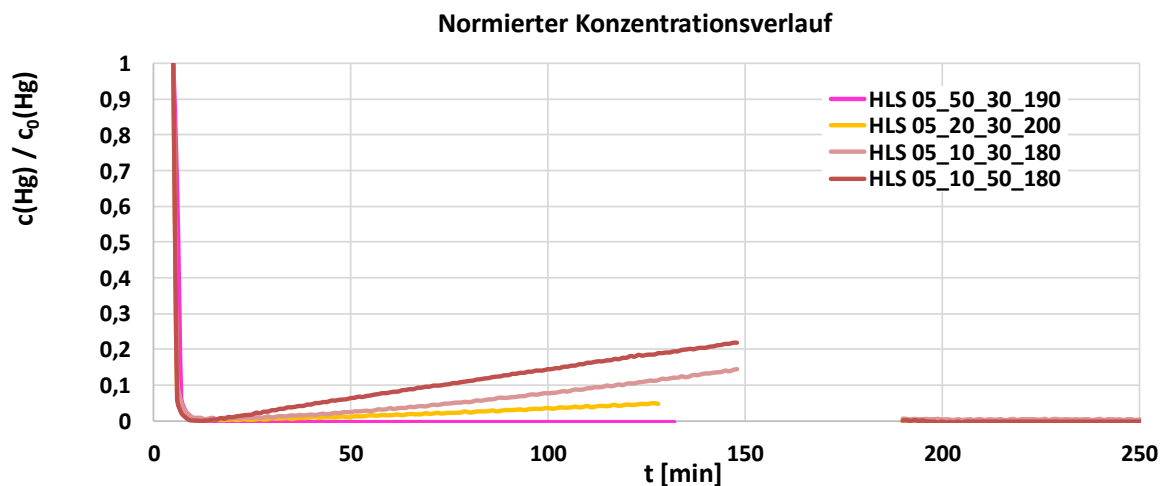


Abbildung 3: Hg-Konzentration über der Zeit, Produkt HLS 05, Prozesstemperatur 180 und 190 °C, unterschiedliche Verhältnisse PAK:Inertstoff, Hg-Mittelwerte über 60 s

Ausblick

In der verbleibenden Projektlaufzeit sind Untersuchungen im close-loop geplant. Mit der Auswertung der Ergebnisse in Hinblick auf potenzielle Kennzahlen wurde bereits begonnen.

Forschungsstelle 2: TVT

1.4. 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 Durchbruchkurven (DBK) im Wirbelbettadsorber

Argumente für die Wirbelschicht als Testreaktor sind:

- Homogene Durchmischung und damit ein gleichmäßiger Fortschritt der Adsorption an allen Partikeln
 - Höhere Gasgeschwindigkeit → schmalere Grenzschicht Gas-Feststoff → Verbesserung des Stoffübergangs
 - Höhere Volumenströme und damit eine höhere Hg-Dosierate
- Diese Einflüsse sollen zu kürzeren Versuchszeiten führen.

Bei einem Adsorber mit einer konischen Erweiterung erfolgt im konischen Bereich eine Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit. Damit sind im unteren Bereich höhere Strömungsgeschwindigkeiten möglich, die eine Verhakung der Partikel verhindern und so die Erzeugung einer stabilen Wirbelschicht erleichtern.

