Verfahrenstechnik

Simone Christine Zimmermann

Untersuchung eines Sprühwäscheverfahrens zur CO_2-Abscheidung aus Rauchgasen kohlebefeuerter Kraftwerke

SHAKER VERLAG

Untersuchung eines Sprühwäscheverfahrens zur CO_2-Abscheidung aus Rauchgasen kohlebefeuerter Kraftwerke

Von der Fakultät 4 Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Simone Christine Zimmermann

aus Landshut

Hauptberichter:	Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner

Tag der mündlichen Prüfung: 13.04.2021

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)

der Universität Stuttgart

2021

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Simone Christine Zimmermann

Untersuchung eines Sprühwäscheverfahrens zur CO_2-Abscheidung aus Rauchgasen kohlebefeuerter Kraftwerke

D 93 (Diss. Universität Stuttgart)

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8079-7
ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während und nach meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt dem Dekan der Fakultät 4 und Institutsdirektor Herrn Univ.-Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht für die wissenschaftliche Betreuung sowie für die Übernahme des Hauptberichts. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner, dem Leiter des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik der Universität Duisburg-Essen, danke ich für den Mitbericht.

Weiter möchte ich mich bei allen Projektbeteiligten der COORETEC Forschungsvorhaben „Effiziente Abtrennung von CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen mit Hilfe eines Sprühwäschers – Sprühwäscher UPSCALE“ (FKZ 0327786C) und „Weiterentwicklung des Sprühwäscheprozesses zur Abtrennung von CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen – CASPAR“ (FKZ 03ET7061) bedanken. Besonders hervorzuheben sind hier Herr Prof. Dr.-Ing. Werner Braun, Herr Uwe Burchhardt, Herr Ödön Majoros, Herr Jürgen Speier und Herr Martin Weghaus, die mir wichtige Impulse zur Arbeit gaben. An dieser Stelle möchte ich zudem der Lechler GmbH meinen Dank aussprechen und hier insbesondere Herrn Jürgen Speier, der mir die Messungen am Phasen-Doppler-Anemometer ermöglicht hat.

Der Abteilungsleiterin und den Abteilungsleitern der Abteilung Brennstoffe und Rauchgasreinigung (BuR)[1] Frau Barbara Klein, Herrn Prof. Dr.-Ing. Barna Heidel und Herrn Marc-Oliver Schmid danke ich ausdrücklich für die Unterstützung bei der Dissertation und die sehr gute Zusammenarbeit.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich besonders Herrn Marc-Oliver Schmid Danke sagen, der meine Arbeit durch seine wertvollen Gedanken geprägt hat und für dessen Freundschaft und gemeinsamen Begeisterung für die Sprühwäsche ich sehr dankbar bin.

Meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Brennstoffe und Rauchgasreinigung danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Bei Silvio Farr, Katharina Raab, Tobias Schwämmle und Oliver Seyboth, bedanke ich mich für die Anfangszeit am Institut und bei Carole Harrivelle, Weronika Kogel, Ida Masoomi und Daniel Safai für die gemeinsamen Erlebnisse der letzten Jahre.

[1]Seit Oktober 2020 Abteilung für Rauchgasreinigung und Luftreinhaltung (RuL) (Zusammenschluss der Abteilung Brennstoffe und Rauchgasreinigung (BuR) mit der Abteilung Reinhaltung der Luft (RdL))

Des Weiteren gilt mein herzlicher Dank dem Leiter des IFK-Labors Herrn Wolfgang Roß, Herrn Dr.-Ing. Selahattin Babat und Herrn Simon Grathwohl, die mir stets fachlich und freundschaftlich zur Seite standen. Auch bin ich Frau Antje Radszuweit, Frau Renate Klein, Frau Marja Steinlechner, Frau Beate Koch, Herrn Claus Nagel und Herrn Dieter Straub für ihre Hilfsbereitschaft sehr dankbar.

Bei dem Werkstattteam um Werkstattleiter Ralf Nollert und Thomas Froschmeier möchte ich mich für die Konstruktion wichtiger Versuchsanlagenbauteile bedanken, sowie bei Herrn Berthold Beck, ohne dessen Elektroinstallation der Versuchsbetrieb nicht möglich gewesen wäre.

