

CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen mit wässriger MEA-Lösung - Waschmitteldegradation und Aufbereitungsverfahren

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Alexander Rieder
geboren in Heidelberg

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner

Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.2016

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
der Universität Stuttgart

2016

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Projektingenieur der Verfahrenstechnik bei der EnBW AG im Zeitraum von 2011 bis 2016.

Ich danke Herrn Dr.-Ing. Georgios Stamatelopoulos und Frau Dr.-Ing. Stefanie von Andrian-Werburg, dass sie mich in meinem Promotionsvorhaben unterstützten.

Dem Leiter des Instituts für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart, Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht, möchte ich für die wissenschaftliche Betreuung und Übernahme des Hauptberichts herzlich danken. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Mitberichts.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr.-Ing. Sven Unterberger. Sein Interesse an der Fragestellung und die fachliche Unterstützung haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Herrn Dipl.-Ing. Günter Gunnesch gilt ein ganz besonderer Dank für die Planung und dem Bau der CO₂-Testanlage. Ein großes Dankeschön geht an die weiteren Mitglieder des Betriebsteams der CO₂-Testanlage für die hervorragende Zusammenarbeit: Daniel Schaupp, Jens Bauer, Denise Lübbren und Dr.-Ing. Anja Schuster. Auch möchte ich mich bei den Master- und Bachelorstudenten Carolin Lutz, Matthias Bubnic und Jan Rettig herzlich für die Unterstützung bedanken.

Danken möchte ich Herrn Dr. Bernd Schallert für die intensiven fachlichen Diskussionen zur Analytik und Waschmittelaufbereitung.

Danke auch Prof. Dr.-Ing. Timm Heinzel für zahlreiche wertvolle Ratschläge.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem Vater Prof. Dr. Ulrich Rieder bedanken, der mich ermutigte und antrieb das Promotionsvorhaben durchzuführen. Auch meinen Schwestern Dr. Annika Rieder und Katharina Rieder möchte ich herzlich für die liebevolle Unterstützung danken. Mein ganz besonderer Dank gilt meiner lieben Christina Buck für die konstruktive Kritik und das Korrekturlesen der Arbeit.

Stuttgart, im Dezember 2016

Alexander Rieder

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Inhaltsverzeichnis	III
Symbolverzeichnis	V
Kurzfassung	IX
Abstract	X
1. Einleitung	1
1.1. Einführung und Forschungsinteresse	1
1.2. Gliederung der Arbeit	3
2. Grundlagen	4
2.1. Aminwäsche zur CO ₂ Abscheidung.....	4
2.2. Monoethanolamin (MEA) als Waschmittel	8
2.2.1. Absorption und Desorption von CO ₂	9
2.2.2. Degradation	9
2.2.2.1. Oxidative Degradation	10
2.2.2.2. Thermische Degradation.....	14
2.3. Waschmittelaufbereitung.....	16
3. MEA-Degradation unter realen Betriebsbedingungen	21
3.1. CO ₂ -Testanlage am Standort Heilbronn	21
3.2. Übersicht der MEA-Kampagnen	25
3.2.1. MEA-Kampagne 2011.....	26
3.2.2. MEA-Kampagne 2013.....	27
3.2.3. MEA-Kampagne 2014.....	28
3.3. Analyse der identifizierten Probleme	29
3.3.1. Waschmittelinventar und MEA-Verbrauch.....	29
3.3.2. Veränderung der Waschmittelqualität	34
3.3.2.1. Hitzestabile Salze	35
3.3.2.2. Metalle und Verfärbung.....	37
3.3.2.3. Hochmolekulare Degradationsprodukte	39
3.3.2.4. Flüchtige Komponenten.....	42
3.3.3. MEA-Verbrauch durch Degradation.....	45
3.4. Schlussfolgerungen.....	47

4. Aufbereitungsverfahren für wässrige MEA-Lösungen	49
4.1. Elektro-Dialyse	50
4.1.1. Konventionelle Elektro-Dialyse: Konzept A-K	55
4.1.2. Bipolare Elektro-Dialyse: Konzept A-BP	62
4.1.3. Bipolare Elektro-Dialyse: Konzept K-BP	68
4.1.4. Vergleich der Konzepte A-K und A-BP	71
4.1.5. Schlussfolgerungen	74
4.2. Membranfiltration	76
4.2.1. Umkehrosmose in Kombination mit Elektro-Dialyse	79
4.2.2. Umkehrosmose und Nanofiltration	82
4.2.3. Schlussfolgerungen	88
5. Diskussion der Versuchsergebnisse	89
5.1. MEA-Degradation	89
5.2. Aufbereitungsverfahren	92
5.2.1. Elektro-Dialyse	92
5.2.2. Membranfiltration	94
5.3. Empfehlungen zur Waschmittelaufbereitung	95
6. Zusammenfassung	100
Anhang	102
A 1. CO ₂ -Testanlage Heilbronn	102
A 1.2. Berechnungen und Bilanzen	107
A 1.2.1. H ₂ O-Massenstrom und Wasserbilanz	107
A 1.2.2. CO ₂ -Massenstrom und CO ₂ -Bilanz	108
A 1.2.3. Waschmittelinventar	109
A 1.3. Graphische Darstellung: Waschmittelinventar und MEA-Verbrauch	113
A 1.4. FTIR-Komponenten	114
A 1.5. Umrechnung der Komponenten in MEA Äquivalente	115
A 2. Elektro-Dialyse	117
A 3. Membranfiltration	118
Literaturverzeichnis	119

Symbolverzeichnis

Formelzeichen lateinische Buschstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
c	mg/l, mol/l	Konzentration
E	Wh	Energieverbrauch
f	-	Faktor
I	A	Strom
j	l/(hm ²), mol/(hm ²)	Flussdichte Membran
M	kg	Masse
\dot{M}	kg/s	Massenstrom
M _M	kg/kmol	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
p	N/m ²	Druck
P	-	Permeat-Ausbeute
T	°C	Temperatur
t	h	Zeit
U	V	Spannung
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /h	Volumenstrom
\tilde{V}	m ³ /kmol	Molares Volumen
x	kg/kg	Massenanteil
y	m ³ /m ³	Volumenanteil

Formelzeichen griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α	mol/mol	CO ₂ -Beladung
η	-	Abscheidegrad
ν	-	Stöchiometrischer Koeffizient
ρ	kg/m ³	Dichte

Indizes tiefgestellt

Zeichen	Bedeutung
Abs	Absorber
abso	absolut
Äq	Äquivalent
CO ₂	Kohlendioxid
D	Diluat
Des	Desorber
ED	Elektro-Dialyse
el	elektrisch
F	Feed
ges	gesamt
H ₂ O	Wasser
i	Komponente i
K	Konzentrat
LEAN	CO ₂ -arme Waschmittel
M	Molar
MEA	Monoethanolamin
O ₂	Sauerstoff
P	Permeat
R	Retentat
rel	relativ
RICH	CO ₂ -reiche Waschmittel
s	Sättigungsdampfdruck
th	thermisch
Tot	Totvolumen
Um	Umgebung
W	Waschmittel

Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
A ⁻	Säure-Anion
AAM	Anionenaustauschermembran
AH	Säure
AWTA	Aminwäsche-Testanlage
Bh	Betriebsstunde
BHEOX	N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-oxamid
BPM	Bipolare Membran
CAS	Chemical Abstracts Service
CASTOR	CO ₂ from Capture to Storage
CESAR	CO ₂ Enhanced Separation and Recovery
CLEO	Carbon Lean Energy Operation
DP	Degradationsprodukt
DynCap	Dynamic capture of CO ₂
ED	Elektro-Dialyse
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EPRI	Electric Power Research Institute
f.	feucht
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
Gew. %	Gewichtsprozent
GHGT	Conference on Greenhouse Gas Control Technologie
HEA	N-(2-hydroxyethyl)-acetamid
HEEDA	N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin
HEF	N-(2-hydroxyethyl)-formamid
HEGly	N-(2-hydroxyethyl)-glycin
HEHEAA	N-(2-hydroxyethyl)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-acetamid
HEIA	1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolidon
HEPO	4-(2-hydroxyethyl)-2-piperazinon
HLS	Hitzelabile Salze
HSS	Hitzestabile Salze
i.N.	im Normzustand (T = 0 °C, p = 101325 N/m ²)
IBN	Inbetriebnahme
IEA	International Energy Agency

KAM	Kationenaustauschermembran
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
NF	Nanofiltration
OCTAVIUS	Optimization of CO ₂ Capture Technology Allowing Verification and Implementation at Utility Scale
OZD	2-Oxazolidinon
R	R = Rest, für MEA R = C ₂ H ₅ O
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REM	Rasterelektronenmikroskop
RG	Rauchgas
TIPS	Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis
tr.	trocken
UO	Umkehrosrose
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
W	Waschmittel

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Aminwäsche zur Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen eines Steinkohlekraftwerks untersucht. Das Verfahren stellt eine vielversprechende Möglichkeit zur Reduktion der CO₂-Emissionen im Kraftwerksbereich dar. Als Waschmittel wird dafür eine 30 Gew. %-ige wässrige MEA-Lösung eingesetzt.

Die Ergebnisse aus drei MEA-Versuchskampagnen an der CO₂-Testanlage Heilbronn in den Jahren 2011, 2013 und 2014 zeigen, dass bereits nach relativ kurzen Betriebszeiten erhöhte Gehalte an Degradationsprodukten und Metallen im Waschmittel vorliegen. Mit typischen Sauerstoffkonzentrationen zwischen 5 und 6 Vol. % (tr.) in den Kraftwerksrauchgasen dominiert die oxidative Degradation der wässrigen MEA-Lösung. Um einen langfristigen, stabilen und wirtschaftlichen Betrieb einer CO₂-Abscheideanlage zu gewährleisten, sind Maßnahmen zur Minderung unerwünschter Degradationsprodukte im Waschmittel erforderlich.

Neben der detaillierten Analyse der MEA-Degradation unter realen Betriebsbedingungen ist es Ziel der Arbeit, eine experimentelle Untersuchung geeigneter Waschmittelaufbereitungsverfahren durchzuführen. Dazu werden die konventionelle und bipolare Elektro-Dialyse sowie die Umkehrosmose und Nanofiltration herangezogen. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden Empfehlungen zur Waschmittelaufbereitung und Minderung von primären Oxidationsprodukten gegeben.

Abstract

The present work investigates the amine scrubbing process for CO₂ capture from flue gases of a coal-fired power plant using 30 wt. % MEA as solvent. This capture process provides a promising way to reduce CO₂-emissions in the power plant sector.

The results of three MEA pilot plant campaigns at the post-combustion capture plant Heilbronn in the years 2011, 2013 and 2014 show that after relatively short operating times several issues occur: high amounts of degradation products and heavy metals can be found in the solvent. The oxidative solvent degradation dominates due to typical oxygen concentrations of 5 to 6 Vol. % (dry) in the flue gas. In order to maintain the solvent quality on a high level for a long-term, stable and economic capture plant operation solvent regeneration techniques are essential.

The objective of this thesis is to analyse the degradation of MEA under real operating conditions and to investigate suitable solvent regeneration techniques. For this purpose, conventional and bipolar electro-dialysis, reverse osmosis and nanofiltration will be investigated. Based on the findings recommendations for solvent regeneration and the reduction of primary oxidative degradation products are given.

1. Einleitung

1.1. Einführung und Forschungsinteresse

Seit dem Beginn der Industrialisierung nimmt die Menge an Kohlendioxid (CO₂) in der Erdatmosphäre massiv zu und hat im Jahr 2013 bereits einen Anteil von 400 ppm erreicht [1], [2]. Neben anderen klimawirksamen Gasen trägt CO₂ über den anthropogenen Treibhauseffekt zur Erderwärmung bei. Der Anteil des Energiesektors an den CO₂-Emissionen liegt im globalen Durchschnitt bei etwa 42 % (Stand 2012) [3]. Es ist davon auszugehen, dass der weltweite Energieverbrauch in den kommenden Jahrzehnten noch immer ansteigen wird und die fossilen Energieträger Kohle, Erdgas und Erdöl weiterhin eine tragende Säule für die Energieversorgung spielen werden [4]. Die fossil befeuerten Kraftwerke stellen dabei eine signifikante Punktquelle für CO₂-Emissionen dar. Zur Minderung der CO₂-Emissionen im Kraftwerksbereich werden drei grundlegende Technologieansätze diskutiert [5].

- Abscheidung vor der Verbrennung (Pre-Combustion)
- Verbrennung mit Sauerstoff (Oxyfuel-Combustion)
- Abscheidung nach der Verbrennung (Post-Combustion)

Beim Pre-Combustion-Verfahren wird der Brennstoff zunächst mit Sauerstoff vergast, anschließend unter Zugabe von Wasserdampf zu Wasserstoff und CO₂ umgesetzt und das gasförmige CO₂ schließlich vor der Verbrennung abgeschieden [6], [7]. Beim Oxyfuel-Verfahren erfolgt die Verbrennung mit einer Mischung aus Sauerstoff und rezirkulierendem Rauchgas. Um die Temperaturen während der Verbrennung zu kontrollieren, werden etwa 70 % der Rauchgase rezirkuliert [8]. Aufgrund des fehlenden Stickstoffs entsteht ein im Volumen reduzierter Rauchgasstrom mit einem hohen CO₂-Anteil von bis zu 85 % [9]. Bei der nachgeschalteten CO₂-Abscheidung (Post-Combustion) wird das CO₂ nach der Verbrennung und Rauchgasreinigung aus dem Reingas abgetrennt. Zu den bekanntesten Anwendungen zählen dabei die Aminwäsche und das Calcium-Looping (vgl. [10]). Als ein Verfahren aus der Petrochemie ist die Aminwäsche technisch am weitesten entwickelt und in den vergangenen Jahren intensiv untersucht worden [11], [12].

Im Jahr 2010 wurde am Kraftwerksstandort Heilbronn eine CO₂-Abscheideanlage nach dem Verfahren der Aminwäsche errichtet und im März 2011 in Betrieb genommen [13]. Die CO₂-Testanlage ist im Rauchgasweg von Block 7 angeordnet. Dies macht eine Untersuchung dieser Technologie unter realen Betriebsbedingungen eines mit Steinkohle befeuerten Kraftwerks möglich.

Die CO₂-Abscheidung bei fossilen Kraftwerken mit wässrigen Aminlösungen stellt aufgrund der abweichenden Randbedingungen zu den Anwendungen in der Petrochemie neue Anforderungen an den Abscheideprozess. Dabei ist insbesondere der vergleichsweise hohe Sauerstoffanteil in den Kraftwerksrauchgasen und dessen oxidative Wirkung auf das Waschmittel in den Fokus der Forschung gerückt. Das Amin stellt im Waschmittelkreislauf „Absorber-Desorber“ den Grundstoff dar, dessen Qualität kontinuierlich überwacht und aufrechterhalten werden sollte. Die Untersuchung der Waschmittelqualität unter realen Betriebsbedingungen ist Ausgangspunkt dieser Arbeit und liefert wichtige Ansätze zur Umsetzung der Technologie im Kraftwerksmaßstab.

Die Ergebnisse aus den MEA-Versuchskampagnen der vorliegenden Arbeit zeigen, dass bereits nach relativ kurzen Betriebszeiten von weniger als 1000 Betriebsstunden erhöhte Gehalte an hitzestabilen Salzen, an Degradationsprodukten und an Metallen im Waschmittel vorliegen. Durch eine zunehmende Anreicherung im Waschmittelkreislauf sind Maßnahmen für einen langfristigen, stabilen und wirtschaftlichen Betrieb einer CO₂-Abscheideanlage zwingend erforderlich.

Die Grundverfahren zur Aufbereitung von wässrigen Aminlösungen aus der Petrochemie können nur eingeschränkt übertragen werden. Auch liegen für diese Technologien nur begrenzt öffentlich verfügbare Informationen und Betriebserfahrungen vor. Eine Anpassung der Grundverfahren und die Betrachtung geeigneter Aufbereitungsverfahren sind daher von besonderem Interesse.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum besseren Verständnis der Vorgänge in einer Aminwäsche unter realen Kraftwerksbedingungen liefern. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus drei MEA-Versuchskampagnen werden als Aufbereitungsverfahren drei Grundkonzepte der Elektro-Dialyse und die Membranfiltration anhand der Umkehrosmose und der Nanofiltration experimentell untersucht.

1.2. Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden einige Grundlagen zur CO₂-Abscheidung mit wässrigen Aminlösungen dargestellt. Im Zuge dessen wird zunächst das Verfahren der Aminwäsche zur CO₂-Abscheidung beschrieben. Das Waschmittel Monoethanolamin (MEA) und die Reaktionen von MEA mit CO₂ und Sauerstoff unter Einwirken hoher Temperaturen werden in Abschnitt 2.2 vorgestellt. Anschließend werden die Grundverfahren zur Waschmittelaufbereitung aus der Petrochemie beschrieben. Da die Elektro-Dialyse (ED) in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle spielt, werden zum Schluss noch einige Grundlagen dargestellt.

In Kapitel 3 wird die MEA-Degradation in einer Aminwäsche unter realen Betriebsbedingungen untersucht. Nach Vorstellung der CO₂-Testanlage am Kraftwerksstandort Heilbronn wird eine Übersicht über die durchgeführten MEA-Versuchskampagnen in den Jahren 2011, 2013 und 2014 gegeben. Im Abschnitt 3.3 werden die identifizierten Probleme und Auswirkungen beschrieben. Durch Bilanzierung des Waschmittelinventars wird der MEA-Verbrauch ermittelt und die Veränderung der Waschmittelqualität detailliert analysiert und herausgearbeitet.

In Kapitel 4 werden Aufbereitungsverfahren für wässrige MEA-Lösungen experimentell untersucht. Im Mittelpunkt stehen dabei drei Grundkonzepte der Elektro-Dialyse: das konventionelle ED-Konzept (A-K) und die beiden bipolaren ED-Konzepte (A-BP, K-BP). Zunächst wird die prinzipielle Machbarkeit einer Aufbereitung von Waschmittel zu unterschiedlichen Betriebszeitpunkten durch diese Konzepte getestet. Im Anschluss werden die beiden ED-Konzepte A-K und A-BP mit gleichem Feed-Medium gegenübergestellt. Als weiteres Aufbereitungsverfahren wird in Abschnitt 4.2 die Membranfiltration mit den vier Grundverfahren (Umkehrosiose, Nano-, Ultra- und Mikrofiltration) beschrieben. Dabei wird das Verfahren der Umkehrosiose für die weitere Behandlung des ED-Abfallstroms betrachtet. Zur Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen werden die Umkehrosiose und die Nanofiltration herangezogen.

In Kapitel 5 werden die Versuchsergebnisse diskutiert und mit Erkenntnissen aus der Literatur und anderen Untersuchungen verglichen. Dabei sind die MEA-Degradation unter realen Betriebsbedingungen und die vorgeschlagenen Aufbereitungsverfahren von besonderem Interesse. Darüber hinaus werden Empfehlungen für eine Waschmittelaufbereitung und Minderung von Degradationsprodukten gegeben. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung in Kapitel 6.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der CO₂-Abscheidung mit wässrigen Aminlösungen behandelt. Dazu gehören die Technologie der Aminwäsche, das Waschmittel Monoethanolamin und die bekannten Verfahren zur Aufbereitung von wässrigen Aminlösungen aus der Petrochemie.

2.1. Aminwäsche zur CO₂ Abscheidung

Das Verfahren der Aminwäsche stammt aus der petrochemischen Industrie und wird vor allem zur Aufbereitung von Gasströmen und der Abscheidung von Kohlendioxid (CO₂) und Schwefelwasserstoff (H₂S) aus Natur- und Synthesegasen verwendet [11], [14]. Der verfahrenstechnische Prozess wurde bereits 1930 von R. Bottoms entwickelt und wurde durch stetige Weiterentwicklung als Standardverfahren in der Petrochemie etabliert [15], [16], [17].

Als eine „end-of-pipe“-Technologie eignet sich die chemische Wäsche insbesondere auch zur Nachrüstung an bestehenden Kraftwerksanlagen [12]. Die prinzipielle Eignung der Aminwäsche bei fossilen Kraftwerkskonzepten wurde von Fluor Daniel Anfang der 1990er Jahre im Auftrag der EPRI und IEA untersucht. In der EPRI-Studie wurde auch eine angestrebte CO₂-Abscheiderate in Höhe von 90 % aus Kraftwerksrauchgasen genannt [18].

Das patentierte Verfahren von 1930 ist in der folgenden Abbildung 1 schematisch dargestellt. Der Prozess der Aminwäsche besteht im Wesentlichen aus den beiden Hauptkomponenten Absorber (10) und Desorber (15). Der zu reinigende Gasstrom wird oberhalb des Sumpfes (12) in die Absorberkolonne (10) eingeleitet. Die wässrige Aminlösung tritt im oberen Bereich (11) der Kolonne ein und nimmt das CO₂ im Gegenstromprinzip durch eine chemische Absorption auf.

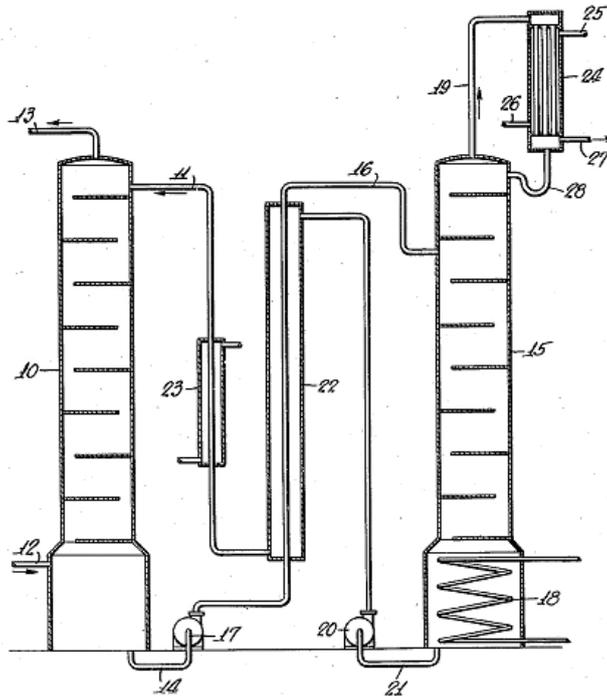


Abbildung 1: Verfahren der Aminwäsche von 1930 [15]

Der gereinigte bzw. CO_2 -arme Gasstrom wird über den Kolonnenkopf (13) abgegeben und die beladene Aminlösung über einen Wärmeübertrager (22) in die zweite Kolonne, den Desorber (15), gefördert. Im Desorber wird das mit CO_2 beladene und als RICH bezeichnete Waschmittel erwärmt (18) und das gebundene CO_2 durch den von unten aufsteigenden Wasserdampf aus der Aminlösung getrieben. Der Kopfkondensator (24) sorgt für eine Trennung von Wasserdampf und CO_2 . Während der kondensierte Wasserdampf (28) wieder dem Desorber zurückgeführt wird, verlässt das abgeschiedene CO_2 gasförmig das System. Das regenerierte bzw. CO_2 -arme Waschmittel (LEAN) wird über die beiden Wärmeübertrager (22) und (23) wieder in den Absorber zurückgeführt und der Waschmittelkreislauf „Absorber-Desorber“ schließt sich.

Um den Gas-Flüssigkeitskontakt und den Wärme- und Stoffübergang in den beiden Kolonnen zu erhöhen, werden als Einbauten Böden, Füllkörper oder Packungen verwendet. Bei der Auswahl der Einbauten ist neben einer hohen Trennleistung und großen Reaktionsoberfläche auf einen geringen Druckverlust zu achten [19].

Als Waschmittel kommen in der Aminwäsche wässrige Lösungen von primären, sekundären und tertiären Aminen bzw. Amingemische zum Einsatz [11], [20]. Das bekannteste und am meisten untersuchte Amin zur CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen ist das 2-Ethanolamin bzw. Monoethanolamin. Das primäre Amin ist patentrechtlich nicht geschützt und wird in zahlreichen Untersuchungen und Studien in Form einer 30 Gew. %-igen wässrigen Lösung eingesetzt.

Das Verfahren der Aminwäsche zur Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen wurde in den vergangenen Jahren im Labormaßstab und unter realen Betriebsbedingungen in Versuchsanlagen intensiv untersucht. Als eine der ersten Versuchsanlagen in Europa wurde im Jahr 2005 am Kraftwerksstandort Esbjerg (Dänemark) innerhalb des EU-Forschungsvorhabens „CASTOR“ eine Aminwäsche errichtet und in den beiden Folgeprojekten „CESAR“ und „CLEO“ betrieben [21], [22].

In den letzten Jahren ist vor allem das Thema „solvent-lifetime“ mit den Schwerpunkten Waschmittelstabilität, Degradation, Emissionen von Degradationsbestandteilen und Aufbereitungsverfahren in den Fokus der Forschung gerückt. Das EU-Projekt „**Optimization of CO₂ Capture Technology Allowing Verification and Implementation at Utility Scale**“ (OCTAVIUS) ist eines der weltweit führenden Forschungsvorhaben im Bereich der nachgeschalteten CO₂-Abscheidung und baut auf den Projekten „CASTOR“, „CESAR“ und „CLEO“ auf. Mit einer Projektlaufzeit von 03/2012 bis 02/2016 werden innerhalb von OCTAVIUS u.a. die Versuchsanlagen in Massvlakte (Niederlande), Brindisi (Italien) und die CO₂-Testanlage am Standort Heilbronn miteinander verglichen und aus den Ergebnissen Empfehlungen für eine großtechnische Anwendung der Aminwäsche abgeleitet [23], [24].

Eine Übersicht bedeutender Versuchsanlagen zur CO₂-Abscheidung auf Basis der Aminwäsche-Technologie wird in der nachfolgenden Tabelle 1 gegeben. Weitere Informationen zu den einzelnen CO₂-Versuchsanlagen sind den angeführten Literaturquellen zu entnehmen.

Tabelle 1: Versuchsanlagen zur CO₂-Abscheidung

Standort	Betreiber	IBN-Jahr	RG-Volumenstrom m³/h i.N. (f.)	Literaturquellen
Esjberg, Dänemark	Dong	2006	5000	[21], [22]
Massvlakte, Niederlande	TNO / E.ON	2008	1250	[23], [24]
Niederaußem, Deutschland	RWE / Linde / BASF	2009	1500	[25], [26], [27], [28]
Brindisi, Italien	ENEL	2010	10000	[23], [24], [29], [30]
Tiller, Norwegen	SINTEF / NTNU	2010	500	[31]
Heilbronn, Deutschland	EnBW	2011	1500	[13], [23], [24], [32]
Wilhelmshaven, Deutschland	E.ON / Fluor	2012	25000	[33]
Mongstad, Norwegen	TCM	2012	60000	[34], [35], [36]
Le Havre, Frankreich	EDF	2013	5000	[37], [38]

2.2. Monoethanolamin (MEA) als Waschmittel

Ethanolamine stellen Ausgangsstoffe für die Synthese von Feinchemikalien dar oder werden als Absorptionsmittel in der chemischen Wäsche verwendet. Industriell werden die Amine aus Ethylenoxid (C₂H₄O) und Ammoniak (NH₃) hergestellt, je nach Stöchiometrie können dabei als Produkte das Mono-, Di- oder Triethanolamin entstehen [39].

In der vorliegenden Arbeit wird das primäre 2-Ethanolamin bzw. Monoethanolamin (MEA) zur Abscheidung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen betrachtet. MEA ist eine farblose Flüssigkeit mit einem alkalischen Charakter und besitzt als Derivat von NH₃ einen Ammoniak-ähnlichen Geruch. Die chemische Verbindung von MEA (C₂H₇NO) besteht aus einer Amino- und Alkoholgruppe, die über zwei Kohlenstoffatome verbunden sind. Mit der Amino- und Alkoholgruppe werden die Eigenschaften und Reaktionen der Amine und Alkohole miteinander kombiniert.

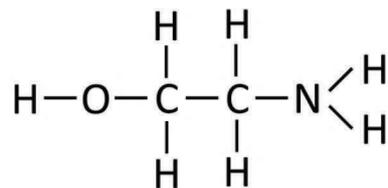


Abbildung 2: Chemische Strukturformel von MEA

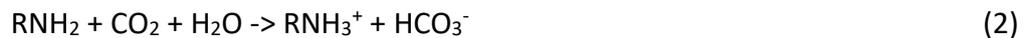
Als Waschmittel wird die wässrige MEA-Lösung seit den 1930er Jahren zur Aufbereitung von Gasströmen und Abscheidung von CO₂ und H₂S in der Petrochemie erfolgreich eingesetzt [11], [14]. Neben der Anwendung in der petrochemischen Industrie wurde der Einsatz von MEA auch zur Aufbereitung der Atemluft in U-Booten in den 1950er und 60er Jahren von der US Navy untersucht [40], [41].

Die Vorteile von MEA als Waschmittel liegen neben einer hohen Reaktivität, Kinetik und Wasserlöslichkeit vor allem in den niedrigen Herstellungskosten. Nachteilig sind der hohe Energiebedarf für die Regeneration und die geringe Stabilität bzw. hohe Degradationsneigung gegenüber dem in Kraftwerksrauchgasen enthaltenen Sauerstoff [42].

Die chemischen Reaktionen von MEA mit CO₂ und Sauerstoff unter Einwirken hoher Temperaturen werden in den beiden nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

2.2.1. Absorption und Desorption von CO₂

Das Ziel der chemischen Absorption ist ein Abscheiden von CO₂ aus dem Rauchgasstrom und eine Minderung der CO₂-Emissionen. Das gasförmige CO₂ kann über die Gleichung (1) und (2) von der wässrigen MEA-Lösung im Absorber aufgenommen werden. Dabei reagiert das CO₂ in der wässrigen Phase zu Carbamat (RNHCOO⁻) und/oder zu Hydrogencarbonat (HCO₃⁻), wobei jeweils ein protoniertes MEA-Kation (RNH₃⁺) entsteht [43], [44].



Nach Gleichung (1) werden zur chemischen Absorption von einem mol CO₂ zwei mol MEA benötigt, eines zur Carbamatbildung und eines, das als Base fungiert. Die maximal mögliche CO₂-Beladung liegt bei der Carbamatbildung demnach bei 0,5 mol_{CO₂}/mol_{MEA}. Höhere Beladungen sind nach Gleichung (2) über eine Bildung von Hydrogencarbonat möglich. Untersuchungen der Speziesverteilung in dem System MEA-H₂O-CO₂ zeigen, dass für CO₂-Beladungen bis etwa 0,45 mol_{CO₂}/mol_{MEA} die CO₂-Absorption ausschließlich über die Bildung von Carbamat abläuft. Eine signifikante Hydrogencarbonatbildung findet erst ab höheren CO₂-Beladungen und längeren Verweil- bzw. Kontaktzeiten statt [45]. Durch eine Temperaturerhöhung im Desorber wird das gebundene CO₂ gasförmig aus der wässrigen MEA-Lösung getrieben und das regenerierte Waschmittel kann erneut zur Absorption im Absorber verwendet werden.

2.2.2. Degradation

Neben der beschriebenen reversiblen chemischen Absorption von CO₂ treten auch unerwünschte Reaktionen auf. Die Qualität und Eigenschaften der wässrigen MEA-Lösungen verändern sich mit zunehmender Betriebszeit. Durch eine Zersetzung bzw. Degradation des Waschmittels entstehen Degradationsprodukte, die sich im Waschmittelkreislauf „Absorber-Desorber“ anreichern. Die Degradation führt neben einer irreversiblen Veränderung von Stoffeigenschaften (Viskosität, Schaumbildung) zu einem entsprechenden Aminverbrauch und zu Emissionen an flüchtigen Komponenten. Auch können die gebildeten Zersetzungsprodukte ein potentiell Korrosionspotential gegenüber metallischen Werkstoffen darstellen [46], [47].

Die Degradation einer wässrigen MEA-Lösung hat im Wesentlichen zwei Ursachen [48]:

- Zusammensetzung des Rauchgasstroms (O_2 , SO_2 , NO_x , HCl)
- Prozesseigenschaften (hohe Temperatur, CO_2 -Beladung)

Aufgrund dieser beiden Ursachen werden zwei verschiedene Degradationspfade unterschieden [42], [49]:

- Oxidative Degradation
- Thermische Degradation / Carbamat-Polymerisation

Während die oxidative Degradation in Gegenwart von Sauerstoff vor allem im Bereich des Absorbers stattfindet, tritt die thermische Degradation bei hohen Temperaturen und CO_2 -Beladungen im Desorber auf. Ein Vergleich von Ergebnissen bzw. Degradationsprodukten unter Laborbedingungen und Versuchsanlagen zeigt, dass die thermischen Degradationsprodukte im Vergleich zu den oxidativen der Höhe nach vernachlässigt werden können. Die oxidative Degradation ist die dominierende Form der Degradation in Versuchsanlagen unter realen Betriebsbedingungen [50], [51], [52].

2.2.2.1. Oxidative Degradation

Bereits in den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden von der US Navy die chemischen Reaktionen von MEA und Sauerstoff intensiv untersucht. Ein oxidativer Angriff der verwendeten wässrigen MEA-Lösung wurde durch einen stechenden Ammoniakgeruch, eine dunkelbraune Verfärbung und einen hohen MEA-Verbrauch („solvent make-up“) festgestellt. Ferner wurden die Werkstoffbestandteile Eisen, Nickel und Chrom im Waschmittel gefunden, was auf einen korrosiven Angriff schließen lässt. Weiterhin wurde ein katalytischer Einfluss von Eisen auf die oxidative Degradation beobachtet [40], [41].

Mit typischen Sauerstoffkonzentrationen im Rauchgas von Kohlekraftwerken zwischen 5 und 6 Vol. % (tr.) bei Vollast weichen die Randbedingungen für die Aminwäsche erheblich von denen in der Petrochemie ab. Aufgrund dieser abweichenden Verhältnisse ist die Rolle des Sauerstoffs in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus der Forschung und zahlreicher Untersuchungen getreten (vgl. hierzu [53], [54], [50], [55], [56], [57], [58], [42], [49], [59], [60]).

Die oxidative Degradation findet dabei in Gegenwart von Sauerstoff statt und wird durch gelöste Metalle im Waschmittel katalysiert [61]. In Abbildung 3 ist das vereinfachte Schema der oxidativen Degradation dargestellt. Der Bildungsmechanismus läuft in zwei Reaktionsschritten ab. Die dabei entstehenden Komponenten werden als primäre und sekundäre Oxidationsprodukte bezeichnet und sind auf der rechten Seite von Abbildung 3 aufgeführt.

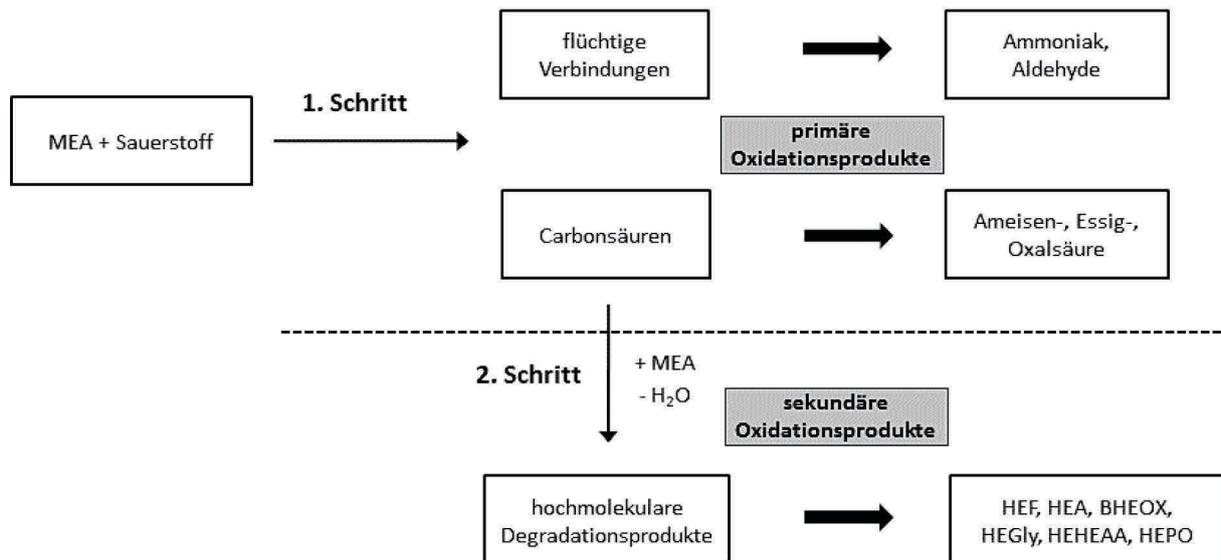
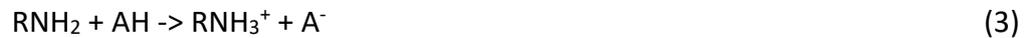


Abbildung 3: Vereinfachtes Schema der oxidativen Degradation

Im ersten Reaktionsschritt der oxidativen Degradation entstehen als flüchtige Verbindungen Ammoniak (NH₃) und Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd) sowie in der wässrigen Lösung die Carbonsäuren. Unter den flüchtigen Verbindungen dominieren die NH₃-Emissionen. Der NH₃-Gehalt im CO₂-armen Rauchgas wird deshalb auch als Indikator für die oxidative Degradation verwendet. Der katalytische Einfluss von Eisen auf die oxidative Degradation lässt sich auch an der Höhe der NH₃-Konzentrationen erkennen [54], [55], [62]. Die Aldehyde sind als sog. Zwischenprodukte sehr reaktiv und reagieren weiter zu den Carbonsäuren (Ameisen-, Essig- und Oxalsäure) [53], [63], [64].

In der wässrigen Lösung reagieren die Carbonsäuren (AH) mit MEA nach der Gleichung (3) zu den Ethanolaminsalzen. Diese ionischen Verbindungen bestehen aus Säure-Anionen (A^-) und MEA-Kationen (RNH_3^+).



Neben den Carbonsäure-Anionen (Carboxylate) aus dem ersten Reaktionsschritt der oxidativen Degradation liegen auch noch die anorganischen Anionen aus dem Eintrag saurer Rauchgaskomponenten in den CO_2 -Abscheideprozess vor. Als wesentliche Anionen sind die Carboxylate Formiat, Acetat und Oxalat sowie die anorganischen Komponenten Sulfat, Nitrat und Chlorid über die Reaktionen von SO_2 , NO_x und HCl mit der wässrigen Lösung im Waschmittel zu finden [50], [55].

Ethanolaminsalze, die im Desorber unter den Standardbedingungen und Temperaturen von bis zu $120\text{ }^\circ\text{C}$ nicht regenerierbar sind, werden als hitzestabile Salze (HSS) bezeichnet. Die HSS reichern sich im geschlossenen Waschmittelkreislauf „Absorber-Desorber“ zunehmend an und stellen ein Korrosionspotenzial dar. Im Rahmen von Laboruntersuchungen wurde festgestellt, dass sich bereits bei Konzentrationen von 500 mg/l HSS die Korrosionsraten um das 50-fache erhöhen können. Zu den korrosiven Salzen zählen dabei vor allem Oxalat und Formiat [65], [66]. Im Gegensatz zu den HSS können Salze wie das Carbamat und Hydrogencarbonat im Desorber regeneriert und auch als hitzelabile Salze (HLS) bezeichnet werden [46], [47]. Die Regeneration der Salze im Desorber ist abhängig vom pK_s -Wert der Säure. Für pK_s -Werte kleiner als 6,35 (Referenzpunkt Kohlensäure) ist keine Regeneration unter den Standardbedingungen im Desorber möglich [49], [65], [67].

Im zweiten Reaktionsschritt der oxidativen Degradation entstehen aus den primären Produkten die hochmolekularen, sekundären Oxidationsprodukte. Dabei ist die Reaktion von der Temperatur, der Verweilzeit und den gebildeten primären Produkten abhängig [46].

Die primären Carbonsäuren reagieren mit MEA unter Wasserabspaltung bei hohen Temperaturen im Desorber zu Amiden. Die gebildeten Amide stehen dabei in einem chemischen Gleichgewicht zu den Carbonsäuren [57].

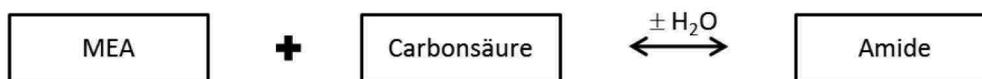


Abbildung 4: Bildung von Amiden aus Carbonsäuren

Nach Abbildung 4 reagiert die Ameisensäure zu N-(2-hydroxyethyl)-formamid (**HEF**), die Essigsäure zu N-(2-hydroxyethyl)-acetamid (**HEA**) und die Oxalsäure zu der organischen Verbindung N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-oxamid (**BHEOX**) [42], [50]. Durch eine Änderung des chemischen Gleichgewichts können die Amide wieder in Carbonsäuren und MEA zerfallen und der Verbrauch an MEA verringert sich [46].

Neben den Amiden entstehen als weitere sekundäre Oxidationsprodukte die Aminosäuren, wobei die Verbindung N-(2-hydroxyethyl)-glycin (**HEGly**) die Hauptkomponente darstellt [46]. Der Bildungsweg von HEGly ist noch nicht abschließend geklärt. In der Literatur werden neben der Bildung über Diethanolamin [42], Reaktionen mit Glyoxyl- und Essigsäure [60] als mögliche Wege beschrieben. HEGly steht dabei in einem chemischen Gleichgewicht mit den beiden organischen Verbindungen N-(2-hydroxyethyl)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-acetamid (**HEHEAA**) und 4-(2-hydroxyethyl)-2-piperazinon (**HEPO**). Das System HEGly-HEHEAA-HEPO ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 5: System HEGly-HEHEAA-HEPO

Im Absorber bilden sich bei niedrigen Temperaturen bevorzugt HEGly und HEHEAA, während die Entstehung von HEPO aus HEHEAA bei hohen Temperaturen unter Wasserabspaltung und Ringschließung im Desorber abläuft [50], [59], [60].

2.2.2.2. Thermische Degradation

Die thermische Degradation wird durch hohe Temperaturen und CO_2 -Beladungen im Waschmittel begünstigt und auch als Carbamat-Polymerisation bezeichnet. Die reine thermische Degradation einer unbeladenen wässrigen MEA-Lösung tritt erst bei Temperaturen von über $200\text{ }^\circ\text{C}$ auf und ist unter den Standardbedingungen des Prozesses vernachlässigbar [55].

Der vereinfachte Bildungsmechanismus der thermischen Degradationsprodukte ist in Abbildung 6 dargestellt. Nach der Absorption von CO_2 und der Carbamatbildung werden im Desorber unter Wasserabspaltung und Ringschließung Oxazolidinone (**OZD**) gebildet.

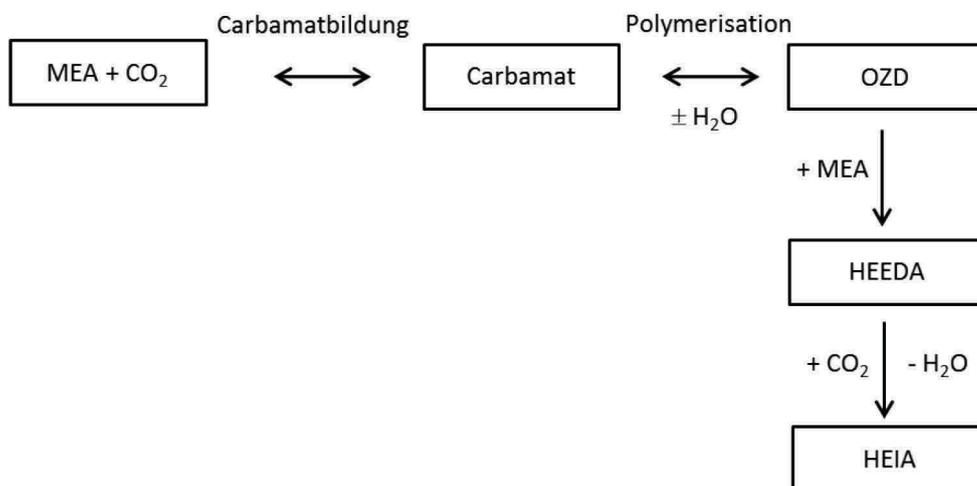


Abbildung 6: Vereinfachtes Schema und Produkte der thermischen Degradation

Oxazolidinone sind sehr reaktiv und es entstehen als weitere Folgeprodukte das N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamin (**HEEDA**) und das N-(2-hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on (**HEIA**) [68]. Während die Konzentration von HEIA als ein stabiles Endprodukt mit zunehmender Betriebszeit im Waschmittelkreislauf ansteigt, verbleiben OZD und HEEDA als Zwischenprodukte unabhängig von der Betriebszeit auf einem eher konstanten Niveau [42].

Die aus der Literatur und zahlreichen Untersuchungen bekannten flüchtigen Komponenten, die hitzestabilen Salze (HSS) und die hochmolekularen Degradationsprodukte sind in einer Übersicht in Tabelle 2 dargestellt [49], [60], [68]. Die HSS sind dabei unterteilt in organische (primäre Oxidationsprodukte) und anorganische Komponenten (Reaktionen mit sauren RG-Komponenten). Die entsprechenden HSS-Anionen der Säuren sind in eckige Klammern gesetzt. Die hochmolekularen Degradationsprodukte sind als sekundäre Oxidationsprodukte und thermische Produkte aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht MEA-Degradationsprodukte [49], [60], [68]

Abkürzung	Komponente	CAS Nummer	Chemische Formel	Molmasse [kg/kmol]
MEA	Monoethanolamin	141-43-5	C ₂ H ₇ NO	61
Flüchtige Komponenten				
	Ammoniak	7664-41-7	NH ₃	17
	Formaldehyd	50-00-0	CH ₂ O	30
	Acetaldehyd	75-07-0	C ₂ H ₄ O	44
Hitzestabile Salze (HSS)				
Organisch:				
	Ameisensäure [Formiat]	64-18-6	CH ₂ O ₂	46
	Essigsäure [Acetat]	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	60
	Glycolsäure [Glycolat]	79-14-1	C ₂ H ₄ O ₃	76
	Oxalsäure [Oxalat]	144-62-7	C ₂ H ₂ O ₄	90
Anorganisch:				
	Schwefelsäure [Sulfat]	7664-93-9	H ₂ SO ₄	98
	Salzsäure [Chlorid]	7647-01-0	HCl	36,5
	Salpetersäure [Nitrat]	7697-37-2	HNO ₃	63
	Salpetrige Säure [Nitrit]	14797-65-0	HNO ₂	47
Hochmolekulare Degradationsprodukte				
Sekundäre Oxidationsprodukte:				
HEF	N-(2-hydroxyethyl)-formamid	693-06-1	C ₃ H ₇ NO ₂	89
HEA	N-(2-hydroxyethyl)-acetamid	142-26-7	C ₄ H ₉ NO ₂	103
BHEOX	N,N-bis(2-hydroxyethyl)-oxamid	1871-89-2	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄	176
HEGly	N-(2-hydroxyethyl)-glycin	5835-28-9	C ₄ H ₉ NO ₃	119
HEHEAA	N-(2-hydroxyethyl)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-acetamid	144236-39-5	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₃	162
HEPO	4-(2-hydroxyethyl)-2-piperazinon	23936-04-1	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	144
Thermische Produkte:				
OZD	2-Oxazolidinon	497-25-6	C ₃ H ₅ NO ₂	87
HEEDA	N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin	51251-98-0	C ₄ H ₁₂ N ₂ O	104
HEIA	N-(2-hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on	3699-54-5	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	130

2.3. Waschmittelaufbereitung

Bei der Aufbereitung von Gasströmen mit einer Aminwäsche reichern sich hitzestabile Salze und Degradationsprodukte zunehmend im Waschmittelkreislauf „Absorber-Desorber“ an. Aufgrund der irreversiblen Veränderung von Stoffeigenschaften, des Aminverbrauchs und der korrosiven Wirkung sind geeignete Gegenmaßnahmen durchzuführen.