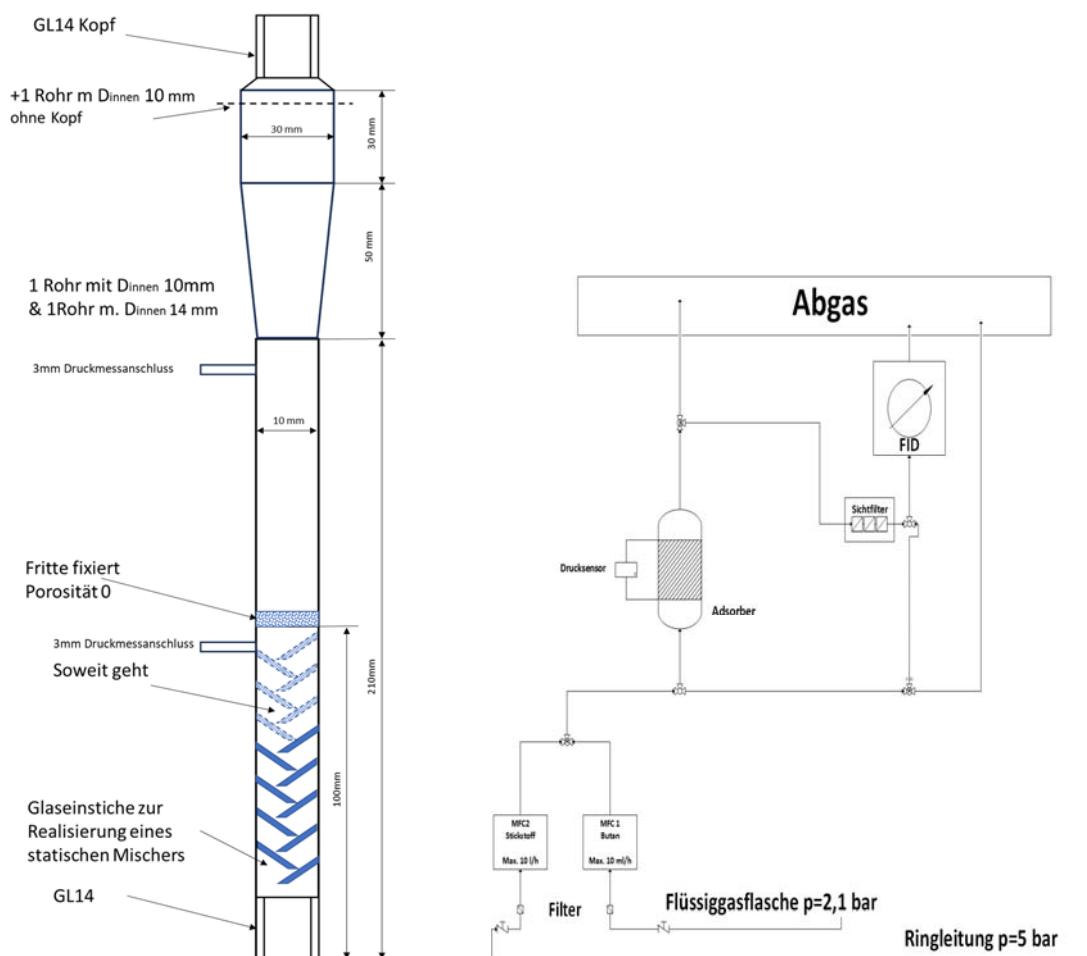


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Wirbelbettadsorbers (links) und Prinzipschema der Wirbelschichtanlage mit Butan-Analytik (rechts)

Die Abbildung 1 links zeigt den Aufbau des konischen Adsorbers. Über die Anschlussstutzen können Drucksensoren angeschlossen werden, um den Druckverlust über die Aktivkohleschüttung zu messen. Die Abbildung 1 rechts veranschaulicht den Aufbau der Wirbelschichtadsorptionsanlage, mit der zunächst das Wirbelverhalten verschiedener Aktivkohlen untersucht wurde und anschließend Durchbruchkurven für Butan gemessen wurden.

2. Messung von Durchbruchkurven im Festbettadsorber

Argumente für das Festbett als Testreaktor sind:

- kein Abrieb und damit weniger Staub, der kontrolliert werden muss
- bessere Ausprägung und Interpretierbarkeit der DBK

Die Festbett-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.

Die in Abbildung 3 dargestellte Anlage 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.