Mein großer Dank gilt zudem Viktoriya Gomilko, Martin Haaf, Alexander Hörner, Xi Huang, Julia Lindenmann, Mei-Chin Pang, Janina Ries, Carlo Schuhmann, Wen Wu und Weng Khong Yoong, deren Studien- und Abschlussarbeiten ich begleiten durfte. Danke auch an Kim Seungkyeum und Damilola Lawal, die mich im Rahmen ihres DAAD-RISE Praktikums bei den Experimenten unterstützten. Außerdem möchte ich mich bei Frau Eva Neukamm herzlich bedanken, die mir beim Aufbau der Versuchsanlage geholfen hat.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern Ursula und Stefan Zimmermann für ihre uneingeschränkte Unterstützung und ihren Rückhalt. Herzlichen Dank auch an meinem Bruder Markus Zimmermann für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Abschließend möchte ich meinem Freund Marcus Holzer einen großen Dank aussprechen, der mit Motivation und Verständnis wesentlich am Gelingen der Arbeit beteiligt war.

Stuttgart, Mai 2021

Simone Christine Zimmermann

„Scientific evidence for warming of the climate system is unequivocal.“

Intergovernmental Panel on Climate Change

(IPCC, 5th Assessment Report)

Inhaltsverzeichnis

Vorwort ..... **III**

Inhaltsverzeichnis ..... **VI**

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis ..... **VIII**

Abstract ..... **XV**

Kurzfassung ..... **XVI**

1 Einleitung **1**

1.1 Ökologische und klimapolitische Rahmenbedingungen 1
1.2 Globaler Status CC(U)S bei Kohlekraftwerken 2
1.3 Ziel und Inhalt der Arbeit 7
1.4 Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit 8

2 Derzeitiger Kenntnisstand **10**

2.1 Post-Combustion Capture - Aminbasierte CO_2-Abscheidung 10
2.1.1 Absorptions-/Desorptionsprozess 10
2.1.2 Reaktionsmechanismen 13
2.1.3 Stofftransportvorgänge 15
2.1.4 Stoffeigenschaften des MEA-H_2O-CO_2-Systems 20
2.2 Zerstäubungstechnik 25
2.2.1 Spraycharakteristik und Kenngrößen von Einstoff-Druckdüsen 25
2.2.2 Bestimmung des Sauterdurchmessers $D_{3/2}$ 28
2.2.3 Spezifische Stoffaustauschfläche a_e im Sprühwäscher 30
2.3 Forschungsaktivitäten zur aminbasierten CO_2-Abscheidung mittels Sprühwäsche ... 33

3 Versuchsanlage und experimentelle Methodik **37**

3.1 Aufbau der Sprühwäscheanlage CASPAR 37
3.1.1 Untersuchte Einstoff-Druckdüsen/-konfigurationen 41
3.2 Methodik der experimentellen Untersuchungen 45
3.2.1 Erstellung eines CO_2-Absorptionsprofils über der Sprühwäscherhöhe 45
3.2.2 Versuchsmatrix 46
3.3 Versuchsbegleitende Untersuchungen 48
3.3.1 Bestimmung der Sauterdurchmesser $D_{3/2}$ mit H_2O 49
3.3.2 Bestimmung des Wandfilms WF 52

4 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen **56**

4.1 Voruntersuchungen und Proof-of-Concept 56

4.2 CO_2-Abscheidung bei verschiedenen Prozessparametern 60
4.2.1 Einfluss des Absorptionsmittelvolumenstroms 60
4.2.2 Einfluss des Rauchgasvolumenstroms..... 63

5 Berechnungsmodell zur Bestimmung des Stofftransports an Spraytropfen 70

5.1 Vorgehen der Modellberechnung..... 70
5.1.1 Betrachteter Bilanzraum 70
5.1.2 Verfahrensablauf der Modellberechnung 71
5.2 Ergebnisse der Modellberechnung..... 72
5.2.1 Spezifischer Stofftransportkoeffizient $K_g a_e$..... 72
5.2.2 Sauterdurchmesser $D_{3/2}$ im MEA-H_2O-CO_2-System 80
5.2.3 Spezifische Stoffaustauschfläche a_e 83