In diesem Abschnitt werden die Verfahren zur Reinigung von wässrigen Aminlösungen aus der Petrochemie beschrieben. Grundsätzlich wird dabei zwischen den vorbeugenden Maßnahmen und den Aufbereitungsverfahren für Waschmittellösungen unterschieden (vgl. Abbildung 7). Auf die vorbeugenden Maßnahmen wird nicht näher eingegangen, da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung von Aufbereitungsverfahren liegt. Weiterführende Informationen zu den Verfahren aus der Petrochemie liefern [11], [46], [47].

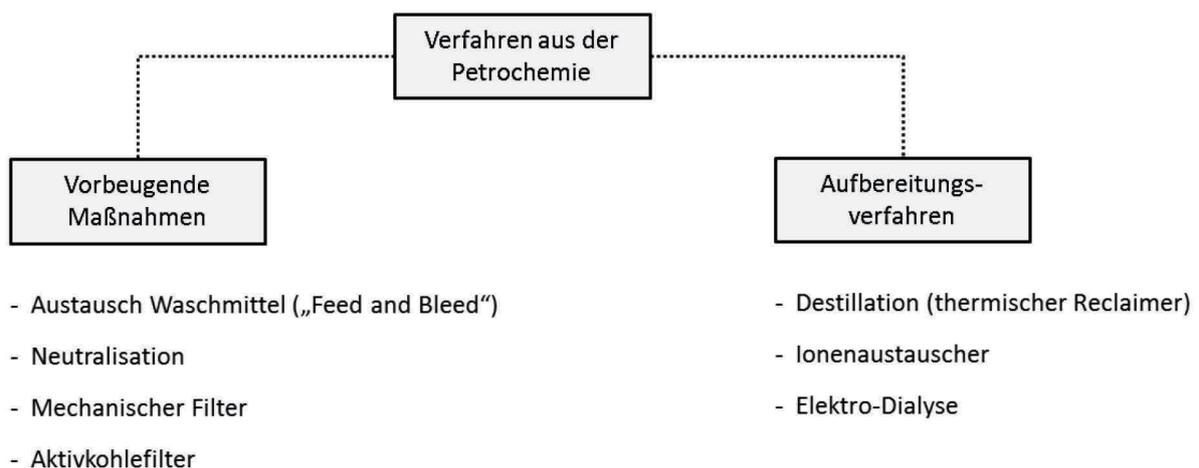


Abbildung 7: Reinigungsverfahren von wässrigen Aminlösungen aus der Petrochemie

Als sogenannte Grundverfahren zur Aufbereitung von Aminlösungen stehen die Destillation, der Ionenaustausch und die Elektro-Dialyse zur Verfügung.

Die Destillation bzw. das thermische Reclaiming ist ein Trennverfahren aus der Verfahrenstechnik, um verschiedene Komponenten aus einem Flüssigkeitsgemisch anhand unterschiedlicher Siedepunkte zu trennen. Das Waschmittel wird dabei erhitzt und die leichtflüchtigen Verbindungen verdampfen. Das Destillat wird nach erfolgter Kondensation wieder dem Waschmittelkreislauf zurückgeführt, während die schwerflüchtigen Komponenten im Sumpf des thermischen Reclaimers kumulieren und als fester Rückstand zu entsorgen sind [19]. Die Destillation kann bei unterschiedlichen Druckniveaus (Überdruck, Atmosphäre,

Vakuum) durchgeführt werden. Durch zusätzliche Zugabe einer starken Base (z.B. NaOH) ist es möglich neben den neutralen Komponenten auch ionische Verbindungen im Waschmittel zu regenerieren. Allerdings gilt das thermische Trennverfahren aufgrund der hohen Prozesstemperaturen nicht als besonders „waschmittelschonend“ und der Aminverlust kann bei entsprechender Betriebsweise hoch ausfallen [47], [69]. Aktuelle Produktentwicklungen der Firma HTC („Delta Reclaimer“) versuchen durch eine Vakuumdestillation die flüchtigen Komponenten bereits bei Temperaturen von unter 100 °C zu verdampfen, um so eine zusätzliche thermische Degradation des Waschmittels zu vermeiden [70].

Die Verfahren Ionenaustauscher und Elektro-Dialyse werden vor allem zur Aufbereitung von Wasser und dort zur Minderung von ionischen Komponenten verwendet. Eine Reduktion von neutralen Verbindungen ist mit beiden Verfahren nicht möglich. Es kommen Ionenaustauscherharze zum Einsatz, die entweder aus negativ (Kationenaustausch) oder positiv (Anionenaustausch) geladenen funktionellen Gruppen aufgebaut sind. Bei der Elektro-Dialyse bestehen die verwendeten Membrane aus Ionenaustauscherharzen in Form dünner Filme. Beim Ionenaustauscher ist eine häufige Regeneration mit einer Säure oder Lauge je nach verwendetem Ionenaustauscherharz notwendig, so dass der Abfallstrom und der Chemikalienverbrauch entsprechend hoch ausfällt [47], [71], [72].

In den 1990er Jahren wurde von der amerikanischen Firma Union Carbide (heute DOW Chemical Company) die Aufbereitung einer wässrigen MDEA-Lösung mit einer Elektro-Dialyse untersucht. Durch den Aufbereitungsschritt konnte eine Minderung der HSS-Anionen von bis zu 90 % im Waschmittel erreicht werden. Das Verfahren ist patentiert und wird in der Petrochemie unter den Bezeichnungen „UCARSEP“ und „ElectroSep“ vertrieben [73], [74]. Für die CO₂-Abscheidung bei fossilen Kraftwerken wird das patentierte Verfahren von DOW und Alstom im Zusammenhang mit dem „Advanced Amine Process“ und dem Waschmittel „UCARSOL FGC-3000“ in South Charleston (USA) und Le Havre (Frankreich) eingesetzt [37], [38], [75].

Während die Destillation in der petrochemischen Industrie am häufigsten Anwendung findet, gewinnen der Ionenaustauscher und die Elektro-Dialyse erst seit Anfang der 1990er Jahre an Bedeutung [76], [77]. Neben einigen firmen- und produktspezifischen Berichten mit Fallbeispielen - vgl. DOW (Elektro-Dialyse) [73], [74], Eco-Tec (Ionenaustauscher) [78] und HTC (Destillation) [70] - sind jedoch nur wenige Informationen über diese Verfahren und deren Anwendung zur Waschmittelaufbereitung veröffentlicht.

Insbesondere zum Ionenaustauscher [79] und zur Elektro-Dialyse [80], [81], [82] existieren zahlreiche Patente im nordamerikanischen Raum. Eine Übersicht der drei bekannten Grundverfahren aus der Petrochemie mit potenziellen Firmen und deren Gegenüberstellung sind in Tabelle 3 dargestellt [67], [69].

Tabelle 3: Grundverfahren Waschmittelaufbereitung

	Destillation	Ionenaustauscher	Elektro-Dialyse
Firmen	HTC, CCR, DOW, MHI	Eco-Tec, MPR	DOW, ElectroSep
Prinzip	Verdampfung	Ionenaustausch	Elektrisches Feld
Minderung von ionischen Komponenten	+	+	+
Minderung von neutralen Komponenten	+	-	-
Abfall	fest	flüssig	flüssig
Abfallvolumen	gering	hoch	mittel

Einer der wesentlichen Unterschiede zur chemischen Gaswäsche in der Petrochemie ist bei der Anwendung in Kohlekraftwerken der vergleichsweise hohe Sauerstoffanteil im Rauchgas. Mit typischen Sauerstoffkonzentrationen bei Volllast zwischen 5 und 6 Vol. % (tr.) dominiert die oxidative Degradation des Waschmittels. Durch die resultierenden Oxidationsprodukte ist eine Anpassung der bekannten Aufbereitungsverfahren an diese geänderten Bedingungen und die Betrachtung von neuen Verfahren notwendig.

Da die Elektro-Dialyse (ED) in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle spielt, werden zum Schluss noch einige allgemeine Grundlagen zur ED zusammengestellt. Die ED wird seit über 50 Jahren zur Entsalzung von Meerwasser und zur Gewinnung von Speisesalz erfolgreich eingesetzt. Allerdings wird das Verfahren in diesen Bereichen durch die druckgetriebene Membranfiltration (wie z.B. die Nanofiltration) aufgrund niedrigerer Investitionskosten zunehmend verdrängt. Heutzutage findet die ED als eine Art „Nischen-Technologie“ Anwendung in der Lebensmittelindustrie (z.B. Entsalzung von Molke) und in der chemischen Industrie (z.B. Herstellung von Säuren und Laugen aus Salzlösungen) [72], [83]. Als ein elektrochemisches Membranverfahren wird die ED zur Trennung gelöster ionischer Verbindungen von ungeladenen Komponenten in einer wässrigen Lösung verwendet. Das Kernstück einer ED-Anlage ist der Membranstapel (Stack).

Zellpaaren aufgebaut. Zur Sicherstellung eines Elektronenflusses an den beiden Elektroden wird in einem dritten Kreislauf als Spülung eine Elektrolytlösung (z.B. Natriumsulfat oder Natronlauge) verwendet [72], [84].

3. MEA-Degradation unter realen Betriebsbedingungen

In diesem Kapitel wird zunächst die CO₂-Testanlage am Kraftwerksstandort Heilbronn vorgestellt. Anschließend wird eine Übersicht über die an der Testanlage durchgeführten MEA-Kampagnen in den Jahren 2011, 2013 und 2014 mit insgesamt 4743 Betriebsstunden gegeben. Im Abschnitt 3.3 werden die Versuchsergebnisse dargestellt und interpretiert. Der Fokus liegt dabei auf der Untersuchung der wässrigen MEA-Lösung mit einer detaillierten Betrachtung der Waschmitteldegradation und deren Auswirkungen.

3.1. CO₂-Testanlage am Standort Heilbronn

Die elektrische Gesamtleistung am Kraftwerksstandort Heilbronn beträgt 1062 MW_{el} mit einer Fernwärmeauskopplung von 300 MW_{th}. Von ehemals sieben Kraftwerksblöcken sind noch die Blöcke 5, 6 und 7 in Betrieb, wobei Block 7 mit einer elektrischen Bruttoleistung von 812 MW_{el} die größte Einheit am Standort darstellt [85].

Nach der trockenen Kohlestaubverbrennung werden die Rauchgase zunächst mittels selektiver katalytischer Reduktion (SCR-DeNO_x) entstickt, anschließend in einem Elektrofilter (E-Filter) entstaubt und schließlich in einer nassen Kalksteinwäsche (REA) entschwefelt. Die CO₂-Testanlage ist im Rauchgasweg von Block 7 nach der genannten „konventionellen“ Rauchgasreinigung angeordnet (vgl. Abbildung 9) und wurde im März 2011 mit Waschmittel in Betrieb genommen. Weitere Informationen zur Testanlage und Ergebnisse der ersten Versuchskampagne aus dem Jahr 2011 sind vom Autor dieser Arbeit in [13] dargestellt.

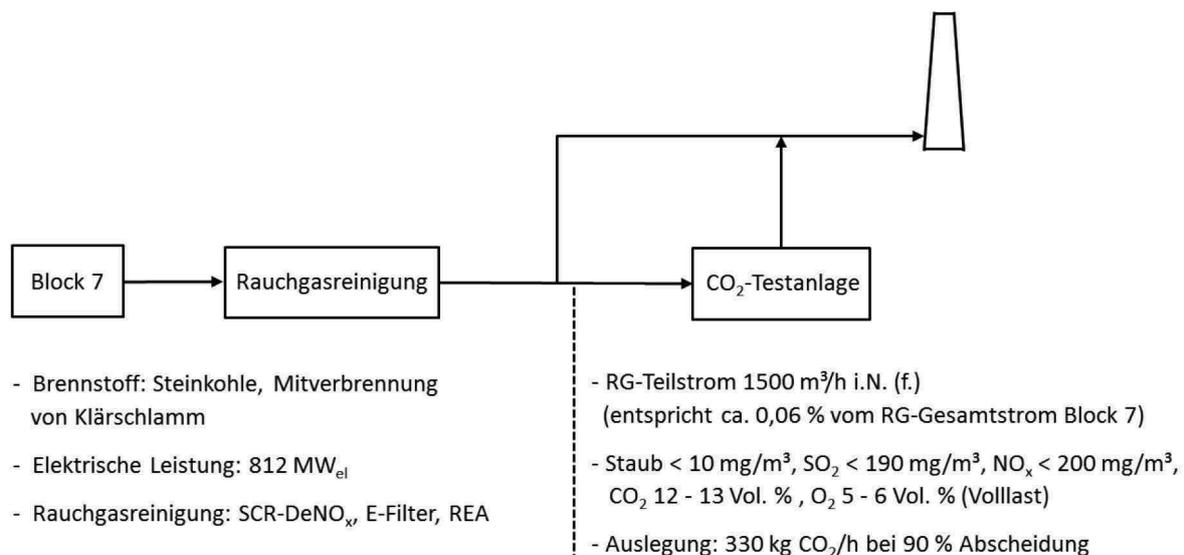
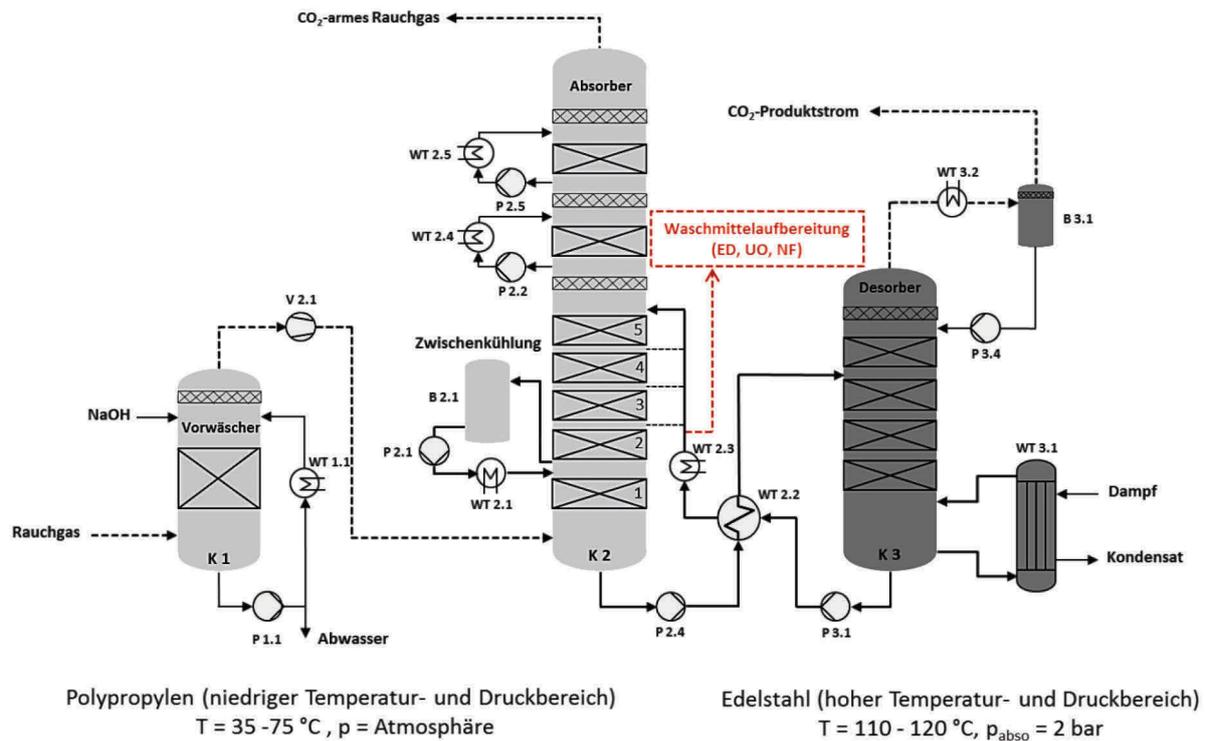


Abbildung 9: Schematische Anbindung der CO₂-Testanlage an den Block 7

Im Folgenden werden Funktionsweise und Aufbau der CO₂-Testanlage näher beschrieben. Der CO₂-Testanlage wird ein Rauchgas-Teilstrom von 1500 m³/h i.N. (f.) (bis 12/2012: 1200 m³/h i.N. (f.)) zugeführt. Mit typischen CO₂-Konzentrationen im Rauchgas zwischen 12 und 13 Vol. % (tr.) bei Volllast werden bei einer eingestellten CO₂-Abscheiderate von 90 % etwa 330 kg CO₂ pro Stunde abgeschieden. Die CO₂-Testanlage ist nach dem ursprünglichen Verfahren der Aminwäsche mit geringen Modifikationen, wie etwa einer Zwischenkühlung im unteren Bereich des Absorbers, aufgebaut und besteht im Wesentlichen aus den drei Füllkörperkolonnen: Vorwäscher, Absorber und Desorber.

Eine Besonderheit bzw. ein Alleinstellungsmerkmal der CO₂-Testanlage ist das ausgeführte gestufte Materialkonzept. Während der Bereich von Vorwäscher und Absorber aus Polypropylen (PP) aufgebaut ist, ist der Bereich des Desorbers, welcher ein hohes Temperatur- und Druckniveau ausweist, aus Edelstahl (1.4571) gefertigt. Mit einer Gesamthöhe von 41,2 m ist die Absorberkolonne die höchste Komponente und ist aus statischen Gründen noch mit glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) ummantelt. Zur Verbesserung des Stoffübergangs und zur Verringerung der Kolonnenhöhe werden Füllkörper aus PP vom Typ VSP-25 im Vorwäscher und Absorber sowie aus Edelstahl (1.4571) vom Typ Twin-Pak im Desorber der Vereinigten Füllkörper-Fabriken GmbH verwendet. Das Verfahrensfließbild der CO₂-Testanlage ist in der folgenden Abbildung 10 schematisch dargestellt. Weitere Informationen zur CO₂-Abscheideanlage wie Kenndaten, Abmessungen und die R&I-Schemata sind dem Anhang A 1 zu entnehmen.

Vor der eigentlichen CO₂-Abscheidung durchströmt das Rauchgas zunächst den Vorwäscher. Mit Verwendung einer 45 Gew. %-igen Natronlauge (NaOH) werden die restlichen sauren anorganischen Komponenten im Rauchgas (SO₂, HCl, HF) bei einem pH-Wert von 7 weitestgehend abgeschieden. Neben dieser „Feinreinigung“ wird das Rauchgas im Vorwäscher auf eine Temperatur von 32 °C abgekühlt. Schwankungen der RG-Temperatur aufgrund von Laständerungen des Kraftwerks und deren Einfluss auf den Wasserhaushalt der CO₂-Testanlage können dadurch kompensiert werden.


 Abbildung 10: Verfahrensfliessbild CO₂-Testanlage Heilbronn nach [13]

Nach der Rauchgaskonditionierung im Vorwäscher wird das Rauchgas in den Absorber geleitet und das darin enthaltene CO₂ vom Waschlösungsmittel im Gegenstrom chemisch absorbiert. Die Füllkörperkolonne besteht aus insgesamt fünf Absorptionsschüttungen und zwei Waschstufen (bis 10/2013: eine Waschstufe) im Kopfbereich um Emissionen von Aminen und flüchtigen Degradationsprodukten zu mindern. Im Absorber wird das Waschlösungsmittel zwischen der ersten und zweiten Schüttung in der Zwischenkühlung („inter-cooling“) auf etwa 35 °C abgekühlt.

Die beladene CO₂-reiche Waschlösung (RICH) wird über den Kreuzstromwärmeübertrager WT 2.2 zum Desorber gefördert. Das RICH wird dort unter Zufuhr von Wärme bei 120 °C und einem absoluten Druck von 2 bar regeneriert. Der dafür benötigte Dampf wird der 10 bar Dampfsammelschiene des Kraftwerks entnommen. Nach der Regeneration wird das CO₂-arme Waschlösungsmittel (LEAN) im Wärmeübertrager WT 2.2 und LEAN-Kühler WT 2.3 auf eine Temperatur von 35 °C abgekühlt und dem Absorber wieder zugeführt. Die typischen CO₂-Beladungen des Waschlösungsmittels liegen zwischen 0,45 bis 0,5 mol_{CO₂}/mol_{MEA} für das RICH und zwischen 0,15 bis 0,25 mol_{CO₂}/mol_{MEA} für das LEAN.

Nach der CO₂-Abscheidung werden die beiden erzeugten Gasströme (CO₂-armer RG-Strom und CO₂-Produktstrom) wieder zusammengeführt und über den Kamin an die Atmosphäre abgegeben.

Eine kontinuierliche bzw. dauerhafte Aufbereitung des Waschmittels zur Minderung von Degradationsprodukten ist an der CO₂-Testanlage nicht installiert. Dadurch ist eine detaillierte Untersuchung der Degradation unter realen Betriebsbedingungen möglich und verschiedene Aufbereitungsverfahren können untersucht werden (in Abbildung 10 rot gestrichelt gekennzeichnet).

Im Rahmen der Forschungsprojekte OCTAVIUS [23], [24], SOLVit [86], DynCap [87] und AWTA (EnBW) wurden seit 2011 verschiedene Waschmittel in der CO₂-Testanlage eingesetzt und charakterisiert. Durch eine Vielzahl von Parametervariationen wurde u.a. der spezifische Energiebedarf des Abscheideprozesses ermittelt sowie das dynamische Verhalten der CO₂-Abscheideanlage untersucht. Insgesamt wurden mit der CO₂-Testanlage Heilbronn 10774 Betriebsstunden erreicht (Stand 11/2015).

3.2. Übersicht der MEA-Kampagnen

Die zeitliche Veränderung der Waschmittelqualität und deren Auswirkungen auf den Anlagenbetrieb werden anhand der MEA-Kampagnen 2011, 2013 und 2014 untersucht. In der nachfolgenden Tabelle sind die drei Kampagnen und die wesentlichen Modifikationen und Erweiterungen an der CO₂-Testanlage in einer Übersicht dargestellt.

Seit der Inbetriebnahme im Jahr 2011 wurden verschiedene Optimierungen durchgeführt. So wurde neben einer Vergrößerung des RG-Gebläses am Absorberkopf eine zweite Waschstufe nachgerüstet und ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) zur kontinuierlichen Messung der flüchtigen Komponenten im CO₂-armen RG-Strom installiert.

Tabelle 4: MEA-Kampagnen in den Jahren 2011, 2013 und 2014

Kampagne	MEA 2011	MEA 2013	MEA 2014
Bezeichnung	Benchmark	Waschmittelaufbereitung	OCTAVIUS
Waschmittel	30 Gew. % MEA	30 Gew. % MEA	30 Gew. % MEA
Betriebsstunden [h]	1622	1701	1421
Menge abgeschiedenes CO ₂ [t]	428	499	435
Modifikationen/Erweiterungen			
RG-Volumenstrom [m ³ /h i.N. (f.)]	1200	1500	1500
Anzahl Waschstufen Absorber	1	1	2
FTIR (Austritt Absorber)	n.v.	n.v.	vorhanden

Nach einer kurzen Darstellung der „Betriebshistorie“ der drei betrachteten Kampagnen werden in Kapitel 3.3 die identifizierten Probleme und Veränderungen des Waschmittels beschrieben.

3.2.1. MEA-Kampagne 2011

Nach der Inbetriebnahme der CO₂-Testanlage Anfang 2011 war die MEA-Kampagne 2011 die erste Versuchskampagne. In einem Zeitraum von 42 Kalenderwochen wurden insgesamt 1622 Betriebsstunden (Bh) erreicht und 428 t CO₂ aus dem Rauchgas abgeschieden.

Die sogenannte Benchmark-Kampagne kann dabei in drei zeitliche Phasen unterteilt werden. Während der Inbetriebnahme- und Optimierungsphase wurde u.a. die Gewährleistung einer ausgeglichenen Wasserbilanz etabliert und durch Parametervariationen grundsätzlich das Betriebsverhalten der CO₂-Abscheideanlage untersucht. Diese Ergebnisse wurden vom Autor dieser Arbeit im Rahmen der GHGT-11-Konferenz in Kyoto (Japan) bereits veröffentlicht [13]. Nach einer Kraftwerksrevision mit einem längeren Blockstillstand war die letzte Phase durch zunehmend betriebliche Einschränkungen im Anlagenbetrieb gekennzeichnet. Diese Einschränkungen zeigten sich vor allem in stark abnehmenden Füllständen in den Kolonnensämpfen und der Bildung von festen Ablagerungen in Form von Hirschhornsalz (Ammoniumhydrogencarbonat, NH₄HCO₃) am Desorber Druckhalteventil im CO₂-Produktstrom. Durch die gebildeten Ablagerungen wurde die Funktion des Ventils stark beeinträchtigt. Massive Druckschwankungen im Bereich des Desorbers waren die Folge. Am Ende der Kampagne nach 1622 Bh ließ sich eine dunkelbraune Verfärbung des Waschmittels beobachten.

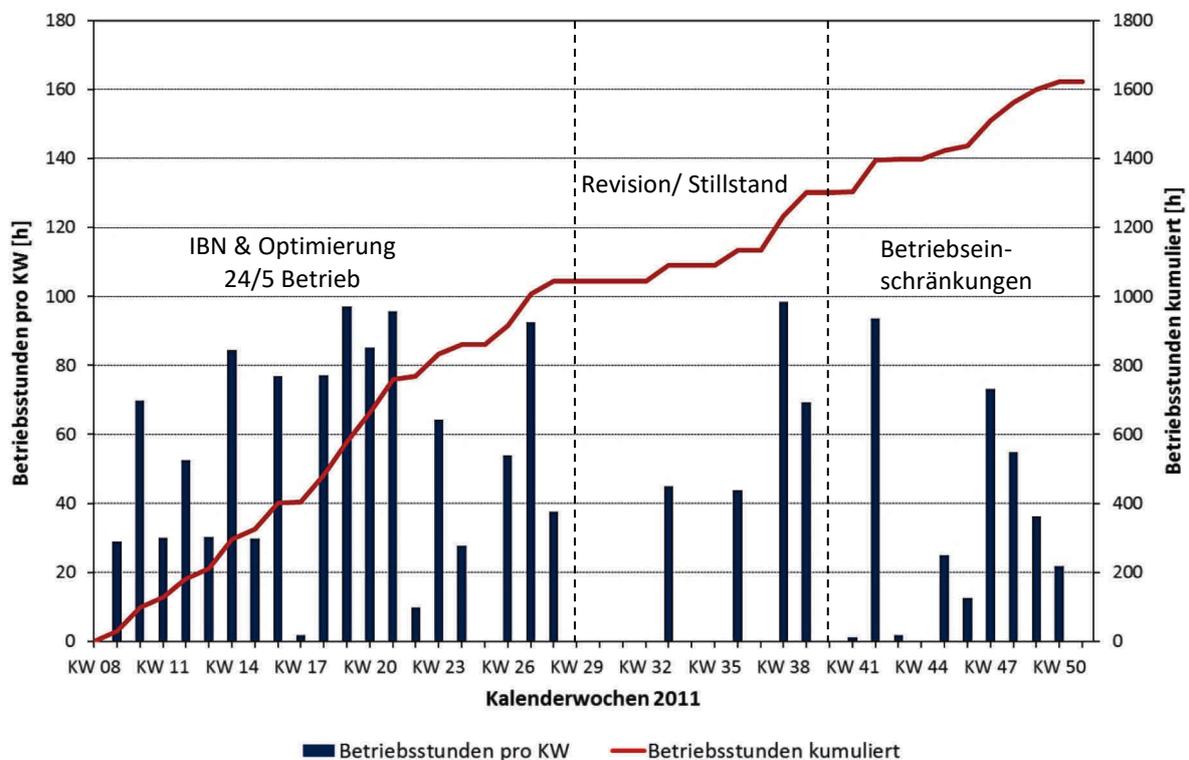


Abbildung 11: Betriebsstunden MEA 2011

3.2.2. MEA-Kampagne 2013

Vor dem Beginn der MEA-Kampagne 2013 wurde ein größeres RG-Gebläse nachgerüstet und der Volumenstrom dadurch von 1200 m³/h i.N. (f.) auf 1500 m³/h i.N. (f.) erhöht.

In einem Zeitraum von 28 Kalenderwochen wurden bei dieser Kampagne 1701 Bh erreicht und 499 t CO₂ abgeschieden. Die CO₂-Testanlage war jeweils von Montag bis Freitag in Betrieb, was durchschnittlich etwa 100 Bh pro Woche entspricht. Die Kampagne wurde durch zwei größere, betriebsbedingte Stillstände unterbrochen: ein sechswöchiger Stillstand zu Beginn der Kampagne „Schaden Desorberpumpe“ und ein einwöchiger Stillstand in der KW 23 „Schaden Sperrwassersystem“. Während der Kampagne 2013 wurden die Versuche zur Aufbereitung des Waschmittels durchgeführt. Um die ablaufenden Degradationsvorgänge in der CO₂-Testanlage nicht zu beeinflussen und im Detail untersuchen zu können, wurden die Aufbereitungsversuche im „Batch-Betrieb“ und separat vom Anlagenbetrieb durchgeführt (vgl. Kapitel 4). Die Kampagne 2013 wurde aufgrund von niedrigen Füllständen, einem instabilen Anlagenverhalten (Druckschwankungen im Desorber) und hohen Eisenkonzentrationen im Waschmittel von bis zu 938 mg/l nach 1701 Bh abgebrochen.

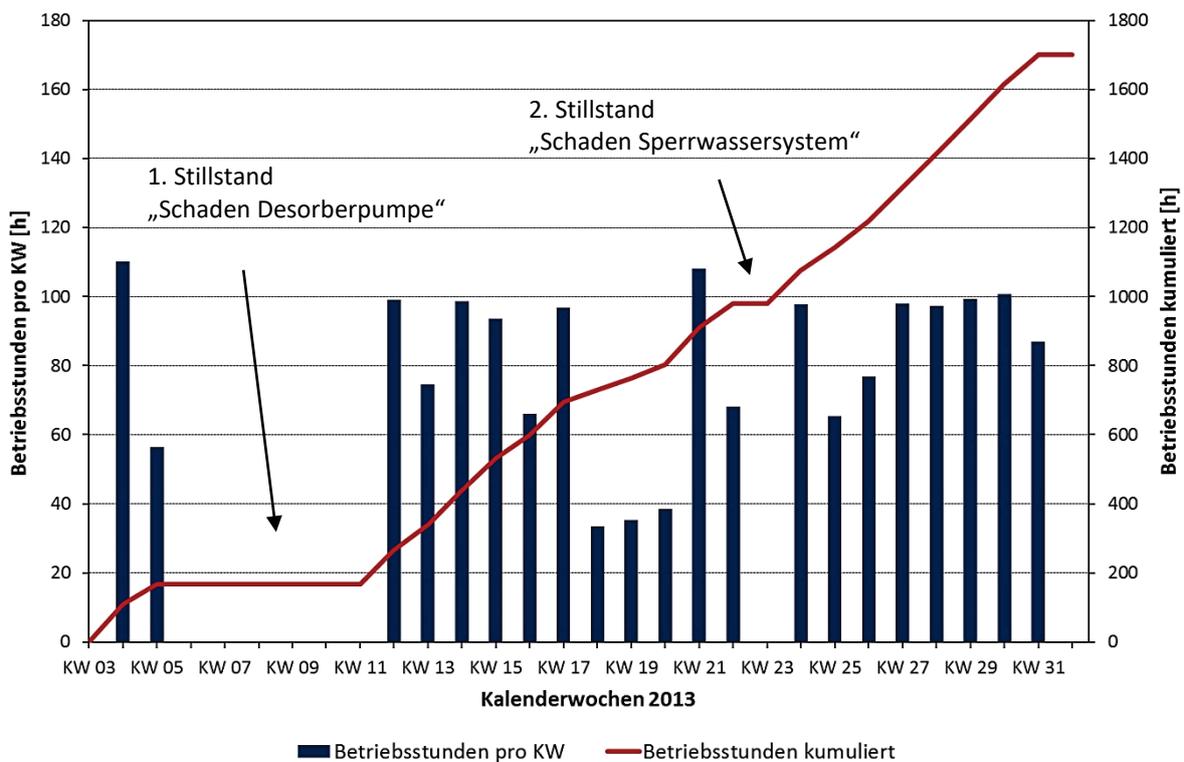


Abbildung 12: Betriebsstunden MEA 2013

3.2.3. MEA-Kampagne 2014

Die MEA-Kampagne 2014 wurde im Rahmen des EU-Forschungsprojektes OCTAVIUS an der CO₂-Testanlage durchgeführt [23], [24]. Zu Beginn der Kampagne wurde am Absorberkopf eine zweite Waschstufe nachgerüstet mit dem Ziel, die flüchtigen Degradationsprodukte wie NH₃ im CO₂-armen Rauchgas durch den Einsatz von Schwefelsäure zu reduzieren. Um die flüchtigen Komponenten kontinuierlich messen zu können, wurde ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) am Austritt des Absorbers installiert.

In einem Zeitraum von 14 Kalenderwochen wurden 1421 Bh erreicht und 435 t CO₂ abgeschieden. Die CO₂-Testanlage war während dieser Kampagne durchgehend von Montag bis Sonntag in Betrieb, sofern Rauchgas zur Verfügung stand. So konnten in der KW 46 (2013) 155 Bh von maximal möglichen 168 Bh erreicht werden. Aufgrund eines längeren Kraftwerksstillstandes wurde die CO₂-Testanlage für insgesamt vier Wochen außer Betrieb genommen. Die OCTAVIUS-Kampagne wurde nach 1421 Bh aufgrund eines geringen Waschmittelinventars und erhöhten Eisenkonzentrationen im dunkelbraun verfärbten Waschmittel abgebrochen.

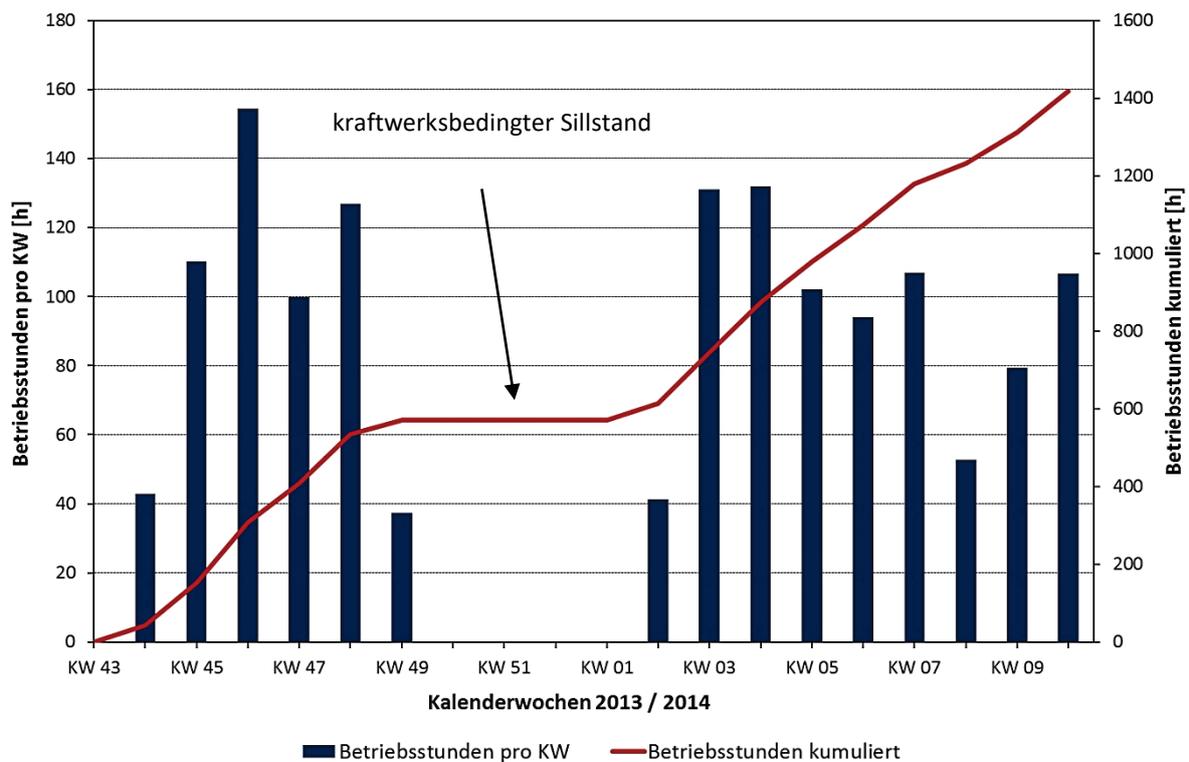


Abbildung 13: Betriebsstunden MEA 2014

3.3. Analyse der identifizierten Probleme

Die Beobachtungen aus den drei MEA-Kampagnen - zu denen die Abnahme der Füllstände in den Kolonnensümpfen, die Bildung von Hirschhornsalz im CO₂-Produktstrom und hohe Eisenkonzentrationen im dunkelbraun verfärbten Waschmittel gehören - deuten auf eine starke Degradation des Waschmittels hin. Um diese Degradationsprozesse genauer zu untersuchen, wird im Folgenden zunächst das Waschmittelinventar bilanziert und der MEA-Verbrauch ermittelt. Anschließend wird die Veränderung der Waschmittelqualität anhand der analysierten Degradationsprodukte detailliert beschrieben.

3.3.1. Waschmittelinventar und MEA-Verbrauch

In der nachfolgenden Abbildung sind die ein- und austretenden Volumen- und Massenströme in den Bilanzraum der CO₂-Testanlage schematisch dargestellt. Die Berechnungsgrundlagen zur Ermittlung der Massenströme \dot{M}_{H_2O} und \dot{M}_{CO_2} sowie der Wasser- und CO₂-Bilanz sind dem Anhang A 1.2 zu entnehmen. Die ein- und austretenden Gasströme \dot{V} am Absorber und Desorber liegen jeweils in einem feuchtgesättigten Zustand vor.

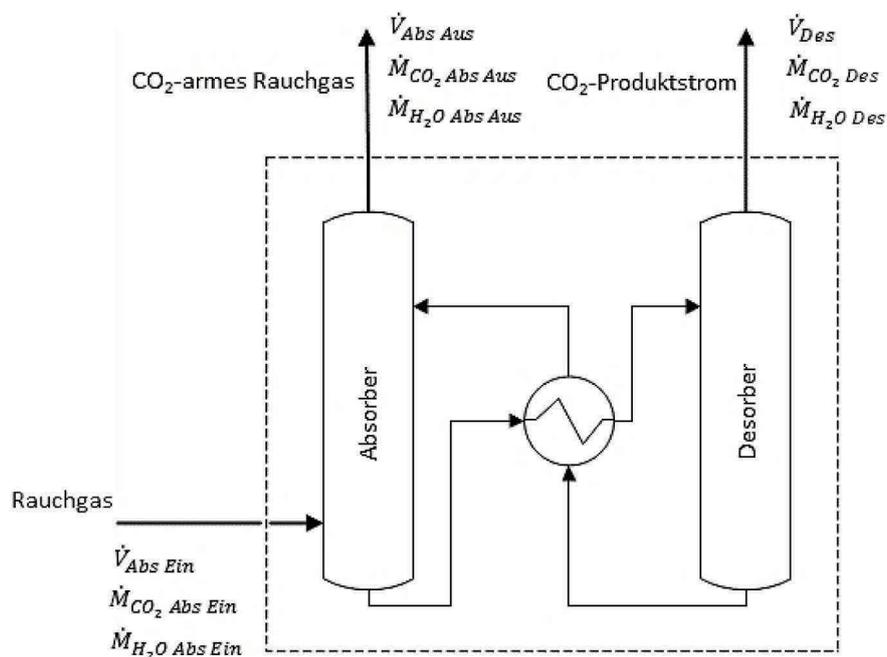


Abbildung 14: Bilanzraum der CO₂-Testanlage

Mit Hilfe der Wasserbilanz wird die MEA-Konzentration des Waschmittels auf den gewählten Sollwert von 30 Gew. % (± 2 Gew. %) geregelt. Je nach gemessener MEA-Konzentration wird über eine Änderung der RG-Temperatur am Absorberkopf bzw. des Sättigungsdampfdrucks $p_s(T)$ Wasser in bzw. aus dem Bilanzraum gefahren. Die Temperatur der austretenden Rauchgase wird dabei über die beiden Waschstufen bzw. die Wärmetauscher WT 2.4 und WT 2.5 (vgl. Abbildung 10, Verfahrensfließbild CO₂-Testanlage Heilbronn) eingestellt und mittels der Kühlwassermenge geregelt. Die Masse an MEA im Waschmittelkreislauf nimmt aufgrund von Degradation, Emissionen sowie Probenahmen und Leckagen im Laufe einer Kampagne ab („MEA-Verbrauch“). Basierend auf der Wasserbilanz-Regelung zur Einstellung der MEA-Konzentration auf den Sollwert von 30 Gew. % wird ständig Wasser aus dem System ausgetragen. Das Waschmittelinventar, bestehend aus Wasser und MEA, nimmt mit den Betriebsstunden ab (vgl. Kapitel 3.2). Die beschriebenen Vorgänge sind nochmals schematisch in der nachfolgenden Abbildung 15 dargestellt.

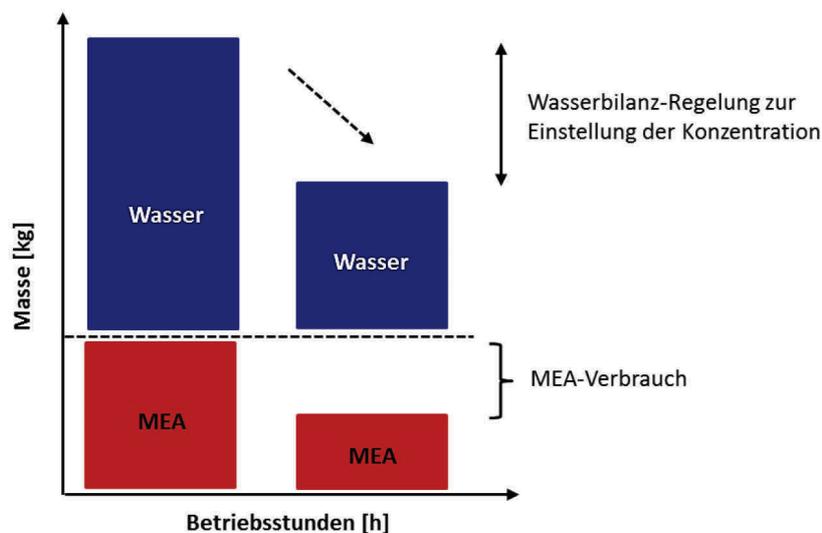


Abbildung 15: Abnahme des Waschmittelinventars während einer Kampagne

Das Waschmittelinventar V_W der CO₂-Testanlage setzt sich dabei aus den Volumina bzw. Füllständen von Absorbersumpf V_{Abs} , Desorbersumpf V_{Des} , Behälter der Zwischenkühlung $V_{B2.1}$ und einem sogenannten Totvolumen V_{Tot} zusammen (vgl. Anhang A 1.2).

$$V_W = V_{Abs} + V_{Des} + V_{B2.1} + V_{Tot} \quad (4)$$

Das Totvolumen ist dabei das stehende Flüssigkeitsvolumen, welches sich in den Rohrleitungen, Pumpen, Wärmetauschern und Verteilböden der Kolonnen befindet und nicht in den Volumina der drei genannten Komponenten berücksichtigt ist. Mit Hilfe der mittleren Waschlösungsdichte ρ_{WM} von LEAN und RICH kann das ermittelte Volumen V_W des Inventars noch in Masse M_W umgerechnet werden.

$$\rho_W = \frac{\rho_{LEAN} + \rho_{RICH}}{2} \quad (5)$$

$$M_W = V_W \cdot \rho_W \quad (6)$$

Um nun die Veränderung des Waschlösungsinventars bzw. den MEA-Verbrauch im Laufe einer Kampagne ermitteln zu können, wird das gesamte Inventar der Anlage in einem repräsentativen Stillstand mit Hilfe der beschriebenen Füllstandswerte und Totvolumen berechnet. Dieser Stillstand sollte größer als 24 Stunden sein, um mögliche Abtropfeffekte aus den Kolonnenschüttungen und daraus resultierende Waschlösungsverluste berücksichtigen zu können. Mit Kenntnis der Masse des Waschlösungsinventars während des Stillstands und der MEA-Konzentration vor dem Stillstand kann der MEA-Verbrauch in kg von Stillstand zu Stillstand bzw. vom Beginn bis zum Ende einer Kampagne ermittelt werden. Für den absoluten MEA-Verbrauch in kg gilt somit folgender Zusammenhang:

$$M_{MEA \text{ Verbrauch}} = M_{MEA \text{ Beginn \& Nachfüllungen}} - M_{MEA \text{ Ende}} - M_{MEA \text{ Proben \& Leckagen}} \quad (7)$$

Der spezifische MEA-Verbrauch $m_{MEA \text{ Verbrauch}}$ in kg MEA/t CO₂ wird auf die während des Betrachtungszeitraums abgeschiedene Menge an CO₂ am Desorber bezogen.

Zu Beginn der Kampagne 2011 wurden 3287 kg MEA und 7979 kg VE-Wasser der CO₂-Testanlage zugeführt. In der nachfolgenden Abbildung 16 ist die Veränderung des Waschlösungsinventars und des MEA-Verbrauchs (inkl. Proben und Leckagen) in kg über den Betriebsstunden dargestellt.