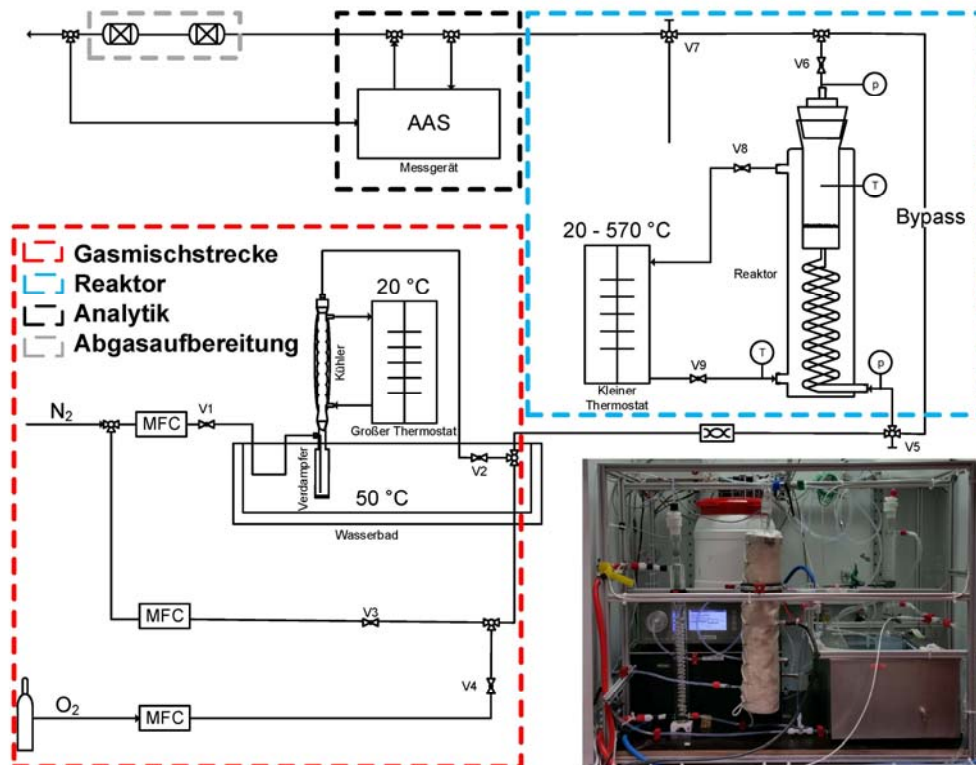


Abbildung 3: Fließbild und Foto der Festbettversuchsanlage

1.5. 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. Untersuchung des Wirbelverhaltens von Aktivkohlegranulaten und von Aktivkohlepellets

Das Wirbelverhalten folgender granulierter Aktivkohlen wurde untersucht:

Name	Hersteller	Mesh	Größe [mm]	Schüttdichte [g/100ml]	Ausgangsmaterial	Aktivierung
CGK	CarboTech	12x20	0,85 – 1,7	85	Kokosnuss	Wasserdampf
DGK	CarboTech	8x30	0,6 – 2,36	120	Kokosnuss	Wasserdampf
CGF	CarboTech	8x30	0,6 – 2,36	85	Steinkohle/ Anthrazit	Wasserdampf
DGF	CarboTech	8x30	0,6 – 2,36	100	Steinkohle/ Anthrazit	Wasserdampf
PH50	Donau Carbon	30 x 60	0,25 – 0,6		Kokosnuss	Wasserdampf
AK4	CSC				Steinkohle/ Anthrazit	Wasserdampf
AK5	CSC				Kokosnuss	Wasserdampf
AK10	CSC	20 x 40	0,47 – 0,85		Holz	Phosphorsäure
AK11	CSC				Holz	Phosphorsäure

Tabelle 1: Eigenschaften der untersuchten Aktivkohlegranulate

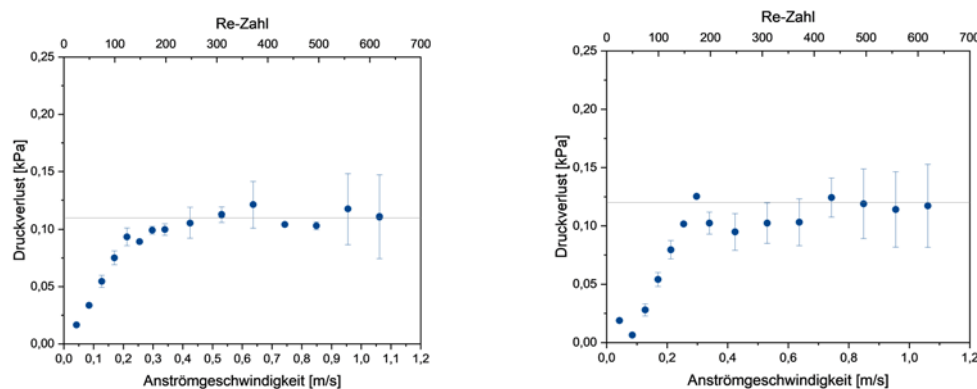


Abbildung 2: Druckverlustkurven der Aktivkohlen DGF (links) und CGK (rechts)

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen beispielhafte Druckverlustkurven für ein Granulat mit hoher Rundheit (DGF) sowie ein Granulat mit geringerer Rundheit (CGK). Bei der Aktivkohle DGF ist gut der Bereich konstanten Druckverlustes zu erkennen, der den Arbeitsbereich für die Wirbelschicht kennzeichnet. Bei der Aktivkohle CGK ist dieser Bereich weniger deutlich ausgeprägt. Mit allen Granulaten war jedoch eine stabile Wirbelschicht im konischen und im geraden Adsorber zu erreichen.