6 Zusammenfassung und Ausblick 92

Anhang 98

(A) Abmessung Absorberkolonnen K1, K2, K3 98

7 Literaturverzeichnis 99

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Phasengrenzfläche
A_K	m^2	Querschnittsfläche Kolonne
a_e	$m^2\ m^{-3}$	volumenspezifische Stoffaustauschfläche
AAD	%	durchschnittliche absolute Abweichung (*Average Absolute Deviation*)
B	m	Breite
c	$kmol\ m^{-3}$	molare Konzentration
D	m	Durchmesser
D	$m^2\ s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
dz	m	differentielles Höhenelement
g	$m\ s^{-2}$	Erdbeschleunigung
G_T	$kmol\ m^{-2}\ h^{-1}$	inerter Trägergasstrom (bezogen auf die Kolonnenquerschnittsfläche)
H	m	Höhe
H_C	$kPa\ m^3\ kmol^{-1}$	Henry-Konstante
HTU	m	Höhe einer Übertragungseinheit (*Height of one Transfer Unit*)
k	$m\ s^{-1}$	Stoffdurchgangskoeffizient
k'	$m^3\ kmol^{-1}\ s^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K_g a_e$	$kmol\ m^{-3}\ h^{-1}\ kPa^{-1}$	spezifischer Stofftransportkoeffizient
L	m	(charakteristische) Länge
L/G	$l\ m^{-3}$	Flüssig-zu-Gas-Verhältnis (*Liquid-to-Gas*)
m	kg	Masse
M	$kg\ kmol^{-1}$	Molmasse

(wird fortgesetzt)

n	-	Anzahl
n	kmol	Stoffmenge
$\dot{n}$	kmol s^{-1}	Stoffmengenstrom
NTU	-	Anzahl der Übertragungseinheiten (*Number of Transfer Units*)
P_{spez}	kWh l^{-1}	spezifische Heizleistung
p	kPa	Druck, Zerstäubungsdruck, Partialdruck
q_{spez}	MJ kg^{-1}	spezifische thermische Energie
R	kJ $kmol^{-1}$ K^{-1}	universelle Gaskonstante
r	kmol $kmol^{-1}$ s^{-1}	Absorptionsrate
T	K	Temperatur
t	m	Grenzschichtdicke
$\dot{V}$	m^3 s^{-1}	Volumenstrom
w	m s^{-1}	Geschwindigkeit
w_f	m^3 m^{-2} s^{-1}	Flüssigkeitsbelastung
X	kmol $kmol^{-1}$	molare Beladung Flüssigphase
x	g g^{-1}	Massenanteil
Y	kmol $kmol^{-1}$	molare Beladung Gasphase
y	m^3 m^{-3}	Volumenanteil, Stoffmengenanteil

Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	**Einheit**	**Bedeutung**
$\Delta\alpha$	mol mol^{-1}	Beladungsdifferenz
α_L	mol mol^{-1}	Lean-Beladung
α_R	mol mol^{-1}	Rich-Beladung
β	m s^{-1}	Stoffübergangskoeffizient

(wird fortgesetzt)

Δ	-	Differenz
δ	m	Filmdicke
η	Pa s	dynamische Viskosität
θ	°	Winkel, Sprühwinkel
ϑ	°C	Temperatur
μ	-	Durchflussziffer
Π	-	dimensionslose Kennzahl
ρ	kg m^{-3}	Dichte
$\tilde{\rho}$	kmol m^{-3}	molare Dichte
σ	N m^{-1}	Oberflächenspannung
φ	°	Auftreffwinkel Kolonnenwand
Ψ	%	Abscheiderate
ω	°	Auftreffwinkel Tropfen

Indizes tiefgestellt

Zeichen	**Bedeutung**
A	Phasengrenzfläche
Amin	Amin
aus	Austritt
CO_2	Kohlendioxid
e	Effektiv
ein	Eintritt
f	Fluid, flüssig
G	Rauchgas
g	Gas, gasförmig
gem	Gemessen

(wird fortgesetzt)

HK	Hohlkegel
I	Inertgas
i	Komponente
in	Innen
K	Kolonne
korr	Korreliert
L	Lean
MEA	Monoethanolamin
m	Mittlere
n	im Normzustand (T_n = 273,15 K; p_n=1,01325 bar)
OG	Overall Gas
opt	Optimum, optimal
R	Rich
RG	Reingas
spez	Spezifisch
T	Träger
Tr	Tropfen
unbel	Unbeladen
VK	Vollkegel
3/2	Sauter
(A)	1. Betriebspunkt
(B)	2. Betriebspunkt
(C)	3. Betriebspunkt