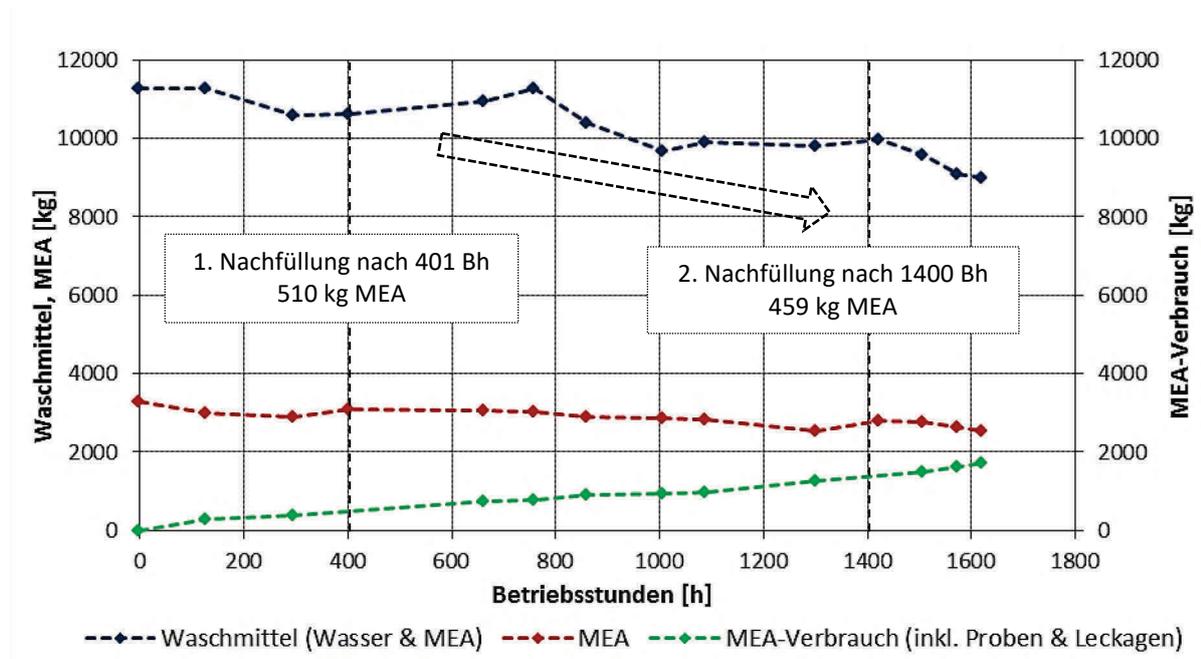


Abbildung 16: Waschmittelinventar und MEA-Verbrauch (inkl. Proben & Leckagen) in MEA 2011

Für die Ermittlung des Inventars werden insgesamt 14 repräsentative Stillstände größer als 24 Stunden ausgewählt. Das Waschmittelinventar nimmt mit den Betriebsstunden ab und der MEA-Verbrauch steigt kontinuierlich an. Die Schwankungen des Inventars sind auf die Wasserbilanz-Regelung zur Einstellung der MEA-Konzentration zurückzuführen.

Die MEA-Konzentration des Waschmittels bewegt sich während der Kampagne zwischen 27,9 und 31,7 Gew. % (Basis CO₂-frei, Mittelwert LEAN und RICH). Im Laufe der Kampagne wurde nach 401 Bh und 1400 Bh jeweils frisches MEA und VE-Wasser nachgefüllt. Unter Berücksichtigung von Verlusten durch Proben und Leckagen in Höhe von 205 kg MEA ergibt sich nach Gleichung (7) ein absoluter MEA-Verbrauch von 1519 kg MEA bzw. ein spezifischer MEA-Verbrauch von 3,55 kg MEA/t CO₂ für die Kampagne 2011.

Die graphischen Darstellungen des Waschmittelinventars und MEA-Verbrauchs der Kampagnen 2013 und 2014 sind im Anhang A 1.3 zu finden. Wie auch in der Kampagne 2011 nimmt das Waschmittelinventar stark ab und der MEA-Verbrauch steigt kontinuierlich im Laufe der beiden Kampagnen an. Während der Kampagnen 2013 und 2014 wurde jeweils einmal frisches MEA und VE-Wasser nachgefüllt. Die Menge der MEA-Nachfüllung (805 kg und 756 kg) und der Zeitpunkt (952 Bh und 951 Bh) lassen auf eine Vergleichbarkeit der Vorgänge und des MEA-Verbrauchs schließen.

Die MEA-Konzentration des Waschmittels und die Ermittlung des MEA-Verbrauchs sind in der nachfolgenden Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: MEA-Konzentration und MEA-Verbrauch

Kampagne	MEA 2011	MEA 2013	MEA 2014
MEA-Konzentration			
[Gew. %]	27,9 - 31,7	26,3 - 30,5	28,6 - 29,9
Ermittlung MEA-Verbrauch			
M_{MEA} Beginn [kg]	3287	3071	2849
M_{MEA} Nachfüllungen [kg]	510 + 459	805	756
M_{MEA} Ende [kg]	2533	1803	2025
M_{MEA} Proben & Leckagen [kg]	205	250	147
M_{MEA} Verbrauch [kg]	1519	1823	1442
m_{MEA} Verbrauch [kg/tCO ₂]	3,55	3,65	3,31

Insgesamt bewegt sich der spezifische MEA-Verbrauch für die drei MEA-Kampagnen in einem Bereich zwischen 3,31 und 3,65 kg MEA/t CO₂.

3.3.2. Veränderung der Waschmittelqualität

Um die Veränderung der Waschmittelqualität und die Degradation qualitativ beschreiben zu können werden die in Kapitel 2.2.2 dargestellten und aus der Literatur bekannten Hauptkomponenten zu verschiedenen Zeitpunkten einer Kampagne im Waschmittel bestimmt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der oxidativen Degradation (primäre und sekundäre Oxidationsprodukte). Da die thermische Degradation in Versuchsanlagen unter realen Bedingungen eine untergeordnete Rolle spielt (vgl. [50], [51], [52]), werden als thermische Produkte lediglich OZD und HEEDA in den Waschmittelproben analysiert.

Mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) werden die organischen und anorganischen HSS-Anionen analysiert [59], [88]. Die Methode zur Bestimmung der HSS-Anionen wurde dabei in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB) in Stuttgart erarbeitet und validiert. Die Metalle Eisen, Nickel und Chrom werden mittels Atomspektroskopie (ICP-OES) bestimmt und die hochmolekularen Degradationsprodukte mit Hilfe der Flüssigkeitschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (LC-MS) detektiert [59]. Die MEA-Konzentration und CO₂-Beladung des Waschmittels werden mit einer Salzsäure-Titration auf die beiden Äquivalenzpunkte ermittelt [89]. Eine Übersicht der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Komponenten mit den verwendeten analytischen Methoden und beteiligten Laboren ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Übersicht der analysierten Komponenten im Waschmittel

Waschmittelkomponente	Quelle	Analytische Methode	Labor
Hitzestabile Salze (HSS)			
Organisch (primäre Oxidationsprodukte): Formiat, Acetat, Oxalat	Oxidative Degradation	IC	Fraunhofer / E.ON
Anorganisch: Sulfat, Chlorid, Nitrat, Nitrit	Rauchgas	IC	Fraunhofer / E.ON
Metalle			
Eisen, Nickel, Chrom	Korrosion	ICP-OES	Fraunhofer / E.ON
Hochmolekulare Degradationsprodukte			
Sekundäre Oxidationsprodukte: HEF, HEA, BHEOX, HEGly, HEHEAA, HEPO	Oxidative Degradation	LC-MS	SINTEF
Thermische Komponenten: OZD, HEEDA	Thermische Degradation	LC-MS	SINTEF
MEA und CO₂			
MEA, CO ₂	Waschmittel	HCl-Titration	EnBW

3.3.2.1. Hitzestabile Salze

Im Waschmittel werden die organischen Anionen Formiat, Acetat und Oxalat (primäre Oxidationsprodukte) und die anorganischen Anionen Sulfat, Chlorid, Nitrat und Nitrit (Reaktionen mit sauren RG-Komponenten) analysiert.

Mit einem Anteil von über 91 % stellen dabei das Formiat, Oxalat und Sulfat den Hauptanteil unter den analysierten HSS-Anionen in der MEA-Kampagne 2011 dar. Der Anstieg der drei Hauptanionen Formiat, Oxalat und Sulfat mit zunehmenden Betriebsstunden sowie die Zusammensetzung der Probe am Ende der Kampagne 2011 sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Konzentrationen der ionischen Komponenten nehmen mit steigenden Betriebsstunden im Waschmittel zu. Dabei spielen die HSS-Anionen Acetat, Nitrat, Nitrit und Chlorid mit Konzentrationen von bis zu 150 mg/l eine eher untergeordnete Rolle.

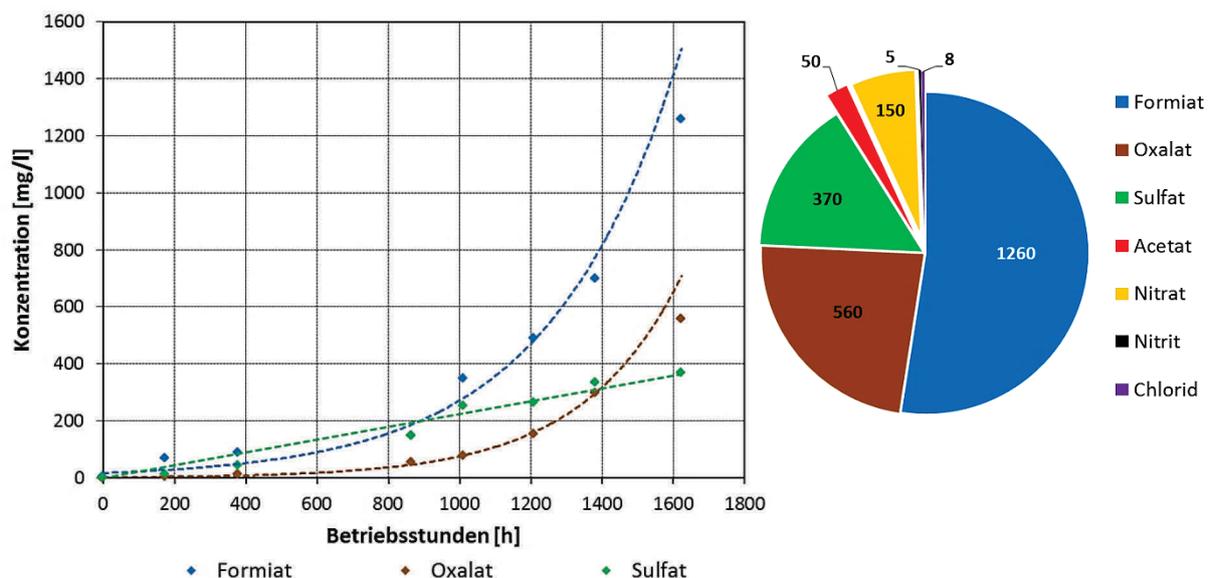


Abbildung 17: Zeitverlauf HSS-Anionen und Zusammensetzung Probe 1622 Bh [mg/l] in MEA 2011

In der Abbildung 17 ist zu erkennen, dass sich organische und anorganische HSS-Anionen unterschiedlich verhalten. Durch den Einsatz des Vorwäschers wird das SO_2 im Rauchgas weitestgehend abgeschieden ($< 5 \text{ mg/m}^3$) und die Sulfatkonzentrationen nehmen auf einem niedrigen Niveau nahezu linear im Waschmittel zu. Im Vergleich dazu steigen die beiden organischen HSS-Anionen mit der Zeit stark an und zeigen ein exponentielles Verhalten. In zahlreichen Literaturquellen wird auch von einem „Eisen-katalytischen Einfluss“ auf die oxidative Degradation berichtet [41], [54], [55], [61], [62]. Dieser verstärkte Einfluss auf die

Bildung der beiden primären Oxidationsprodukte Formiat und Oxalat ist mit zunehmenden Betriebsstunden bzw. steigenden Eisenkonzentrationen im Waschmittel deutlich zu erkennen (vgl. Kapitel 3.3.2.2, Metalle und Verfärbung).

In der MEA-Kampagne 2013 stellen Formiat, Oxalat und Sulfat mit einem Anteil von über 96 % wiederum die drei führenden HSS-Anionen dar. Die Nachfüllung von frischem Waschmittel nach 951 Bh ist im Konzentrationsverlauf in Abbildung 18 zu erkennen. Die Gehalte der Anionen nehmen aufgrund des „Verdünnungseffekts“ zunächst leicht ab und steigen im weiteren Verlauf wieder stärker an. Des Weiteren wird der für die Kampagne 2011 bereits beschriebene Unterschied zwischen den primären Oxidationsprodukten und dem anorganischen Sulfat ersichtlich. Am Ende der Kampagne liegen hohe Konzentrationen von Formiat (3099 mg/l) und Oxalat (1104 mg/l) im Waschmittel vor. Dagegen nehmen die Sulfatkonzentrationen linear auf einem niedrigen Niveau zu.

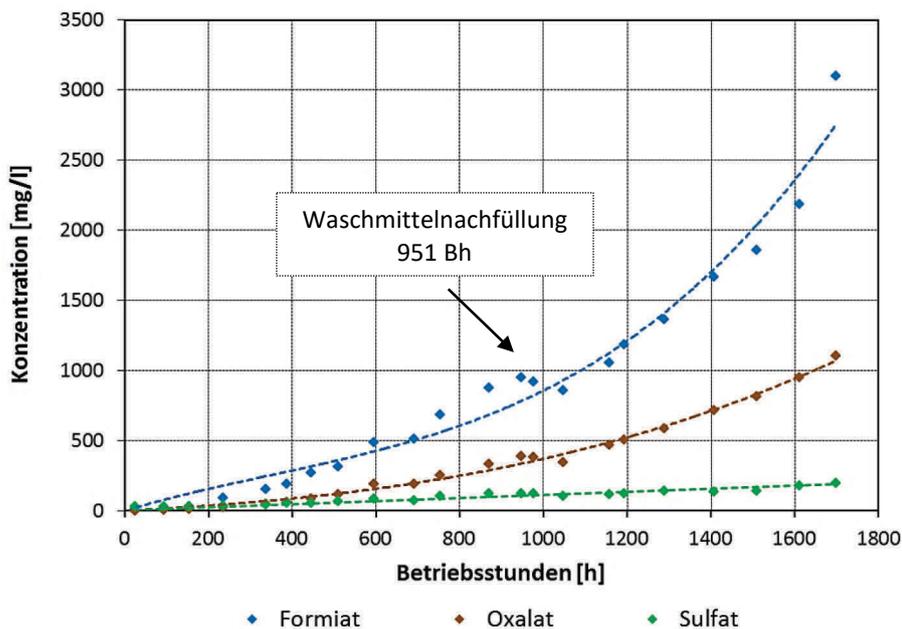


Abbildung 18: Zeitverlauf der HSS-Anionen in MEA 2013

Im Gegensatz zur Kampagne 2011 liegen in der Kampagne 2013 absolut höhere Konzentrationen von Formiat und Oxalat im Waschmittel vor. Diese Tendenz setzt sich auch in der Kampagne 2014 weiter fort. Um eine Vergleichbarkeit der drei Kampagnen herzustellen, sind in der nachfolgenden Abbildung 19 die Konzentrationen von Formiat und Oxalat nach jeweils etwa 1400 Bh im Waschmittel dargestellt.

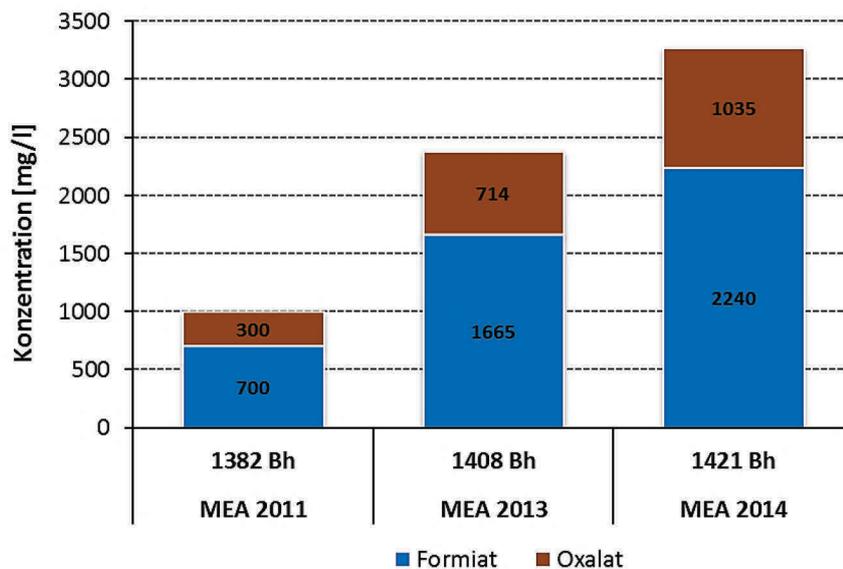


Abbildung 19: Konzentrationen von Formiat und Oxalat nach etwa 1400 Bh

3.3.2.2. Metalle und Verfärbung

Im Waschmittel werden Eisen, Nickel und Chrom als Haupt- bzw. Legierungsbestandteile der verwendeten metallischen Werkstoffe analysiert.

Das Verhalten der drei metallischen Komponenten im Zeitverlauf der Kampagne 2011 und die Verfärbung des Waschmittels sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Konzentrationen von Eisen, Nickel und Chrom nehmen mit den Betriebsstunden zu. Am Ende der Kampagne 2011 liegen hohe Konzentrationen von Eisen (459 mg/l), Chrom (266 mg/l) und Nickel (181 mg/l) im Waschmittel vor. Der Anstieg der Metalle weist, ähnlich wie bei den HSS-Anionen Formiat und Oxalat, ein exponentielles Wachstum auf. Die starke Zunahme der Konzentrationen ab etwa 1000 Bh lässt auf einen katalytischen Einfluss auf die oxidative Degradation (vgl. [41], [54], [55], [61], [62]) bzw. einen erhöhten korrosiven Angriff der Werkstoffe schließen. Unter den organischen HSS-Anionen gelten dabei vor allem Oxalat und Formiat als korrosiv gegenüber den eingesetzten metallischen Werkstoffen [65], [66]. Neben den metallischen Komponenten verändert sich auch die Farbe des Waschmittels im Laufe der Kampagne von anfangs farblos über gelb und rot in dunkelbraun. Diese Verfärbung kann als optischer Indikator für die zunehmende Eisenkonzentration im Waschmittel gewertet werden, da MEA und Eisen dunkelrotbraune Komplexverbindungen ausbilden können [40], [90], [91].

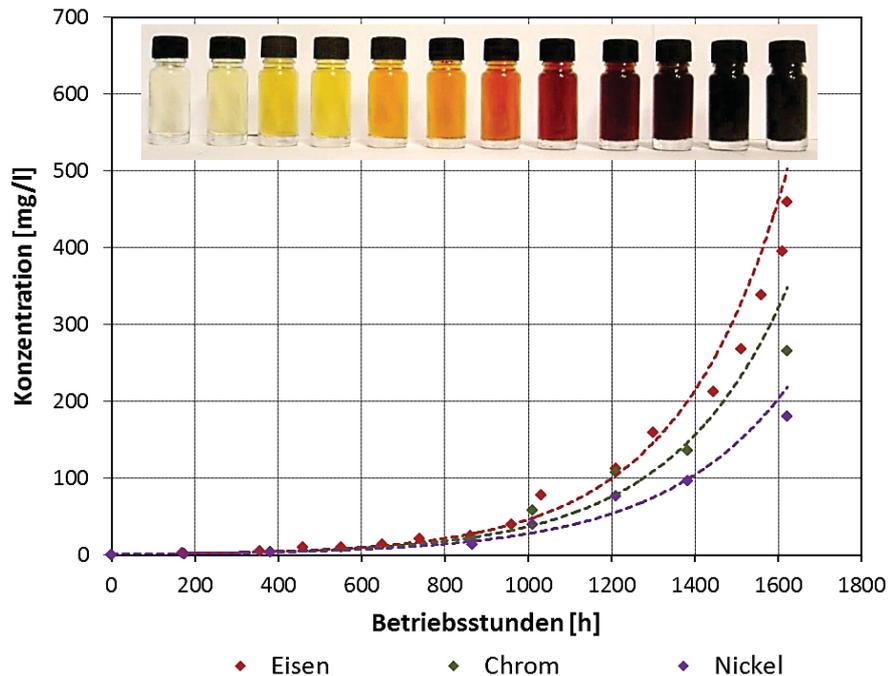


Abbildung 20: Zeitverlauf der Metalle und Verfärbung des Waschmittels in MEA 2011

Auch am Ende der MEA-Kampagne 2013 liegen hohe Konzentrationen von Eisen (938 mg/l), Chrom (629 mg/l) und Nickel (442 mg/l) vor und das Waschmittel ist dunkelbraun verfärbt. Insgesamt nehmen die Konzentrationen der metallischen Komponenten ebenso wie die HSS-Anionen Formiat und Oxalat von Kampagne zu Kampagne zu. Unter Berücksichtigung des Waschmittelinventars in der Anlage konnten folgende Mengen an gelöstem Eisen am Ende der jeweiligen Kampagne berechnet werden: MEA 2011: 3,8 kg, MEA 2013: 5,4 kg, MEA 2014: 5,9 kg. Der Anstieg der genannten Bestandteile lässt neben einem verstärkten korrosiven Angriff auch den erhöhten katalytischen Einfluss von Eisen auf die oxidative Degradation des Waschmittels erkennen (vgl. Abbildung 19, Konzentrationen von Formiat und Oxalat nach etwa 1400 Bh).

Die hohen Gehalte an metallischen Komponenten im Waschmittel deuten auf eine Korrosion von in der CO₂-Testanlage verbauten metallischen Werkstoffen hin. Um dieser Hypothese nachzugehen, wurden nach der MEA-Kampagne 2011 an der Materialprüfanstalt (MPA) der Universität Stuttgart Werkstoffuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) einzelne Platten (RICH und LEAN-Seite) aus dem Kreuzstromwärmeübertrager WT 2.2, die Füllkörper aus dem Desorber und der untere Bereich des

Desorbersumpfes (Oberflächenabdruck) metallurgisch untersucht. Im Rahmen dieser Oberflächenuntersuchungen wurde ein leichter korrosiver Angriff der Werkstoffe auf der LEAN-Seite des Wärmeübertragers WT 2.2 und im gesamten Bereich des Desorbers durch eine raue und zerklüftete Oberfläche festgestellt [32].

3.3.2.3. Hochmolekulare Degradationsprodukte

Die hochmolekularen Degradationsprodukte (DP) wurden mittels LC-MS von der SINTEF in Norwegen analysiert. Der Schwerpunkt der durchgeführten Analysen liegt dabei auf den sekundären Oxidationsprodukten mit insgesamt sechs Komponenten (HEF, HEA, BHEOX, HEGly, HEHEAA und HEPO) und den beiden thermischen Produkten OZD und HEEDA (vgl. Kapitel 2.2.2 und 3.3.2).

In der nachfolgenden Abbildung ist die Zusammensetzung der Probe am Ende der Kampagne 2011 nach 1622 Bh dargestellt. Es liegen sehr hohe Konzentrationen von HEPO (38286 mg/l) und HEGly (13932 mg/l) vor. Zusammen mit HEHEAA (3979 mg/l) stellen diese drei Komponenten den Hauptanteil von über 94 % unter den analysierten Verbindungen dar.

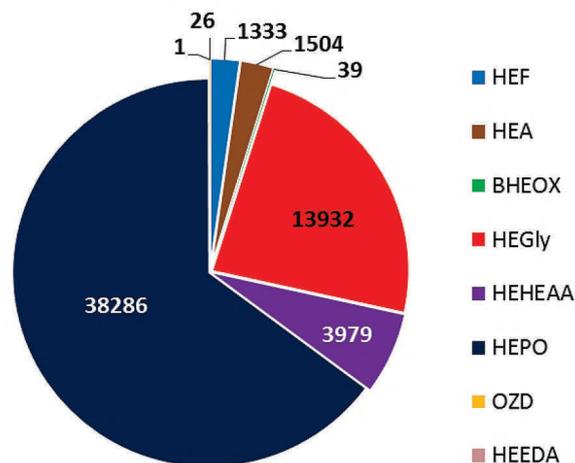


Abbildung 21: Zusammensetzung DP der Probe nach 1622 Bh [mg/l] in MEA 2011

Die Konzentrationen der analysierten Amide HEF (1333 mg/l), HEA (1504 mg/l) und BHEOX (39 mg/l) liegen in einem mittleren Bereich vor, während die beiden thermischen Produkte OZD (26 mg/l) und HEEDA (1 mg/l) nur in geringen Konzentrationen festzustellen sind.

In der MEA-Kampagne 2013 werden die hochmolekularen Degradationsprodukte zu vier verschiedenen Zeitpunkten im Waschmittel bestimmt. Dabei bilden zu Kampagnenende wieder die sekundären Oxidationsprodukte HEPO (48119 mg/l), HEGly (18231 mg/l) und HEHEAA (7589 mg/l) mit über 90 % den Hauptanteil der analysierten Komponenten. Der Anstieg der drei Hauptkomponenten im Waschmittel sowie die Zusammensetzung der Probe nach 1701 Bh sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

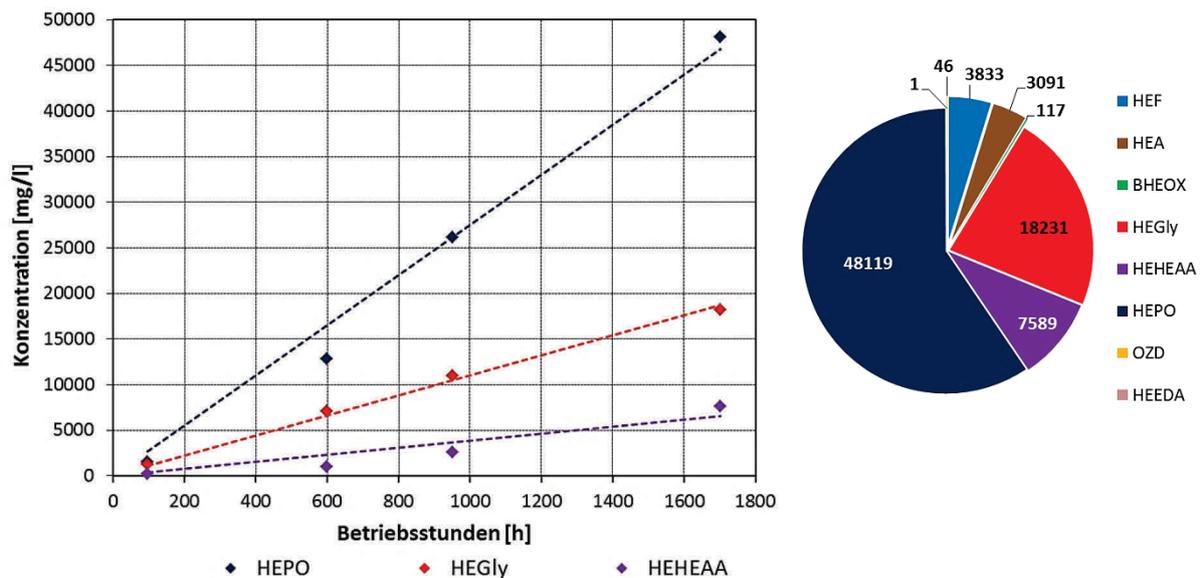


Abbildung 22: Zeitverlauf von HEPO, HEGly, HEHEAA und Zusammensetzung DP in der Probe nach 1701 Bh [mg/l] in MEA 2013

Die Konzentrationen von HEPO, HEGly und HEHEAA nehmen auf einem hohen Niveau nahezu linear mit zunehmenden Betriebsstunden zu. Die Amide (HEF, HEA, BHEOX) liegen in einem mittleren Konzentrationsbereich und die beiden thermischen Produkte (OZD, HEEDA) sind zu vernachlässigen.

Der Anstieg von HEF, HEA und BHEOX über den Betriebsstunden ist in der nachfolgenden Abbildung 23 dargestellt. Vergleichbar mit den primären Oxidationsprodukten nehmen auch hier die Konzentrationen mit der Zeit verstärkt zu. Bei der Korrelation der Konzentrationen von Formiat und HEF wird in allen drei MEA-Kampagnen ein Zusammenhang zwischen den primären und sekundären Oxidationsprodukten deutlich (vgl. Abbildung 24).

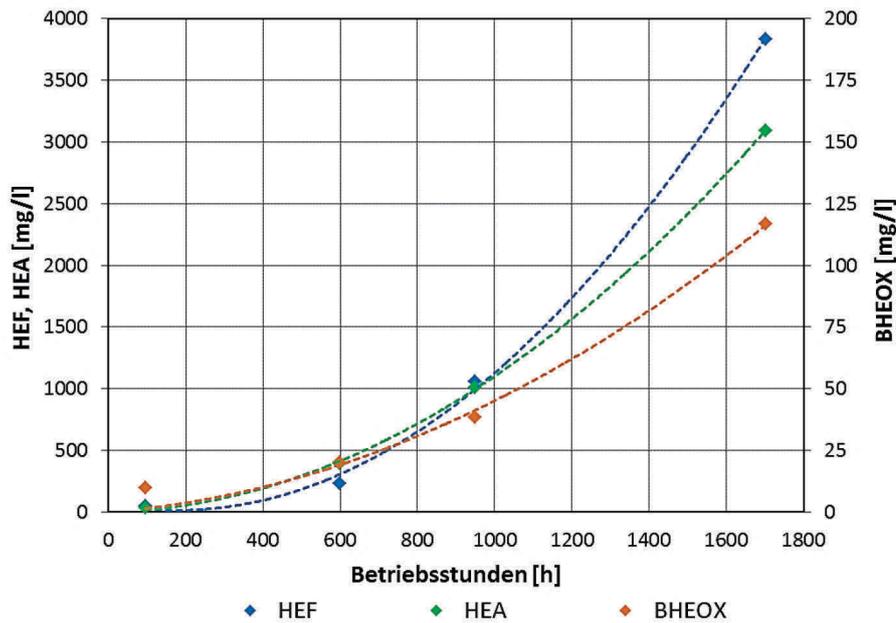


Abbildung 23: Zeitverlauf von HEF, HEA und BHEOX in MEA 2013

Das chemische Gleichgewicht zwischen dem primären (Formiat) und dem sekundären (HEF) Oxidationsprodukt ist durch die Korrelation deutlich zu erkennen (vgl. Abbildung 4, Bildung von Amiden aus Carbonsäuren): Je höher die Formiatkonzentrationen steigen desto höher liegen auch die HEF-Konzentrationen im Waschmittel vor.

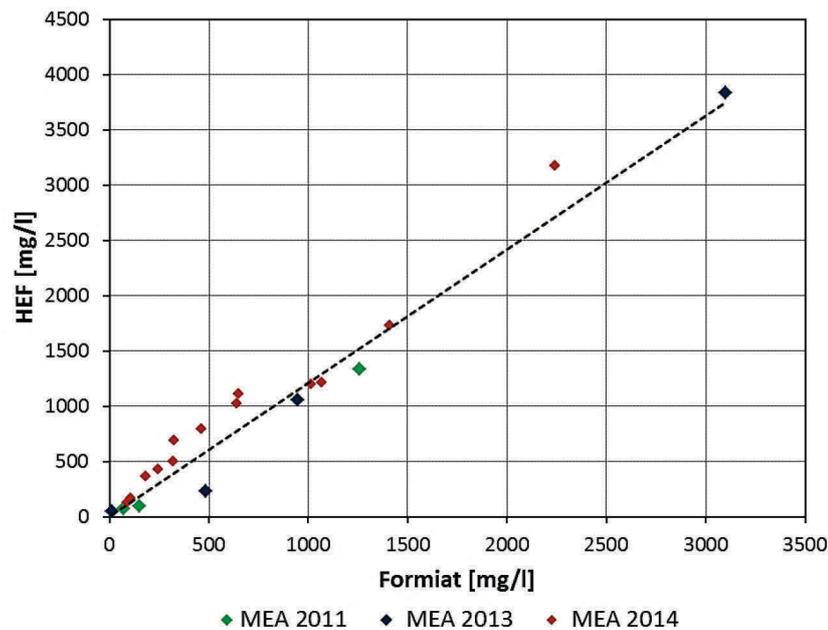


Abbildung 24: Korrelation für das System „Formiat-HEF“

Die beschriebenen Verhältnisse der Degradationsprodukte wiederholen sich in der MEA-Kampagne 2014. Auch dort dominieren die Konzentrationen von HEPO (41301 mg/l), HEGly (17511 mg/l) und HEHAA (5599 mg/l) im Waschmittel nach 1421 Bh.

3.3.2.4. Flüchtige Komponenten

Im Vorfeld zur MEA-Kampagne 2014 wurde am Absorberkopf ein FTIR vom Typ Gasmet CX 4000 zur kontinuierlichen Messung flüchtiger Komponenten installiert. Über eine Membranpumpe wird das Rauchgas kontinuierlich dem FTIR-Analysator zugeführt. Um eine Kondensation mit einer möglichen Säuretaupunktunterschreitung zu vermeiden, sind die Messgasleitung und das gesamte Messsystem auf eine Temperatur von 180 °C beheizt. Neben den flüchtigen primären Oxidationsprodukten können Amine und saure RG-Komponenten (SO₂, NO_x) mit dem FTIR gemessen werden. Die Massenkonzentrationen in mg/m³ der erfassten Komponenten sind dabei auf den Normzustand feucht (T = 0 °C, p = 101325 N/m²) bezogen. Dieser wird im Folgenden bei den jeweiligen Konzentrationen nicht mehr explizit ausgewiesen. Eine Übersicht der flüchtigen Komponenten unter Angabe von Messbereichen ist in Tabelle 11 im Anhang A 1.4 zu finden.

Bei der Kampagne 2014 stellt das NH₃ mit Konzentrationen von bis zu 341 mg/m³ im CO₂-armen Rauchgas die Hauptkomponente dar. Die Konzentrationen der beiden Aldehyde (Formaldehyd und Acetaldehyd) sind hingegen gering und bewegen sich mit max. 4 mg/m³ am unteren Ende des Messbereichs. Essig- und Ameisensäure sowie Methyl- und Dimethylamin sind mit Werten von unter 1 mg/m³ zu vernachlässigen. Neben den erwähnten flüchtigen Komponenten werden stark schwankende MEA-Konzentrationen mit hohen Spitzen von über 300 mg/m³ gemessen. Im zeitlichen Mittel der Kampagne liegen die MEA-Konzentrationen im CO₂-armen Rauchgas bei 23 mg/m³. Diese MEA-Emissionen sind jedoch nicht Ursache der Waschmitteldegradation, sondern resultieren vor allem aus einem Mitriss bzw. einer Absorption von Aerosolen. Eine vertiefende Analyse dieser Amin-Emissionen ist nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit, dafür wird auf folgende weiterführende Literatur verwiesen: [62], [92], [93].

Der folgenden Abbildung 25 können die NH₃-Konzentrationen im CO₂-armen Rauchgas und die Eisenkonzentrationen im Waschmittel während der MEA-Kampagne 2014 entnommen werden. Die NH₃-Gehalte im Rauchgas sind dabei als Stundenmittelwert zur jeweiligen Betriebsstunde dargestellt.

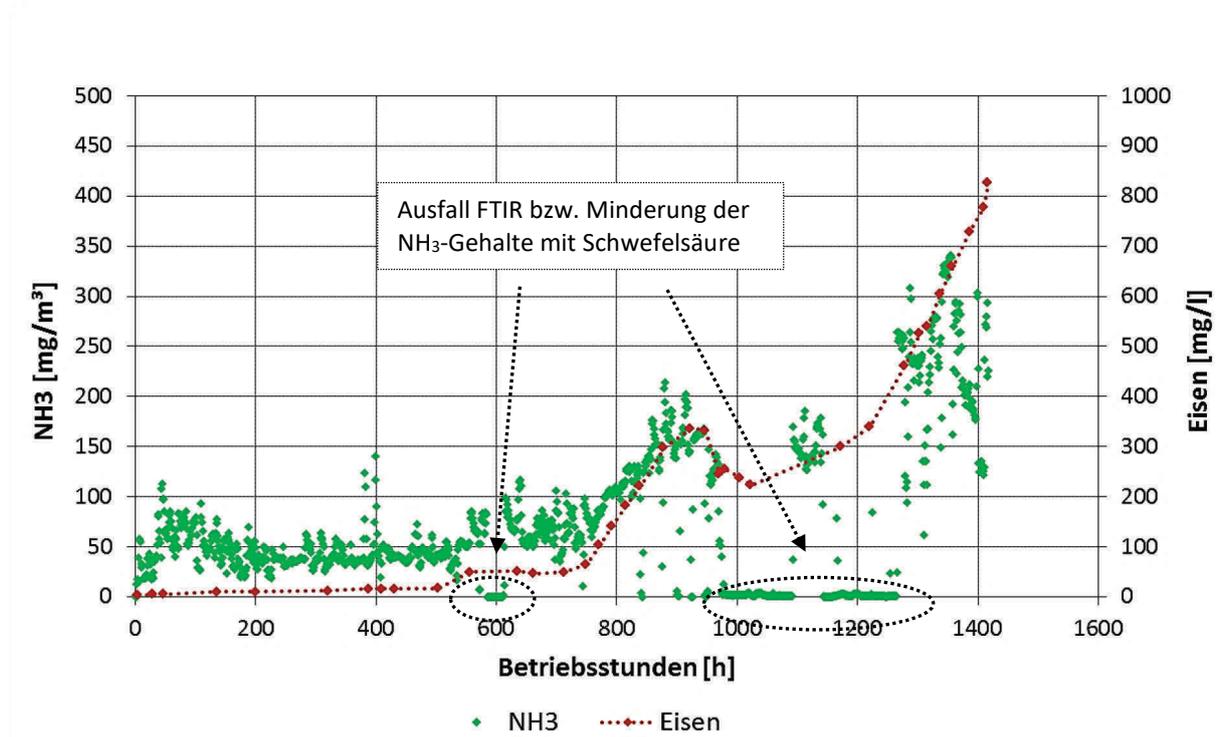


Abbildung 25: NH_3 -Konzentrationen im CO_2 -armen Rauchgas am Absorberkopf in mg/m^3 i.N. (f.) und Eisenkonzentrationen im Waschmittel in mg/l in MEA 2014 nach [94]

Die NH_3 -Konzentrationen am Absorberkopf nehmen mit steigenden Eisenkonzentrationen im Waschmittel zu. Im Zeitraum zwischen 840 und 1267 Bh wurde die zweite Waschstufe mit einer 96 %-igen Schwefelsäure und einem pH-Wert von kleiner 6 betrieben. Dabei konnten die NH_3 -Gehalte auf Werte von unter $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ im CO_2 -armen Rauchgas gemindert werden. Die Ergebnisse vom Einsatz der zweiten Waschstufe zur Emissionsminderung wurden vom Autor dieser Arbeit im Rahmen der OCTAVIUS-Konferenz im Vorfeld der Weltklimakonferenz 2015 in Paris vorgestellt [94]. In dem dargestellten Verlauf der Eisenkonzentrationen ist auch die Nachfüllung von frischem Waschmittel nach 951 Bh durch eine Konzentrationsabnahme zu erkennen (Verdünnungseffekt).

Um den Zusammenhang der beiden Komponenten zu veranschaulichen, ist in der folgenden Abbildung 26 die Korrelation zwischen den Eisenkonzentrationen im Waschmittel und den NH_3 -Gehalten im Rauchgas dargestellt: Je höher die Eisenkonzentrationen desto höher fallen auch die NH_3 -Gehalte aus.

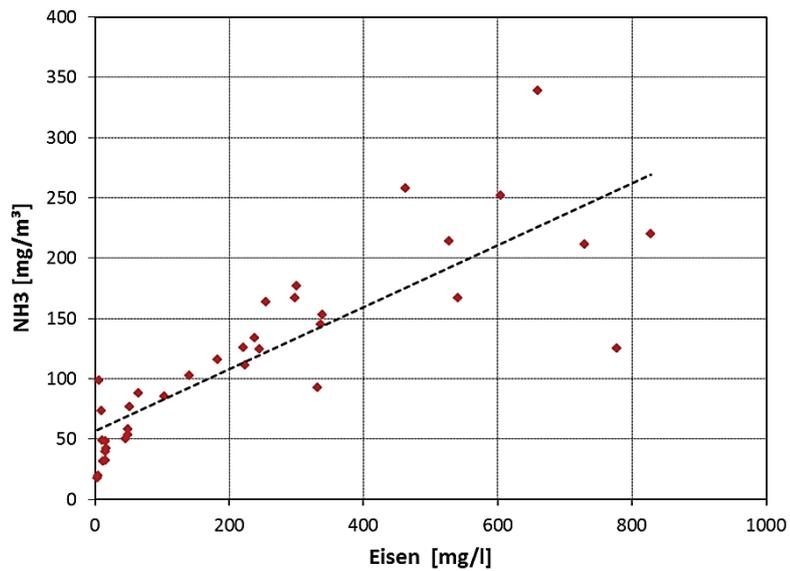


Abbildung 26: Korrelation der NH₃-Konzentrationen [mg/m³ i.N. (f.)] und Eisenkonzentrationen [mg/l] in MEA 2014

Der Einfluss von Eisen auf die Degradation bzw. auf die Höhe der NH₃-Emissionen ist aus zahlreichen Untersuchungen bekannt [54], [55], [62] und kann durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden.

3.3.3. MEA-Verbrauch durch Degradation

Der ermittelte MEA-Verbrauch in Höhe von 3,31 bis 3,65 kg MEA/t CO₂ wird im Folgenden mit Hilfe der analysierten Komponenten im Waschmittel und den flüchtigen Komponenten am Absorberkopf erklärt. Um die verbrauchte Menge an MEA quantitativ beschreiben zu können, wird die für die Bildung der jeweiligen Komponente benötigte Stoffmenge in „MEA-Äquivalente“ umgerechnet. Die Berechnung der MEA-Äquivalente ist im Anhang A 1.5 zu finden. Der MEA-Verbrauch (inkl. Proben & Leckagen) gliedert sich in die folgenden vier Hauptbestandteile:

- hitzestabile Salze (HSS)
- hochmolekulare Degradationsprodukte (DP)
- flüchtige Komponenten
- Proben und Leckagen

Der absolute MEA-Verbrauch (inkl. Proben & Leckagen) für die Kampagne 2014 beträgt 1589 kg MEA. Für die Berechnung der MEA-Äquivalente wurden die Waschmittelanalysen (HSS, DP) am Ende der Kampagne nach 1421 Bh und die kumulierten Emissionsfrachten am Absorberkopf verwendet (vgl. Anhang A 1.5). Am Desorber werden keine flüchtigen Komponenten kontinuierlich gemessen. Aus der Bildung von Hirschhornsalz und Einzelmessungen aus dem Jahr 2012 ist jedoch bekannt, dass auch im CO₂-Produktstrom am Desorberkopf beachtenswerte NH₃-Konzentrationen vorhanden sind.

In der nachfolgenden Abbildung 27 ist der MEA-Verbrauch dargestellt. Die MEA-Bilanz lässt sich für die MEA-Kampagne 2014 unter Berücksichtigung der vier genannten Hauptbestandteile zu etwa 90 % schließen. Den höchsten MEA-Verbrauch stellen dabei die flüchtigen Komponenten mit 41 % und die hochmolekularen Degradationsprodukte mit 37 % dar. Unter den flüchtigen Komponenten im CO₂-armen Rauchgas dominieren die NH₃-Konzentrationen mit 608 kg MEA_{Äq} gefolgt von den MEA-Konzentrationen mit 39 kg MEA. Die beiden sekundären Oxidationsprodukte HEPO und HEGly stellen mit 373 kg MEA_{Äq} bzw. 128 kg MEA_{Äq} den größten Anteil am MEA-Verbrauch unter den hochmolekularen Degradationsprodukten dar.

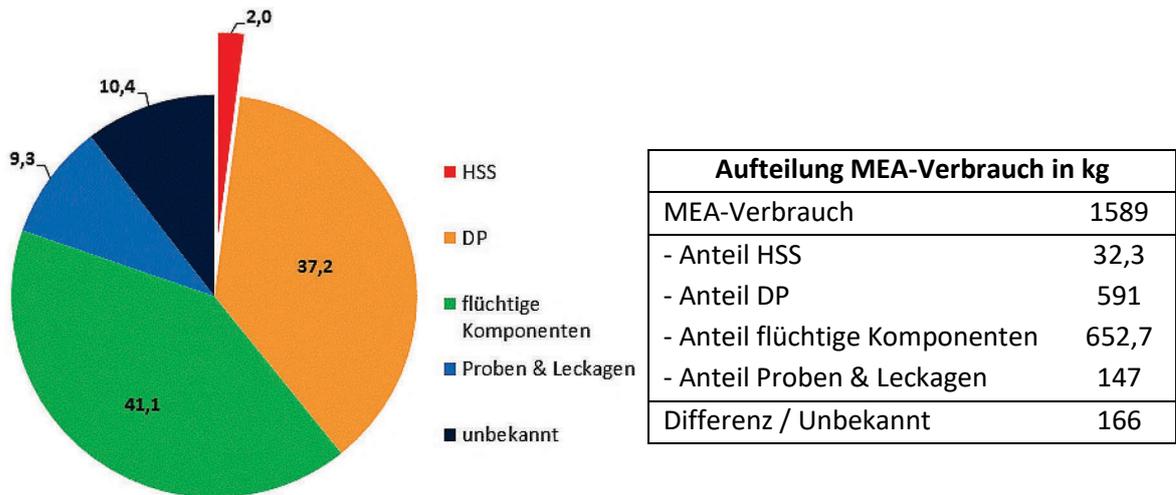


Abbildung 27: Aufteilung MEA-Verbrauch (inkl. Proben & Leckagen), links in [%] und rechts in [kg MEA_{Äq}] in MEA 2014

Das Ergebnis der detaillierten Beschreibung des MEA-Verbrauchs passt auch zu den beiden Kampagnen aus den Jahren 2011 und 2013. Da in diesen Kampagnen jedoch keine flüchtigen Komponenten am Absorberkopf mittels FTIR erfasst wurden, beträgt der Anteil „Unbekannt“ dort über 50 % (vgl. Anhang A 1.5).

3.4. Schlussfolgerungen

Mit zunehmenden Betriebsstunden verändert sich die Qualität des Waschmittels. Die Ergebnisse aus den MEA-Kampagnen in den Jahren 2011, 2013 und 2014 zeigen, dass unter den vorherrschenden realen Betriebsbedingungen bereits nach kurzen Betriebszeiten von weniger als 1000 Bh erhöhte Konzentrationen von Degradationsprodukten und metallischen Komponenten im Waschmittel vorliegen.

Diese Veränderung ist Folge einer oxidativen Degradation des Waschmittels und hat einen hohen MEA-Verbrauch von bis zu 3,65 kg MEA/t CO₂ sowie ein instabiles Betriebsverhalten der CO₂-Testanlage zur Folge. Das Vorhandensein der metallischen Komponenten Eisen, Nickel und Chrom mit Konzentrationen von bis zu 938 mg/l Eisen lassen auf einen korrosiven Angriff der metallischen Werkstoffe schließen. Dabei gelten vor allem die beiden primären Oxidationsprodukte Oxalat und Formiat als korrosiv. Die oxidative Degradation wird durch Eisen verstärkt. Dieser aus der Literatur bekannte katalytische Einfluss kann bei der Bildung der primären Oxidationsprodukte NH₃, Formiat und Oxalat sowie den sekundären Oxidationsprodukten HEF, HEA und BHEOX beobachtet werden. Formiat, Oxalat und Sulfat stellen mit einem Anteil von über 91 % die drei führenden HSS-Anionen dar. Die restlichen analysierten HSS-Anionen (Acetat, Nitrat, Nitrit, Chlorid) spielen aufgrund der niedrigen Konzentrationen eine untergeordnete Rolle. Die Hauptkomponenten sind die drei sekundären Oxidationsprodukte HEPO, HEGly und HEHEAA mit sehr hohen Konzentrationen. Die beiden analysierten thermischen Degradationsprodukte OZD und HEEDA liegen in niedrigen Konzentrationen im Waschmittel vor. Die thermische Degradation kann daher unter den Prozessbedingungen in der CO₂-Testanlage vernachlässigt werden. Bei den gemessenen flüchtigen Komponenten im CO₂-armen Rauchgas dominieren die NH₃-Konzentrationen mit Werten von über 300 mg/m³. Sie können auch als „Online-Indikator“ für die oxidative Degradation gewertet werden.