Anschließend wurden die Pellets C 40 2, C40 1, C 40 1,5 und D45 1 untersucht. Bei Pellets mussten wegen ihrer geringeren Rundheit höhere Anströmgeschwindigkeiten gewählt werden. Eine stabile Wirbelschicht war nur im konischen Adsorber zu erreichen, während im geraden Adsorber ein Teilchenausstrag erfolgt.

2. Messung von Durchbruchkurven im Wirbelbettadsorber mit Butan als Testgas

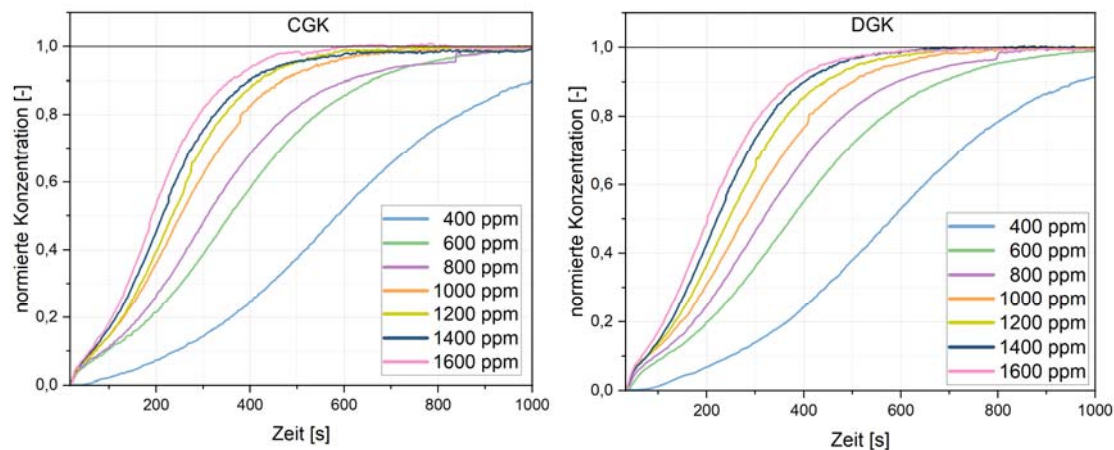


Abbildung 4: Butan-Durchbruchkurven an den Aktivkohle CGK und DGK bei verschiedenen Butan-Konzentrationen im Feed

Abbildung 4 zeigt beispielhaft für 2 Aktivkohlen auf Basis von Kokosnussschalen die Butandurchbruchkurven bei verschiedenen Konzentrationen. Alle Messungen zeigen gut ausgeprägte Durchbruchkurven für die Butanadsorption in der Wirbelschicht. Die Gleichgewichte werden mit Ausnahme der Messungen bei 400 ppm nach etwa 1000 s erreicht. Damit wird deutlich, dass Durchbruchkurvenexperimente in der Wirbelschicht mit einem physisorbierenden Adsorptiv wie Butan mit kurzen Versuchszeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung möglich sind.