Indizes hochgestellt

Zeichen	Bedeutung
*	Verhältnis
ein	Eintretend

Dimensionslose Größen

Zeichen	Bedeutung
$Ha = \frac{\sqrt{k'\ c_{\mathrm{Amin}}\ D_{\mathrm{i,f}}}}{\beta_{\mathrm{i,f}}}$	Hatta-Zahl
$Re = \frac{w_{\mathrm{aus}}\ L\ \rho_{\mathrm{f}}}{\eta_{\mathrm{f}}}$	Reynolds-Zahl
$Sh = \frac{\beta_{\mathrm{i}}\ L}{D_{\mathrm{i}}}$	Sherwood-Zahl
$We = \frac{w_{\mathrm{aus}}^2\ L\ \rho_{\mathrm{f}}}{\sigma_{\mathrm{f}}}$	Weber-Zahl

Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
a	Absolut
B	Behälter
CASPAR	**C**O_2-**A**bsorptions-**Sp**rühwäsche**a**nlage mit **R**ezirkulierung
CC(U)S	Carbon Capture (Utilisation) and Storage
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
COORETEC	CO_2-Reduktions-Technologien
COP25	25th Conference of the Parties (*Climate Change Conference*)
CPS	Current Policies Scenario
DEA	Diethanolamin

(wird fortgesetzt)

EOR	Tertiäre Erdölförderung (*Enhanced Oil Recovery*)
Fa.	Firma
Gew.-%	Gewichtsprozent
GuD	Gas und Dampf
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff (Salzsäure)
HCO_3^-	Hydrogencarbonation
HK	Hohlkegel
HSAS	hitzestabile Aminsalze
HTU	Höhe einer Übertragungseinheit (*Height of one Transfer Unit*)
IEA	International Energy Agency
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
IGCC	Kombiniertes Gas- und Dampfkraftwerk mit integrierter Kohlevergasung (*Integrated Gasification Combined Cycle*)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
i	Komponente
K	Kolonne
KOH	Kaliumhydroxid
k.A.	keine Angabe
korr.	Korreliert
L/G	Flüssig-zu-Gas-Verhältnis (*Liquid-to-Gas*)
LDV	Laser-Doppler-Velozimetrie
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin

(wird fortgesetzt)

MFC	Massendurchflussregler (*Mass Flow Controller*)
N_2	Stickstoff
NH_3	Ammoniak
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NO_x	Stickoxide
NTU	Anzahl der Übertragungseinheiten (*Number of Transfer Units*)
O_2	Sauerstoff
OG	Overall Gas
OH^-	Hydroxidion
P	Pumpe
PCC	Post-Combustion Capture
PDA	Phasen-Doppler-Anemometrie
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
R	Seitenkette
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
SDS	Sustainable Development Scenario
SO_x	Schwefeloxide
spez.	Spezifisch
th	Thermisch
V	Ventil
VK	Vollkegel
Vol.-%	Volumenprozent
W	Wärmeübertrager
WF	Wandfilm
x	Wert, Einflussvariable
y	Zielvariable

Abstract

Carbon dioxide (CO_2), an odorless and colorless gas, is released during the combustion of fossil fuels and is considered to be a major driver of global warming. In order to limit the average global temperature to a maximum of 2°C compared to the pre-industrial level, so-called CC(U)S technologies are being discussed for the capture, utilisation and storage of CO_2 from flue gases of fossil-fired power plants. Chemical scrubbing using aqueous amine-based solvents is a suitable process for post combustion CO_2 capture. Spray columns are traded as an alternative to the usually considered packed absorption columns. The subject of the present thesis is to demonstrate for the first time a technical-scale spray scrubbing process with solvent regeneration. The main focus is on the dependence of the absorption process on the load case, i.e. with regards to a varied solvent and flue gas flow rate, as well as on the spray characteristics. An aqueous 30 wt.-% monoethanolamine solution (MEA) is used as solvent. The experiments are accompanied by the measurement of the characteristic droplet size of a spray, the so-called sauter mean diameter, using water.