Insgesamt nehmen die Konzentrationen der organischen und metallischen Komponenten im Waschmittel von Kampagne zu Kampagne zu. Diese Zunahme kann u.a. mit einem um 20 % höheren RG-Volumenstrom („erhöhter Sauerstoffeintrag“) in den Kampagnen 2013 und 2014 erklärt werden. Eine weitere mögliche Interpretation ist, dass der festgestellte korrosive Angriff der metallischen Werkstoffe nach der Kampagne 2011 weiter fortschreitet und somit einen verstärkten katalytischen Einfluss auf die oxidative Degradation in den folgenden Kampagnen verursacht.

Der ermittelte MEA-Verbrauch von 3,31 bis 3,65 kg MEA/t CO₂ lässt sich durch die Bildung der Degradationsprodukte erklären. Die MEA-Bilanz kann in der Kampagne 2014 zu 90 % geschlossen werden.

Die Erkenntnisse aus den dargestellten MEA-Kampagnen lassen folgendes Fazit zu: Für einen langfristigen, stabilen und wirtschaftlichen Betrieb sind Aufbereitungsverfahren zur Minderung von Degradationsprodukten im Waschmittel erforderlich. Auf Grundlage der hier ausgeführten Ergebnisse und Schlussfolgerungen zur Waschmitteldegradation unter realen Betriebsbedingungen werden als vielversprechende Verfahren die Elektro-Dialyse und die Membranfiltration verstanden. Im folgenden Kapitel 4 werden daher diese Verfahren zur Aufbereitung von Waschmittel aus der CO₂-Testanlage experimentell untersucht und die Ergebnisse im Detail dargestellt.

4. Aufbereitungsverfahren für wässrige MEA-Lösungen

In diesem Kapitel werden die Elektro-Dialyse und die Membranfiltration zur Minderung von Degradationsprodukten im Waschmittel betrachtet. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Elektro-Dialyse (ED) mit einer Untersuchung der konventionellen und bipolaren Ausführung. Während die konventionelle ED zur Aufbereitung von wässrigen Aminlösungen bereits als Grundverfahren aus der Petrochemie bekannt ist, wird die bipolare ED als ein neues und innovatives Verfahren erprobt. Als Verfahrenskombination wird die bipolare ED bislang vor allem zur Gewinnung von Säuren und Laugen aus Salzlösungen in der chemischen Industrie verwendet [83].

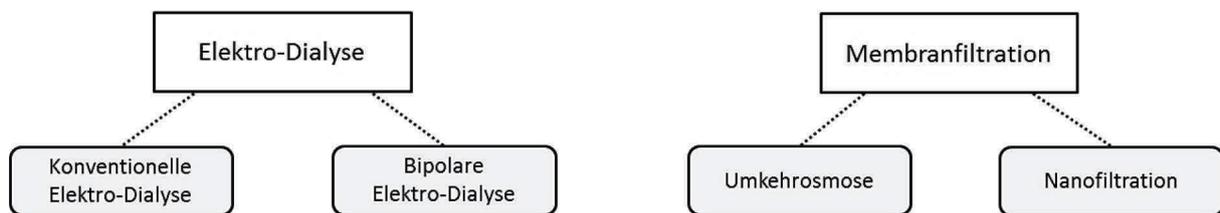


Abbildung 28: Übersicht der betrachteten Aufbereitungsverfahren

Neben der grundlegenden Untersuchung der ED wird die Membranfiltration anhand der beiden Verfahren Umkehrosmose und Nanofiltration herangezogen. Dabei wird die Umkehrosmose zunächst in Kombination mit einer vorgeschalteten ED für eine weitere Behandlung des ED-Konzentrats betrachtet. Anschließend werden die Verfahren Umkehrosmose und Nanofiltration zur Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen experimentell untersucht.

4.1. Elektro-Dialyse

Die Zielsetzung einer Aufbereitung mit der Elektro-Dialyse ist eine Minderung von ionischen Komponenten im Waschmittel. Als anionische Komponenten liegen im Waschmittelkreislauf „Absorber-Desorber“ die organischen primären Oxidationsprodukte und die anorganischen Komponenten vor. Diese Anionen reagieren mit MEA zu hitzestabilen Salzen (HSS), die unter den Prozessbedingungen im Desorber nicht regenerierbar sind und sich daher zunehmend im Waschmittel anreichern. Nach den Erkenntnissen der MEA-Kampagnen stellen dabei Formiat, Oxalat und Sulfat mit einem Anteil von über 91 % unter den analysierten HSS-Anionen die Hauptkomponenten dar. Durch die gezielte Minderung von Formiat und Oxalat im Waschmittel kann eine HSS-Korrosion mit einem „Eisen-katalytischen Einfluss“ auf die oxidative Degradation verringert werden. Auch eine Weiterreaktion zu den sekundären Oxidationsprodukten, die mit einem hohen MEA-Verbrauch verbunden ist, könnte durch die Reduktion der beiden primären Oxidationsprodukte eingeschränkt werden. Neben den genannten HSS-Anionen liegen als weitere ionische Komponenten das Carbamat-Anion (RNHCOO^-) und das MEA-Kation (RNH_3^+) aus der Absorption von CO_2 im beladenen Waschmittel vor. Diese beiden MEA-Ionen können ebenfalls durch die Membrane wandern und einen MEA-Verlust im Konzentrat bzw. Abfallstrom erzeugen. Da das Amin MEA den „Wertstoff“ für die CO_2 -Abscheidung darstellt, sollte der MEA-Verlust im Konzentrat durch die Aufbereitung mit der ED so gering wie möglich ausfallen.

Die Aufbereitungsversuche wurden an einer ED-Versuchsanlage während der MEA-Kampagne 2013 durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde im Bypass nach dem LEAN-Kühler WT 2.3 an den Waschmittelkreislauf der CO_2 -Testanlage angeschlossen (vgl. Abbildung 10, Verfahrensfließbild CO_2 -Testanlage Heilbronn). Die Hauptströme und Behälter der ED-Versuchsanlage sind schematisch in der nachfolgenden Abbildung 29 dargestellt.

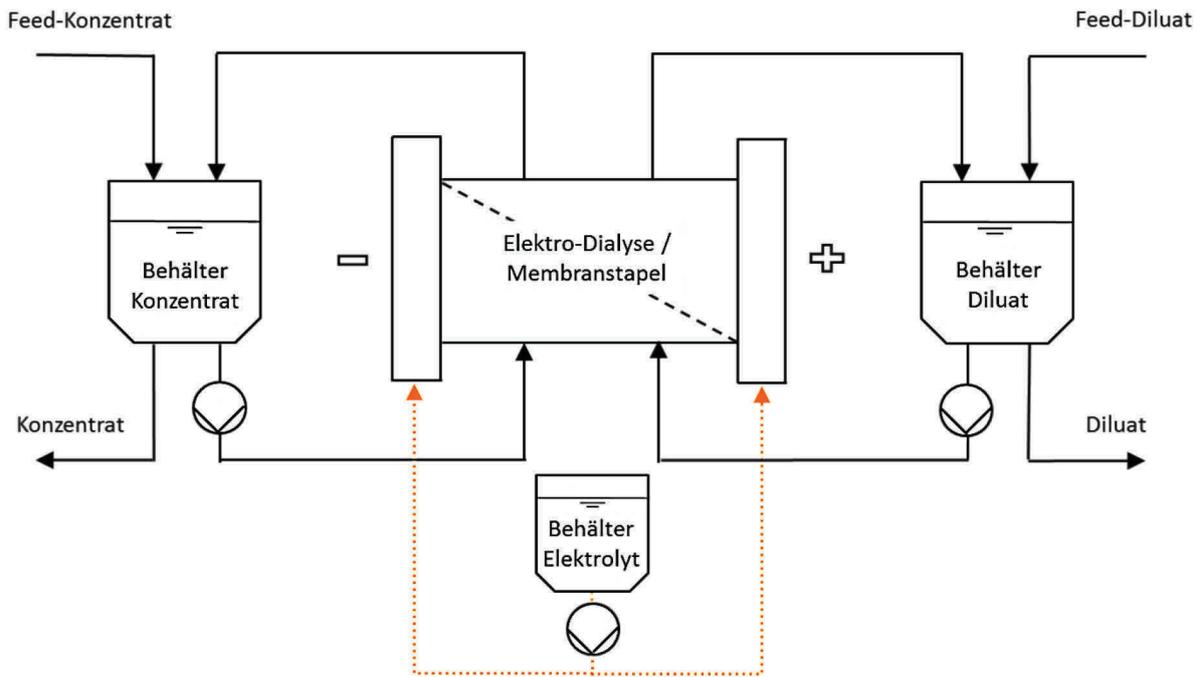


Abbildung 29: Schema der ED-Versuchsanlage

Vor der eigentlichen Aufbereitung in der Versuchsanlage wird das Feed-Medium (Waschmittel) noch mit einem Kerzenfilter (5 μm) vorgefiltert, um ungelöste partikuläre Komponenten aus dem Waschmittel zu entfernen. Zu Beginn eines Aufbereitungsversuchs werden die beiden Behälter „Diluat“ und „Konzentrat“ mit jeweils 5 Liter Feed-Medium (Feed-Diluat und Feed-Konzentrat) gefüllt und der Volumenstrom in beiden Kreisläufen auf etwa 220 l/h eingestellt. Zur Sicherstellung eines Stromflusses werden die Anode und Kathode des Membranstapels mit einer 2,5 % Natriumsulfat-Lösung als Elektrolyt gespült. Die Leitfähigkeit des Elektrolyts wird regelmäßig überprüft und bei Bedarf (Leitfähigkeit < 25 mS/cm) erneuert.

Nach Einstellung der Spannung U auf den Soll-Wert von 20 V wird die ED in einem zweistündigen Batch-Betrieb spannungskonstant betrieben. Für alle durchgeführten ED-Versuche werden die gleichen Versuchseinstellungen vorgenommen. Eine Übersicht der Kenndaten und Messparameter ist in Tabelle 13 im Anhang A 2 zu finden. Neben der Leitfähigkeit und dem pH-Wert werden auch die Spannung U und der Strom I gemessen. Der elektrische Energieverbrauch E_{ED} für die Aufbereitung kann nach Gleichung (8) ermittelt werden [83]. Mit Hilfe von E_{ED} ist ein qualitativer Vergleich der durchgeführten Aufbereitungsversuche möglich.

$$E_{ED} = U \cdot I \cdot t \quad (8)$$

Während der zweistündigen Aufbereitung im Batch-Betrieb ändern sich prozessbedingt die Füllstände in den beiden Behältern „Diluat“ und „Konzentrat“, da bei der Ionen-Wanderung durch die Membran die Hydrathülle der Ionen mit transportiert wird [72], [95]. Das Volumen im Diluat-Behälter nimmt dabei stets ab und im Konzentrat-Behälter entsprechend zu.

Unter Berücksichtigung der Konzentration c_i der Komponente i kann anhand der beiden Behältervolumina die Massen- und Komponentenbilanz zwischen Feed (F), Diluat (D) und Konzentrat (K) nach den Gleichungen (9) und (10) ermittelt werden.

$$M_i = c_i \cdot V_i \quad (9)$$

$$M_{ges, i} = 2 \cdot M_{F, i} = M_{D, i} + M_{K, i} \quad (10)$$

Der ED-Stack enthält insgesamt 9 Zellpaare und besitzt eine Membranfläche A_{ED} von $0,9 \text{ m}^2$. Der konstruktive Aufbau des Membranstapels ermöglicht eine leichte Demontage im Zuge von Inspektionen sowie einen Austausch von Membranen.



Abbildung 30: ED-Stack, links: geschlossen, rechts: geöffnet

Im Rahmen der Aufbereitungsversuche an der ED-Versuchsanlage werden drei verschiedene Membrantypen, Anionen- (AAM), Kationenaustauscher (KAM) und bipolare Membran, der Firma Fuma-Tech verwendet. Neben einer Betrachtung der konventionellen ED mit AAM und KAM im Wechsel (vgl. Kapitel 2.3) ist dadurch eine Untersuchung der bipolaren ED möglich. Nach der bipolaren Ausführung ist der Membranstapel aus bipolaren Membranen (BPM) und je nach ED-Konzept in Kombination mit AAM oder KAM aufgebaut.

Eine BPM besteht dabei aus einer zusammengesetzten AAM und KAM mit einer Zwischenschicht aus Wasser und ist für Ionen undurchlässig. Während des ED-Prozesses werden durch Wasserspaltung Oxonium-Ionen (H^+) und Hydroxid-Ionen (OH^-) erzeugt und jeweils in die benachbarte Zellkammer abgegeben. Auf diese Weise steigt der pH-Wert in einem Kreislauf und es entsteht eine Lauge, während der pH-Wert in dem anderen Kreislauf sinkt und sich eine Säure bildet [72], [83], [84], [96].

Weitere Informationen zu den verwendeten Membranen im ED-Stack sind im Anhang A 2, Tabelle 14 zu finden. Durch eine Variation der Membranstapelung ist die Untersuchung von verschiedenen ED-Konzepten möglich. Eine Übersicht der drei betrachteten Konzepte A-K, A-BP und K-BP sowie die durchgeführten Versuchsreihen sind nachfolgend in einer Übersicht dargestellt.

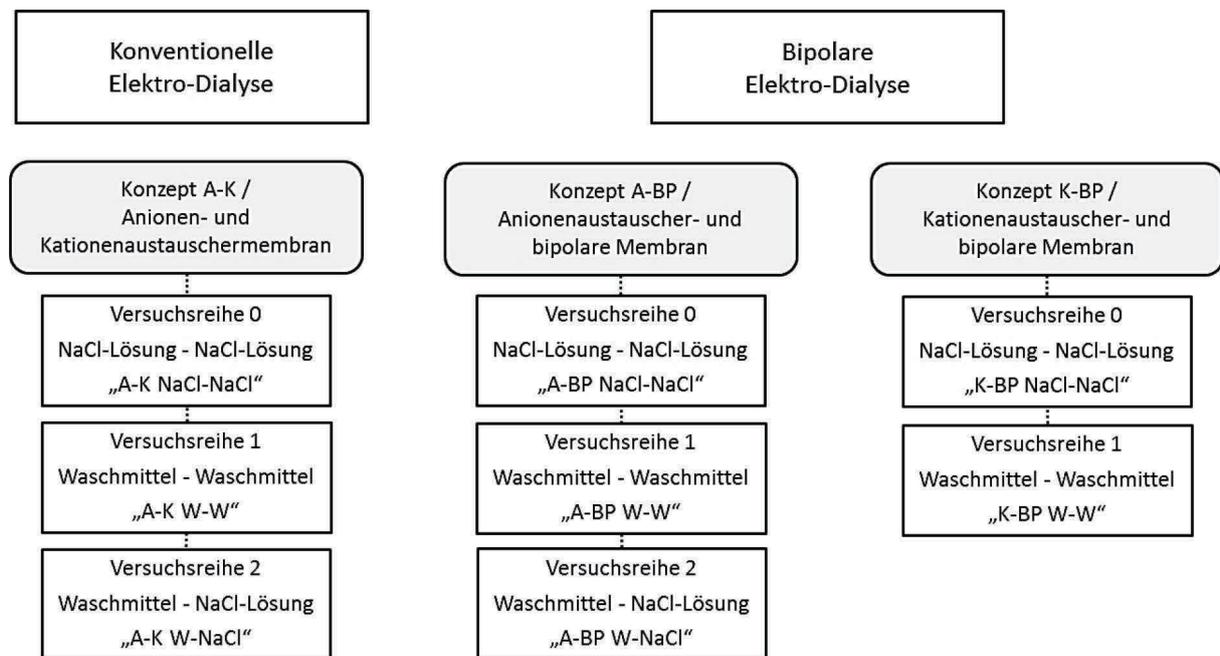


Abbildung 31: Übersicht über die ED-Konzepte und Versuchsreihen mit jeweils verwendetem Feed-Medium im Diluat- und Konzentrat-Behälter

Mit der sogenannten **Versuchsreihe 0** (Kontrollversuche) wird der korrekte Aufbau des Membranstapels nach einem Konzeptwechsel mit einer NaCl-Lösung als Feed-Medium im Diluat- und Konzentrat-Behälter überprüft. Ist der Membranstapel richtig aufgebaut, entstehen bei der konventionellen Anordnung eine salzarme Lösung im Diluat und eine aufkonzentrierte Lösung im Konzentrat. Beim Einsatz von bipolaren Membranen entstehen je nach verwendetem Konzept eine Salzsäure und Natronlauge im Diluat bzw. im Konzentrat.

Durch die Verwendung der NaCl-Lösung werden neben der Kontrolle des korrekten Aufbaus auch die Membrane gereinigt. Des Weiteren können so Schäden, wie z.B. Membranrisse oder andere Veränderungen festgestellt werden. Diese NaCl-Kontrollversuche werden in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Nach erfolgreichem Abschluss kann mit der Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen begonnen werden.

Im Rahmen der **ersten Versuchsreihe** (Grundversuche) wird CO₂-armes Waschmittel (LEAN) aus der CO₂-Testanlage zu unterschiedlichen Betriebszeitpunkten als Feed-Medium im Diluat- und Konzentrat-Behälter eingesetzt. Das Ziel dieser ersten und „orientierenden“ Versuchsreihe 1 ist eine grundlegende Betrachtung der Machbarkeit einer Waschmittelaufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen. Dabei werden für die beiden ED-Konzepte A-K und A-BP die Minderung der Hauptanionen Formiat, Oxalat und Sulfat sowie der MEA-Verlust im Konzentrat im Detail betrachtet. Das aufbereitete Diluat soll nach dem Aufbereitungsschritt wieder dem Waschmittelkreislauf zugeführt werden, während das Konzentrat als Abfallstrom entsorgt wird. Im Gegensatz zu den beiden ED-Konzepten A-K und A-BP ist die Zielsetzung der Versuche nach dem zweiten bipolaren Konzept K-BP eine Minderung von MEA aus dem Feed-Diluat. Eine Reduktion von anionischen Komponenten ist bei diesem Kationenaustauscher-Konzept nicht möglich. Das Diluat verarmt an MEA und bildet den Abfallstrom, während das Konzentrat der CO₂-Abscheidung wieder zugeführt werden kann.

In der **zweiten Versuchsreihe** (optimierte Versuche) wird eine NaCl-Lösung anstelle von Waschmittel im Konzentrat-Behälter verwendet. Dabei wird versucht den MEA-Verlust im Konzentrat, bei gleichbleibender Minderung der HSS-Anionen, bei den ED-Konzepten A-K und A-BP einzugrenzen.

Die Minderung der Komponente *i* im Feed wird durch den Abscheidegrad η_i nach Gleichung (11) beschrieben. Um die Füllstands- bzw. Volumenänderung während des Batch-Prozesses zu berücksichtigen, wird die Masse *M* der einzelnen Komponenten im Feed (*F*) und Diluat (*D*) verwendet.

$$\eta_i = \left(1 - \frac{M_{D,i}}{M_{F,i}} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \quad (11)$$

4.1.1. Konventionelle Elektro-Dialyse: Konzept A-K

Bei der konventionellen ED ist der Membranstapel im Wechsel aus AAM und KAM aufgebaut (Konzept A-K). Über das elektrisch angelegte Feld wandern die Anionen und Kationen durch die jeweilige Membran vom Diluat in das Konzentrat. Eine Weiterwanderung in Richtung der Anode bzw. Kathode wird durch die nachfolgende Membran mit entgegengesetzter Ladung verhindert. Auf diese Weise wird der Diluatkreislauf entsalzt und kann dem CO₂-Abscheideprozess wieder zugeführt werden, während der Konzentratkreislauf als Abfallstrom aufkonzentriert und entsorgt wird. Das Funktionsprinzip der konventionellen ED ist schematisch in Abbildung 32 dargestellt.

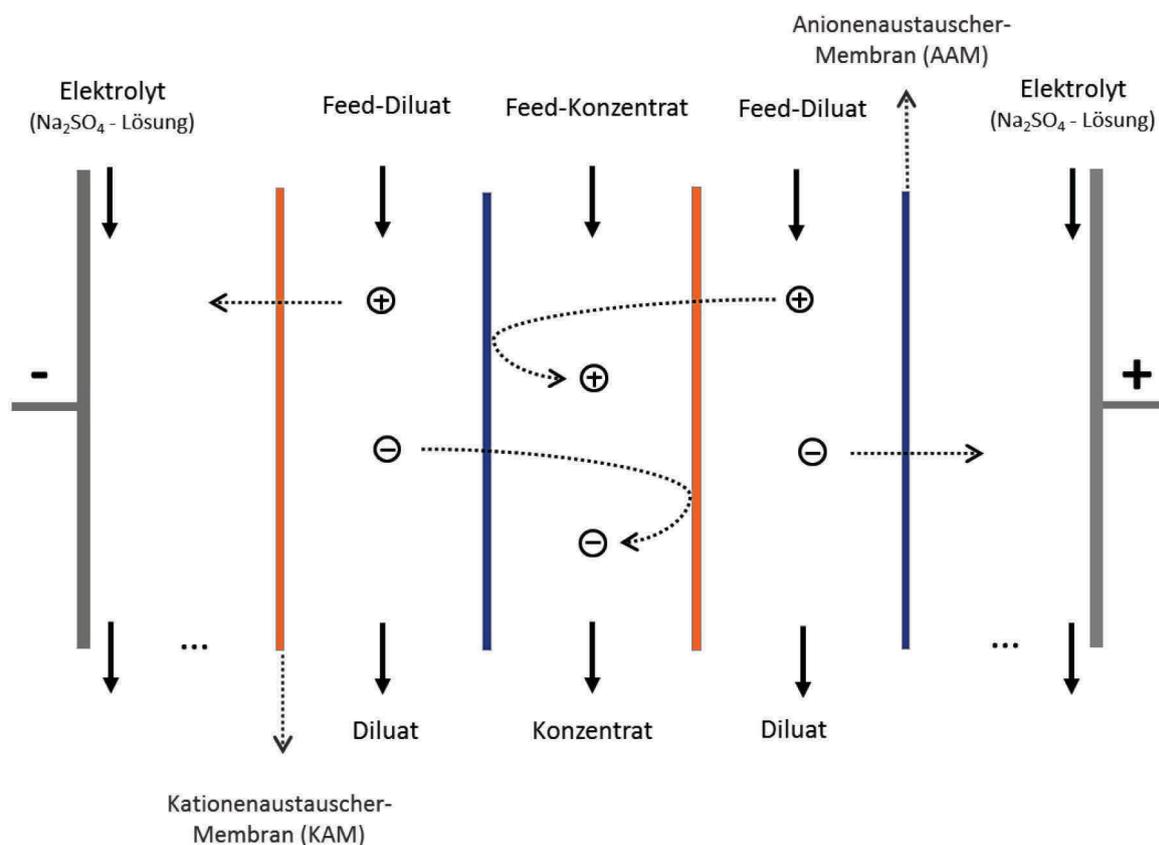


Abbildung 32: Funktionsprinzip der konventionellen ED (Konzept A-K)

Anhand der NaCl-Kontrollversuche im Rahmen der Versuchsreihe 0 werden zunächst die Prozesse der konventionellen ED veranschaulicht. Anschließend wird die Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen in der ED-Versuchsanlage untersucht. Um dabei die Minderung der ionischen Komponenten beurteilen zu können, werden im Feed (Waschmittel) und im Diluat die Konzentrationen von Formiat, Oxalat und Sulfat bestimmt.

Der MEA-Verlust bzw. die Wanderung der MEA-Ionen durch die Membrane wird über eine Bilanzierung der Stoffmengen an MEA im Feed, Diluat und Konzentrat ermittelt.

Ergebnisse Versuchsreihe 0: Kontrollversuche (A-K, NaCl-NaCl)

Für die NaCl-Versuche wird im Folgenden das Ergebnis eines Kontrollversuchs exemplarisch dargestellt. Während des zweistündigen Batch-Betriebs wird als Prozessparameter die Leitfähigkeit im Diluat- und Konzentratkreislauf kontinuierlich gemessen. Ist der Membranstapel richtig aufgebaut und sind alle Membrane funktionsfähig, sinkt die Leitfähigkeit im Diluat. Im Konzentrat steigt die Leitfähigkeit durch die Wanderung der Natrium- und Chlorid-Ionen an. In Abbildung 33 ist die Veränderung der Leitfähigkeit über der Zeit in beiden Kreisläufen dargestellt. Es ist eine deutliche Änderung zu erkennen: Nach weniger als einer Stunde ist ein stabiles Niveau erreicht und die Ionenwanderung abgeschlossen.

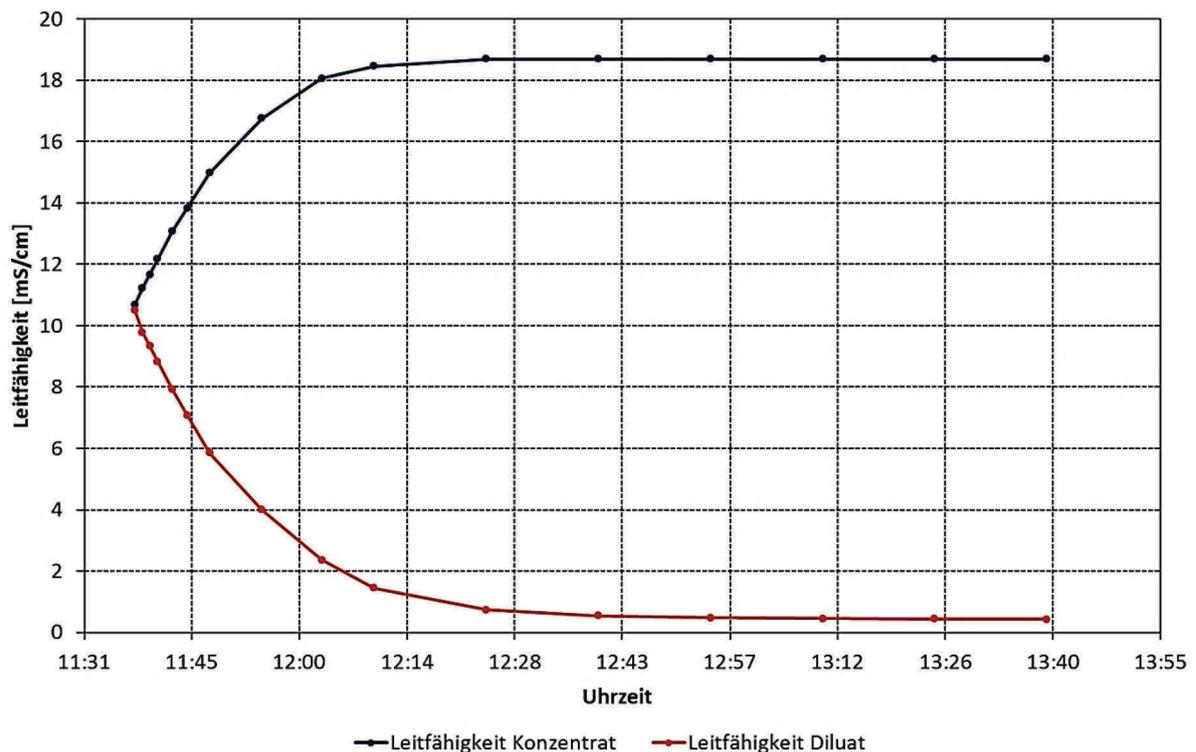


Abbildung 33: Änderung der Leitfähigkeit im Diluat und Konzentrat - „A-K NaCl-NaCl“

Die Leitfähigkeit im Feed ist von anfangs 10,6 mS/cm auf 0,4 mS/cm im Diluat abgesunken und im Konzentrat auf 18,9 mS/cm angestiegen. Dieses Ergebnis verdeutlicht den korrekten Aufbau des Membranstapels nach dem Konzept der konventionellen ED.

Ergebnisse Versuchsreihe 1: Grundversuche (A-K, W-W)

Im Rahmen der ersten Versuchsreihe wird Waschmittel nach 1048 Bh aus dem Betrieb der CO₂-Testanlage als Feed-Medium in die beiden ED-Behälter „Diluat“ und „Konzentrat“ eingefüllt.

In Abbildung 34 sind die Konzentrationen von Formiat, Oxalat und Sulfat vor und nach dem Aufbereitungsschritt im Feed und Diluat dargestellt. Aufgrund der zeitlich fortgeschrittenen oxidativen Degradation liegen erhöhte Konzentrationen von Formiat (856 mg/l) und Oxalat (343 mg/l) im Waschmittel vor. Dagegen bewegt sich die Sulfatkonzentration mit 101 mg/l auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau.

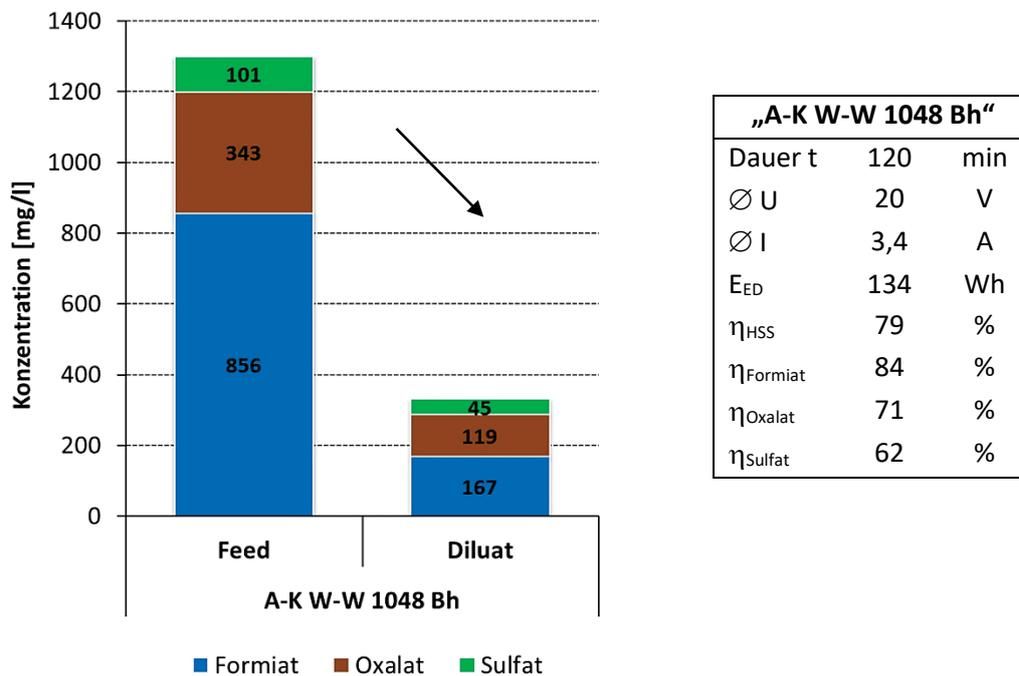


Abbildung 34: Minderung der HSS-Anionen - „A-K W-W 1048 Bh“

Durch die Aufbereitung werden die drei HSS-Anionen im Diluat insgesamt zu 79 % vermindert, wobei das Formiat spezifisch um 84 %, Oxalat um 71 % und Sulfat um 62 % verringert wird. Im Vergleich zu den NaCl-Kontrollversuchen ändert sich die Leitfähigkeit während der zweistündigen Aufbereitung im Diluat (16,2 mS/cm auf 13,6 mS/cm) und im Konzentrat (16,2 mS/cm auf 16,8 mS/cm) kaum. Der ermittelte Energieverbrauch E_{ED} für den Versuch „A-K W-W 1048 Bh“ beträgt 134 Wh.

Das verwendete Feed hat eine MEA-Konzentration 27,4 Gew. %. Durch die Aufbereitung sinkt die Konzentration im Diluat auf 27,1 Gew. % ab und steigt im Konzentrat leicht auf 27,9 Gew. % an. In Abbildung 35 sind die Stoffmengen von MEA im Feed, Diluat und Konzentrat dargestellt.

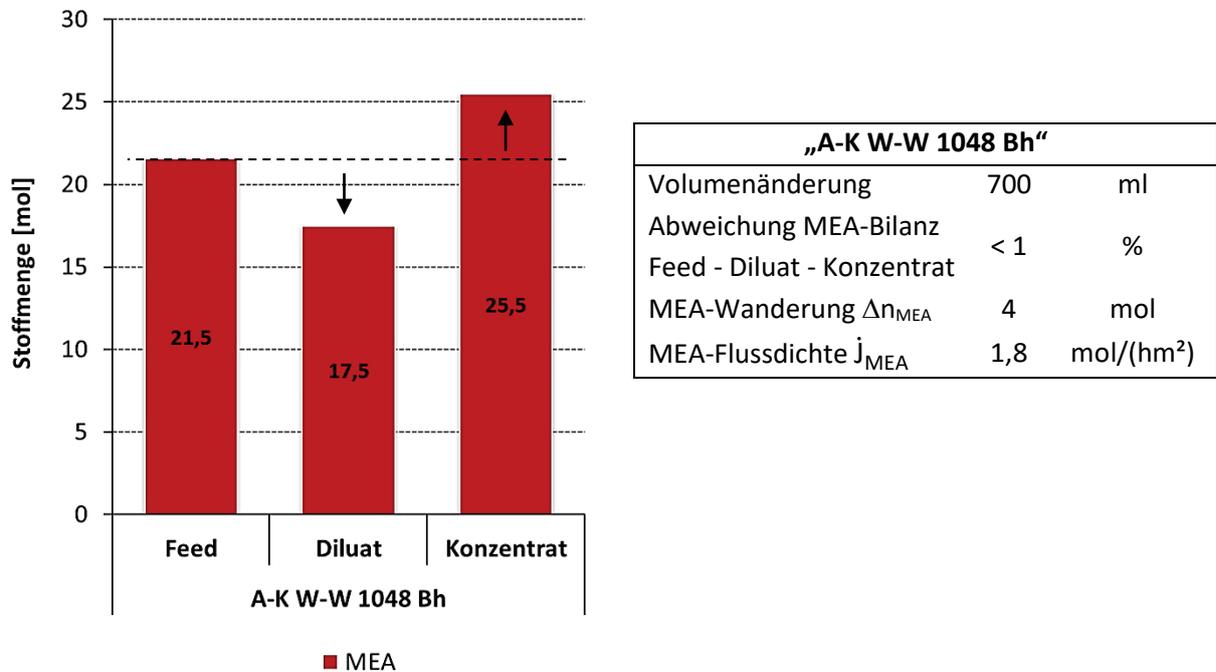


Abbildung 35: MEA-Stoffmengen und MEA-Wanderung - „A-K W-W 1048 Bh“

Nach Gleichung (10) und einer prozessbedingten Volumenänderung von etwa 700 ml liegt die Abweichung in der MEA-Bilanz zwischen Feed, Diluat und Konzentrat unter einem Prozent. Es wandern insgesamt 4 mol MEA (Δn_{MEA}) durch die Membrane ins Konzentrat. Die MEA-Flussdichte j_{MEA} in mol/(hm²) wird mit Hilfe der gewanderten Stoffmenge an MEA Δn_{MEA} , der Zeitdauer t und der Membranfläche A_{ED} nach Gleichung (12) ermittelt [71].

$$j_{\text{MEA}} = \frac{\Delta n_{\text{MEA}}}{t \cdot A_{\text{ED}}} \quad (12)$$

$$\Delta n_{\text{MEA}} = n_{\text{MEA, K}} - n_{\text{MEA, F}} \quad (13)$$

Während der zweistündigen Aufbereitung beträgt die MEA-Flussdichte j_{MEA} für den betrachteten Versuch 1,8 mol/(hm²). Der MEA-Verlust im Konzentrat ist bei dieser

Versuchsordnung konzeptbedingt hoch und wird durch Wanderung der Carbamat-Anionen und MEA-Kationen weiter erhöht (vgl. Abbildung 35).

Ergebnisse Versuchsreihe 2: optimierte Versuche (A-K, W-NaCl)

Um den MEA-Verlust im Konzentrat minimieren zu können, wird als Feed-Variation im Konzentrat-Behälter anstelle von Waschmittel eine NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mol/l verwendet. Die gewählte Konzentration entspricht in etwa einer Leitfähigkeit von 10 mS/cm und bewegt sich damit in einem durchschnittlichen Bereich des CO₂-armen Waschmittels. Durch diese „Grundleitfähigkeit“ reduziert sich der elektrische Widerstand und ein höherer Stromfluss bzw. Ionentransport ist von Beginn des ED-Prozesses an möglich. In einem Versuch wird als Feed-Diluat Waschmittel nach 598 Bh und in einem anderen Versuch nach 1159 Bh verwendet. Als Feed-Konzentrat kommt dabei jeweils eine NaCl-Lösung im Konzentrat-Behälter zum Einsatz. Die Ergebnisse des Versuchs „A-K W-NaCl 598 Bh“ sind im Rahmen des ED-Konzeptvergleichs mit der bipolaren ED in Kapitel 4.1.4 zu finden.

In Abbildung 36 sind die Konzentrationen der HSS-Anionen im Waschmittel nach 1159 Bh (Feed-Diluat) und im Diluat nach der Aufbereitung dargestellt. Im Feed-Diluat liegen hohe Konzentrationen von Formiat (1057 mg/l) und Oxalat (468 mg/l) vor. Durch den Aufbereitungsschritt können die drei HSS-Anionen insgesamt zu 77 % reduziert werden, wobei das Formiat spezifisch um 82 %, Oxalat um 68 % und Sulfat um 55 % gemindert wird. Die Leitfähigkeit nimmt im Diluat von 16,8 mS/cm auf 13,4 mS/cm ab und steigt im Konzentrat von 9,3 mS/cm auf 22,5 mS/cm an. Der ermittelte Energieverbrauch E_{ED} beträgt 134 Wh und ist damit gleich hoch wie beim Versuch mit Waschmittel im Feed-Konzentrat innerhalb der ersten Versuchsreihe.

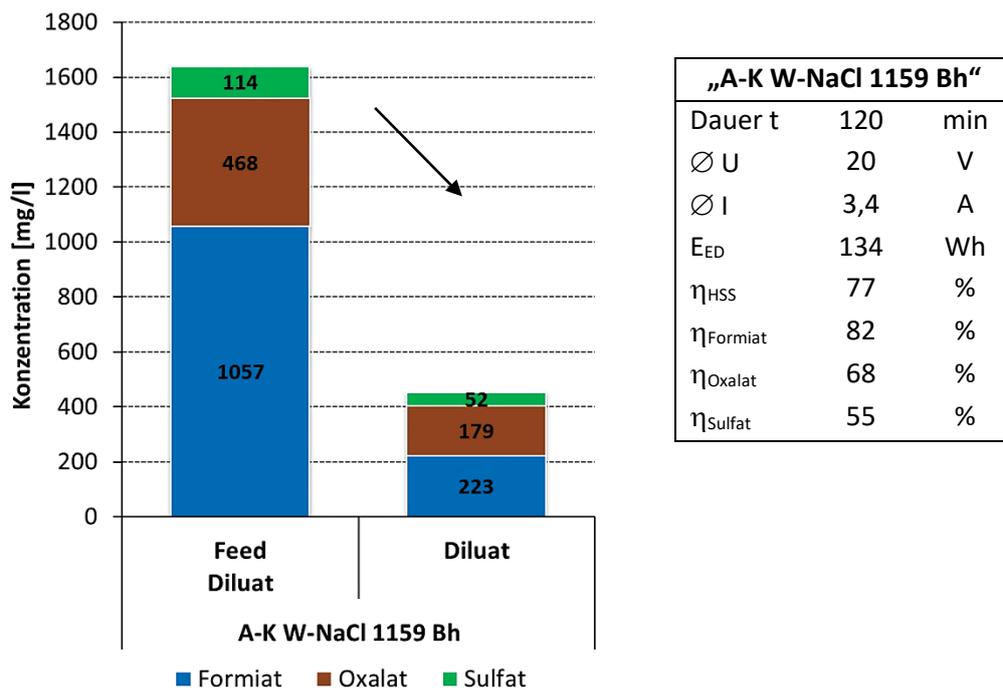


Abbildung 36: Minderung der HSS-Anionen - „A-K W-NaCl 1159 Bh“

Die MEA-Konzentration des Waschmittels nach 1159 Bh beträgt 26,6 Gew. %. Durch die Aufbereitung fällt die Konzentration im Diluat auf 25,5 Gew. % und steigt im Konzentrat auf 4,7 Gew. %. In Abbildung 37 sind die Stoffmengen von MEA im Feed-Diluat und Diluat sowie im Feed-Konzentrat und Konzentrat dargestellt. Die MEA-Stoffmenge nimmt im Diluat ab und im Konzentrat zu. Unter Berücksichtigung einer Volumenänderung von etwa 700 ml liegt die Abweichung in der MEA-Bilanz unter einem Prozent. Es wandern insgesamt 4,1 mol MEA durch die Membrane ins Konzentrat und die MEA-Flussdichte \dot{j}_{MEA} nach Gleichung (12) beträgt 1,8 mol/(hm²). Die Wanderung der Carbamat-Ionen (RNHCOO⁻) durch die AAM ist auch am Anstieg der CO₂-Beladung im Konzentrat α_K um 0,36 mol_{CO2}/mol_{MEA} zu erkennen.

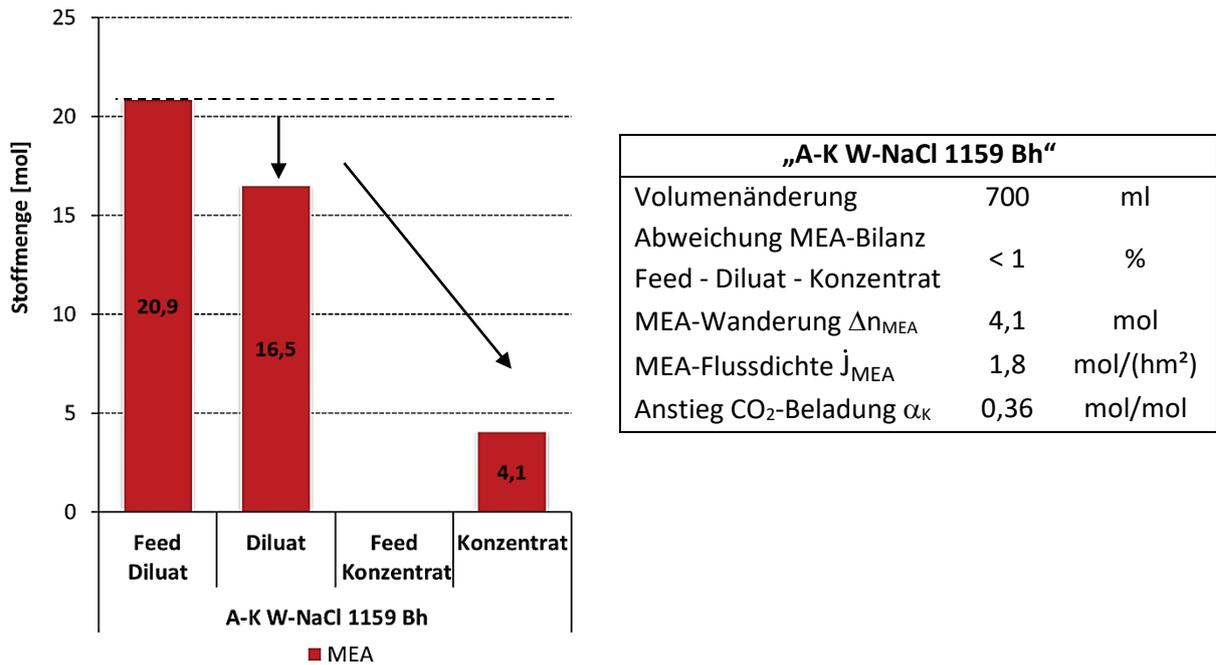


Abbildung 37: MEA-Stoffmengen und MEA-Wanderung - „A-K W-NaCl 1159 Bh“

Die erzielten Abscheidegrade η_i der HSS-Anionen bewegen sich bei beiden Versuchen nach dem konventionellen Konzept A-K in etwa gleicher Größenordnung. Die Feed-Variation im Konzentrat hat keinen Einfluss auf die Minderung der HSS-Anionen im Waschmittel.

Die durchschnittliche MEA-Flussdichte \dot{j}_{MEA} beträgt 1,8 mol/(hm²) und es wandern während der zweistündigen Aufbereitung etwa 4 mol MEA durch die Membrane ins Konzentrat. Durch Verwendung einer NaCl-Lösung im Feed-Konzentrat kann der MEA-Verlust im Konzentrat, bei gleichbleibender Abscheidung der HSS-Anionen, konzeptbedingt um 100 % verringert werden.

4.1.2. Bipolare Elektro-Dialyse: Konzept A-BP

Nach dem bipolaren ED-Konzept A-BP ist der Membranstapel im Wechsel aus AAM und BPM aufgebaut. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wandern die Anionen durch die AAM in die benachbarte Konzentratkammer. Eine Weiterwanderung in Richtung der Anode wird durch die nachfolgende BPM verhindert. Durch Wasserspaltung in der BPM werden Oxonium-Ionen (H^+) und Hydroxid-Ionen (OH^-) erzeugt und in die jeweils benachbarte Zelle abgeben. Dadurch steigt im Diluatkreislauf der pH-Wert und es entsteht eine Lauge, während der pH-Wert im Konzentratkreislauf sinkt und sich dort eine Säure bildet [72], [83], [84]. Als aufbereitetes Waschmittel wird die Lauge bzw. das Diluat der CO_2 -Abscheidung wieder zugeführt, während die Säure bzw. das Konzentrat als Abfallstrom entsorgt wird. Das Funktionsprinzip der bipolaren ED und das Konzept A-BP ist schematisch in Abbildung 38 dargestellt.