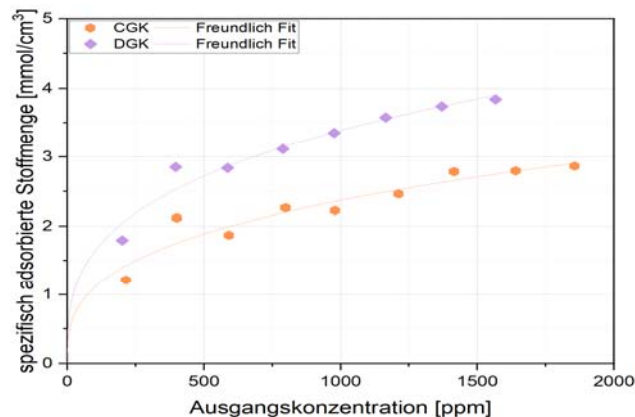


Abbildung 5: Butan-Isothermen an den Aktivkohle CGK und DGK

Abbildung 5 zeigt die mit der Freundlich-Gleichung angepassten Isothermen der Adsorption von Butan an den Aktivkohlen CGK und DGK. Es wird deutlich, dass die in der Wirbelschicht gemessenen Beladungen mit der Freundlich-Gleichung gut zu beschreiben sind. Die Beladungen sind auf das Mikroporenvolumen bezogen. Die höhere Beladung der DGK spricht für energetisch hochwertigere Adsorptionsplätze für Butan, die möglicherweise von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche gebildet werden.

Abbildung 6 zeigt den beispielhaft für eine Aktivkohle auf Holzkohlebasis den Vergleich der Durchbruchkurven und Adsorptionsisothermen bei der Wirbelschichtadsorption von Butan und bei der Festbettadsorption von Butan. In beiden Experimenten wurde die gleiche Anströmgeschwindigkeit gewählt, die so hoch ist, dass die Schüttung ein Wirbelbett ausbildet. Für den Festbettversuch wurde die Schüttung mit Hilfe von kleinen Glaskugeln fixiert.

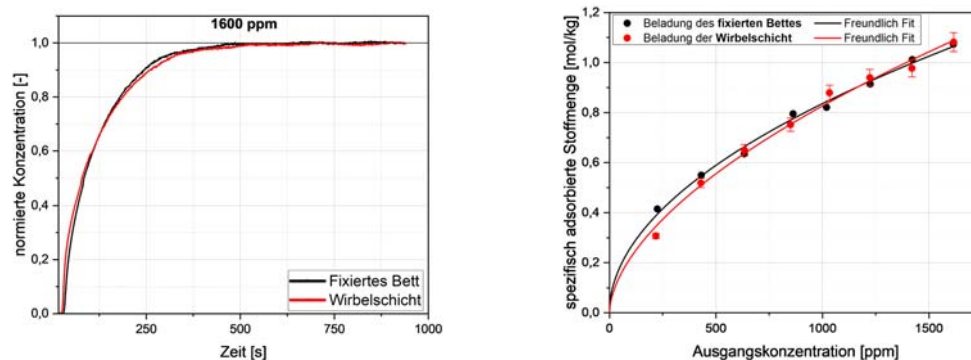


Abbildung 6: Butan-Durchbruchkurven und Butan-Isothermen an der Aktivkohle AK 11 bei der Wirbelschichtadsorption und bei der Festbettadsorption

In den Laborexperimenten mit dem oben gezeigten Adsorber ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Wirbelschicht-Methode und der Festbett-Methode zu erkennen. Die oben vermuteten Vorteile der Wirbelschicht (homogene Durchmischung der Adsorbenspartikel, schmale äußere Grenzschicht) werden durch den besonderen Aufbau des Festbettes auch im Festbett ausgenutzt. Das fixierte Festbett ist kurz, so dass die Massentransferzone das gesamte Bett einnimmt und keine ungenutzten Bereiche auftreten. Im Zwischenkornvolumen liegt ein hoher Volumenstrom vor, so dass die äußere Grenzschicht schmal ist. Wegen der Nachteile der Wirbelschicht-Methode (Abrieb und Staubaustrag) liegt es daher nahe, auf die Entwicklung von Wirbelschicht-Methoden zur Charakterisierung von Kohlen für die Quecksilber-Adsorption zu verzichten und sich auf die Entwicklung von Methoden für die Festbett-Adsorption zu konzentrieren.

3. Messung von Durchbruchkurven (DBK) im Festbettadsorber

Technisch relevante Imprägnierungen zur Hg-Abscheidung sind HCl, H_2SO_4 , CaBr_2 , Schwefel und KI.

Optimierung der Bedingungen zur Messung von DBK

Zur Optimierung der Versuchszeit sollen für die verschiedenen Imprägnierungen die Temperatur und die Masse der Aktivkohle im Festbett variiert werden. Bei der Wahl der Temperatur ist zu berücksichtigen, dass sowohl die Imprägnierung als auch das Reaktionsprodukt der Chemisorption von Quecksilber bei zu hoher Temperatur flüchtig werden kann.