The experiments show that 90 % CO_2 can be separated from an artifical flue gas with a spray column height of at least 33 m and confirm the applicability of the spray scrubbing technology for CC(U)S. Furthermore, the sauter mean diameter of a newly developed cluster head nozzle with hollow cones and a full cone nozzle can be derived via empirical calculation equations as a function of the physical solvent properties of the MEA-H_2O-CO_2 system. The calculations can be verified on the basis of the measured data. In order to discuss the economic factors influencing CO_2 capture, the specific mass-transfer coefficient and the effective area are determined on the basis of the experimental data using a model calculation. The calculation results are compared with literature data. It is shown that especially in the lower part of the spray scrubbing column, high CO_2 loadings of the solvent significantly reduce the specific mass-transfer coefficient. Efficiency-increasing measures are necessary to further increase the CO_2 capture efficiency and to ensure an economical plant design with low spray column heights.

Keywords: cluster head nozzle, hollow cone nozzle, post-combustion CO_2 capture, monoethanolamine, sauter mean diameter, spray scrubbing, effective area, mass-transfer coefficient, full cone nozzle

Kurzfassung

Kohlendioxid (CO_2), ein geruch- und farbloses Gas, wird bei der Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzt und gilt als wesentlicher Treiber für die Erderwärmung. Um die mittlere globale Temperatur auf maximal 2°C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen, werden sogenannte CC(U)S-Verfahren zur Abtrennung, Weiterverwendung und Speicherung von CO_2 aus Rauchgasen fossil befeuerter Kraftwerke diskutiert. Ein der konventionellen Rauchgasreinigung nachgeschaltetes CO_2-Abscheideverfahren stellt die chemische Absorption mit wässrigen Aminlösungen dar. Als Verfahrensalternative zu den üblicherweise angedachten Packungswäschern wird die Sprühwäsche gehandelt. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, erstmals einen ganzheitlichen Sprühwäscheprozess mit Absorptionsmittelregeneration im Technikumsmaßstab aufzuzeigen. Schwerpunkte der Betrachtungen liegen vor allem auf der Abhängigkeit des Absorptionsprozesses vom Lastfall, d.h. hinsichtlich eines variierten Absorptionsmittel- und Rauchgasvolumenstroms, sowie von der Spraycharakteristik. Als Absorptionsmittel wird eine wässrige 30 Gew.-%ige Monoethanolaminlösung (MEA) eingesetzt. Versuchsbegleitend findet die Bestimmung der charakteristischen Tropfengröße eines Sprays, des sogenannten Sauterdurchmessers, messtechnisch mit Wasser statt.

Die Experimente zeigen, dass 90 % des CO_2 aus einem synthetischen Rauchgas über eine Absorberhöhe von mindestens 33 m abgeschieden werden können und bestätigen die Anwendbarkeit der Sprühabsorptionstechnologie als CC(U)S-Verfahren. Weiter kann über empirische Berechnungsgleichungen der Sauterdurchmesser einer neu entwickelten Bündeldüse mit Hohlkegeln sowie einer Vollkegeldüse in Abhängigkeit der Stoffdaten des MEA-H_2O-CO_2-Systems hergeleitet und anhand der Messdaten verifiziert werden. Um die wirtschaftlichen Einflussgrößen auf die CO_2-Abscheidung diskutieren zu können, werden der spezifische Stofftransportkoeffizient und die spezifische Stoffaustauschfläche anhand der experimentellen Daten über eine Modellberechnung ermittelt und die Berechnungsergebnisse mit Literaturdaten verglichen. Es zeigt sich, dass vor allem im unteren Bereich der Sprühwäschekolonne hohe CO_2-Beladungen der MEA-Lösung den spezifischen Stofftransportkoeffizienten reduzieren. Effizienzsteigernde Maßnahmen sind erforderlich, um den CO_2-Abscheidegrad weiter zu steigern und ein wirtschaftliches Anlagendesign mit geringen Absorberhöhen zu gewährleisten.

Schlüsselwörter: *Bündeldüse, Hohlkegeldüse, nachgeschaltete CO_2-Abscheidung, Monoethanolamin, Sauterdurchmesser, Sprühwäsche, Stoffaustauschfläche, Stofftransportkoeffizient, Vollkegeldüse*