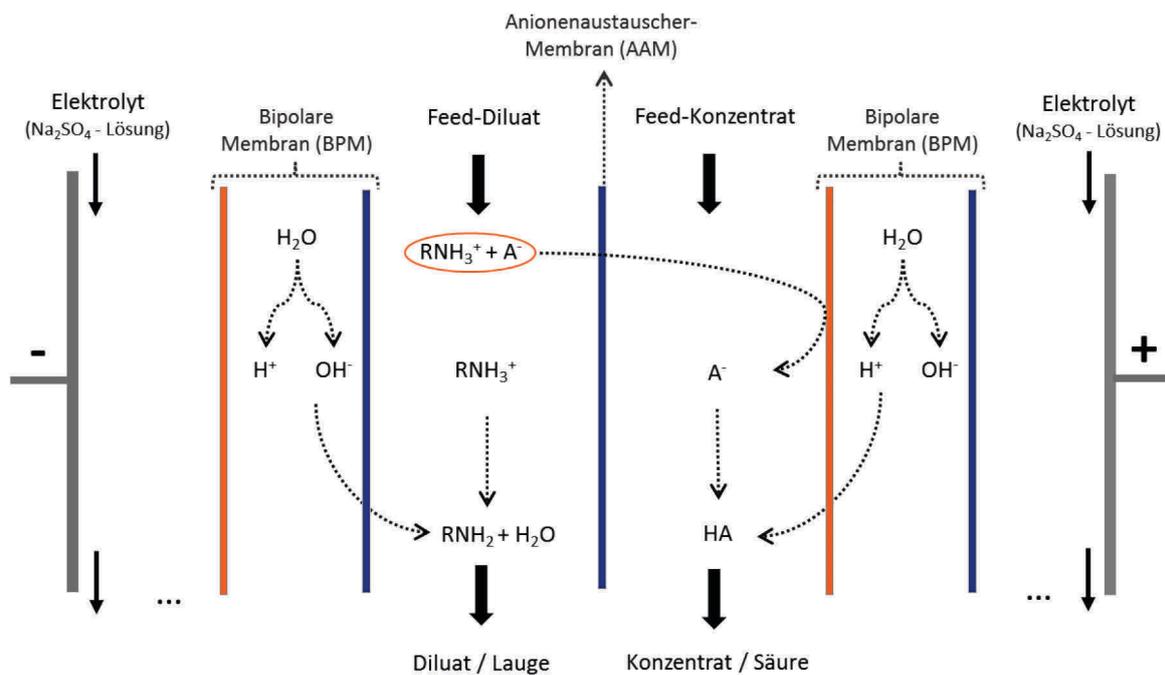


Abbildung 38: Funktionsprinzip der bipolaren ED (Konzept A-BP)

Bei der Membranstapelung nach dem Konzept A-BP können die HSS-Anionen und die Carbamat-Anionen durch die AAM wandern. Im Gegensatz zu der konventionellen Anordnung mit KAM können die MEA-Kationen nicht ins Konzentrat wandern und der MEA-Verlust sollte entsprechend geringer ausfallen.

Ergebnisse Versuchsreihe 0: Kontrollversuche (A-BP, NaCl-NaCl)

Anhand der Versuchsreihe 0 mit Verwendung der NaCl-Lösung als Feed-Medium in beiden ED-Behältern können die Prozesse der bipolaren ED veranschaulicht werden. Ist der Membranstapel richtig aufgebaut und sind alle Membrane funktionsfähig, entstehen im Diluatkreislauf eine Natronlauge (NaOH) und im Konzentratkreislauf eine Salzsäure (HCl). Als Prozessparameter wird der pH-Wert im Diluat und Konzentrat während des Kontrollversuchs kontinuierlich gemessen (vgl. Abbildung 39). Es ist eine starke Änderung der pH-Werte in beiden Kreisläufen innerhalb eines kurzen Zeitraums zu erkennen. Ein konstantes Niveau ist nach kurzer Versuchszeit erreicht und die Chlorid-Ionen-Wanderung durch die AAM abgeschlossen.

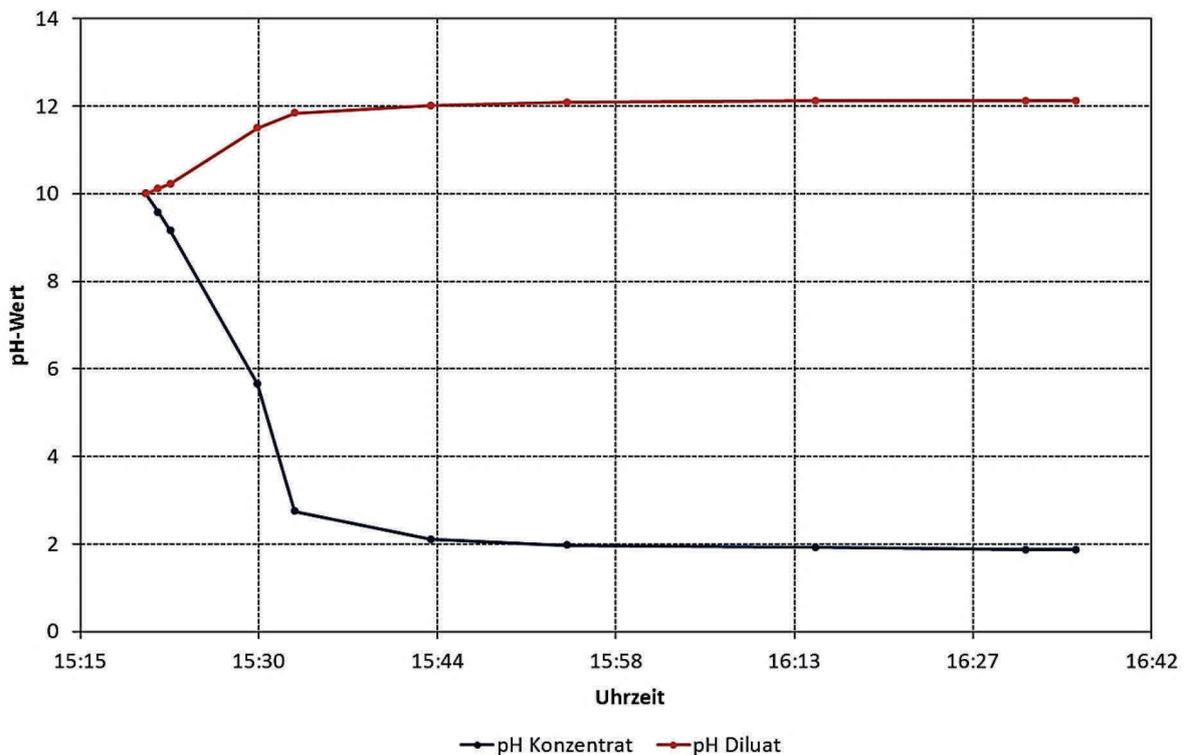


Abbildung 39: Änderung der pH-Werte im Diluat und Konzentrat - „A-BP NaCl-NaCl“

Der pH-Wert der NaCl-Lösung ist von anfangs 10 auf etwa 12 im Diluat angestiegen und im Konzentrat auf Werte um 2 abgefallen. Der korrekte Aufbau des Membranstapels nach dem Konzept der bipolaren ED in Kombination mit AAM wird durch dieses Ergebnis bestätigt.

Ergebnisse Versuchsreihe 1: Grundversuche (A-BP, W-W)

Im Rahmen der ersten Versuchsreihe wird Waschmittel nach 756 Bh aus dem Betrieb der CO₂-Testanlage in den beiden ED-Behältern als Feed-Medium verwendet. In Abbildung 40 sind die Konzentrationen von Formiat, Oxalat und Sulfat vor und nach der Aufbereitung dargestellt. Die HSS-Anionen können insgesamt zu 74 % verringert werden, wobei das Formiat zu 80 %, Oxalat zu 70 % und Sulfat zu 42 % im Diluat reduziert wird. Der gemessene pH-Wert von 10,6 im Feed bleibt durch den Aufbereitungsschritt im Diluat und Konzentrat nahezu unverändert. Für den zweistündigen Versuch werden 43 Wh elektrische Energie benötigt.

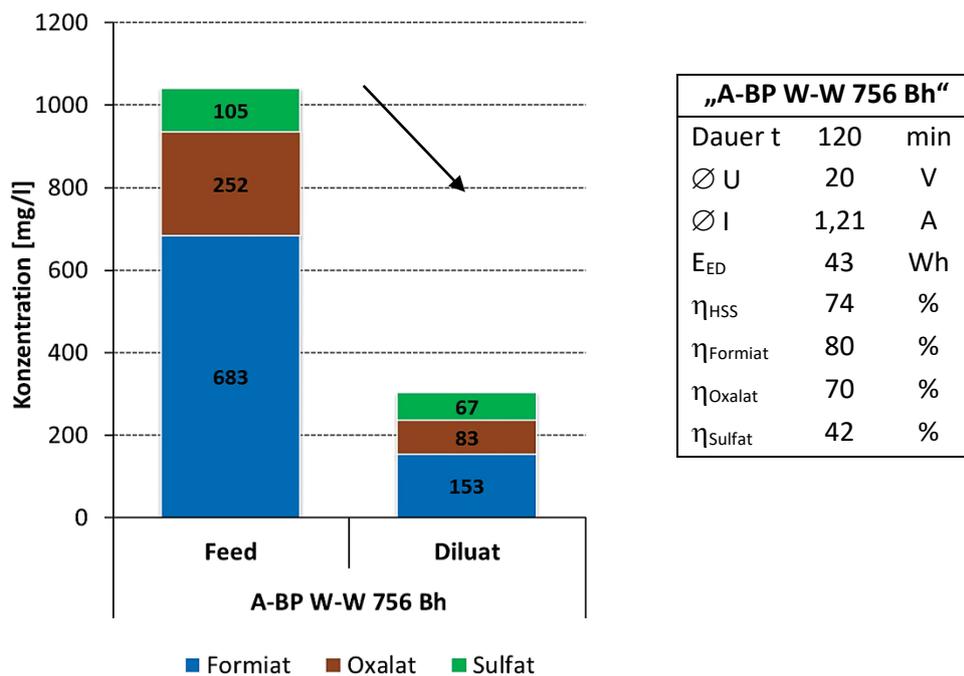


Abbildung 40: Minderung der HSS-Anionen - „A-BP W-W 756 Bh“

Die MEA-Konzentration des Waschmittels nach 756 Bh beträgt 29,3 Gew. %. Durch die Aufbereitung ändern sich die MEA-Gehalte im Diluat mit 29,5 Gew. % und im Konzentrat mit 29,1 Gew. % kaum. Unter Berücksichtigung der Volumenänderung während des Batch-Betriebs von etwa 400 ml können die MEA-Stoffmenge und die Bilanz ermittelt werden. In Abbildung 41 ist jeweils die Stoffmenge von MEA im Feed, Diluat und Konzentrat dargestellt. Die Abweichung in der MEA-Bilanz beträgt unter einem Prozent. Insgesamt wandern 2 mol MEA durch die Membrane ins Konzentrat.

Nach Gleichung (12) und bezogen auf eine Membranfläche A_{ED} von $0,9 \text{ m}^2$ beträgt die MEA-Flussdichte j_{MEA} für den zweistündigen ED-Versuch $0,9 \text{ mol}/(\text{hm}^2)$.

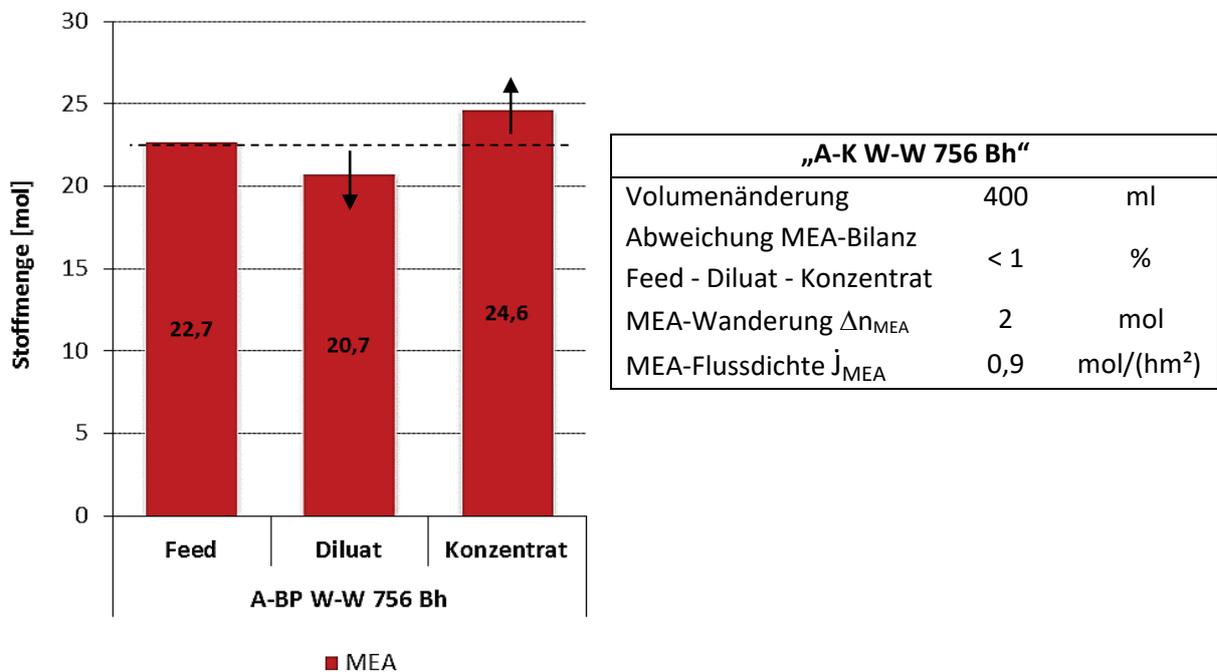


Abbildung 41: MEA-Stoffmengen und MEA-Wanderung - „A-BP W-W 756 Bh“

Ergebnisse Versuchsreihe 2: optimierte Versuche (A-BP, W-NaCl)

Im Rahmen der zweiten Versuchsreihe wird als Feed-Diluat Waschmittel nach 598 Bh und 979 Bh verwendet. Als Feed-Konzentrat kommt jeweils eine NaCl-Lösung im Konzentrat-Behälter zum Einsatz. Die Ergebnisse des Versuchs „A-BP W-NaCl 598 Bh“ sind im Rahmen des Konzeptvergleichs mit der konventionellen ED in Kapitel 4.1.4 zu finden.

In Abbildung 42 sind die Konzentrationen von Formiat, Oxalat und Sulfat im Waschmittel nach 979 Bh (Feed-Diluat) und im Diluat dargestellt. Die HSS-Anionen können im Diluat insgesamt zu 75 % verringert werden, wobei Formiat um 80 %, Oxalat um 71 % und Sulfat um 54 % gemindert wird. Während der Aufbereitung mit der bipolaren ED steigt der pH-Wert im Diluat von 10,1 auf 10,4 an und nimmt im Konzentrat leicht von 9,9 auf 8,4 ab. Für den zweistündigen Versuch werden 73 Wh elektrische Energie benötigt.

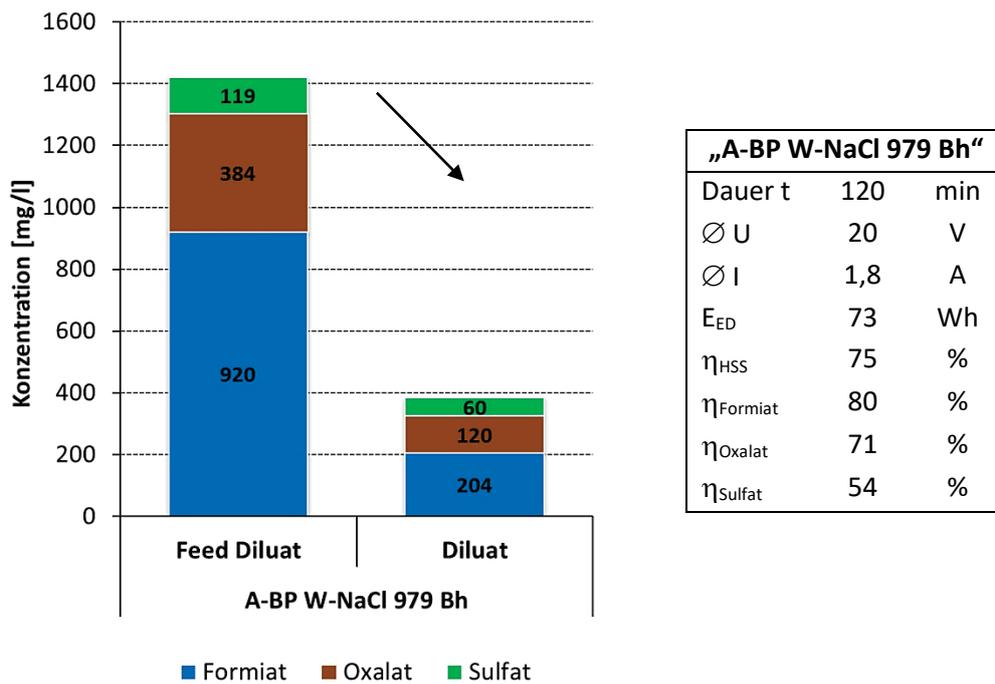


Abbildung 42: Minderung der HSS-Anionen - „A-BP W-NaCl 979 Bh“

Die MEA-Konzentration des Waschmittels nach 979 Bh beträgt 28,5 Gew. %. Durch die Aufbereitung fällt die Konzentration im Diluat leicht auf 27,8 Gew. % ab bzw. steigt im Konzentrat um 2,5 Gew. % an. Die Volumenänderung in den beiden ED-Behältern beträgt 400 ml. In Abbildung 43 sind die MEA-Stoffmengen im Feed-Diluat, Diluat und Konzentrat dargestellt. Die Abweichung in der MEA-Bilanz beträgt knapp drei Prozent. Es wandern insgesamt 2 mol MEA bzw. 0,9 mol/(hm²) während der zweistündigen Aufbereitung ins Konzentrat. Die Wanderung der Carbamat-Anionen durch die AAM wird auch durch einen Anstieg der CO₂-Beladung im Konzentrat α_k um 0,48 mol_{CO₂}/mol_{MEA} deutlich.

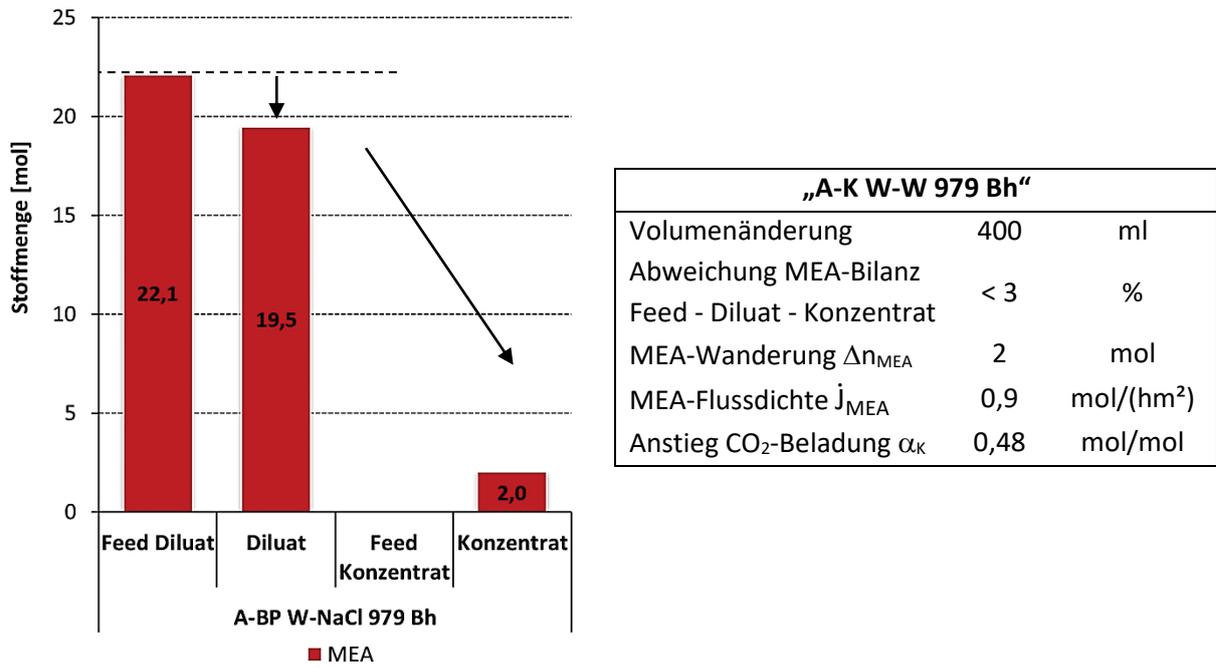


Abbildung 43: MEA-Stoffmengen und MEA-Wanderung - „A-BP W-NaCl 979 Bh“

4.1.3. Bipolare Elektro-Dialyse: Konzept K-BP

Nach dem zweiten bipolaren ED-Konzept ist der Membranstapel im Wechsel aus KAM und BPM aufgebaut. Die Zielsetzung ist dabei eine Minderung bzw. Rückgewinnung von MEA aus dem Waschmittel. Im Gegensatz zu den beiden Konzepten A-K und A-BP kann eine Reduktion von anionischen Komponenten aus dem Feed mit diesem Kationenaustauscher-Konzept nicht erzielt werden. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wandern die MEA-Kationen durch die Membran in die benachbarte Konzentratkammer. Eine Weiterwanderung in Richtung Kathode wird durch die nachfolgende BPM verhindert. Der Diluatkreislauf verarmt an MEA und wird als Abfallstrom mit den anionischen Zersetzungsprodukten ausgeschleust, während das Konzentrat bzw. die Lauge der CO₂-Abscheidung wieder zugeführt werden kann.

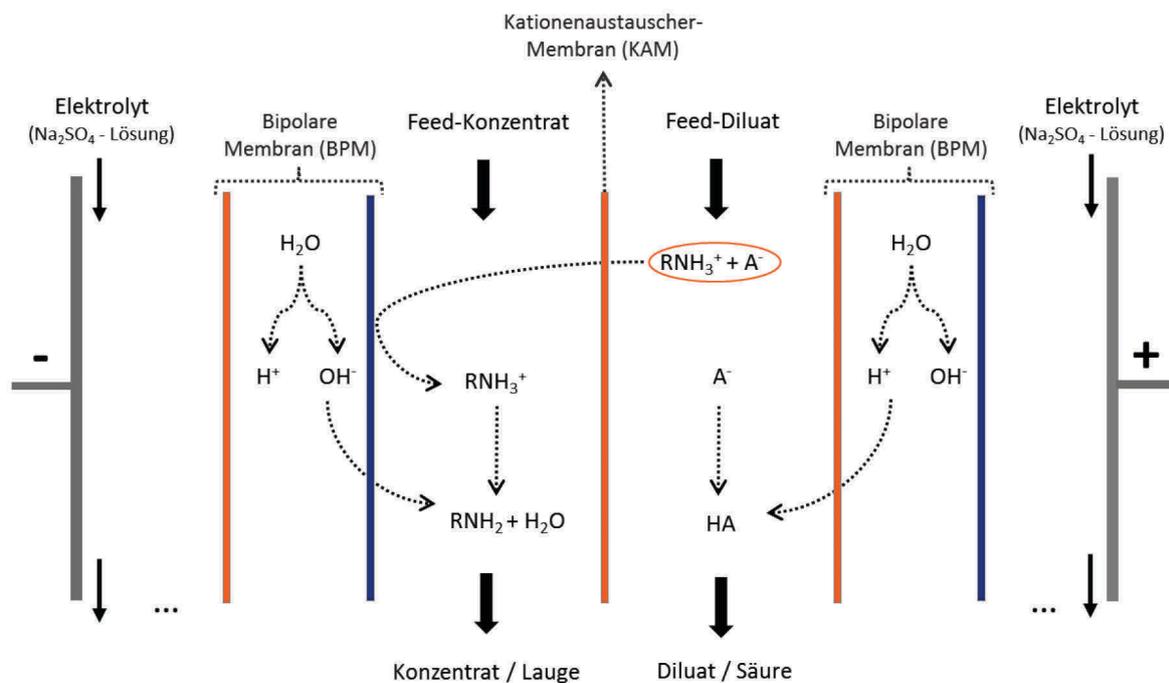


Abbildung 44: Funktionsprinzip bipolare ED (Konzept K-BP)

Ergebnisse Versuchsreihe 0: Kontrollversuche (K-BP, NaCl-NaCl)

Als Feed-Medium wird in beiden ED-Behältern eine NaCl-Lösung verwendet. Ist der Membranstapel richtig aufgebaut und sind alle Membranen funktionsfähig, entstehen bei diesem bipolaren Konzept durch die Wanderung der Natrium-Ionen im Konzentrat eine Natronlauge (NaOH) und im Diluat eine Salzsäure (HCl).

In Abbildung 45 ist die Veränderung der pH-Werte im Diluat- und Konzentratkreislauf während eines NaCl-Versuchs dargestellt. Ähnlich wie beim bipolaren Konzept A-BP ist eine starke kurzzeitige Änderung der pH-Werte in den beiden Kreisläufen zu erkennen. Ein konstantes Niveau ist nach kurzer Versuchszeit erreicht und die Natrium-Ionen-Wanderung durch die Membran abgeschlossen. Der korrekte Aufbau des Membranstapels nach dem Konzept K-BP wird durch dieses Ergebnis verdeutlicht.

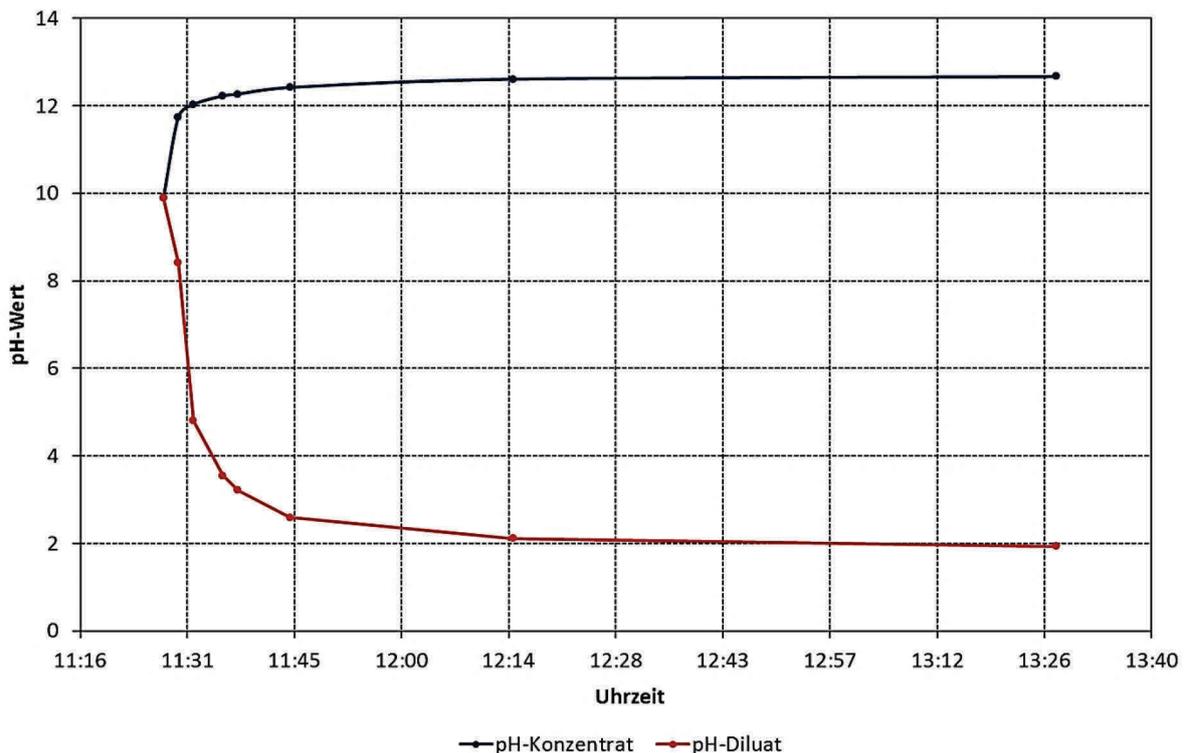


Abbildung 45: Änderung der pH-Werte „K-BP NaCl-NaCl“

Ergebnisse Versuchsreihe 1: Grundversuche (K-BP, W-W)

Als Feed-Medium wird Waschmittel nach 577 Bh und nach 790 Bh aus dem Betrieb der CO₂-Testanlage zur Aufbereitung verwendet. In Abbildung 46 sind die Stoffmengen von MEA jeweils im Feed sowie im Diluat und Konzentrat dargestellt. Unter Berücksichtigung einer Volumenänderung in den beiden Behältern von etwa 400 ml beträgt die Abweichung in der MEA-Bilanz unter einem Prozent. Nach Abschluss der zweistündigen Aufbereitung sind bei beiden Versuchen etwa 2 mol bzw. 1,0 mol/(hm²) durch die KAM ins Konzentrat gewandert.

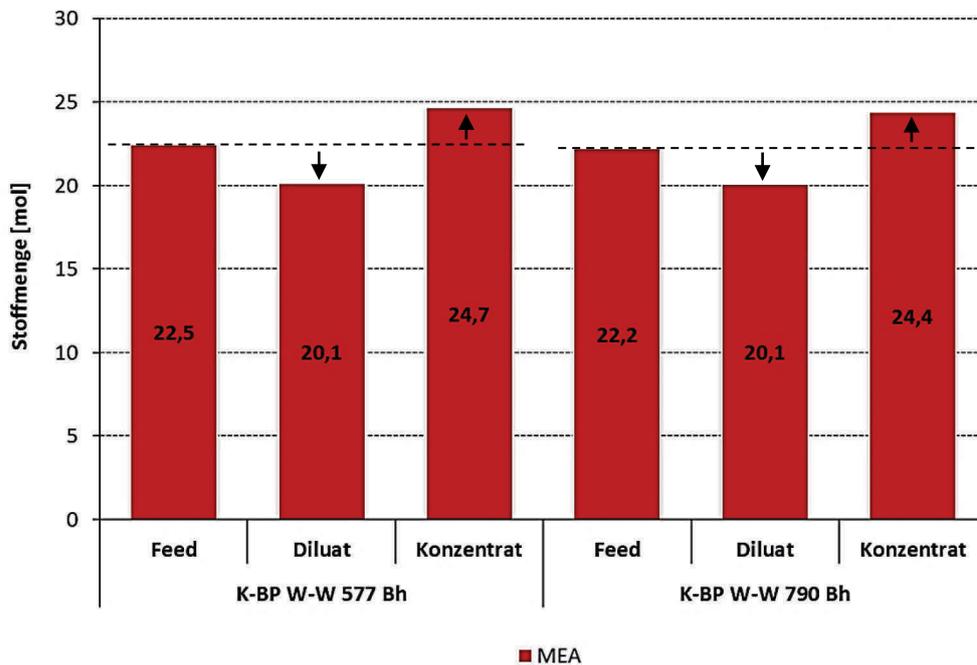


Abbildung 46: MEA-Stoffmengen und MEA-Wanderung „K-BP W-W 577 Bh“ und „K-BP W-W 790 Bh“

Für die Aufbereitung werden im Rahmen der Versuche „K-BP W-W 577 Bh“ und „K-BP W-W 790 Bh“ 48 Wh bzw. 41 Wh elektrische Energie gebraucht. Eine nennenswerte Änderung der pH-Werte in den beiden Kreisläufen wird während der beiden Versuche nicht beobachtet.

Eine Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen nach dem bipolaren Konzept K-BP ist nicht zu empfehlen, da die MEA-Wanderung bzw. die MEA-Flussdichte \dot{j}_{MEA} durch die Membrane mit lediglich $1,0 \text{ mol}/(\text{hm}^2)$ sehr gering ausfällt.

4.1.4. Vergleich der Konzepte A-K und A-BP

Die prinzipielle Machbarkeit einer Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen mit der ED und den beiden Konzepten A-K und A-BP konnte in den beiden Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 gezeigt werden. In diesem Abschnitt wird nun ein detaillierter Konzeptvergleich anhand gleicher Feed-Lösungen im Diluat- und Konzentrat-Behälter vorgenommen. Dafür wird als Feed-Diluat Waschmittel nach 598 Bh aus der CO₂-Testanlage und als Feed-Konzentrat eine NaCl-Lösung mit einer Leitfähigkeit von 10 mS/cm verwendet.

In der Petrochemie werden für die Aufbereitung von wässrigen Aminlösungen Richtwerte für Formiat und Sulfat von 500 mg/l und für Oxalat von 250 mg/l angegeben [97]. Nach 598 Bh liegen die Konzentrationen von Formiat mit 483 mg/l und Oxalat mit 190 mg/l im Waschmittel knapp unterhalb dieser empfohlenen Richtwerte. Eine Aufbereitung ist daher anzustreben. Aufgrund der SO₂-Feinreinigung im Vorwäscher liegt die Sulfatkonzentration mit 82 mg/l im Waschmittel auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau.

In Abbildung 47 sind die Konzentrationen der drei HSS-Anionen im Waschmittel nach 598 Bh und im Diluat nach Aufbereitung mit dem konventionellen und bipolaren ED-Konzept dargestellt.

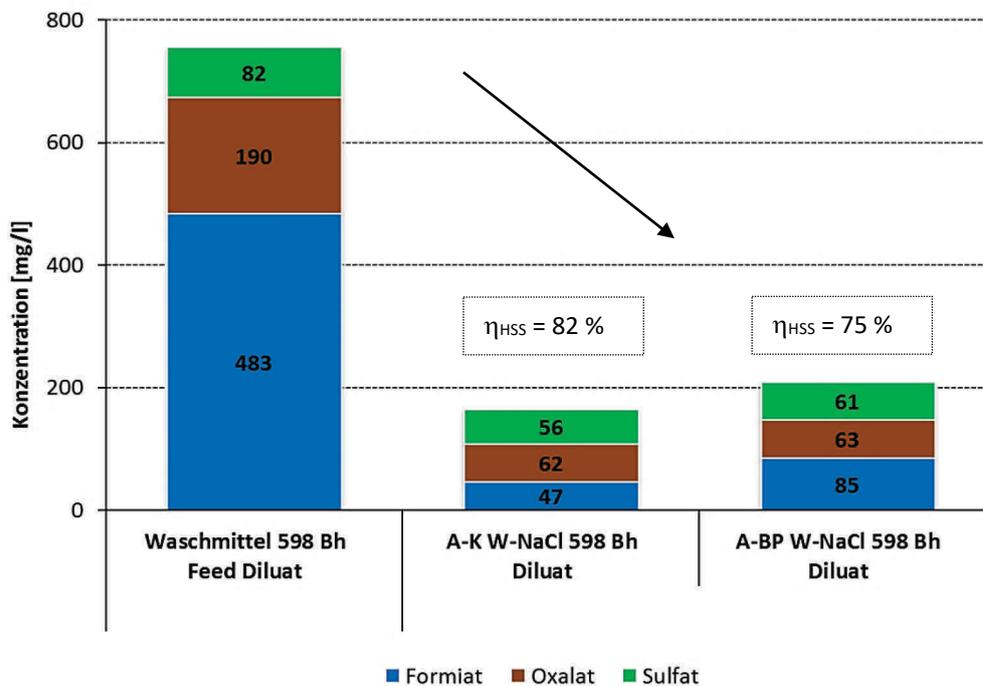


Abbildung 47: Minderung der HSS-Anionen im Waschmittel nach 598 Bh bei den Konzepten A-K und A-BP

Durch die Aufbereitung mit der konventionellen ED können die drei HSS-Anionen insgesamt zu 82 % und mit der bipolaren ED zu 75 % abgeschieden werden. Die erzielten Abscheidegrade η_i für Formiat (92 % und 84 %), Oxalat (72 % und 69 %) und Sulfat (42 % und 32 %) liegen bei beiden ED-Konzepten in etwa gleicher Größenordnung.

Der Energieverbrauch E_{ED} für die zweistündige Aufbereitung beträgt für „A-K W-NaCl 598 Bh“ 146 Wh und für „A-BP W-NaCl 598 Bh“ 76 Wh. Das Ergebnis dokumentiert einen höheren Energieverbrauch für die Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen nach dem konventionellen Konzept.

Das Waschmittel nach 598 Bh hat eine MEA-Konzentration von 26,3 Gew. % und eine CO_2 -Beladung von $0,19 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MEA}$. Durch die Aufbereitung fällt die MEA-Konzentration im Diluat leicht ab: auf 24,7 Gew. % (Konzept A-K) bzw. auf 25,9 Gew. % (Konzept A-BP). Bei der konventionellen ED nimmt die MEA-Konzentration um 5,4 Gew. % und die CO_2 -Beladung um $0,30 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MEA}$ im Konzentrat zu. Im Vergleich dazu steigt die MEA-Konzentration bei der bipolaren ED lediglich um 2,6 Gew. %, während die CO_2 -Beladung deutlich um $0,61 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MEA}$ zunimmt. Die MEA-Stoffmengen im Feed-Diluat sowie im Diluat und Konzentrat sind in Abbildung 48 dargestellt.

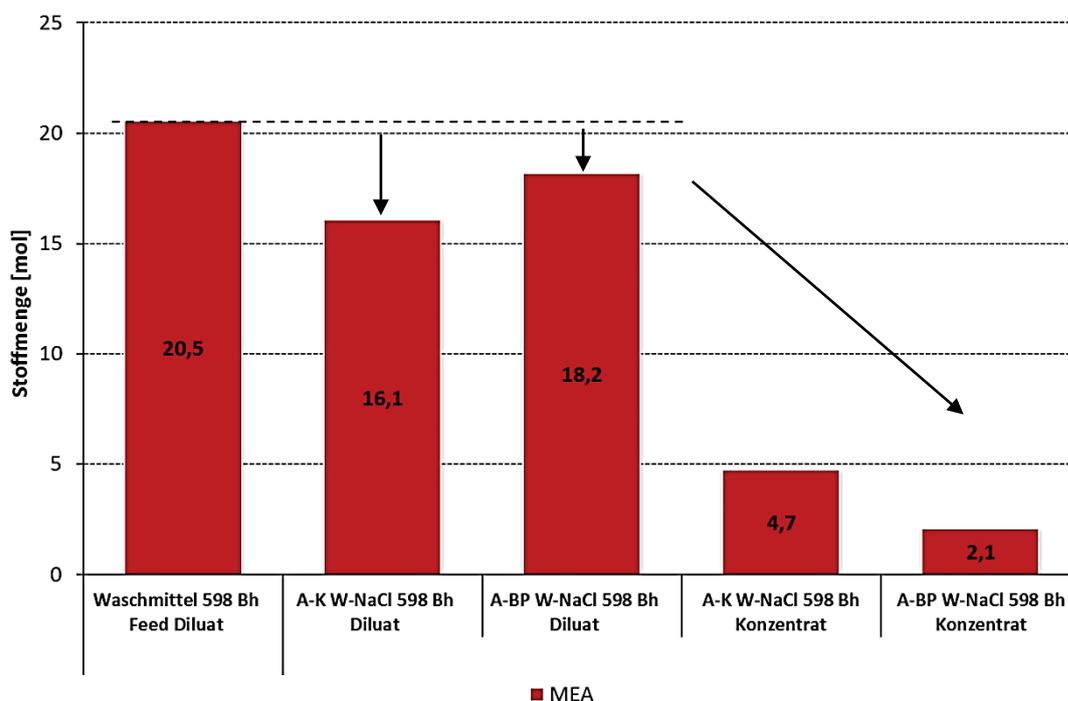


Abbildung 48: MEA-Stoffmengen und MEA-Wanderung bei den Konzepten A-K und A-BP

Die Abweichung in der MEA-Bilanz beträgt für beide Versuche knapp ein Prozent. Während der zweistündigen Aufbereitung wandern insgesamt 4,7 mol MEA (Konzept A-K) bzw. 2,1 mol MEA (Konzept A-BP) durch die Membrane ins Konzentrat. Die MEA-Flussdichte j_{MEA} fällt demnach bei der konventionellen ED mit 2,1 mol/(hm²) fast doppelt so hoch aus wie bei der bipolaren ED mit 0,9 mol/(hm²). Der MEA-Verlust im Konzentrat ist somit um etwa den Faktor 2 höher als bei der bipolaren ED. Diese Erkenntnis wird durch die Ergebnisse aus den beiden Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 bestätigt.

Die Wanderung der beiden MEA-Ionen durch die Membrane zeigt sich auch in einer ungleichen Zunahme der CO₂-Beladung im Konzentrat (0,30 zu 0,61 mol_{CO₂}/mol_{MEA}). Bei der konventionellen Membranstapelung können, im Gegensatz zum bipolaren Konzept, neben den Carbamat-Anionen auch die MEA-Kationen durch die Membrane ins Konzentrat wandern. Die CO₂-Beladung fällt entsprechend geringer und der MEA-Verlust höher aus.

4.1.5. Schlussfolgerungen

Durch die Aufbereitung mit den beiden ED-Konzepten A-K und A-BP können die HSS-Anionen im Waschmittel deutlich vermindert werden. Die erzielten Abscheidegrade η_{HSS} der HSS-Anionen liegen in einem Bereich zwischen 74 und 82 %. Die Minderung bewegt sich bei beiden ED-Konzepten in etwa der gleichen Größenordnung. Die HSS-Anionen werden in der folgenden Reihenfolge im Waschmittel reduziert: $\eta_{\text{Formiat}} > \eta_{\text{Oxalat}} > \eta_{\text{Sulfat}}$. Innerhalb der Versuchsreihe 1 ist der MEA-Verlust im Konzentrat unter Verwendung von Waschmittel im Feed-Konzentrat konzeptbedingt hoch. Durch eine Feed-Variation in Versuchsreihe 2 und den Einsatz einer NaCl-Lösung im Konzentrat-Behälter kann, bei gleichbleibender Abscheidung der HSS-Anionen, der MEA-Verlust reduziert werden. Die MEA-Flussdichte \dot{J}_{MEA} beträgt beim Konzept A-K im Schnitt 2 mol/(hm²). Bei der bipolaren ED und den beiden betrachteten Konzepten A-BP und K-BP wird jeweils eine MEA-Flussdichte von etwa 1 mol/(hm²) festgestellt. Da die MEA-Wanderung somit gering ausfällt, ist eine Aufbereitung mit dem reinen Kationenaustauscher Konzept K-BP nicht zu empfehlen.

Der elektrische Energieverbrauch E_{ED} kann durch den Einsatz der bipolaren Membran im Vergleich zur konventionellen ED deutlich vermindert werden. Für die zweistündige Aufbereitung des Waschmittels nach 598 Bh werden mit dem bipolaren Konzept A-BP lediglich 76 Wh und mit dem konventionellen Konzept A-K 146 Wh Energie benötigt. Im Gegensatz zu den NaCl-Kontrollversuchen fällt die Änderung der Prozessparameter (Leitfähigkeit und pH-Wert) bei den Versuchen mit Waschmittel gering aus. Eine Beurteilung der Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen ist mit den beiden Messwerten nicht möglich.

Durch die Ionen-Wanderung mit Hydrathülle ändern sich die Füllstände bzw. die Volumina in den beiden ED-Behältern während des Batch-Betriebs. Die Volumenänderung beträgt bei der konventionellen ED im Schnitt 700 ml und bei der bipolaren ED 400 ml. Bei der bipolaren ED können je nach Konzept die Ionen entweder durch die AAM oder KAM wandern, während bei der konventionellen ED eine Ionen-Wanderung durch beide Membrane möglich ist. Die resultierende Füllstandsänderung fällt dementsprechend größer aus.

Eine Minderung der metallischen Komponenten Eisen, Nickel und Chrom ist mit der ED und den untersuchten Konzepten nicht möglich. Die Konzentrationen liegen nach Aufbereitung unverändert im Diluat vor, auch eine Entfärbung des dunkelbraunen Waschmittels wurde während der Versuche nicht beobachtet.

Nach Abschluss der ED-Versuche wurden die Membrane auf mögliche Veränderungen und Schäden untersucht. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Membrane wie etwa Dicke, Austauschkapazität und Selektivität wurden von der Firma Fuma-Tech analysiert. Belagsuntersuchungen wurden vom Institut für chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. In der nachfolgenden Abbildung 49 ist ein Schnitt durch eine bipolare Membran, zusammengesetzt aus einer AAM und KAM, dargestellt. Bei den Analysen wurden weder Veränderungen der Membraneigenschaften noch Auffälligkeiten festgestellt. Folglich sind die Membrane der Firma Fuma-Tech für die Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen prinzipiell gut geeignet.

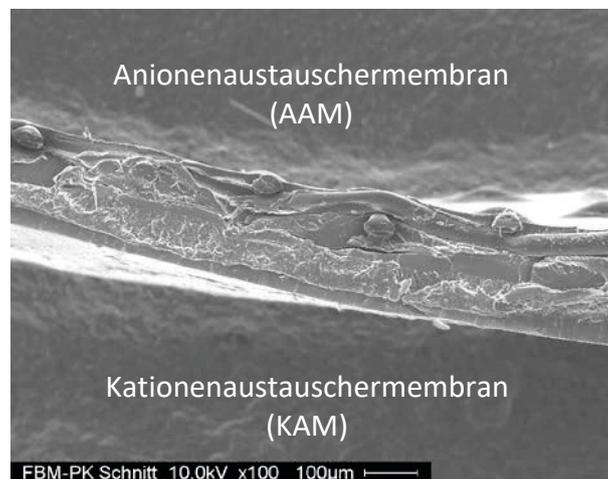


Abbildung 49: REM-Schnitt einer bipolaren Membran

Basierend auf den durchgeführten Untersuchungen ist eine Aufbereitung nach dem bipolaren ED-Konzept A-BP unter Verwendung einer NaCl-Lösung im Konzentrat-Behälter zu empfehlen. Durch diese Membranstapelung und Versuchsanordnung können hohe Abscheidegrade der HSS-Anionen η_{HSS} und ein vergleichsweise niedriger MEA-Verlust bei einem niedrigen Energieverbrauch E_{ED} erzielt werden. Im Vergleich zur konventionellen ED ist der MEA-Verlust im Konzentrat bei der bipolaren ED um den Faktor 2 niedriger, während die Minderung der HSS-Anionen in etwa der gleichen Größenordnung liegt. Der abschließende Vergleich der drei ED-Konzepte ergibt folgende Reihenfolge: **A-BP > A-K > K-BP**

4.2. Membranfiltration

Unter dem Begriff Membranfiltration fallen grundlegend vier verschiedene Verfahren: die Umkehrosmose, Nano-, Ultra- und Mikrofiltration. Der Einsatz der Membranverfahren ist sehr vielfältig, ob in der Lebensmittelindustrie oder in der Wasseraufbereitung. Die treibende Kraft ist dabei die Druckdifferenz. Bei dem Membranprozess wird der Feed-Strom in eine aufkonzentrierte Phase (Retentat) und eine gereinigte Phase (Permeat) aufgetrennt. Mit den porösen und eher offenen Membranen der Ultra- und Mikrofiltration ist eine Abtrennung von gelösten Komponenten (Partikel, Kolloide) möglich. Die Nanofiltration (NF) lässt sich für die Abtrennung von organischen Komponenten zwischen der Umkehrosmose (UO) und der Ultrafiltration (UF) einordnen. Mit einer dichten UO-Membran ist hingegen ein vollständiger Rückhalt von gelösten Inhaltsstoffen (Vollentsalzung) aus dem Feed-Medium möglich [98], [99].