Mit zunehmender Temperatur sollte die physisorbierte Menge an Quecksilber abnehmen und die Chemisorption des Quecksilbers beschleunigt werden. Hier ist zu untersuchen, welche der

beiden Schritte die Gleichgewichtseinstellung dominiert. Eine geringere Masse der Aktivkohle führt zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung.

Chemisorption von Quecksilber an Aktivkohlen mit HCl-Modifikation

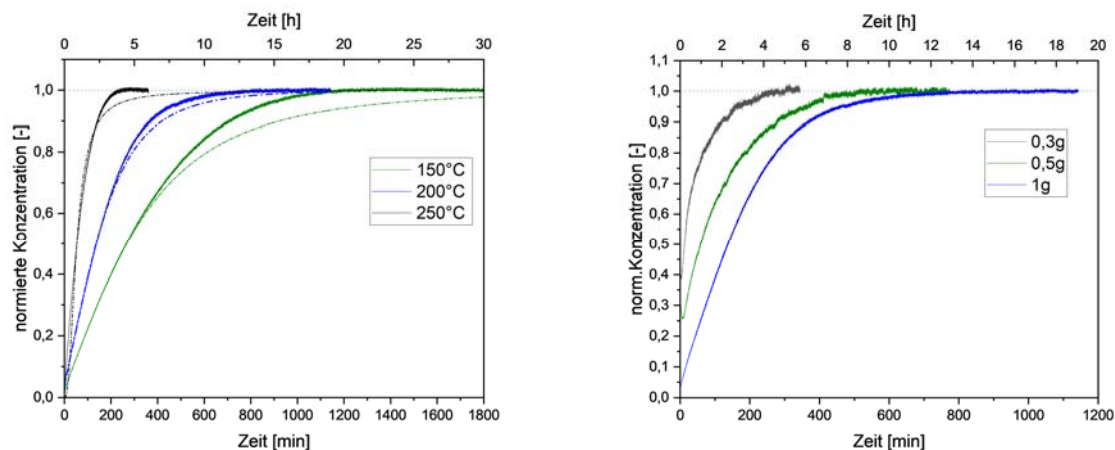


Abbildung 7: Quecksilber-Durchbruchskurven an der Aktivkohle AK 4, links: 1 g Adsorbens bei verschiedenen Temperaturen, rechts: T = 200 °C und verschiedene Massen des Adsorbens

Die Parameterstudien zeigen, dass sich die Kapazität der mit HCl modifizierte Aktivkohle bei allen gewählten Bedingungen gut ermitteln lässt. Allerdings zeigt die Temperaturstudie für jeweils 1 g Adsorbens eine starke Verringerung der Fläche über der Durchbruchkurve bei Anstieg der Temperatur. Dies belegt, dass die bei der Behandlung der Aktivkohle mit HCl aufgetragenen funktionellen Chlorguppen im untersuchten Temperaturbereich nicht stabil sind. Hier ist daher zu ermitteln, bis zu welcher Temperatur mit einer stabilen Modifikation der Oberfläche gearbeitet werden kann.