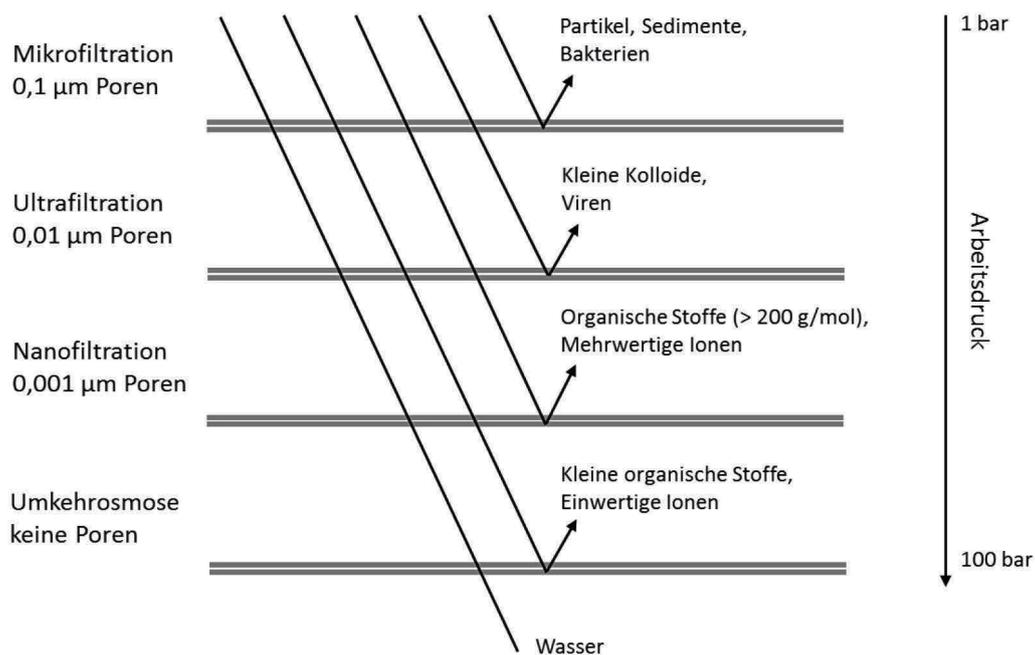


Abbildung 50: Übersicht über die Membranverfahren nach [98], [99]

Bei den NF-Membranen findet ein Rückhalt von Komponenten aufgrund der Porengröße und der Ladung statt. Eine Besonderheit ist dabei die Ionenselektivität der Membran. Während Salze mit einwertigen Anionen nahezu ungehindert die Membran passieren können, werden Salze mit mehrwertigen Anionen in einem weit stärkeren Maße zurückgehalten [84].

Aus den Erkenntnissen über die Degradation in den MEA-Kampagnen und aufgrund der Trennwirkung der Membranverfahren, werden die NF und UO zur Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen ausgewählt. Die beiden Verfahren Mikrofiltration und Ultrafiltration werden wegen der größeren Poren und höheren Durchlässigkeit für organische Komponenten nicht weiter betrachtet.

Die Versuche zur Membranfiltration wurden an der Versuchsanlage MemCell der Firma OSMO Membrane Systems GmbH durchgeführt [100]. Die automatisierte Membrananlage wird für Laborversuche und Membranscreenings eingesetzt. Das im Arbeitsbehälter vorgelegte Feed-Medium wird unter Druck und mit Hilfe einer Flachmembran in ein Permeat und ein Retentat aufgeteilt. Dabei wird das Retentat in den Arbeitsbehälter zurückgeführt und mit zunehmender Versuchsdauer aufkonzentriert, während das Permeat kontinuierlich abgezogen wird. Die Versuche an der MemCell wurden alle druckkonstant bei einem Arbeitsdruck von 60 bar durchgeführt.

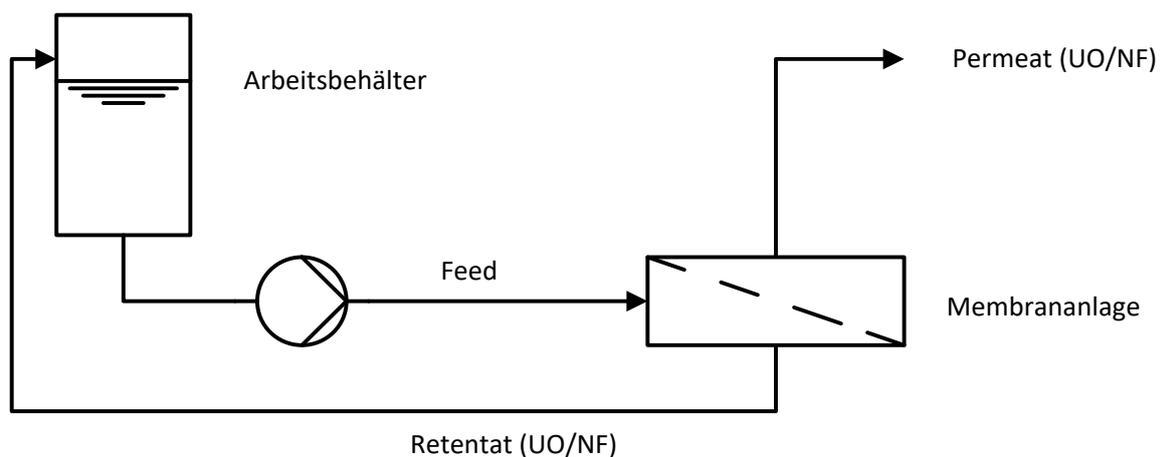


Abbildung 51: Schema der MemCell-Versuchsanlage

Es wurden insgesamt vier Aufbereitungsversuche an der Membrananlage ausgeführt. Um den ED-Abfallstrom aus Kapitel 4.1.4 weiter zu behandeln, wurden zunächst Versuche mit einer UO-Flachmembran betrachtet. Anschließend wurden die beiden Verfahren UO und NF zur Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen getestet. Für die UO-Versuche wurden eine Flachmembran vom Typ GE-SE und für den NF-Versuch eine Flachmembran vom Typ GE-DL verwendet. Eine Übersicht der Kenndaten und weitere Informationen zu den beiden Flachmembranen sind im Anhang A 3 zu finden.

Um die Abscheidung bzw. den Membranrückhalt der einzelnen Komponenten im Permeat (P) beurteilen zu können, wird ähnlich den ED-Versuchen in Kapitel 4.1, der Abscheidegrad bzw. das Rückhaltvermögen η_i nach Gleichung (14) eingeführt. Mit diesem Kennwert ist auch ein Vergleich der beiden Aufbereitungsverfahren möglich [101].

$$\eta_i = \left(1 - \frac{M_{P,i}}{M_{F,i}} \right) \cdot 100 \text{ [%]} \quad (14)$$

Die Permeat-Ausbeute P ist definiert als das Verhältnis zwischen dem erzeugten Permeat-Volumen V_P und dem Feed-Volumen V_F zu Beginn des Membranprozesses.

$$P = \frac{V_P}{V_F} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (15)$$

Typische Werte für Permeat-Ausbeuten liegen für die Mikro- und Ultrafiltration zwischen 90 und 99 %, für die NF zwischen 70 und 85 % und für die UO zwischen 40 und 85 % [99].

Die Permeat-Flussdichte j_p in $l/(hm^2)$ ist definiert als das Verhältnis zwischen dem Permeat-Volumenstrom \dot{V}_p und der Membranfläche A und kennzeichnet die Güte des Trennprozesses [98]. Die Permeat-Flussdichte fällt mit zunehmender Aufkonzentrierung im Laufe der Aufbereitung ab.

$$j_p = \frac{\dot{V}_p}{A} \quad (16)$$

4.2.1. Umkehrosmose in Kombination mit Elektro-Dialyse

Die Umkehrosmose in Kombination mit der Elektro-Dialyse ist schematisch in Abbildung 52 dargestellt. Nach der Aufbereitung des Waschmittels in der ersten Stufe mittels ED wird das ED-Konzentrat in der zweiten Stufe mit der UO weiter behandelt. Die Zielsetzung dieser Verfahrenskombination ist eine Minimierung des Abfallstroms durch eine weitere Aufkonzentrierung des ED-Konzentrats. Das Permeat soll dabei dem Waschmittelkreislauf der CO₂-Abscheidung wieder zugeführt werden, während das im Volumen reduzierte Retentat als Abfallstrom entsorgt wird. Für die beiden UO-Versuche wird als Feed-Medium das ED-Konzentrat aus den ED-Versuchen „A-K W-NaCl 598 Bh“ und „A-BP W-NaCl 598 Bh“ verwendet.

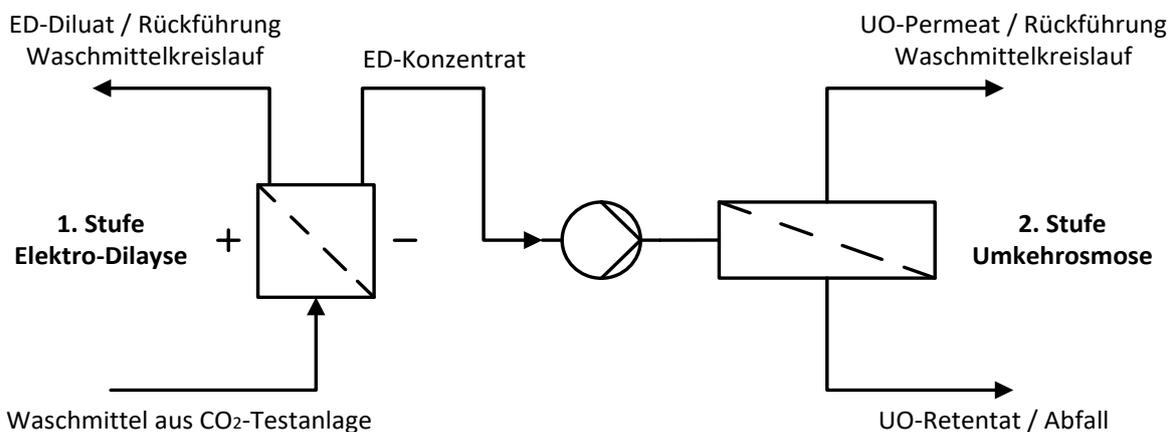


Abbildung 52: Verfahrenskombination ED-UO zur Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen

Im Rahmen des ersten UO-Versuchs (UO-1) können 4000 ml ED-Konzentrat aus dem Versuch „A-K W-NaCl 598 Bh“ in 2760 ml Permeat und 1240 ml Retentat aufgetrennt werden. Mit dieser Permeat-Ausbeute von 69 % wird der ED-Abfallstrom auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens reduziert. Die Permeat-Flussdichte j_p bewegt sich während des Trennprozesses in einem für die UO-Membran typischen Bereich von 20 l/(h·m²).

Das Volumen und die Konzentrationen der HSS-Anionen Formiat, Oxalat und Sulfat im Feed, Permeat und Retentat sind in der nachfolgenden Abbildung 53 dargestellt. Die drei Anionen können von der Membran insgesamt zu 80 % zurückgehalten werden, wobei Formiat um 76 %, Oxalat um 92 % und Sulfat um 84 % im Permeat verringert werden.

Unter Berücksichtigung der Volumenänderung durch die Aufkonzentrierung wird die Masse der einzelnen Komponenten und die Massenbilanz ermittelt. Dabei beträgt die Abweichung zwischen Feed, Permeat und Retentat für Formiat 6 % (82 mg), für Oxalat 5 % (22 mg) und für Sulfat 4 % (7 mg).

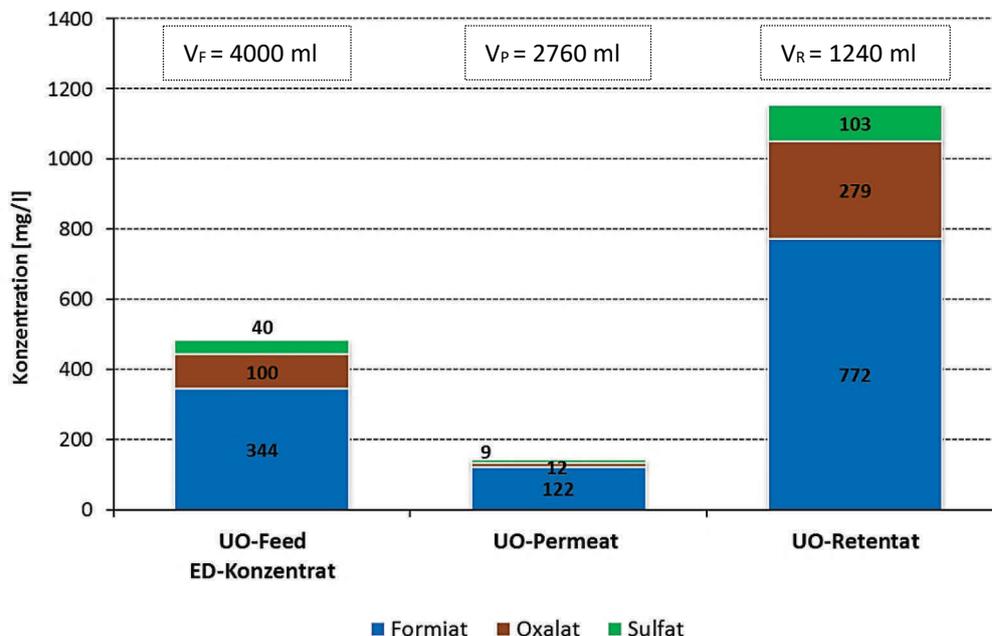


Abbildung 53: Konzentrationen der HSS-Anionen im Feed, Permeat und Retentat bei UO-1

Im Vergleich zu dem ED-Diluat aus „A-K W-NaCl 598 Bh“ liegen die Konzentrationen im UO-Permeat von Formiat etwas höher (122 mg/l zu 47 mg/l) und von Oxalat (12 mg/l zu 62 mg/l) und Sulfat (9 mg/l zu 56 mg/l) etwas niedriger vor.

Die MEA-Konzentration im UO-Feed bzw. ED-Konzentrat beträgt 5,4 Gew.%. Von der Flachmembran werden davon 84 % zurückgehalten. Damit kann der MEA-Verlust im Abfallstrom lediglich um 16 % weiter reduziert werden.

Im zweiten Versuch mit der UO (UO-2) werden 3900 ml Konzentrat aus dem ED-Versuch „A-BP W-NaCl 598 Bh“ in 2727 ml Permeat und 1173 ml Retentat aufgetrennt. Der ED-Abfallstrom kann mit dieser Permeat-Ausbeute von 70 % auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens reduziert werden. Die Permeat-Flussdichte j_p bewegt sich während der Aufbereitung in einem Bereich von 20 l/(hm²).

Die drei HSS-Anionen Formiat, Oxalat und Sulfat können von der Membran insgesamt zu 90 % zurückgehalten werden. Dabei wird Formiat zu 84 % und Oxalat zu 91 % im Permeat verringert. Die Sulfatkonzentration im Permeat liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund der niedrigen Sulfatkonzentration von 24 mg/l im Feed kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Sulfat-Anionen zu einem großen Anteil von der Membran zurückgehalten werden. Unter Berücksichtigung der Volumenänderung beträgt die Abweichung zwischen Feed, Permeat und Retentat für Formiat 4 % (65 mg) und Oxalat 6 % (33 mg).

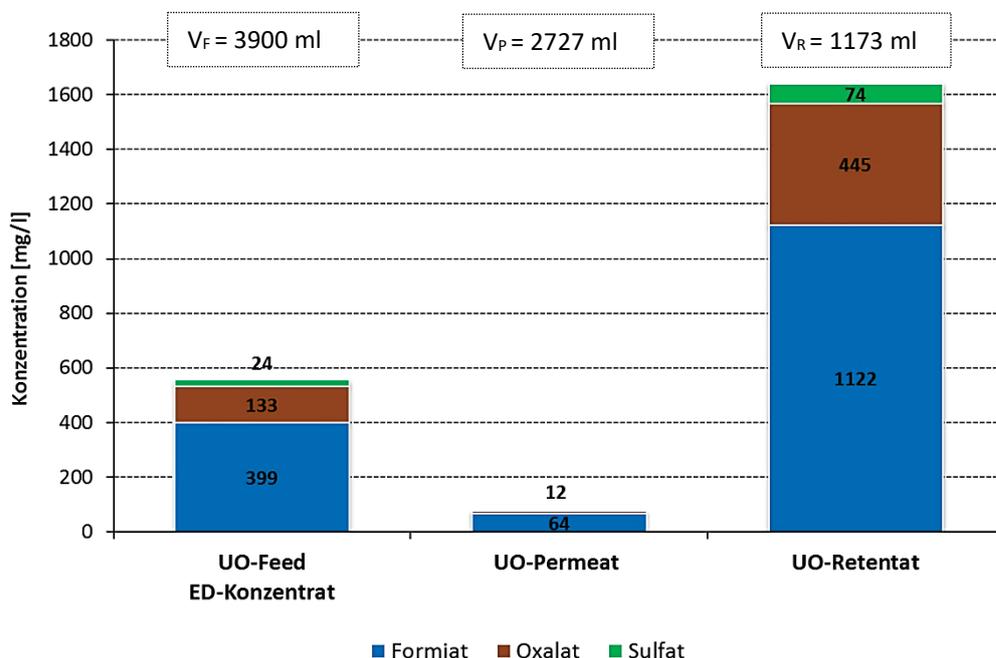


Abbildung 54: Konzentrationen der HSS-Anionen UO-Feed, UO-Permeat und UO-Retentat bei UO-2

Im Vergleich zu dem ED-Diluat aus „A-BP W-NaCl 598 Bh“ liegen die Konzentrationen von Formiat (64 mg/l zu 85 mg/l), Oxalat (12 mg/l zu 63 mg/l) und Sulfat im Permeat niedriger vor.

Die MEA-Konzentration im UO-Feed bzw. ED-Konzentrat beträgt 2,6 Gew. %. Dieser MEA-Anteil wird von der UO-Membran vollständig zurückgehalten (Permeatwerte unterhalb der Nachweisgrenze). Der MEA-Verlust im ED-Abfallstrom kann somit nicht weiter reduziert werden.

4.2.2. Umkehrosmose und Nanofiltration

Als weitere Verfahren zur Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen werden im Folgenden die beiden Membranverfahren UO und NF betrachtet. Die Zielsetzung der beiden Verfahren ist dabei eine Minderung von ionischen und neutralen Komponenten im Waschmittel. Der MEA-Verlust im Abfallstrom (Retentat) soll durch den Aufbereitungsschritt so gering wie möglich ausfallen. Nach den Erkenntnissen der MEA-Kampagnen liegen im Waschmittel neben den HSS-Anionen (Formiat, Oxalat, Sulfat), die sekundären Oxidationsprodukte (HEPO, HEGly, HEHEAA) und die metallischen Komponenten (Eisen, Nickel, Chrom) als wesentliche Komponenten vor. Um eine Vergleichbarkeit der betrachteten Verfahren in der vorliegenden Arbeit sicherzustellen, wird als Feed-Medium jeweils das Waschmittel nach 598 Bh aus der MEA-Kampagne 2013 zur Aufbereitung in der Membrananlage verwendet (vgl. auch Kapitel 4.1.4).

Im Rahmen der Versuchsdurchführung mit einer UO-Flachmembran vom Typ GE-SE (UO-3) kann nur eine sehr geringe Permeat-Flussdichte \dot{J}_p ($< 3 \text{ l}/(\text{hm}^2)$) erzielt werden. Auch nach Erhöhung des Arbeitsdrucks von 60 auf 100 bar können keine höheren Flussleistungen durch die Membran erreicht werden. Eine Probennahme von Permeat und Retentat ist bei dem Versuch UO-3 mit Waschmittel nach 598 Bh nicht möglich. Die Zusammensetzung der verwendeten Feed-Lösung scheint einen großen Einfluss auf den Trennprozess zu haben. In Tabelle 7 ist die Zusammensetzung der beiden ED-Konzentrate (UO-1, UO-2) und des Waschmittels nach 598 Bh (UO-3) dargestellt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Feed-Medien in der Versuchsreihe Umkehrosmose

Versuch		UO-1	UO-2	UO-3
Feed		ED-Konzentrat A-K W-NaCl 598 Bh	ED-Konzentrat A-BP W-NaCl 598 Bh	Waschmittel 598 Bh
MEA, CO₂				
MEA	Gew. %	5,4	2,6	26,3
CO ₂ -Beladung	mol/mol	0,30	0,61	0,19
HSS-Anionen				
Formiat	mg/l	344	399	483
Oxalat	mg/l	100	133	190
Sulfat	mg/l	40	24	82
Metalle				
Eisen	mg/l	4	4	106
Nickel	mg/l	3	2	157
Chrom	mg/l	2	2	220

Die Konzentrationen der HSS-Anionen bewegen sich bei allen drei eingesetzten Feed-Lösungen in etwa der gleichen Größenordnung. Nach dem „Ausschlusskriterium“ kann eine Beeinflussung der Aufbereitung vernachlässigt werden. Dagegen weichen die MEA-Konzentrationen, die CO₂-Beladungen und die Metallkonzentrationen in den beiden ED-Konzentraten und dem Waschmittel nach 598 Bh erheblich voneinander ab.

Für den zweiten Versuch zur Aufbereitung des Waschmittels nach 598 Bh wird eine NF-Flachmembran vom Typ GE-DL (NF-1) verwendet. Während des Trennprozesses können 3000 ml Waschmittel in 2120 ml Permeat und 880 ml Retentat aufgetrennt werden, was einer Permeat-Ausbeute von 71 % entspricht. Die Permeat-Flussdichte \dot{j}_p bewegt sich während des NF-Versuchs in einem Bereich zwischen 7 und 10 l/(hm²).

In der nachfolgenden Abbildung sind die Volumina und Konzentrationen der HSS-Anionen im Feed, Permeat und Retentat dargestellt. Das einwertige Formiat wird um 17 % und die beiden zweiwertigen Anionen Oxalat und Sulfat werden jeweils um 92 % von der NF-Membran zurückgehalten.

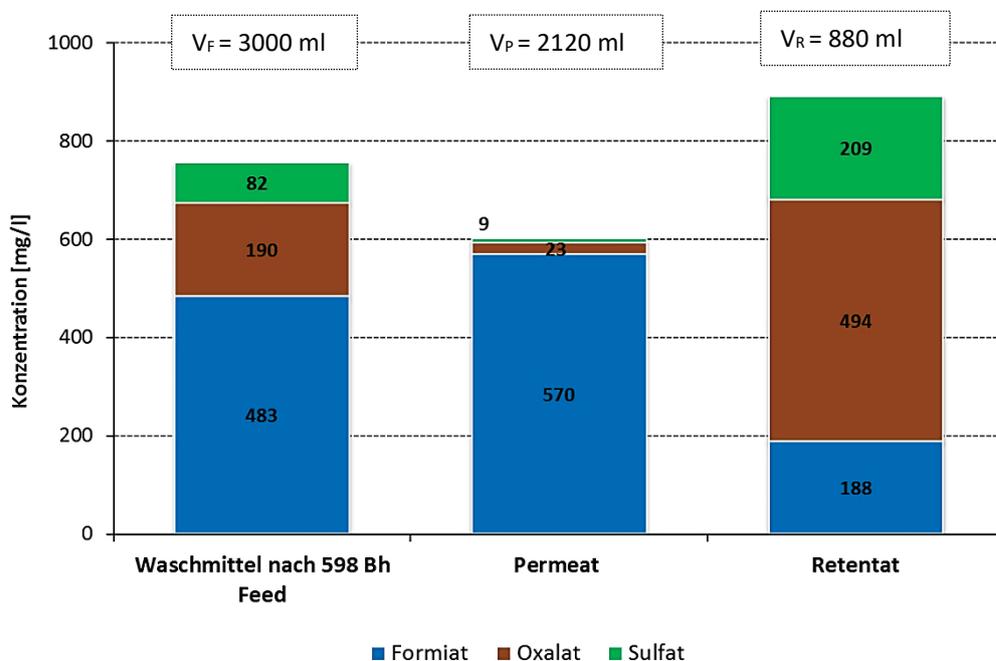


Abbildung 55: Konzentrationen der HSS-Anionen im Feed, Permeat und Retentat bei NF-1

Unter Berücksichtigung der Volumenänderungen im Permeat und Retentat werden die Bilanzen der einzelnen Komponenten ermittelt. Die Abweichung zwischen Feed, Permeat und Retentat beträgt dabei für Formiat 5 % (76 mg), für Oxalat 15 % (89 mg) und für Sulfat 17 % (42 mg). Die hohen Abweichungen für Oxalat und Sulfat deuten auf eine mögliche Ablagerung der Komponenten auf bzw. in der NF-Membran hin.

Die Konzentrationen der analysierten sekundären Oxidationsprodukte (HEF, HEA, BHEOX, HEGly, HEHEAA, HEPO), die erzielten Membranrückhalte η_i sowie die Abweichung in der Bilanz zwischen Feed, Permeat und Retentat sind in der Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Sekundäre Oxidationsprodukte, Rückhalt η_i und Bilanzabweichung bei NF-1

Komponente	Feed [mg/l]	Permeat [mg/l]	Retentat [mg/l]	η [%]	Bilanzabweichung [%]
HEF	293	325	240	17	14
HEA	392	429	296	23	< 1
BHEOX	20	13	42	56	6
HEGly	7102	4267	9872	58	17
HEHEAA	1026	942	1220	35	< 1
HEPO	12785	11925	12546	34	5

Die sekundären Oxidationsprodukte werden von der NF-Membran insgesamt zu 42 % im Permeat zurückgehalten. Die höchsten Membranrückhalte werden dabei für HEGly mit 58 % und BHEOX mit 56 % erreicht. Auffällig dabei sind die hohen Abweichungen in den Bilanzen von HEGly mit 17 % (3573 mg) und HEF (95 mg) mit 14 %. Diese Abweichungen können auf eine Ablagerung der organischen Verbindungen auf bzw. in der NF-Membran hindeuten.

Die metallischen Komponenten Eisen, Nickel und Chrom können im Permeat um bis zu 97 % verringert werden. Neben diesem hohen Membranrückhalt η_{Metalle} lässt sich auch eine Entfärbung des Waschmittels durch die Aufbereitung erreichen. Der Farbunterschied zwischen Feed, Permeat und Retentat ist in Abbildung 56 deutlich zu erkennen. Die Abweichungen zwischen Feed, Permeat und Retentat betragen für Eisen 22 % (70 mg), Nickel 22 % (103 mg) und Chrom 21 % (135 mg). Diese hohen Abweichungen von über 20 % können wiederum auf eine mögliche Ablagerung von Metallverbindungen auf bzw. in der NF-Membran hindeuten.

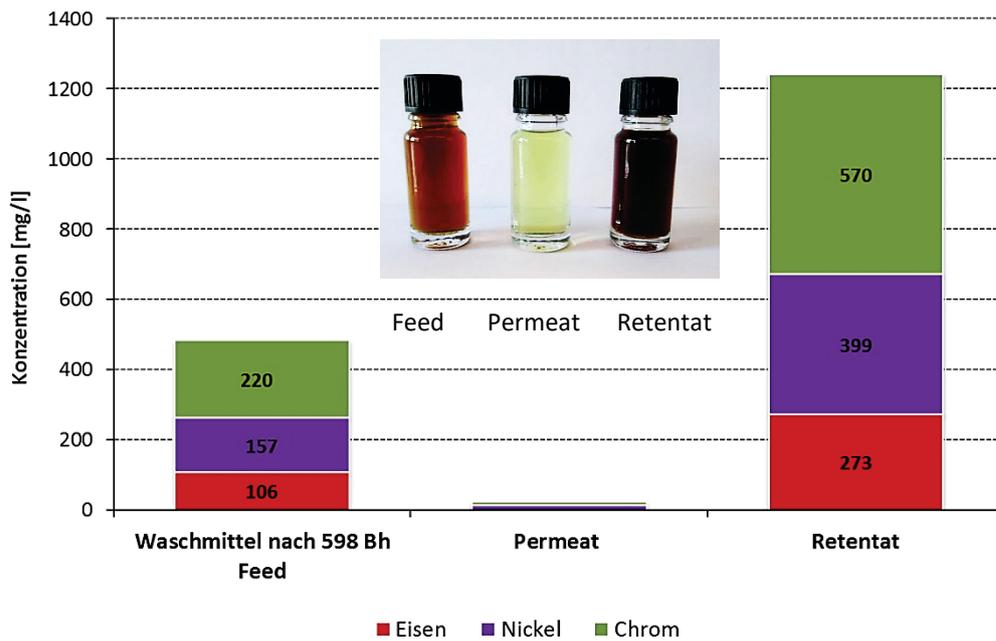


Abbildung 56: Metall-Konzentrationen und Verfärbung im Feed, Permeat und Retentat bei NF-1

Die MEA-Konzentration im Feed beträgt 26,3 Gew. %. Durch die Aufbereitung sinkt die Konzentration im Permeat auf 24,5 Gew. % ab und steigt im Retentat auf 29,5 Gew. % an. Die ermittelten Stoffmengen von MEA sind in Abbildung 57 dargestellt. Die Abweichung in der MEA-Bilanz zwischen Feed, Permeat und Retentat liegt unter zwei Prozent. Durch die NF-Membran können insgesamt 8,9 mol MEA ins Permeat wandern. Bezogen auf die Stoffmenge im Feed von 13,7 mol MEA entspricht dies einem MEA-Verlust im Retentat von 35 %.

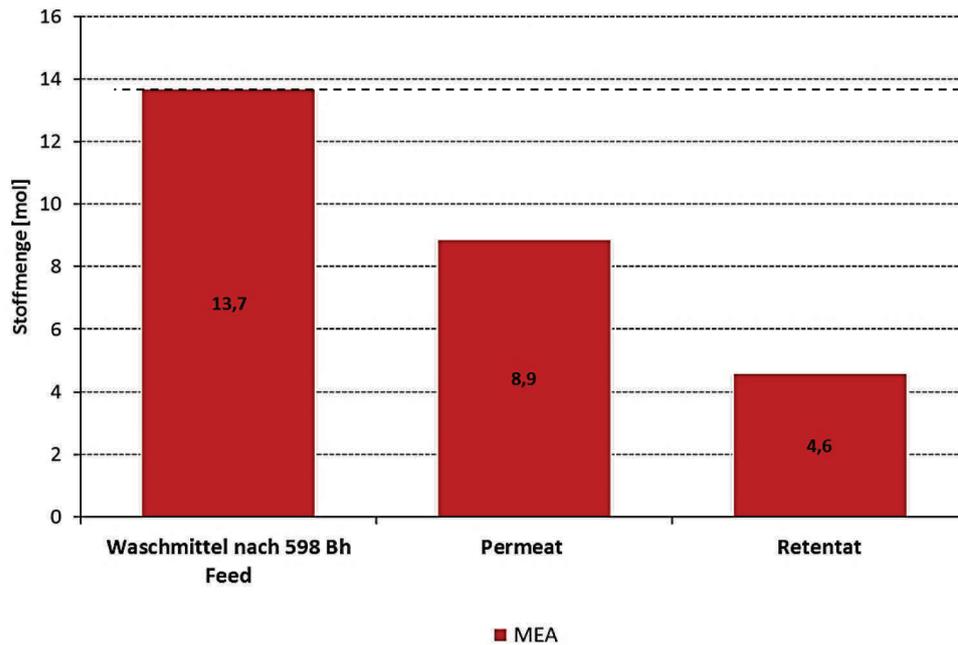


Abbildung 57: MEA-Stoffmengen im Feed, Permeat und Retentat bei NF-1

Um die Vermutung einer Ablagerung der zweiwertigen HSS-Anionen, der sekundären Oxidationsprodukte und der Metalle zu prüfen, wird die NF-Membran mit Hilfe einer REM-Untersuchung genauer betrachtet. Die REM-Aufnahme zeigt schwarzbraune Punkte und Partikel auf der Membranoberfläche (vgl. Abbildung 58).

Die schwarzbraunen Punkte können als organische Komponenten und Ablagerungen in der NF-Membran identifiziert werden. Mit Hilfe der EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenanalyse) können in diesen Einlagerungen die Elemente Eisen, Chrom und Stickstoff nachgewiesen werden.

Dagegen können die Partikel als Ablagerungen auf der Membranoberfläche identifiziert werden. Diese Partikel weisen einen hohen Calciumanteil auf, welcher möglicherweise auf eine Calcium-Carbonat (CaCO_3) oder eine Calcium-Sulfatverbindung (CaSO_4) zurückgeht.

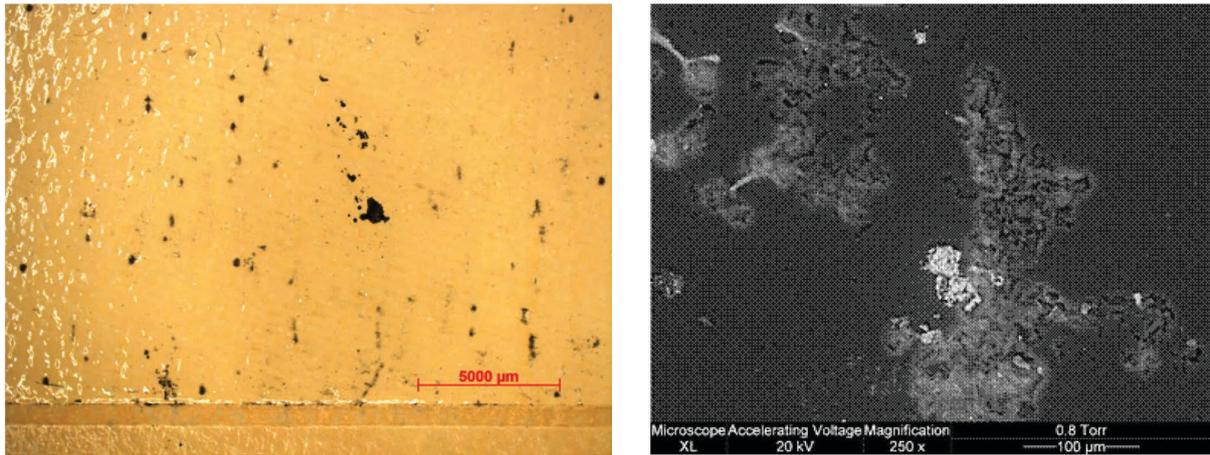


Abbildung 58: REM-Aufnahme NF-Membran

Die NF-Membran ist infolge von Scaling und Fouling leicht angegriffen. Der Verdacht der Ablagerung von organischen Stickstoffverbindungen und Metallen auf bzw. in der NF-Membran kann somit bestätigt werden.

4.2.3. Schlussfolgerungen

Das ED-Konzentrat aus den beiden Versuchen „A-K W-NaCl 598 Bh“ und „A-BP W-NaCl 598 Bh“ kann mit Hilfe der UO jeweils auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens reduziert werden. Es werden hohe Membranrückhalte für Formiat (77 % bzw. 89 %), Oxalat (92 % bzw. 94 %) und Sulfat (84 % bzw. 100 %) erreicht. Damit ist eine Verwendung des Permeats im Waschmittelkreislauf der CO₂-Abscheideanlage möglich. MEA wird ebenfalls weitestgehend von der UO-Membran zurückgehalten (84 % bzw. 100 %). Somit kann der MEA-Verlust im ED-Abfallstrom durch die nachgeschaltete Membranfiltration nicht weiter verringert werden.

Eine Aufbereitung des Waschmittels nach 598 Bh ist mit der UO dagegen nicht möglich, da während des Trennprozesses keine Permeat-Flussdichte erzielt werden kann. Der Vergleich der verwendeten Feed-Lösungen (2-mal ED-Konzentrat und Waschmittel) zeigt erhöhte Metallkonzentrationen im Waschmittel. Die vorliegenden Metallkomplexe können daher als mögliche Ursache für die niedrige Permeat-Flussdichte ausgemacht werden. Bei der Aufbereitung des Waschmittels nach 598 Bh mit einer NF-Membran wird eine Permeat-Ausbeute von 71 % erreicht. Die beiden zweiwertigen HSS-Anionen Oxalat und Sulfat können bis zu 92 % abgeschieden werden. Das einwertige Formiat kann hingegen kaum im Permeat verringert werden. Im NF-Permeat liegen die Formiatkonzentrationen mit 570 mg/l über den empfohlenen Richtwerten der Petrochemie. Eine Zurückführung in den Waschmittelkreislauf ist daher nicht zu empfehlen. Die sekundären Oxidationsprodukte werden von der NF-Membran insgesamt zu 42 % zurückgehalten, die höchsten Membranrückhalte werden dabei für HEGly mit 58 % und BHEOX mit 56 % erzielt. Eisen, Nickel und Chrom werden dagegen fast vollständig zurückgehalten. Eine Entfärbung des Waschmittels durch den Trennprozess kann erreicht werden. Der MEA-Verlust im Retentat ist mit 35 % bezogen auf die Stoffmenge im Feed vergleichsweise hoch. Die zum Teil hohen Abweichungen in den Massenbilanzen der zweiwertigen HSS-Anionen (Oxalat, Sulfat), den sekundären Oxidationsprodukten (HEGly, HEF) und den Metallen (Eisen, Nickel, Chrom) deuten auf eine Ablagerung in bzw. auf der NF-Membran hin. Diese Vermutung wird durch Erkenntnisse einer NF-Membranuntersuchung mit einem REM bestätigt. Bei der Aufbereitung des Waschmittels nach 598 Bh mit der NF ist die Membran infolge von Scaling und Fouling leicht angegriffen. Als Ursachen können die hochmolekularen Oxidationsprodukte und die Metalle im Waschmittel identifiziert werden.

5. Diskussion der Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse zur MEA-Degradation und zu den vorgeschlagenen Aufbereitungsverfahren, Elektro-Dialyse und Membranfiltration, mit Erkenntnissen aus der Literatur und anderen Untersuchungen gegenübergestellt. Außerdem werden Empfehlungen für eine Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen und eine Minderung von primären Oxidationsprodukten gegeben.

5.1. MEA-Degradation

Die Ergebnisse aus den durchgeführten MEA-Versuchskampagnen an der CO₂-Testanlage zeigen, dass bereits nach relativ kurzen Betriebszeiten von unter 1000 Betriebsstunden erhöhte Gehalte an HSS und hochmolekularen Degradationsprodukten im dunkelbraun verfärbten Waschmittel vorliegen. Mit einem Anteil von über 91 % stellen dabei die beiden Carboxylate Formiat und Oxalat, sowie das anorganische Sulfat den Hauptanteil unter den analysierten HSS-Anionen dar. Insgesamt dominiert die oxidative Degradation mit sehr hohen Konzentrationen von HEPO, HEGly und HEHEAA im Waschmittel. Eine thermische Degradation kann unter den Prozessbedingungen in der CO₂-Testanlage vernachlässigt werden. Die beschriebenen Erkenntnisse zur MEA-Degradation unter realen Betriebsbedingungen lassen sich durch die Ergebnisse aus den beiden Versuchsanlagen Esjberg und Mongstad bestätigen. Auch im Rahmen dieser Versuchskampagnen mit einer 30 Gew. %-igen MEA-Lösung überwiegt die oxidative Degradation des Waschmittels. Unter den primären Oxidationsprodukten dominieren die beiden HSS-Anionen Formiat und Oxalat. Als Hauptkomponenten sind die sekundären Oxidationsprodukte HEPO und HEGly mit hohen Konzentrationen von über 11000 mg/l HEPO im Waschmittel zu finden [35], [42], [62].

Durch eine Bilanzierung des Waschmittelinventars für die MEA-Kampagnen 2011, 2013 und 2014 wird ein MEA-Verbrauch von 3,31 bis 3,65 kg MEA/t CO₂ ermittelt. In der Kampagne 2014 kann die MEA-Bilanz bis zu 90 % geschlossen bzw. der MEA-Verbrauch anhand der gebildeten Degradationsprodukte erklärt werden. Dabei sind die NH₃-Konzentrationen am Absorberkopf und die beiden sekundären Oxidationsprodukte HEPO und HEGly maßgeblich für den MEA-Verbrauch verantwortlich. Der in der Literatur angegebene MEA-Verbrauch liegt in einem Bereich zwischen 1,6 und 3,1 kg MEA/t CO₂ [102], [103].

Für die Versuchsanlage in Mongstad wurde in der „MEA-Referenzkampagne“ ein Wert von 2,6 kg MEA/t CO₂ ermittelt und in den beiden EU-Projekten „CASTOR“ und „CESAR“ in Esbjerg wurden jeweils Werte von 2,4 bzw. 2,3 kg MEA/t CO₂ festgestellt [34], [21], [22].

Insgesamt bewegen sich die Konzentrationen der Degradationsprodukte und der ermittelte MEA-Verbrauch in Heilbronn auf einem höheren Niveau als in Esbjerg und Mongstad. Neben der Dauer einer Versuchskampagne ist die Bildung der Degradationsprodukte vor allem von der Temperatur sowie von den Sauerstoff- und Metallkonzentrationen im Waschmittel abhängig [60]. Die beiden MEA-Kampagnen in Esbjerg im Rahmen der Projekte „CASTOR“ und „CESAR“ waren mit einer Betriebszeit von unter 1000 Bh vergleichsweise kurz [21], [22]. Des Weiteren unterscheiden sich die Temperaturniveaus der eintretenden Rauchgase in den Absorber und des Waschmittels im Absorbersumpf in Heilbronn erheblich von denjenigen in Esbjerg und Mongstad. Die Temperatur lässt sich durch den Vorwäscher mit Hilfe der Kühlwassermenge regeln (vgl. Abbildung 10, Verfahrensfließbild CO₂-Testanlage Heilbronn). Die typischen RG-Temperaturen liegen in Heilbronn nach der REA und vor Einleitung der Rauchgase in die CO₂-Testanlage in einem Bereich zwischen 50 und 55 °C. Durch Abkühlung der Rauchgase im Vorwäscher beträgt die Eintrittstemperatur in den Absorber nur noch 35 °C. Dagegen wurden die beiden Versuchsanlagen Esbjerg und Mongstad mit RG-Temperaturen vor Einleitung in den Absorber von bis zu 50 °C betrieben [36].

Die Abhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit von der Temperatur in einer 30 Gew. %-igen MEA-Lösung wurde in [104] untersucht. Die in Abbildung 59 dargestellten Ergebnisse gehen auf diese Arbeit zurück. Demnach nimmt mit steigenden Temperaturen und CO₂-Beladungen α im Waschmittel der Sauerstoffanteil x_{O_2} bzw. die Sauerstofflöslichkeit ab. Die beiden gestrichelten Linien kennzeichnen in der Abbildung das Temperaturniveau der drei CO₂-Abscheideanlagen Heilbronn (35 °C), Esbjerg und Mongstad (50 °C).

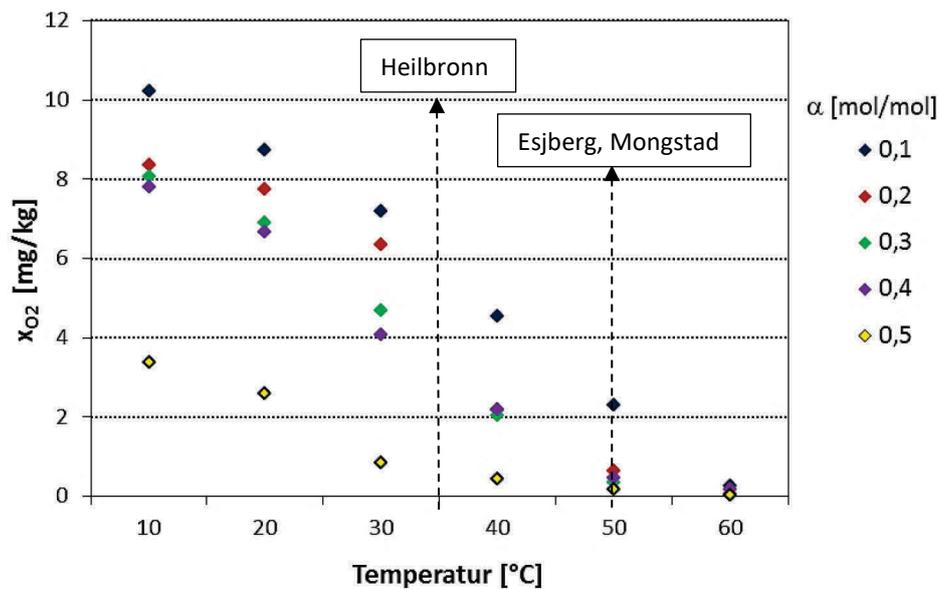


Abbildung 59: Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffanteils von der Temperatur in einer 30 Gew. %-igen MEA-Lösung bei unterschiedlichen CO_2 -Beladungen α nach [104]

Im Vergleich zu den beiden anderen Anlagen ist das Temperaturniveau der eintretenden Rauchgase in Heilbronn um bis zu 15 °C tiefer und die Sauerstofflöslichkeit im Waschmittel größer. Die oxidative Degradation der wässrigen MEA-Lösung kann hier folglich stärker ausfallen. Dies resultiert in höheren Gehalten oxidativer Degradationsprodukte verbunden mit einem größeren MEA-Verbrauch.

Aus diesem Vergleich der drei Versuchsanlagen Esjberg, Tiller und Heilbronn kann folgende Hypothese aufgestellt werden: Um eine starke oxidative Degradation des Waschmittels zu verringern, ist eine Abkühlung der Rauchgase vor dem Eintritt in den Absorber auf ein Temperaturniveau von weit unter 50 °C nicht zu empfehlen. Im Rahmen weiterer MEA-Versuchskampagnen wären ein experimenteller Nachweis mit entsprechender Variation der Absorbereintrittstemperatur sowie die tatsächliche Auswirkung auf die Höhe der oxidativen Degradation und den MEA-Verbrauch noch zu erbringen.

5.2. Aufbereitungsverfahren

5.2.1. Elektro-Dialyse

Durch die Aufbereitung mit den beiden ED-Konzepten A-K und A-BP können die HSS-Anionen (Formiat, Oxalat und Sulfat) um bis zu 82 % verringert werden. Die drei HSS-Anionen werden bei den durchgeführten Versuchen jeweils in der folgenden Reihenfolge der Höhe nach gemindert: $\eta_{\text{Formiat}} > \eta_{\text{Oxalat}} > \eta_{\text{Sulfat}}$. Dabei kann Formiat im Schnitt zu 84 %, Oxalat zu 70 % und Sulfat zu 48 % im Waschmittel reduziert werden. Bei der Aufbereitung wässriger Lösungen mit einer ED haben neben dem Konzentrationsniveau auch die Wertigkeit und die Größe der Ionen einen Einfluss auf die erzielte Minderung der ionischen Komponenten [101], [105], [106], [107]. Den Ergebnissen der MEA-Kampagnen zufolge liegt das einwertige Formiat in hohen Konzentrationen vor und kann daher gut abgeschieden werden. Die beiden zweiwertigen Anionen Oxalat und Sulfat liegen hingegen in einem mittleren bzw. geringen Konzentrationsbereich vor und werden folglich zu einem geringeren Anteil im Waschmittel vermindert.