Chemisorption von Quecksilber an Aktivkohlen mit H₂SO₄-Imprägnierung

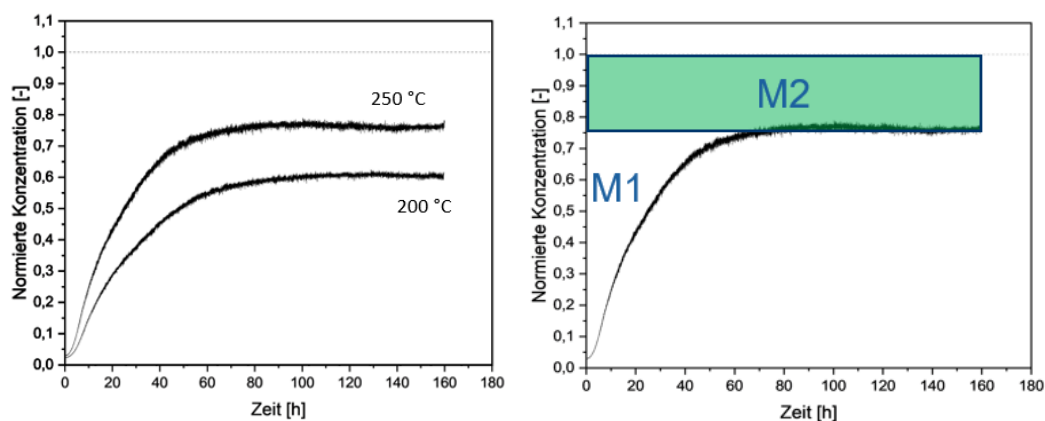


Abbildung 8: Quecksilber-Durchbruchskurven an der Aktivkohle AK 13, 1 g Adsorbens bei 200 °C und 250 °C (links) und mechanistische Zuordnung bei 250 °C (rechts)

Die Temperaturstudie zeigt, dass es zwei Mechanismen gibt, die bei diesen Experimenten einen Einfluss haben. Der Mechanismus M1 hat eine schnelle Kinetik, bietet eine geringe Anzahl von Adsorptionsplätzen und wirkt daher zu Beginn der Experimente. Der Mechanismus M2 hat eine langsame Kinetik, bietet sehr viel Adsorptionsplätze und wirkt daher während der gesamten Versuchsdauer. Die Kapazität der Plätze mit M2 ist so groß, dass in einer vernünftigen Messzeit die normierte Konzentration von 1 nicht erreicht und damit keine Gleichgewichtskapazität gemessen werden kann. Es stellt sich ein stationärer Zustand mit einer Durchbruchkonzentration unterhalb der Gleichgewichtskonzentration ein.

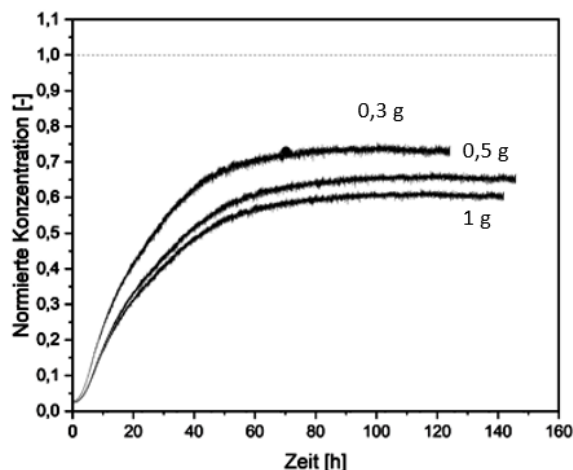


Abbildung 9: Quecksilber-Durchbruchskurven an der Aktivkohle AK 13, T= 200 °C mit verschiedenen Massen des Adsorbens, links: 0,3 g, rechts: 1 g

Die Variation der Adsorbensmasse belegt, dass die Höhe der Durchbruchkonzentration im stationären Zustand mit zunehmender Betthöhe geringer wird.

Eine günstige Kombination von Versuchsparametern für Festbettexperimente zum Vergleich von Aktivkohlen, die mit Schwefelsäure imprägniert sind, ist damit eine Temperatur von 200 °C oder 250 °C und eine möglichst geringe Einwaage im Bereich von 0,3 g.

2. Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1 (IUTA)

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
Mitarbeiter Ansatz A1 6,16 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)

Die Arbeiten wurden entsprechend der im Antrag beschriebenen Planung durchgeführt. Die Arbeiten weichen jedoch in der Detailausführung von den im Antrag beschriebenen Arbeitsinhalten ab. Dies geschieht zum einen auf Wunsch der Industriepartner, um den industriellen Bedarf besser abzudecken und aufgrund von technischen Problemen, die sich im Laufe der Arbeiten herausgestellt hatten und eine modifizierte Umsetzung der Arbeiten erforderlich machte, um die Projektziele dennoch zu erreichen. Auch diese Vorgehensweise wurde mit den Industriepartnern abgestimmt. 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/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/#top
Veröffentlichung der Zwischenberichte auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen	https://www.iuta.de/igf/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/#top
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“	Angenommene Vorträge für 2025: 22. Potsdamer Fachtagung 27.-28.02.2025 Dechema Jahrestreffen, VDI-Fachgruppe „Gasreinigung“, 06.-07.03.2025
regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	9.2.2023, 18.09.2024

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.