Die ermittelte MEA-Flussdichte j_{MEA} durch die Membrane beträgt bei der konventionellen ED im Schnitt 2 mol/(hm²). Im Vergleich dazu wird bei der bipolaren ED mit den beiden Konzepten A-BP und K-BP eine MEA-Flussdichte von etwa 1 mol/(hm²) festgestellt. Während der zweistündigen Aufbereitung wandern insgesamt 4 mol MEA (A-K) bzw. jeweils 2 mol MEA (A-BP und K-BP) ins Konzentrat. Unter Berücksichtigung der eingesetzten MEA-Stoffmenge im Feed entspricht dies einem MEA-Verlust im Konzentrat von 20 % bei der konventionellen ED und von 10 % bei der bipolaren ED. Aus der chemischen Absorption von CO₂ liegen im beladenen Waschmittel die Carbamat-Anionen (RNHCOO⁻) und die MEA-Kationen (RNH₃⁺) vor. Eine nennenswerte Hydrogencarbonatbildung (HCO₃⁻) kann aufgrund der niedrigen CO₂-Beladung im LEAN zwischen 0,15 und 0,25 mol_{CO2}/mol_{MEA} ausgeschlossen werden [45]. Neben den beiden MEA-Ionen aus der CO₂-Absorption liegen im Waschmittel auch noch die MEA-Kationen der HSS nach Gleichung (3) vor. Diese gebundenen HSS-MEA-Kationen können jedoch aufgrund der Größenordnung vernachlässigt werden, da der Anteil der HSS-Anionen im Vergleich zu den Carbamat-Anionen sehr klein ist [108]. Die Carbamat-Anionen und MEA-Kationen aus der CO₂-Absorption liegen demzufolge in gleichen Anteilen im LEAN vor. Bei einer konventionellen Membranstapelung mit AAM und KAM im Wechsel können beide MEA-Ionen ins Konzentrat wandern, während bei der bipolaren ED je nach Konzept nur die Carbamat-Anionen (A-BP) bzw. die MEA-Kationen (K-BP) durch die jeweilige

Membran wandern können. Der MEA-Verlust im Konzentrat ist demnach für die konventionelle ED um den Faktor 2 höher als bei der bipolaren ED.

Eine Minderung der metallischen Komponenten Eisen, Nickel und Chrom ist mit der ED und den betrachteten Konzepten nicht möglich. Die Konzentrationen liegen nach Aufbereitung unverändert im Diluat vor. Auch eine Entfärbung des dunkelbraunen Waschmittels wurde bei den Versuchen nicht beobachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Metalle komplexgebunden im Waschmittel vorliegen können und damit u.a. für die dunkelbraune Verfärbung verantwortlich sind [40], [63], [90], [91], [109]. Aufgrund ihrer Molekülgröße und Wertigkeit können die metallischen Verbindungen nicht durch die ED-Membrane wandern [101], [105], [106], [107]. Eine Minderung und Entfärbung des Waschmittels ist nicht möglich. Durch das Einhalten von niedrigen HSS-Gehalten mit einer Vermeidung der HSS-Korrosion ist jedoch eine indirekte Kontrolle der Metallkonzentrationen im Waschmittel möglich [46], [47], [97].

Im Rahmen des EU-Forschungsprojekts OCTAVIUS wurde zusammen mit dem russischen Projektpartner TIPS eine weitere ED-Versuchsanlage an der CO₂-Testanlage Heilbronn untersucht. Die sogenannte „OCTAVIUS-ED“ wurde von TIPS konzipiert und ist nach dem konventionellen Konzept mit AAM und KAM im Wechsel aufgebaut. Der ED-Stack besitzt eine Membranfläche von insgesamt 1,1 m². Im Vergleich zu den Membranen der Firma Fuma-Tech (vgl. Anhang A 2) haben die verwendeten russischen Membranen von Typ MK-40 und MA-41 größere Abmessungen und eine Dicke von 3 mm. Die Versuche wurden spannungskonstant mit bis zu 70 V im Batch-Betrieb für eine Stunde durchgeführt. Für die Aufbereitung wurde CO₂-armes Waschmittel mit einer durchschnittlichen Beladung von 0,20 mol_{CO₂}/mol_{MEA} nach 200 Bh, 400 Bh, 535 Bh und 972 Bh aus dem Betrieb der MEA-Kampagne 2014 verwendet. Im Rahmen der vier durchgeführten ED-Versuche wurden die Minderung der HSS-Anionen, das Verhalten der Metalle und der MEA-Verlust im Konzentrat untersucht. Mit der „OCTAVIUS-ED“ konnten die HSS-Anionen im Waschmittel insgesamt um bis zu 50 % reduziert werden. Eine Minderung der metallischen Komponenten (Eisen, Nickel, Chrom) wurde durch den Aufbereitungsschritt nicht erreicht. Ein MEA-Verlust im Konzentrat von bis zu 18,5 % bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge im Feed wurde festgestellt. Die Analyse, Darstellung und Interpretation der Ergebnisse erfolgten gemeinschaftlich mit den Projektpartnern des EU-Forschungsprojekts. Diese sind in den Veröffentlichungen [110],

[111] und [112] zu finden. Aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus und der Betriebsweise ist ein detaillierter Vergleich der Ergebnisse aus Kapitel 4.1 mit der „OCTAVIUS-ED“ nicht möglich. Jedoch können die oben getroffenen Aussagen zu den Themen MEA-Verlust und das Verhalten der Metalle insgesamt bestätigt werden.

5.2.2. Membranfiltration

Im Gegensatz zu den beiden durchgeführten UO-Versuchen mit ED-Konzentrat als Feed-Medium ist eine Aufbereitung des Waschmittels nach 598 Bh mit der verwendeten UO-Membran vom Typ GE-SE nicht möglich. Durch den Vergleich der Zusammensetzung der Feed-Medien können die hohen Metallkonzentrationen im Waschmittel als mögliche Ursachen verstanden werden. Dabei wird angenommen, dass die metallischen Komponenten komplexgebunden vorliegen. Aufgrund ihrer Molekülgröße (Chelat-Komplexe) kann es zu einer Verstopfung bzw. Verblockung der porenlosen UO-Membran kommen [63], [84], [90], [109].

Mit der NF-Membran war eine Versuchsdurchführung zur Aufbereitung des Waschmittels nach 598 Bh möglich. Jedoch ist die verwendete Membran infolge von Scaling und Fouling leicht angegriffen. Die beiden zweiwertigen HSS-Anionen Oxalat und Sulfat werden durch die Membran überwiegend zurückgehalten, während das einwertige Formiat kaum verringert wird. Dieses Verhalten ist für eine ionenselektive NF-Membran typisch. Mehrwertige Ionen werden fast vollständig zurückgehalten, dagegen können einwertige Ionen in einem hohen Maße durch die NF-Membran permeieren [84]. Die sekundären Oxidationsprodukte können im Waschmittel insgesamt zu 42 % vermindert werden. Die metallischen Komponenten werden von der Membran fast vollständig zurückgehalten und eine Entfärbung des Waschmittels wird erreicht. Bei einer NF-Membran findet ein Rückhalt der einzelnen Komponenten aufgrund der Porengröße und der Ladung statt. Nennenswerte Rückhalte werden erst oberhalb einer Molmasse von 200 g/mol erreicht [84]. Mit einer Molmasse von unter 200 g/mol können die sekundären Oxidationsprodukte (vgl. Tabelle 2) nur in geringem Umfang zurückgehalten werden. Dagegen liegen die Metalle komplexgebunden im Waschmittel als dunkelbraune Verbindungen vor und können aufgrund der Molekülgröße nicht durch die feine NF-Membran permeieren [63], [90], [109].

5.3. Empfehlungen zur Waschmittelaufbereitung

Nach den Erkenntnissen der durchgeführten MEA-Kampagnen an der CO₂-Testanlage steigen in einem Betriebsbereich von unter 1000 Bh die Konzentrationen der primären Oxidationsprodukte nur geringfügig mit den Betriebsstunden an. Ein „Eisen-katalytischer Einfluss“ auf die oxidative Degradation mit einem resultierenden verstärkten Anstieg der organischen HSS-Anionen wird erst ab etwa 1000 bis 1500 Bh beobachtet. Dieser sogenannte „zweite Betriebsbereich“ - gekennzeichnet durch schnell und stark ansteigende Konzentrationen von Degradationsprodukten und metallischen Komponenten - sollte vermieden werden. Eine Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen ist daher vorzugsweise in einem Bereich von unter 1000 Bh mit niedrigen Konzentrationen von HSS-Anionen und Metallen durchzuführen. In der Petrochemie werden Richtwerte für die Aufbereitung von wässrigen Aminlösungen für Formiat und Sulfat von 500 mg/l und Oxalat von 250 mg/l genannt [97].

Der Bildungsmechanismus der oxidativen Degradation und dessen Auswirkungen sind schematisch in Abbildung 60 dargestellt. Ausgehend von den beiden Reaktionsschritten der oxidativen Degradation ist eine gezielte Minderung der primären Oxidationsprodukte (Carbonsäuren) im Waschmittel anzustreben.

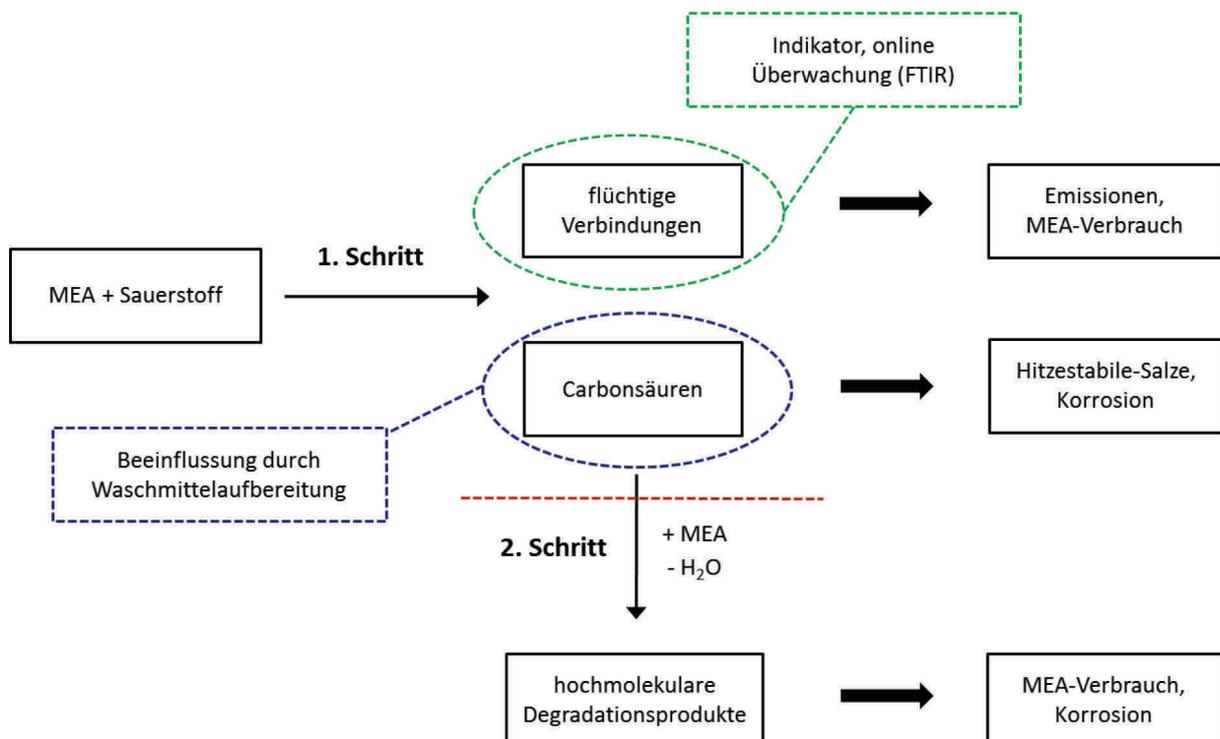


Abbildung 60: Schema der oxidativen Degradation und ihrer Auswirkungen

Durch eine Reduktion der beiden primären Oxidationsprodukte Formiat und Oxalat kann eine HSS-Korrosion mit einem resultierenden katalytischen Einfluss auf die oxidative Degradation verringert werden. Auch eine Weiterreaktion zu den sekundären Oxidationsprodukten (hochmolekulare Degradationsprodukte), die mit einem entsprechend hohen MEA-Verbrauch verbunden ist, könnte dadurch erheblich eingeschränkt werden. Durch die Veränderung des chemischen Gleichgewichts zwischen den Amiden und den Carbonsäuren zerfallen die Amide wieder in Carbonsäuren und MEA. Der resultierende MEA-Verbrauch kann damit verringert werden [46].

Aufgrund der Erkenntnisse aus Kapitel 4 wird als ein neues Verfahren die bipolare ED in Kombination mit AAM (Konzept A-BP) zur Waschmittelaufbereitung empfohlen. Im nachfolgenden wird das bipolare ED-Konzept A-BP zur Aufbereitung des gesamten Waschmittelinventars von 10 m³ der CO₂-Testanlage Heilbronn betrachtet und ein „up-scaling“ für eine **ED-Pilotanlage** vorgenommen. Um die dafür benötigte Membranfläche A_{ED} , den Energieverbrauch E_{ED} sowie den MEA-Verlust abschätzen zu können, wird der ED-Versuch „A-BP W-NaCl 598 Bh“ als Ausgangspunkt verwendet. Nach 598 Bh der MEA-Kampagne 2013 liegen die Konzentrationen von Formiat mit 483 mg/l und Oxalat mit 190 mg/l knapp unterhalb der genannten Richtwerte aus der Petrochemie. Eine Waschmittelaufbereitung ist daher anzustreben. Für das „up-scaling“ von der Versuchs- zur Pilotanlage werden dabei folgende Annahmen getroffen:

- Beschränkung auf die beiden primären Oxidationsprodukte Formiat und Oxalat
- Komponenten werden linear mit der Zeit durch die Aufbereitung mit der ED im Waschmittel vermindert
- Aufskalierung der Prozessparameter A_{ED} , E_{ED} und MEA-Verlust aus dem Versuch „A-BP W-NaCl 598 Bh“ erfolgt mit Hilfe eines Faktors f_{ED}

In Abbildung 61 sind der Anstieg der Masse von Formiat und Oxalat in Abhängigkeit von den Betriebsstunden der MEA-Kampagne 2013 sowie die Regressionsfunktion $M(t)$ dargestellt. Zur Ermittlung der Masse M der beiden Komponenten werden die analysierten Konzentrationen c_i und ein Waschmittelinventar der CO₂-Testanlage von 10 m³ verwendet.

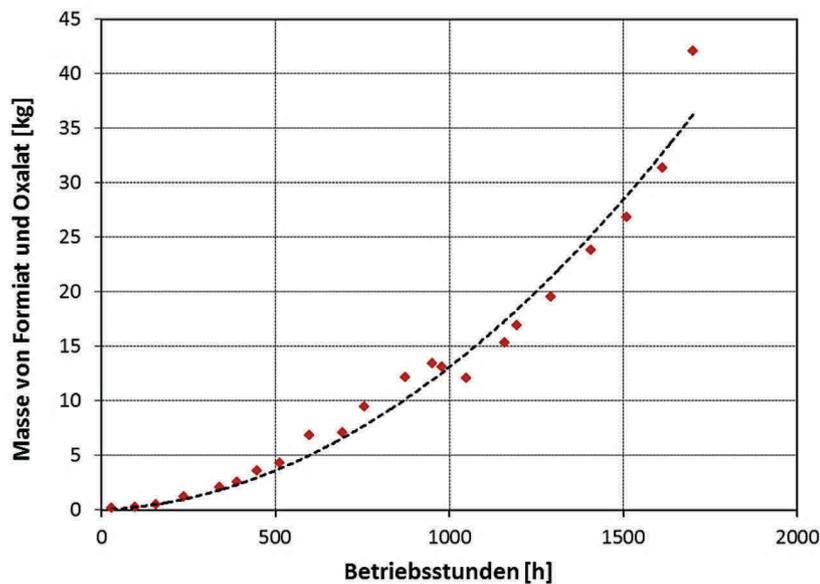


Abbildung 61: Zeitverlauf der Masse von Formiat und Oxalat in MEA-2013

Die ermittelte Regressionsfunktion $M(t)$ nach Gleichung (17) unterstreicht den verstärkten Anstieg der Masse von Formiat und Oxalat mit zunehmenden Betriebsstunden. Nach mathematischer Definition stellt die erste Ableitung der Funktion $M(t)$ nach der Zeit t die sogenannte Bildungsrate in kg/h der beiden Komponenten im Waschmittel dar.

$$M(t) = 10^{-5} \cdot t^2 + 0,0013 \cdot t \quad (17)$$

$$\frac{d}{dt} M(t) = 2 \cdot 10^{-5} \cdot t + 0,0013 \quad (18)$$

Für das Waschmittel nach 598 Bh ergibt sich dabei nach Gleichung (18) für die Bildungsrate von Formiat und Oxalat ein Wert von 0,01326 kg/h.

Im Rahmen des durchgeführten ED-Versuchs „A-BP W-NaCl 598 Bh“ wurde Formiat um 84 % und Oxalat um 63 % im Waschmittel nach 598 Bh vermindert (vgl. Kapitel 4.1.4). Durch die zweistündige Aufbereitung konnte dabei Formiat absolut um 1840 g und Oxalat um 597 g im Waschmittel reduziert werden, was einer durchschnittlichen Reduktionsrate von 0,00121 kg pro Stunde entspricht.

Um das gesamte Waschmittelinventar der CO₂-Testanlage von 10 m³ mit Hilfe einer ED aufbereiten zu können, sollte die Reduktionsrate gleich der Bildungsrate von Formiat und Oxalat sein. Aus dem Verhältnis der beiden Kenngrößen kann nach Gleichung (19) ein Faktor f_{ED} ermittelt werden.

$$f_{ED} = \frac{\text{Bildungsrate (Formiat und Oxalat)}}{\text{Reduktionsrate (Formiat und Oxalat)}} \quad (19)$$

Für den betrachteten Fall ergibt sich für f_{ED} ein Wert von 10,94. Mit Hilfe dieses Faktors können schließlich die benötigte Membranfläche A_{ED} , der Energieverbrauch E_{ED} und die MEA-Flussdichte \dot{j}_{MEA} bzw. der MEA-Verlust für eine ED-Pilotanlage abgeschätzt werden. Die Auslegung und das Design einer ED-Pilotanlage würden sich in der Praxis von dem der ED-Versuchsanlage in Kapitel 4.1 wahrscheinlich unterscheiden. In Tabelle 9 sind die genannten Prozessparameter für die Versuchs- und Pilotanlage zusammengestellt.

Tabelle 9: Prozessparameter der Versuchs- und Pilotanlage

Prozessparameter	Einheit	ED-Versuchsanlage A-BP W-NaCl 598 Bh	ED-Pilotanlage $V_W = 10 \text{ m}^3$
Membranfläche A_{ED}	m ²	0,9	9,9
Energieverbrauch E_{ED}	Wh	37,9	414,6
MEA-Flussdichte \dot{j}_{MEA}	mol/(hm ²)	0,94	10,3

Auf der Grundlage der Berechnungen dieses „up-scaling“ können bei der Aufbereitung mit der Pilotanlage in einer Stunde etwa 10,3 mol bzw. 0,63 kg MEA durch die Membrane ins Konzentrat wandern. Bezogen auf die Menge an abgeschiedenem CO₂ von 330 kg CO₂/h ergibt sich damit ein spezifischer MEA-Verlust von 1,91 kg MEA/t CO₂. Dieser Wert ist mit dem spezifischen MEA-Verbrauch durch Degradation zwischen 3,31 bis 3,65 kg MEA/t CO₂ (siehe Kapitel 3.3.1) abzugleichen. Für eine technisch-wirtschaftliche Bewertung wären MEA-Verlust und MEA-Verbrauch zu berücksichtigen.

Eine mögliche Betriebsweise (Batch-Betrieb) der bipolaren ED zur Minderung von primären Oxidationsprodukten im Waschmittel ist in Abbildung 62 dargestellt. Für den Einsatz der ED stellen die aus der Petrochemie genannten HSS-Konzentrationen eine Obergrenze dar. Der Aufbereitungsschritt sollte daher unterhalb dieser Richtwerte mit niedrigen Metallkonzentrationen im Waschmittel durchgeführt werden.

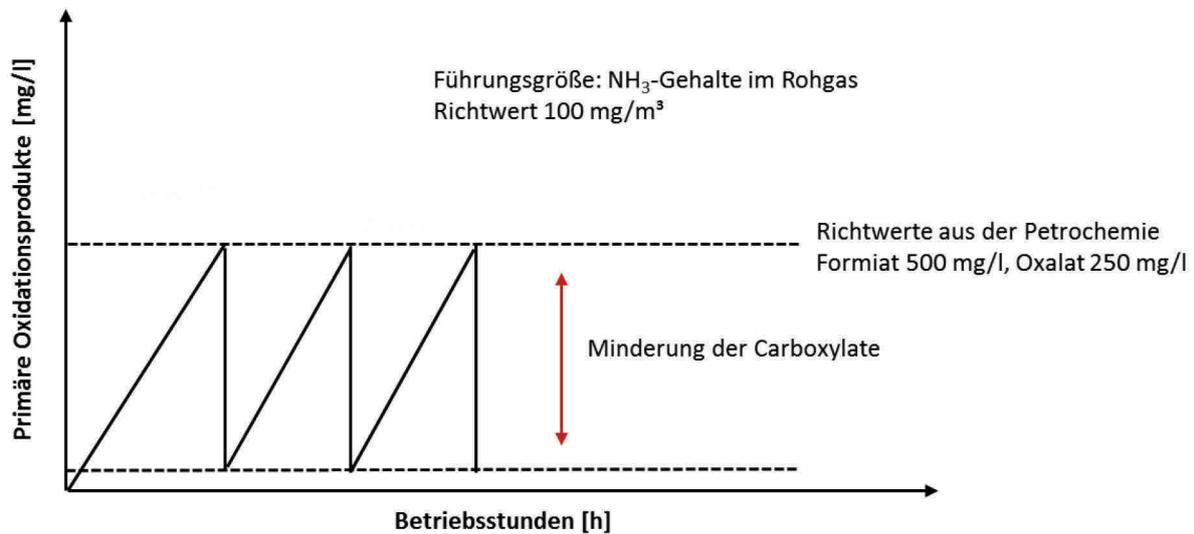


Abbildung 62: Einsatz ED zur Minderung von primären Oxidationsprodukten

Als eine weitere Führungsgröße können neben den HSS-Konzentrationen auch die NH_3 -Gehalte am Absorberkopf verwendet werden. Das flüchtige NH_3 lässt sich kontinuierlich messen und kann als ein „Online-Indikator“ für die oxidative Degradation gewertet werden. Als Richtwert für eine Aufbereitung werden NH_3 -Gehalte im Rauchgas in Höhe von 100 mg/m^3 empfohlen (vgl. Abbildung 25, Kapitel 3.3). NH_3 -Konzentrationen im Rauchgas in dieser Größenordnung sind jedoch, insbesondere im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung, aus emissionsschutz- und genehmigungsrechtlichen Gründen nicht zulässig. Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft schreibt einen NH_3 -Grenzwert von 30 mg/m^3 im Abgas vor [113]. Für Großfeuerungsanlagen mit Entstickungsmaßnahmen sind Werte von unter 10 mg/m^3 im Reingas einzuhalten. Daher ist davon auszugehen, dass auch für eine Aminwäsche eine Reduktion der NH_3 -Emissionen auf Werte unterhalb von 10 mg/m^3 erforderlich wären. Eine Minderung der NH_3 -Konzentrationen ist durch den Einsatz einer sauren Waschstufe unter Verwendung von Schwefelsäure am Absorberkopf möglich. Ergebnisse einer erfolgreichen NH_3 -Minderung auf Werte von unter 5 mg/m^3 im CO_2 -armen Rauchgas sind vom Autor dieser Arbeit im Rahmen der OCTAVIUS-Konferenz im November 2015 in Paris vorgestellt worden [94]. Der empfohlene Richtwert von 100 mg/m^3 sollte daher vor einer Reduktion im Rohgas gemessen werden.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aminwäsche zur Abscheidung von CO₂ aus Rauchgasen eines Steinkohlekraftwerks mit einer 30 Gew. %-igen wässrigen MEA-Lösung untersucht. Das Verfahren der Aminwäsche stammt aus der Petrochemie und wird dort seit den 1930er Jahren zur Aufbereitung von Natur- und Synthesegasen verwendet. Diese chemische Gaswäsche stellt eine vielversprechende Möglichkeit zur Minderung der CO₂-Emissionen im Kraftwerksbereich dar. Um Wissen über die Anwendung der Technologie in diesem spezifischen Bereich zu generieren und Betriebserfahrung zu sammeln, wurde im Jahr 2010 am Standort Heilbronn eine CO₂-Abscheideanlage nach dem Verfahren der Aminwäsche errichtet. Durch die Untersuchung des Abscheideprozesses unter realen Betriebsbedingungen über eine lange Versuchsdauer hinweg sollen Erkenntnisse mit Bezug auf eine großtechnische Anwendung gewonnen werden. Mit der vorgenommenen experimentellen Untersuchung wurden somit wichtige Anhaltspunkte für einen langfristigen, stabilen und wirtschaftlichen Betrieb einer Aminwäsche zur CO₂-Abscheidung im Kraftwerksbereich bereitgestellt.

In den Jahren 2011, 2013 und 2014 wurden drei MEA-Versuchskampagnen mit einer Dauer von 1421 bis 1701 Betriebsstunden durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Kampagnen zeigen, dass bereits nach kurzen Betriebszeiten erhöhte Gehalte an HSS-Anionen, an hochmolekularen Degradationsprodukten und an metallischen Komponenten im Waschmittel vorliegen. Diese Veränderung der wässrigen MEA-Lösung ist Folge der oxidativen Degradation und resultiert in einem hohen MEA-Verbrauch, einer dunkelbraunen Verfärbung des Waschmittels und in einem instabilen Betriebsverhalten der CO₂-Testanlage. Folglich sind Aufbereitungsverfahren sowie eine Minderung unerwünschter Degradationsprodukte im Waschmittel erforderlich. Die Erprobung geeigneter Verfahren für die Waschmittelaufbereitung stellt eine wesentliche Leistung dieser Arbeit dar. Dazu wurden die konventionelle und bipolare Elektro-Dialyse (ED) anhand dreier Grundkonzepte (A-K, A-BP, K-BP) sowie die Umkehrosmose (UO) und Nanofiltration (NF) herangezogen.

Im Ergebnis konnten die HSS-Anionen durch die Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen mit dem konventionellen (A-K) und dem bipolaren Konzept (A-BP) um bis zu 82 % verringert werden. Die erzielte Minderung der HSS-Anionen bewegt sich bei beiden ED-Konzepten in der gleichen Größenordnung. Durch die Wanderung der MEA-Ionen (Carbamat-Anion und MEA-Kation) wird ein MEA-Verlust im Konzentrat verursacht.

Im Rahmen der durchgeführten Versuche wurde festgestellt, dass der MEA-Verlust im Konzentrat bei der konventionellen ED um den Faktor 2 höher ist als bei der bipolaren ED mit den beiden Konzepten A-BP und K-BP. Der vorgenommene ED-Konzeptvergleich lässt somit den Schluss zu, dass die bipolare ED in Kombination mit Anionenaustauschermembranen (Konzept A-BP) am besten zur Minderung von HSS-Anionen im Waschmittel geeignet ist. Eine Aufbereitung mit der ED wird innerhalb des „ersten Betriebsbereichs“ (bis etwa 1000 Betriebsstunden) empfohlen, welcher durch niedrige Konzentrationen von HSS-Anionen und Metallen gekennzeichnet ist. Basierend auf dem Reaktionsmechanismus der oxidativen Degradation ist dabei eine gezielte Minderung der primären Oxidationsprodukte (Formiat und Oxalat) im Waschmittel anzustreben, um ihrer Weiterreaktion zu sekundären Oxidationsprodukten und Korrosion vorzubeugen.

Zur Weiterbehandlung des ED-Abfallstroms wurde das Verfahren der UO betrachtet. In den Versuchen war eine Reduktion auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens möglich. Es wurden hohe Membranrückhalte für die HSS-Anionen erreicht und der Trennprozess ließ zudem eine Wiederverwendung des erzeugten UO-Permeats in der CO₂-Abscheideanlage zu. Mit dem Verfahren der UO ist also eine Aufkonzentrierung des ED-Abfallstroms möglich, eine Verringerung des MEA-Verlusts im ED-Konzentrat konnte jedoch nicht erreicht werden. Bei der Aufbereitung von wässrigen MEA-Lösungen mit den beiden Verfahren UO und NF wurden die Membrane infolge von Scaling und Fouling angegriffen. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der verwendeten Feed-Lösungen (ED-Konzentrat und Waschmittel) bei den UO-Versuchen und aus den Ergebnissen einer NF-Membranuntersuchung konnten als Ursachen die hochmolekularen Oxidationsprodukte und die komplexgebundenen Metalle im Waschmittel identifiziert werden. Die Verfahren UO und NF mit den verwendeten Membranen sind aufgrund der Waschmittelmatrix also nicht zu empfehlen. Demzufolge besteht noch Optimierungsbedarf in der Entwicklung von geeigneten Membranen. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die eingesetzte Membran beständig gegenüber der wässrigen Aminlösung ist und bezüglich der Trenneigenschaften eher einer „offenen“ UO-Membran entspricht. Im Zuge weiterführender Untersuchungen wäre ein hoher Membranrückhalt von HSS-Anionen (ein- und zweiwertig) sowie von hochmolekularen Degradationsprodukten und von Metallen bei zugleich niedrigem MEA-Verlust im Retentat anzustreben.

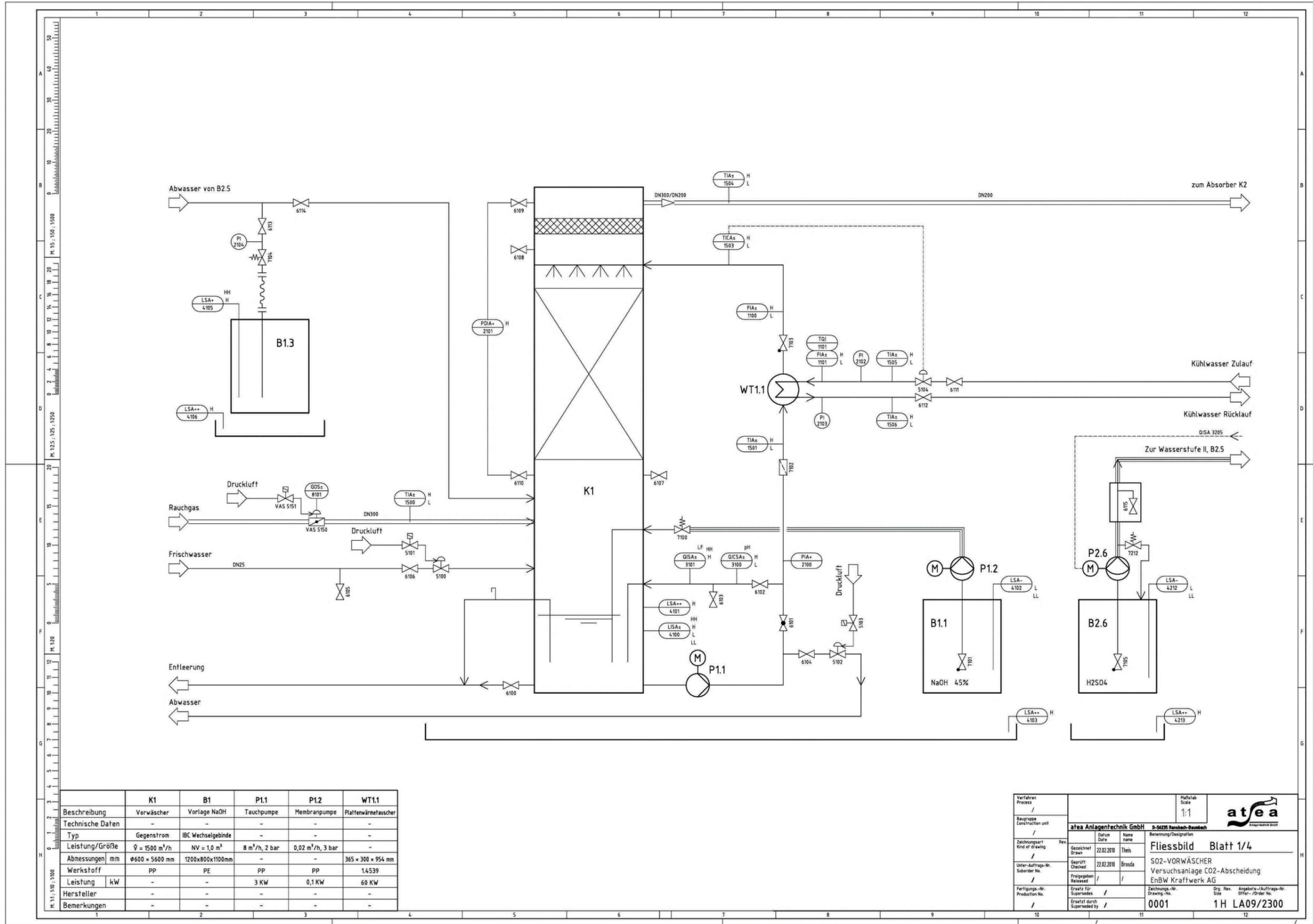
Anhang

A 1. CO₂-Testanlage Heilbronn

Im diesem Abschnitt sind zusätzliche Informationen zur CO₂-Testanlage wie Kenndaten, R&I-Schemata, Berechnungen und Bilanzen sowie weitere Ergebnisse zusammengestellt.

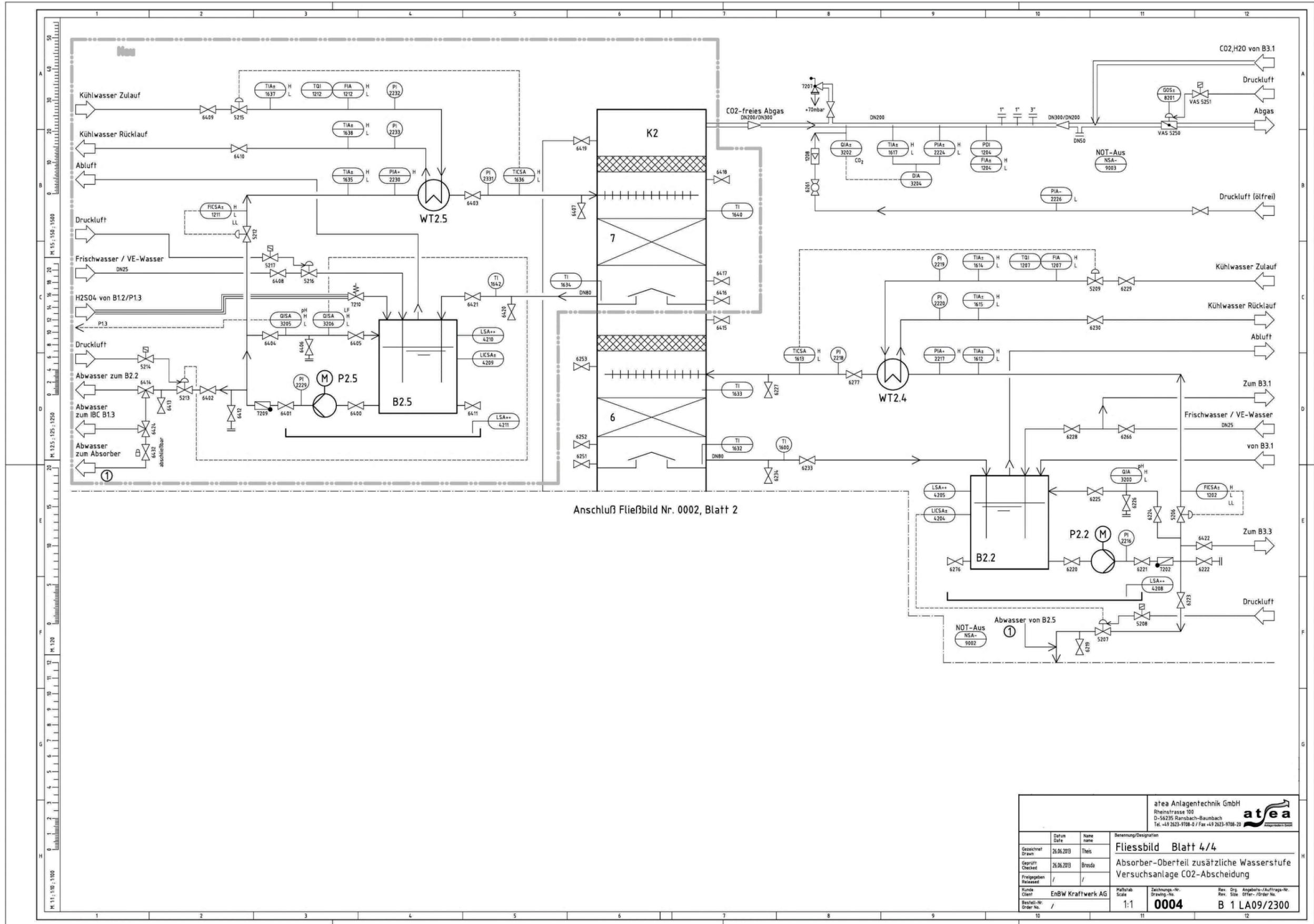
Tabelle 10: Kenndaten und Abmessungen der Hauptkomponenten der CO₂-Testanlage

Komponente	Kenndaten, Abmessungen
Rauchgas-Gebläse (V 2.1)	Volumenstrom: 1500 m ³ /h i.N. (f.) Druckerhöhung: ca. 8000 N/m ²
Vorwäscher (K 1)	Innendurchmesser: 0,6 m Höhe: 5,5 m Material: PP Schüttung: Füllkörper, VFF VSP-25-PP Aufbau: 1 Schüttung (2,4 m), 1 Tropfenabscheider
Absorber (K 2)	Innendurchmesser: 0,6 m (Kolonnen), 1,2 m (Sumpfbereich) Höhe: 41,2 m Material: PP mit GFK ummantelt Schüttung: Füllkörper, Typ VFF VSP-25-PP, 185 m ² /m ³ Aufbau: 7 Schüttungen (5 zur Absorption, 2 Waschstufen), 3 Tropfenabscheider - Absorption - Schüttung 1: Höhe 5,5 m, Packungshöhe 5,1 m - Schüttung 2-5: Höhe 5,5 m, Packungshöhe 4,7 m - Waschstufe: Höhe 3,7 m, Packungshöhe 2,6 m
Desorber (K 3)	Innendurchmesser: 0,6 m (Kolonnen), 1,2 m (Sumpfbereich) Höhe: 30,5 m Material: Edelstahl 1.4571 (316 TI) Schüttung: Füllkörper, Typ VFF TwinPak, 1.4571, 205 m ² /m ³ Aufbau: 4 Schüttungen, 1 Tropfenabscheider - Desorption - Schüttung 1: Höhe 5,5 m, Packungshöhe 5,1 m - Schüttung 2- 4: Höhe 6 m, Packungshöhe 5,1 m
Verdampfer (WT 3.1)	Rohrbündelwärmeübertrager Material: 1.4571

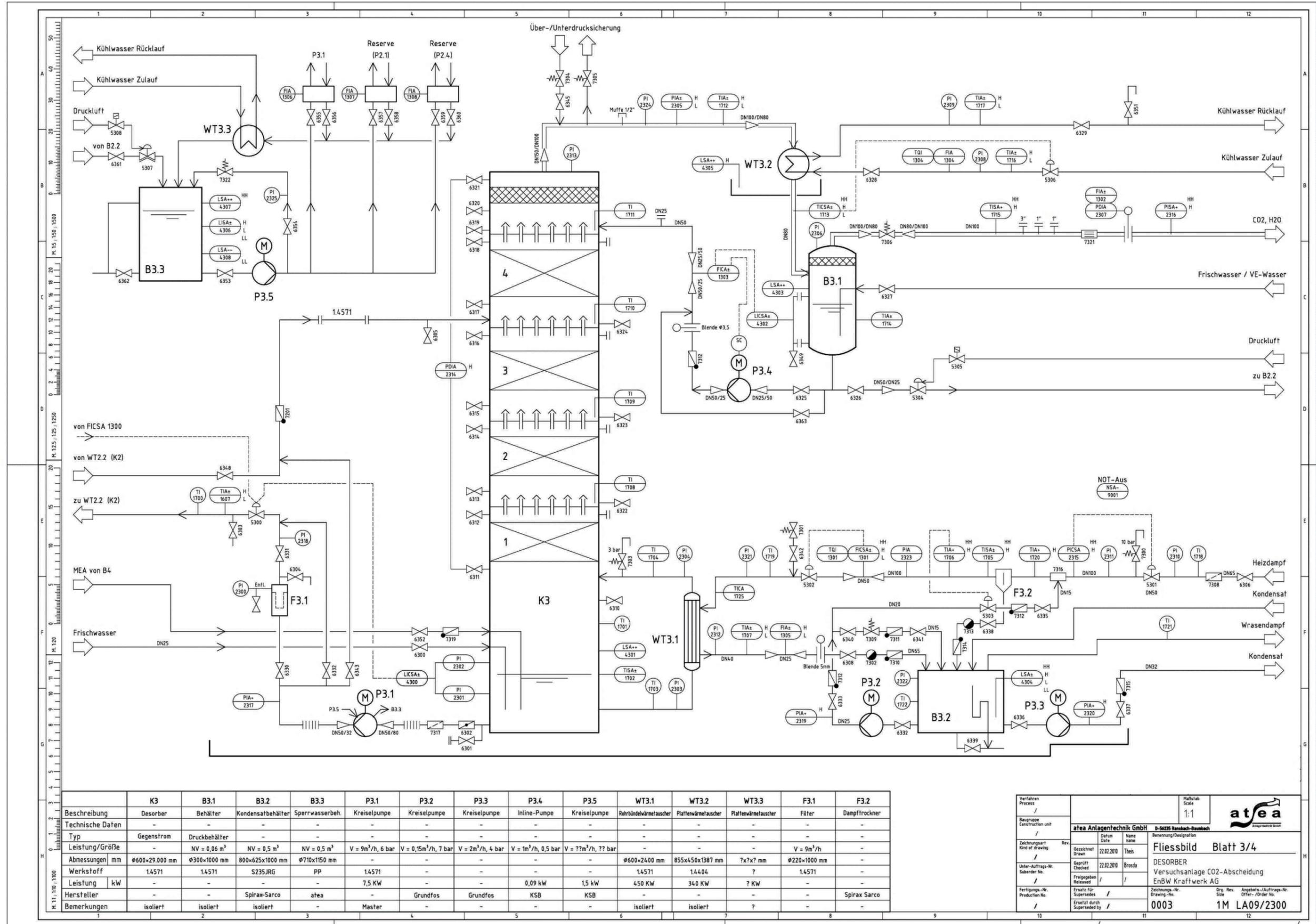


	K1	B1	P1.1	P1.2	WT1.1
Beschreibung	Vorwäscher	Vorlage NaOH	Tauchpumpe	Membranpumpe	Plattenwärmtauscher
Technische Daten	-	-	-	-	-
Typ	Gegenstrom	IBC Wechselgebilde	-	-	-
Leistung/Größe	$\dot{V} = 1500 \text{ m}^3/\text{h}$	$NV = 1,0 \text{ m}^3$	$8 \text{ m}^3/\text{h}, 2 \text{ bar}$	$0,02 \text{ m}^3/\text{h}, 3 \text{ bar}$	-
Abmessungen mm	$\varnothing 600 \times 5600$	$1200 \times 800 \times 1100$	-	-	$365 \times 300 \times 954$
Werkstoff	PP	PE	PP	PP	1.4539
Leistung kW	-	-	3 KW	0,1 KW	60 KW
Hersteller	-	-	-	-	-
Bemerkungen	-	-	-	-	-

Verfahren Process			Maßstab Scale	1:1
Baugruppe Construction unit	ateo Anlagentechnik GmbH		B-54235 Bannbach-Bannbach	
Zeichnungsart Kind of drawing	Rev.	Datum Date	Name Name	Bemennung/Designation
/	Gezeichnet Drawn	22.02.2010	Theis	Fließbild Blatt 1/4
Unter-Auftrags-Nr. Suborder No.	Geprüft Checked	22.02.2010	Brosda	SO2-VORWÄSCHER
/	Freigegeben Released	/	/	Versuchsanlage CO2-Abscheidung
Fertigungs-Nr. Production No.	Erstellt für Supersedes	/	/	EnBW Kraftwerk AG
/	Erstellt durch Superseded by	/	/	Zeichnung-Nr. Drawing No.
				0001
				Orig. Rev. Angebots-/Auftrags-Nr. Offer-/Order No.
				1 H LA09/2300



atea Anlagentechnik GmbH Rheinstraße 100 D-56235 Ransbach-Baumbach Tel. +49 2633-9708-0 / Fax +49 2633-9708-20			
Datum 26.06.2013	Name Theis	Benennung/Designation Fließbild Blatt 4/4	
Gezeichnet 26.06.2013	Checked Brosda	Absorber-Oberteil zusätzliche Wasserstufe Versuchsanlage CO2-Abscheidung	
Freigegeben /	Released /	Kunde EnBW Kraftwerk AG	Zeichnungs-Nr. 0004
Rev. 01	Order No. /	Maßstab 1:1	Rev. Org. B 1 LA09/2300



	K3	B3.1	B3.2	B3.3	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	WT3.1	WT3.2	WT3.3	F3.1	F3.2
Beschreibung	Desorber	Behälter	Kondensatbehälter	Sperwasserbeh.	Kreiselpumpe	Kreiselpumpe	Kreiselpumpe	Inline-Pumpe	Kreiselpumpe	Rohrbündelwärmtauscher	Plattenwärmtauscher	Plattenwärmtauscher	Filter	Dampftrockner
Technische Daten	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Typ	Gegenstrom	Druckbehälter	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Leistung/Größe	-	NV = 0,06 m³	NV = 0,5 m³	NV = 0,5 m³	V = 9m³/h, 6 bar	V = 0,15m³/h, 7 bar	V = 2m³/h, 4 bar	V = 1m³/h, 0,5 bar	V = ??m³/h, ?? bar	-	-	-	V = 9m³/h	-
Abmessungen	mm	Ø600x29.000 mm	Ø300x1000 mm	800x625x1000 mm	Ø710x1150 mm	-	-	-	-	Ø600x2400 mm	855x450x1387 mm	7x7x7 mm	Ø220x1000 mm	-
Werkstoff	1.4571	1.4571	S235JRG	PP	1.4571	-	-	-	-	1.4571	1.4404	?	1.4571	-
Leistung	kW	-	-	-	7,5 kW	-	-	0,09 kW	1,5 kW	4,50 kW	34,0 kW	? kW	-	-
Hersteller	-	-	Spirax-Sarco	atea	-	Grundfos	Grundfos	KSB	KSB	-	-	-	-	Spirax Sarco
Bemerkungen	isoliert	isoliert	isoliert	-	Master	-	-	-	-	isoliert	isoliert	?	-	-

Verfahren Process	a-tea Anlagentechnik GmbH			Planstab Scale 1:1	
Baugruppe Construction unit	Desorber			Blatt 3/4	
Zeichnungsart Kind of drawing	Rev.	Datum Date	Name Name	Benennung/Designation	
Unter-Auftrags-Nr. Suborder No.	Gezeichnet Drawn	22.02.2010	Theis	DESORBER	
Freigegeben Released	Geprüft Checked	22.02.2010	Brosda	Versuchsanlage CO2-Abscheidung	
Fertigungs-Nr. Production No.	Erstellt für Superseded by	-	-	EnBW Kraftwerk AG	
Erstellt durch Superseded by	-	-	-	Zeichnung-Nr. Drawing No.	0003
-	-	-	-	Org. Rev.	1M LA09/2300

A 1.2. Berechnungen und Bilanzen

A 1.2.1. H₂O-Massenstrom und Wasserbilanz

Die ein- und austretenden Gasströme \dot{V} am Absorber und Desorber liegen jeweils in einem feuchtgesättigten Zustand vor. Die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks $p_s(T)$ in mbar erfolgt über die Antoine-Gleichung mit Hilfe der Gas-Temperatur T in °C und den Koeffizienten $A = 8,19$, $B = 1730,63$ und $C = 233,43$ [114].

$$p_s(T) = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \text{ [mbar]} \quad (20)$$

Mit der Kenntnis des Sättigungsdampfdrucks p_s und dem Absolutdruck p_{abso} kann der Wasseranteil $y_{\text{H}_2\text{O}}$ in dem jeweiligen Gasstrom \dot{V} über die folgende Beziehung ermittelt werden.

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_s}{p_{\text{abso}}} \quad (21)$$

mit

$$p_{\text{abso}} = p_{\text{Um}} + p_{\text{rel}} \quad \text{Umgebungsdruck + Relativdruck [N/m}^2\text{]}$$

Über die Normdichte von Wasser $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ kann schließlich der Massenstrom $\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ der ein- und austretenden Gasströmen berechnet werden.

$$\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{V} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (22)$$

mit

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{M}, \text{H}_2\text{O}}}{\tilde{V}} \quad \text{Normdichte H}_2\text{O (T = 0 °C, p = 101325 N/m}^2\text{) [kg/m}^3\text{]}$$

$$M_{\text{M}, \text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ kg/kmol und } \tilde{V} = 22,41 \text{ m}^3\text{/kmol}$$

Für die Wasserbilanz gilt nach Abbildung 14 (Bilanzraum der CO₂-Testanlage) der folgende Zusammenhang:

$$\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Abs Ein}} = \dot{M}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Abs Aus}} + \dot{M}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Des}} \quad (23)$$

A 1.2.2. CO₂-Massenstrom und CO₂-Bilanz

Der CO₂-Massenstrom kann entweder über den Absorber oder Desorber ermittelt werden.

Der **abgeschiedene CO₂-Massenstrom** $\dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs}}$ im Absorber wird über die Differenz der ein- und austretenden Massenströme nach den folgenden Gleichungen berechnet.

$$\dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs}} = \dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs Ein}} - \dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs Aus}} \quad (24)$$

$$\dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs Ein}} = \dot{V}_{\text{Abs Ein}} \cdot Y_{\text{CO}_2, \text{Abs Ein}} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (25)$$

$$\dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs Aus}} = \dot{V}_{\text{Abs Aus}} \cdot Y_{\text{CO}_2, \text{Abs Aus}} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (26)$$

mit

$\dot{V}_{\text{Abs Ein/Aus}}$ Rauchgasvolumenstrom Eintritt bzw. Austritt Absorber [m³/h i.N. (f.)]

$Y_{\text{CO}_2, \text{Abs Ein/Aus}}$ CO₂-Konzentration Rauchgas Eintritt bzw. Austritt Absorber [Vol.-% (f.)]

$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{M, CO}_2}}{\tilde{V}}$ Normdichte CO₂ (T = 0 °C, p = 101325 N/m²) [kg/m³]

$M_{\text{M, CO}_2} = 44,01 \text{ kg/kmol}$ und $\tilde{V} = 22,41 \text{ m}^3/\text{kmol}$

Der **abgeschiedene CO₂-Massenstrom** $\dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Des}}$ am Austritt des Desorbers wird über Gleichung (27) bis (29) berechnet. Der austretende CO₂-Produktstrom \dot{V}_{Des} liegt feuchtgesättigt vor und wird unter Abzug des Wasseranteils $y_{\text{H}_2\text{O}, \text{Des}}$ auf den trockenen Normzustand bezogen.

$$\dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Des}} = \dot{V}_{\text{CO}_2, \text{Des}} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (27)$$

$$\dot{V}_{\text{Des}} = \dot{V}_{\text{CO}_2, \text{Des}} + \dot{V}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Des}} \quad (28)$$

$$\dot{V}_{\text{CO}_2, \text{Des}} = \dot{V}_{\text{Des}} \cdot (1 - Y_{\text{H}_2\text{O}, \text{Des}}) \quad (29)$$

mit

$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{M, CO}_2}}{\tilde{V}}$ Normdichte CO₂ (T = 0 °C, p = 101325 N/m²) [kg/m³]

$Y_{\text{H}_2\text{O}, \text{Des}} = \frac{p_s}{p_{\text{abs0}}}$ Wasseranteil CO₂-Produktstrom beim Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$

Für die CO₂-Bilanz gilt nach Abbildung 14 (Bilanzraum der CO₂-Testanlage) der folgende Zusammenhang:

$$\dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs Ein}} = \dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Abs Aus}} + \dot{M}_{\text{CO}_2, \text{Des}} \quad (30)$$

Mit der berechneten Menge an CO₂ kann die CO₂-Abscheiderate in % für den Absorber $\eta_{\text{CO}_2, \text{Abs}}$ und Desorber $\eta_{\text{CO}_2, \text{Des}}$ nach Gleichung (31) und (32) ermittelt werden.

$$\eta_{\text{CO}_2, \text{Abs}} = \left(1 - \frac{M_{\text{CO}_2, \text{Abs Aus}}}{M_{\text{CO}_2, \text{Abs Ein}}} \right) \cdot 100 [\%] \quad (31)$$

$$\eta_{\text{CO}_2, \text{Des}} = \frac{M_{\text{CO}_2, \text{Des}}}{M_{\text{CO}_2, \text{Abs Ein}}} \cdot 100 [\%] \quad (32)$$

A 1.2.3. Waschmittelinventar

Die Berechnungsgrundlagen zur Ermittlung von V_W der CO₂-Testanlage anhand der einzelnen Volumina V_{Abs} , V_{Des} , $V_{\text{B2.1}}$ und V_{Tot} nach Gleichung (4) sind im Folgenden dargestellt.

Das **Volumen des Absorbersumpfes** V_{Abs} setzt sich aus insgesamt vier Bestandteilen zusammen:

$$V_{\text{Abs}} = V_{\text{Zylinder}} + V_{\text{Klörperboden}} + V_{\text{Zylinderstück unter Messstutzen}} + V_{\text{Mannlochstutzen}} \quad (33)$$

Das Volumen des Zylinders V_{Zylinder} lässt sich dabei nach dem folgenden Zusammenhang bestimmen:

$$V_{\text{Zylinder}} = \frac{(p_{\text{Abs, unten}} - p_{\text{Abs, oben}}) \cdot \pi \cdot d_{\text{Abs}}^2}{4 \cdot \rho_{\text{RICH}} \cdot g} \quad (34)$$

mit

$d_{\text{Abs}} = 1,2$ m (Innendurchmesser Absorbersumpf) und $g = 9,81$ m/s² (Erdbeschleunigung)

$p_{\text{Abs, unten}}$ Druck Absorbersumpf unten (P 2204) [N/m²]

$p_{\text{Abs, oben}}$ Druck Absorbersumpf oben (P 2205) [N/m²]

ρ_{RICH} Dichte Waschmittel RICH [kg/m³]

Für die Ermittlung des Klöpperbodenvolumens gilt nach DIN 28011 [115]

$$V_{\text{Klöpperboden}} = 0,1 \cdot d_{\text{Abs}}^3 \quad (35)$$

und für das Volumen des Zylinderstücks unterhalb des Messstutzens $V_{\text{Zylinderstück unter Messstutzen}}$

$$V_{\text{Zylinderstück unter Messstutzen}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{Abs}}^2 \cdot h_{\text{Zylinder}} \quad (36)$$

mit

$$h_{\text{Zylinder}} = 0,2 \text{ m}$$

sowie für das Volumen des Mannlochstutzens $V_{\text{Mannlochstutzen}}$

$$V_{\text{Mannlochstutzen}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{Mannloch}}^2 \cdot h_{\text{Mannloch}} \quad (37)$$

mit

$$d_{\text{Mannloch}} = 0,6 \text{ m}$$

$$h_{\text{Mannloch}} = 0,15 \text{ m}$$

Das **Volumen des Desorbersumpfes** V_{Des} setzt sich aus insgesamt fünf Bestandteilen zusammen:

$$V_{\text{Des}} = V_{\text{Zylinder}} + V_{\text{Klöpperboden}} + V_{\text{Zylinderstück unter Messstutzen}} + V_{\text{Mannlochstutzen}} + V_{\text{Verdampfer}} \quad (38)$$

Das Volumen des Zylinders V_{Zylinder} lässt sich über die Druckmessungen im Desorbersumpf nach dem folgenden Zusammenhang ermitteln:

$$V_{\text{Zylinder}} = \frac{(p_{\text{Des, unten}} - p_{\text{Des, oben}}) \cdot \pi \cdot d_{\text{Des}}^2}{4 \cdot \rho_{\text{LEAN}} \cdot g} \quad (39)$$

mit

$$d_{\text{Des}} = 1,19 \text{ m (Innendurchmesser Desorbersumpf)}$$

$$p_{\text{Des, unten}} \quad \text{Druck Desorbersumpf unten (P 2301) [N/m}^2\text{]}$$

$$p_{\text{Des, oben}} \quad \text{Druck Desorbersumpf oben (P 2302) [N/m}^2\text{]}$$

$$\rho_{\text{LEAN}} \quad \text{Dichte Waschmittel LEAN [kg/m}^3\text{]}$$

Für die Ermittlung des Klöpperbodenvolumens gilt nach DIN 28011 [115]

$$V_{\text{Klöpperboden}} = 0,1 \cdot d_{\text{Des}}^3 \quad (40)$$

und für das Volumen des Zylinderstücks unterhalb des Messstutzens $V_{\text{Zylinderstück unter Messstutzen}}$

$$V_{\text{Zylinderstück unter Messstutzen}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{Des}}^2 \cdot h_{\text{Zylinder}} \quad (41)$$

mit

$$h_{\text{Zylinder}} = 0,2 \text{ m}$$

sowie für das Volumen des Mannlochstutzens $V_{\text{Mannlochstutzen}}$

$$V_{\text{Mannlochstutzen}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{Mannloch}}^2 \cdot h_{\text{Mannloch}} \quad (42)$$

mit

$$d_{\text{Mannloch}} = 0,6 \text{ m}$$

$$h_{\text{Mannloch}} = 0,15 \text{ m}$$

Der Verdampfer ist während einer Kampagne vollständig mit Waschmittel gefüllt und das Volumen des Verdampfers $V_{\text{Verdampfer}}$ beträgt $0,873 \text{ m}^3$.

Das **Volumen des Behälters der Zwischenkühlung** $V_{\text{B2.1}}$ wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$V_{\text{B2.1}} = \left(\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{B2.1}}^2 \cdot h_{\text{B2.1, Schwimmer}} \cdot \frac{L}{100} + \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{B2.1}}^2 \cdot h_{\text{B2.1, min}} \right) \cdot 0,39 \quad (43)$$

mit

$$d_{\text{B2.1}} = 1,5 \text{ m (Innendurchmesser Behälter B 2.1)}$$

$$h_{\text{B2.1, Schwimmer}} = 2,15 \text{ m}$$

$$h_{\text{B2.1, min}} = 0,2 \text{ m}$$

L = Niveau Zwischenkühlung in [%]

Das Volumen des Behälters B 2.1 wird mit dem Faktor 0,39 in den MEA-Kampagnen 2013 und 2014 multipliziert, da vor diesen Kampagnen eine Zwischenwand zur Volumenreduktion in den Behälter eingebaut worden war. Für die MEA-Kampagne 2011 wird das Volumen $V_{B2.1}$ ohne diesen Faktor berechnet.

Das **Totvolumen** V_{Tot} („stehendes Flüssigkeitsvolumen“) lässt sich nach der folgenden Gleichung ermitteln.

$$V_{Tot} = V_{Rohrleitungen} + V_{Pumpen} + V_{Wärmetauscher} + V_{Verteilerböden} \quad (44)$$

Durch die Maße der Rohrleitungen ($V_{Rohrleitungen} = 0,275 \text{ m}^3$), Pumpen ($V_{Pumpen} = 0,012 \text{ m}^3$), Wärmetauscher ($V_{Wärmetauscher} = 0,245 \text{ m}^3$) und Verteilerböden ($V_{Verteilerböden} = 0,102 \text{ m}^3$) in den Kolonnen lassen sich die einzelnen Volumina bestimmen. Das Totvolumen der CO_2 -Testanlage V_{Tot} errechnet sich somit auf einem Wert von $0,634 \text{ m}^3$. Dieser Wert wird in den Berechnungen als konstant angenommen.

A 1.3. Graphische Darstellung: Waschmittelinventar und MEA-Verbrauch

Für die Auswertung der Veränderung des Waschmittelinventars über den Betriebsstunden werden für die Kampagne 2013 insgesamt 14 und für die Kampagne 2014 insgesamt 13 repräsentative Stillstände größer als 24 Stunden ausgewählt.

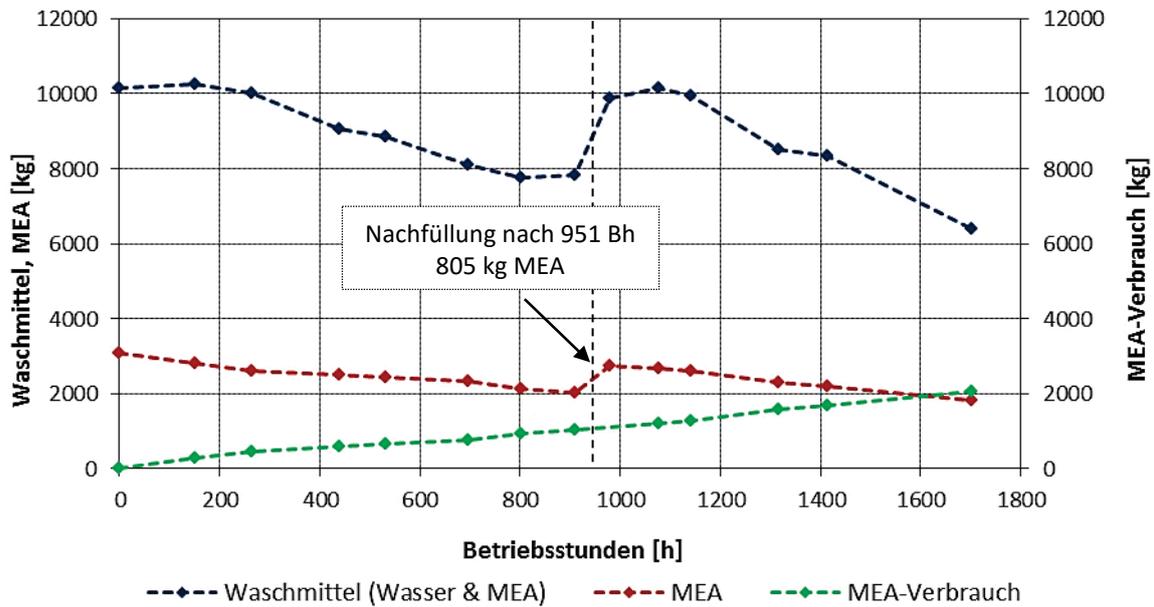


Abbildung 63: Waschmittelinventar und MEA-Verbrauch (inkl. Proben&Leckagen) in MEA 2013

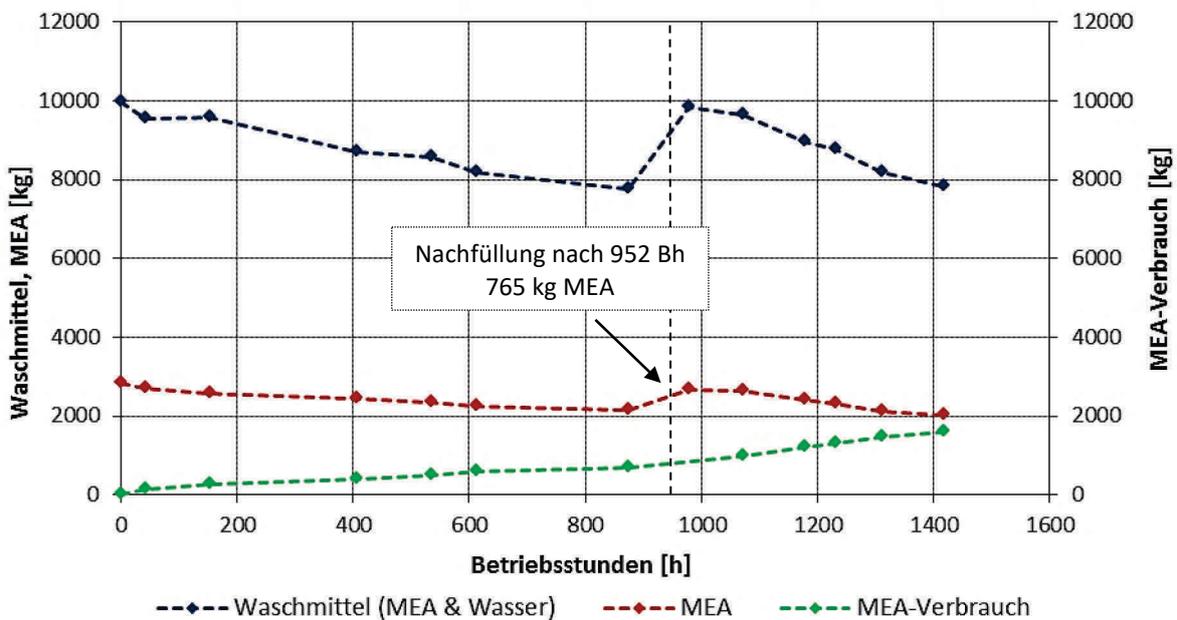


Abbildung 64: Waschmittelinventar und MEA-Verbrauch (inkl. Proben&Leckagen) in MEA 2014

A 1.4. FTIR-Komponenten

Die flüchtigen Komponenten werden mit einem FTIR vom Typ Gaset CX 4000 am Absorberaustritt im CO₂-armen Rauchgasstrom kontinuierlich erfasst. Die gemessenen Komponenten, unterteilt nach oxidativer Degradation und sonstigen Komponenten, mit den entsprechenden Messbereichen sind nachstehend in einer Übersicht dargestellt.

Tabelle 11: Übersicht der flüchtigen FTIR-Komponenten

		Messbereich [mg/m ³]
Oxidative Degradation		
Ammoniak	NH ₃	0 - 250
Formaldehyd	CHOH	0 - 200
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	0 - 200
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	0 - 200
Ameisensäure	CH ₂ O	0 - 200
Sonstige Komponenten		
MEA	C ₂ H ₇ NO	0 - 1000
Methylamin	CH ₅ N	0 - 200
Dimethylamin	C ₂ H ₇ N	0 - 200
Kohlendioxid	CO ₂	0 - 15
Kohlenmonoxid	CO	0 - 85
Schwefeldioxid	SO ₂	0 - 85
Chlorwasserstoff	HCl	0 - 15
Fluorwasserstoff	HF	0 - 15
NO _x als NO ₂	NO _x	0 - 300
Distickstoffoxid	N ₂ O	0 - 100

A 1.5. Umrechnung der Komponenten in MEA Äquivalente

Um den MEA-Verbrauch durch die Komponenten im Waschmittel und CO₂-armen Rauchgas beschreiben zu können, wird die Stoffmenge n_i der einzelnen Komponenten in MEA-Äquivalente $M_{\text{MEA Äq}}$ nach Gleichung (45) und Tabelle 12 umgerechnet.

$$M_{\text{MEA Äq}, i} = n_i \cdot M_{\text{M, MEA}} \cdot V_{\text{Bildung}, i} \quad (45)$$

mit

$V_{\text{Bildung}, i}$ Verbrauchte Stoffmenge an MEA pro mol entstandene Komponente i [-]

Tabelle 12: Berechnung MEA Äquivalente $M_{\text{MEA Äq}}$

Komponente			MEA 2014 1421 Bh		MEA 2013 1701 Bh		MEA 2011 1622 Bh	
	M_{M} [kg/kmol]	$V_{\text{Bildung}, i}$ [-]	n_i [kmol]	$M_{\text{MEA Äq}}$ [kg]	n_i [kmol]	$M_{\text{MEA Äq}}$ [kg]	n_i [kmol]	$M_{\text{MEA Äq}}$ [kg]
Waschmittel								
MEA-Formiat	107	1,5	148,50	13,6	165,71	15,18	96,86	8,87
MEA-Acetat	121	2	17,59	2,1	-	-	3,40	0,42
MEA-Oxalat	151	2	48,63	5,9	41,84	5,11	30,51	3,73
MEA-Glycolat	137	2	19,68	2,4	-	-	-	-
MEA-Sulfat	159	1	121,57	7,4	7,01	0,43	19,14	1,17
MEA-Chlorid	98	1	0,48	0,0	1,53	0,09	0,68	0,04
MEA-Nitrat	124	1	12,02	0,7	7,30	0,45	9,95	0,61
HEF	89	1,5	253,46	23,2	246,68	22,60	123,29	11,30
HEA	103	2	172,54	21,1	171,90	21,00	0,12	14,69
BHEOX	176	3	4,23	0,8	3,80	0,70	0,00	0,34
HEPO	144	3	2036,56	373,2	1913,83	350,69	2189,13	401,14
HEGly	119	2	1044,84	127,6	877,46	107,19	963,94	117,75
HEHEAA	162	3	245,41	45,0	268,32	49,17	202,25	37,06
OZD	87	1	3,85	0,2	3,05	0,19	2,49	0,15
HEEDA	104	2	0,24	0,0	0,06	0,01	0,11	0,01
CO₂-armes Rauchgas (flüchtige Komponenten)								
NH ₃	89	1	9958,27	608,3	-	-	-	-
Formaldehyd	30	0,5	1,79	0,1	-	-	-	-
Acetaldehyd	44	1	64,13	3,9	-	-	-	-
Essigsäure	60	1	6,15	0,4	-	-	-	-
Ameisensäure	46	0,5	15,18	0,5	-	-	-	-
MEA	61	1	128,09	38,5	-	-	-	-
Methylamin	31	1	9,98	0,6	-	-	-	-
Dimethylamin	45	1	2,87	0,2	-	-	-	-

„-“ nicht gemessen

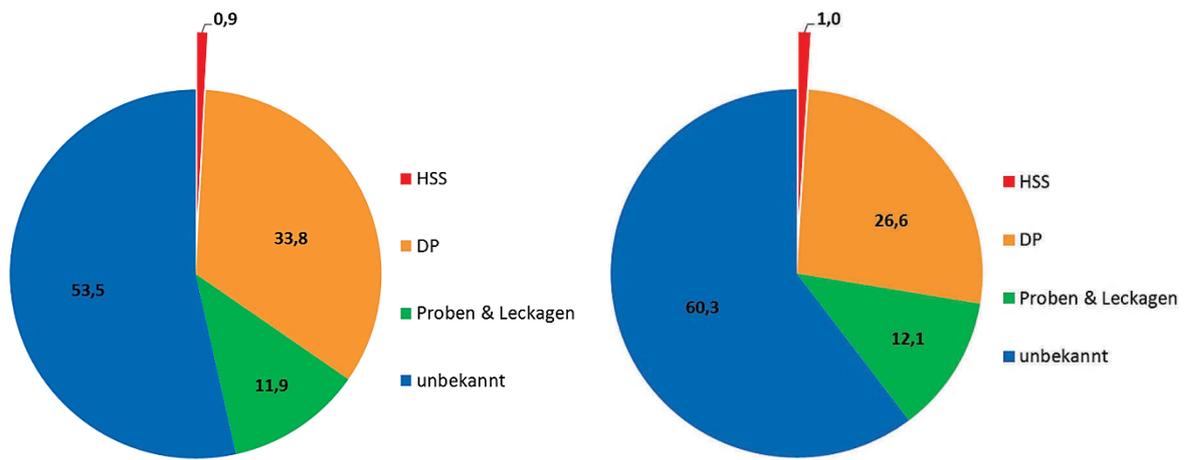


Abbildung 65: Aufteilung MEA-Verbrauch (inkl. Proben & Leckagen) in [%], links MEA 2011 und rechts MEA 2013

A 2. Elektro-Dialyse

In den beiden nachfolgenden Tabellen sind einige Kenndaten der ED-Versuchsanlage und Messparameter sowie Eigenschaften der verwendeten Membrane AAM, KAM und BPM der Firma Fuma-Tech zusammengestellt.

Tabelle 13: Kenndaten der ED-Versuchsanlage und Messparameter

Aufbau Membranstapel	Konzept A-K	9 x AAM, 11 x KAM
	Konzept A-BP	10 x AAM, 9 x BPM
Effektive Membranfläche	Konzept K-BP	11 x KAM, 9 x BPM
	Abstandshalter	100 cm ² pro Membran
	Anzahl Zellpaare	einteilig, PE
	Membranfläche A _{ED}	9 0,9 m ²
Versuchs- einstellungen	Betriebsart	Batch / Spannungskonstant
	Versuchsdauer	2 h
	Feed-Volumen	5 l
	Volumenstrom	220 l/h
	Spannung (Soll-Wert)	20 V
	Strom (max.)	8 A
Messparameter	Betriebsmessungen	Spannung, Strom, Volumenstrom, Füllstände, Leitfähigkeit, pH, Temperatur
	Waschmittelanalysen	MEA, CO ₂ , Dichte, Leitfähigkeit, pH, HSS-Anionen, Metalle

Tabelle 14: Verwendete Membrane ED-Versuche

	fumasep FAB-PK	fumasep FKB-PK	fumasep FBM-PK*
Membrantyp	AAM	KAM	BPM
Aussehen, Farbe	braun, transparent	braun, leicht dunkel	braun, dunkel
Polymermatrix	Polyaromat	sPEEK	-
Verstärkungsmaterial	PEEK	PEEK	PEEK
Funktionelle Gruppe	Aminogruppe (-NR ₃ ⁺)	Sulfonsäuregruppe (-SO ₃ ⁻)	-
Gegen-Ion	Br ⁻	H ⁺	-
pH-Einsatzbereich	1-14	1-14	1-14
Dicke [µm]	100-130	100-130	180-200
Austauschkapazität [meq/g]	1,0-1,1 (Cl ⁻)	1,2-1,3 (Na ⁺)	-
Selektivität [%] 0,1 / 0,5 mol/kg KCl	96-97	99	-

*Membran ist patentiert

A 3. Membranfiltration

Nachstehend sind einige Kenndaten der MemCell-Versuchsanlage und Messparameter sowie Eigenschaften der verwendeten Flachmembrane der Firma General Electric (GE) dargestellt.

Tabelle 15: Kenndaten der MemCell-Versuchsanlage und Messparameter

Aufbau Flachzelle	Membrantyp	Flachmembran (UO, NF)
	Membranfläche Material	0,008 m ² 1.4571
Versuchs- einstellungen	Betriebsart	Batch / Druckkonstant
	Druck Eindickung	60 bar 70 % - Vorlage
Messparameter	Betriebsmessungen	Druck, Volumenstrom, Füllstände, Leitfähigkeit, pH, Temperatur
	Waschmittelanalysen	MEA, CO ₂ , Dichte, Leitfähigkeit, pH, HSS-Anionen, Degradationsprodukte, Metalle

Tabelle 16: Verwendete Flachmembrane Membranfiltration

	Umkehrosrose (UO)	Nanofiltration (NF)
Membrantyp	GE-SE	GE-DL
Aufbau	3-lagige Polyamid-Membran / Thin-film Membran	Thin-film Membran
Salzrückhalt (Testbedingungen)	98 % (32000 ppm NaCl, 55 bar, 25°C, 10% Ausbeute)	96 % (2000 ppm MgSO ₄ , 7 bar, 25°C, 15 % Ausbeute)
Molecular weight cut-off [g/mol]	< 100	150-300
Permeat-Flussdichte [l/(hm ²)]	8-34	8-34

Literaturverzeichnis

- [1] R. Monastersky, "Global carbon dioxide levels near worrisome milestone," *Nature*, 497, 13-14, 2013.
- [2] G. Bala, "Digesting 400 ppm for global mean CO₂ concentration," *Current Science*, 104, 1471-1472, 2013.
- [3] IEA, „CO₂ Emissions from Fuel Combustion Highlights,“ 2014. [Online]. Available: <http://www.iea.org/publications/freepublications/>. [Zugriff am 08.10.2015].
- [4] Global CCS Institute, „The Global Status of CCS: 2014,“ 2014. [Online]. Available: <https://www.globalccsinstitute.com/publications/global-status-ccs-2014>. [Zugriff am 23.09.2015].
- [5] IPCC, „IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage,“ 2005. [Online]. Available: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf. [Zugriff am 17.03.2012].
- [6] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. Van Dijk and M. Carbo, "Pre-combustion CO₂ capture," *IJGGC*, 40, 167-187, 2015.
- [7] Y. Oki, J. Inumaru, S. Hara, M. Kobayashi, H. Watanabe, S. Umemoto and H. Makino, "Development of oxy-fuel IGCC system with CO₂ recirculation for CO₂ capture," *Energy Procedia*, 4, 1066-1073, 2011.
- [8] G. Scheffknecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell and J. Maier, "Oxy-fuel coal combustion - A review of the current state-of-the-art," *IJGGC*, 5, 16-35, 2011.
- [9] J. Dickmeis and A. Kather, "Integration of Oxygen-containing Exhaust Gas into the Air Separation Unit of an Oxyfuel Power Plant," *Energy Procedia*, 51, 99-108, 2014.
- [10] H. Dieter, A. R. Bidwe, G. Varela-Duelli, A. Charitos, C. Hawthorne and G. Scheffknecht, "Development of the calcium looping CO₂ capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart," *Fuel*, 127, 23-37, 2014.
- [11] A. Kohl and R. Nielson, Gas Purification, Houston: Gulf Publishing Company, 5th ed., 1997.
- [12] G. T. Rochelle, "Amine Scrubbing for CO₂ capture," *Science*, 325, 1652-1654, 2009.

- [13] A. Rieder and S. Unterberger, "EnBW's post-combustion capture pilot plant at Heilbronn - Results of the first year's testing programme," *Energy Procedia*, 37, 6464-6472, 2013.
- [14] M. S. DuPart, P. C. Rooney and D. J. Edwards, "Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants," *Hydrocarbon Processing*, Part 1, 75-80, 1993.
- [15] R. R. Bottoms, "Process for separating acidic gases". USA Patent 1783901, 1930.
- [16] R. R. Bottoms, "Organic Bases for Gas Purification," *Ind. Eng. Chem.*, 23, 501-504, 1931.
- [17] G. Hochgesand, „Anwendung von Absorptionsverfahren für die CO₂-Entfernung aus Natur- und Synthesgasen,“ *Chem. Ing. Techn.*, 40, 432-440, 1968.
- [18] G. S. Booras and S. C. Smesler, "An engineering and economic evaluation of CO₂ removal from fossil-fired power plants," *Energy*, 16, 1295-1305, 1991.
- [19] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*, Weinheim: VCH, 1988.
- [20] IEA-GHG, „Post Combustion Carbon Capture from Coal Fired Plants - Solvent Scrubbing,“ 2007/15, July 2007. [Online]. Available: http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2007-15.pdf. [Zugriff am 16.02.2012].
- [21] J. Knudsen, J. Jensen, P.-J. Vilhelsmen and O. Biede, "First year Operation experience with a 1 t/h CO₂ absorption pilot plant at Esbjerg coal-fired power plant," in *European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Kopenhagen, 2007.
- [22] J. Knudsen, J. Anderson, J. Jesen and O. Biede, "Results from test campaign at the 1 t/h CO₂ PCC pilot plant at Esbjerg under the EU FP7 CESAR project," in *1st Post Combustion Capture Conference (PCCC1)*, Abu Dhabi, 2011.
- [23] P. Broutin, H. Kvamsdal, C. La Marca, P. van Os and N. Booth, "OCTAVIUS: A New FP7 Project Demonstrating CO₂ Capture Technologies," *Energy Procedia* 37, 37, 6365-6373, 2013.
- [24] P. Broutin, H. Kvamsdal, C. La Marca, P. van Os and L. Robinson, "OCTAVIUS: A FP7 Project Demonstrating CO₂ Capture Technologies," *Energy Procedia*, 63, 6194-6206, 2014.

- [25] P. Moser, S. Schmidt and K. Stahl, "Investigation of trace elements in the inlet and outlet streams of a MEA-based post-combustion capture process Results from the test programme at the Niederaussem pilot plant," *Energy Procedia*, 4, 473-479, 2011.
- [26] P. Moser, S. Schmidt, G. Sieder, H. Garcia and T. Stoffregen, "Performance of MEA in a long-term test at the post-combustion capture pilot plant in Niederaussem," *IJGGC*, 5, 620-627, 2011.
- [27] S. Schmidt und P. Moser, „CO₂-Abtrennung mit Monoethanolamin für braunkohlegefeuerte Kraftwerke,“ *VGB PowerTech*, 12, 35-42, 2013.
- [28] S. Schmidt, „Optimierung und experimentelle Untersuchung der CO₂-Abtrennung mit Monoethanolamin für braunkohlegefeuerte Kraftwerke,“ *Dissertation, Technische Universität München*, 2013.
- [29] P. A. Bouillon, E. Lemaire, A. Mangiaracina and C. Tabasso, "First results of the 2.25 t/h post-combustion CO₂ capture pilot plant of ENEL at the Brindisi coal power plant with MEA from 20 to 40 % wt. and HiCapt+TM process," in *1st Post Combustion Capture Conference (PCCC1)*, Abu Dhabi, 2011.
- [30] S. Pasini, C. La Marca, A. Mangiaracina and M. Toschi, "ENEL post-combustion CCS project from laboratory research to demonstration," *VGB PowerTech*, 12, 76-80, 2012.
- [31] T. Mejdell, T. Vassbotn, O. Juliussen, A. Tobiesen, A. Einbu, H. Knuutila, K. A. Hoff, V. Andersson and H. F. Svendsen, "Novel full height pilot plant for solvent development and model validation," *Energy Procedia*, 4, 1753-1760, 2011.
- [32] S. Unterberger, A. Rieder, G. Gunnesch, M. Kurtz and C. Häfer, "Operational experience from a 300 kg/h post-combustion capture test plant using Monoethanolamin," in *2nd Post-combustion capture conference (PCCC2)*, Norwegen, 2013.
- [33] P. Radgen, R. Helmut, R. Satish und J. Yonkoski, „Lessons Learned from the Operation of a 70 Tonne per Day Post Combustion Pilot Plant at the Coal Fired Power Plant in Wilhelmshaven, Germany,“ *Energy Procedia*, 63, 1585-1594, 2014.
- [34] O. Gorset, J. Knudsen, O. Bade and I. Askestad, "Results from testing of Aker Solutions advanced amine solvents at CO₂ Technology Centre Mongstad," *Energy Procedia*, 63, 6267-6280, 2014.

- [35] A. K. Morken, B. Nenseter, S. Pedersen, M. Chhaganlal, J. K. Feste, R. B. Tyborgnes, O. Ullestad, H. Ulvatn, L. Zhu, T. Mikoviny, A. Wisthaler, T. Cents, O. M. Bade, J. Knudsen, G. de Koeijer, O. Falk-Pedersen and E. S. Hamborg, "Emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad," *Energy Procedia*, 63, 6023-6038, 2014.
- [36] D. Thimsen, A. Maxson, V. Smith, T. Cents, O. Falk-Pedersen, O. Gorset and E. S. Hamborg, "Results from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. Part I: Post-Combustion CO₂ capture testing methodology," *Energy Procedia*, 63, 5938-5958, 2014.
- [37] B. Baburao, S. Bedell, P. Restrepo, D. Schmidt, C. Schubert, B. DeBolt, I. Haji and F. Chopin, "Advanced Amine Process Technology Operations and Results from Demonstration Facility at EDF Le Havre," *Energy Procedia*, 63, 6173-6187, 2014.
- [38] F. Giger, F. Chopin and J.-F. Lehourge, "Le Havre CCS pilot project - A stepping stone in the EDF group to tackle the CO₂ challenge," *VGB PowerTech*, 3, 36-43, 2015.
- [39] C. Brodmann, U. Haller und A. K. Eldring, „Know-how für Ethanolamin-Produktion,“ 2, 32-35, 2000. [Online]. Available: https://www.sulzer.com/de/media/Documents/Cross_Division/STR/2000/2000_02_32_brodmann_e.pdf. [Zugriff am 06.07.2015].
- [40] M. A. Scheiman, "A review of monoethanolamine chemistry," *U.S. Naval Research Laboratory Report*, 5746, Washington, D.C., 1962.
- [41] C. H. Blachly and H. Ravner, "The Stabilization of Monoethanolamine Solutions for Submarine Carbon Dioxide Scrubbers," *U.S. Naval Research Laboratory Report*, 6189, Washington, D.C., 1963.
- [42] E. F. da Silva, H. Lepaumier, A. Grimstvedt, S. J. Vevelstad, A. Einbu, K. Vernstad, H. F. Svendsen and K. Zahlse, "Understanding 2-Ethanolamine Degradation in Post-combustion CO₂ Capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 13329-13338, 2012.
- [43] J. I. Lee, F. D. Otto and A. E. Mather, "Equilibrium Between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions," *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 26, 541-549, 1976.

- [44] J. Oexmann, „Post-Combustion CO₂ Capture: Energetic Evaluation of Chemical Absorption Processes in Coal-Fired Steam Power Plants,“ *Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg*, 2011.
- [45] W. Böttinger, „NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktivabsorption von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen,“ *Dissertation, Universität Stuttgart*, 2005.
- [46] A. L. Cummings, G. D. Smith and D. K. Nelsen, "Advances in amine reclaiming - why there`s no excuse to operate a dirty amine system," in *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, USA, 2007.
- [47] W. ElMoudir, T. Supap, C. Saiwan, R. Idem and P. Tontiwachwuthikul, "Part 6: Solvent recycling and reclaiming issues," *Carbon Management*, 3 (5), 485-509, 2012.
- [48] H. Lepaumier, S. Martin, D. Picq, B. Delfort and P.-L. Carrette, "New Amines for CO₂ Capture. III. Effect of Alkyl Chain Length between Amine Functions on Polyamines Degradation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 4553-4560, 2010.
- [49] C. Gouedard, D. Picq, F. Launay and P.-L. Carrette, "Amine degradation in CO₂ capture. I. A review," *IJGCC*, 10, 244-270, 2012.
- [50] B. R. Strazisar, R. R. Anderson and C. M. White, "Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO₂ Capture Facility," *Energy & Fuels*, 17, 10345-1039, 2003.
- [51] H. Lepaumier, E. F. da Silva, A. Einbu, A. Grimstvedt, J. N. Knudsen, K. Zahlsen and H. F. Svendsen, "Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments," *Energy Procedia*, 4, 1652-1659, 2011.
- [52] A. Einbu, E. DaSilva, G. Haugen, A. Grimstvedt, K. G. Lauritsen, K. Zahlsen and T. Vassbotn, "A new test rig for studies of degradation of CO₂ absorption solvents at process conditions; comparison of test rig results and pilot plant data for degradation of MEA," *Energy Procedia*, 37, 717-726, 2013.
- [53] P. Rooney, M. DuPart and T. R. Bacon, "Oxygen's role in alkanolamine degradation," *Hydrocarbon Processing*, 77, 7, 1998.
- [54] S. Chi and G. T. Rochelle, "Oxidative Degradation of Monoethanolamine," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4178-4186, 2002.
- [55] G. S. Goff and G. T. Rochelle, "Monoethanolamine Degradation: O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6400-6408, 2004.

- [56] H. Lepaumier, D. Picq and P.-L. Carette, "New Amines for CO₂ Capture. II. Oxidative Degradation Mechanisms," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 9068-9075, 2009.
- [57] T. Supap, R. Idem and P. Tontiwachwuthikul, "Mechanism of Formation of Heat Stable Salts (HSSs) and their Roles in Further Degradation of Monoethanolamine during CO₂ Capture from Flue Gas Streams," *Energy Procedia*, 4, 591-598, 2011.
- [58] S. J. Vevelstad, I. Eide-Haugmo, E. F. da Silva and H. F. Svendsen, "Degradation of MEA; a theoretical study," *Energy Procedia*, 4, 1608-1615, 2011.
- [59] S. J. Vevelstad, A. Grimstvedt, J. Elnan, E. F. da Silva and H. F. Svendsen, "Oxidative degradation of 2-ethanolamine: The effect of oxygen oxygenconcentration and temperature on product formation," *IJGGC*, 18, 88-100, 2013.
- [60] S. J. Vevelstad, A. Grimstvedt, H. Knuutila, E. F. da Silva and H. F. Svendsen, "Influence of experimental setup on amine degradation," *IJGGC*, 28, 156-167, 2014.
- [61] A. J. Sexton and G. T. Rochelle, "Catalysts and inhibitors for oxidative degradation of monoethanolamine," *IJGGC*, 3, 704-711, 2009.
- [62] J. Mertens, H. Lepaumier, D. Desagher and M.-L. Thielens, "Understanding ethanolamine (MEA) and ammonia emissions from amine based post combustion carbon capture: Lessons learned from field tests," *IJGGC*, 13, 72-77, 2013.
- [63] P. Kurzweil, *Chemie - Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*, Amberg, Deutschland: Springer Vieweg, 10. Auflage, 2015.
- [64] T. Wang and K. J. Jens, "Possible Pathways for Oxidative Degradation of β -hydroxyl Alkanolamine for Post-combustion CO₂ Capture," *Engery Procedia*, 51, 259-266, 2014.
- [65] W. Tanthapanichakoon and A. Veawab, "Electrochemical Investigation on the Effect of Heat-stable Salts on Corrosion in CO₂ Capture Plants Using Aqueous Solution of MEA," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2586-2593, 2006.
- [66] G. Fytianos, A. Grimstvedt, H. Knuutila and H. F. Svendsen, "Effect of MEA's degradation products on corrosion at CO₂ capture plants," *Energy procedia*, 63, 1869-1875, 2014.
- [67] L. Dumée, C. Scholes, G. Stevens and S. Kentish, "Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review," *IJGGC*, 10, 443-435, 2012.

- [68] J. Davis and G. Rochelle, "Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions," *Energy Procedia*, 1, 327-333, 2009.
- [69] T. Wang, J. Hovland and K. J. Jens, "Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture," *Journal of Environmental Sciences*, 27, 276-289, 2015.
- [70] W. ElMoudir, J. Fairchild and A. Aboudheir, "HTC Solvent Reclaimer System at Searles Valley Minerals Facility in Trona, California," *Energy Procedia*, 63, 6156-6165, 2014.
- [71] A. A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials Properties and Applications*, Oxford, UK: Elsevier, 2007.
- [72] K. Ohlrogge und E. Katrin, *Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2006.
- [73] D. Burns and A. Gregory, "The UCARSEP® Process For On-Line Removal Of Non-Regenerable Salts From Amine Units," in *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, USA, 1995.
- [74] J. Price and D. Burns, "Clean amine solvents economically and online," *Hydrocarbon Processing*, 74 (8), 140-142, 1995.
- [75] F. Vitse, B. Baburao, R. Dugas, L. Czarnecki and C. Schubert, "Technology and Pilot Plant Results of the Advanced Amine Process," *Energy Procedia*, 4, 5527-5533, 2011.
- [76] IEA-GHG, „Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-Combustion CO₂-Capture,“ 2014/02, March 2014. [Online]. Available: http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2014-02.pdf. [Zugriff am 10.04.2014].
- [77] A. Sexton, K. Dombrowski, P. Nielsen, G. Rochelle, K. Fischer, J. Youngerman, E. Chen, P. Singh and J. Davison, "Evaluation of reclaimer sludge disposal from post-combustion CO₂ capture," *Energy Procedia*, 63, 926-939, 2014.
- [78] D. Jouravleva and P. Davy, "Impact of Continuous Removal of Heat Stable Salts on Amine Plant Operation," in *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, USA, 2000.
- [79] S. H. Coberly, T. H. Laven and A. L. Cummings, "Amine Heat Stable Salt Removal From Type II Anion Exchange Resin". USA Patent 5788864, 1998.

- [80] J. G. Grierson, A. Kirby and T. Rapstein, "Dialysis separation of heat stable organic amine salts in an acid gas absorption process". USA Patent 5622681, 1997.
- [81] R. A. Gregory, B. Mead, M. F. Cohen and Y. Heights, "Aqueous Alkanolamines Using An Electrolysis Cell With Ion Exchange Membrane". USA Patent 5910611, 1999.
- [82] P. Parisi, "Methods For Removing Heat Stable Base Salts From A Contaminated Basic Solution, And Use Therefore In A Process For Recovering Acid Gas From An Acid Gas Stream". USA Patent 2013/0309155 A1, 2013.
- [83] H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications," *Desalination*, 264, 268-288, 2010.
- [84] T. Melin und R. Rautenbach, *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [85] G. N. Stamatelopoulos, F. P. Kirschning, R. Seeger and S. Eberle, "Project and Operational Experience from EnBW's coal fired power plants modernisation program," in *Power-Gen Europe*, Mailand, Italien, 2011.
- [86] Energie Baden-Württemberg, [Online]. Available: https://www.enbw.com/unternehmen/presse/pressemitteilungen/presse-detailseite_10563.html. [Zugriff am 27.08.2015].
- [87] TUHH, „Institut für Energietechnik (IET),“ [Online]. Available: <https://www.tuhh.de/iet/forschungsprojekte/abgeschlossene-forschungsprojekte/dyncap.html>. [Zugriff am 27.08.2015].
- [88] R. Kandar and J. Rieder, "Determination of anions in amine solutions for sour gas treatment," *Journal of Chromatography A*, 706, 339-343, 1995.
- [89] N. A. Hatcher and R. H. Weiland, "Acid Gas Loading Error Analysis: Is The Analysis Full of Error Or Is There Error in The Analysis?," in *Brimstone-STS Sulphur Symposium*, Vail, Colorado, USA, September 2009.
- [90] B. E. Dixon und R. A. Williams, „Reaction of iron with monoethanolamine,“ *Journal of the Society of Chemical Industry*, 69 (3), 69-71, 1950.
- [91] I. A. Salem, "Kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition with Fe(III) and Cr(III)-Ethanolamine Complexes Sorbed on Dowex-50W Resin," *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, 499-505, 1995.

- [92] P. Khakharia, L. Brachert, J. Mertens, C. Anderloh, A. Huizinga, E. Sanchez Fernandez, B. Schallert, K. Schaber, T. J. Vlugt and E. Goetheer, "Understanding aerosol based emissions in a Post Combustion CO₂ Capture process: Parameter testing and mechanisms," *IJGGC*, 34, 63-74, 2015.
- [93] J. Mertens, R. Bruns, B. Schallert, N. Faniel, P. Khakharia, W. Albrecht, E. Goetheer, J. Blondeau and K. Schaber, "Effect of a gas-gas-heater on H₂SO₄ aerosol formation: Implications for mist formation in amine based carbon capture," *IJGGC*, 39, 47-477, 2015.
- [94] A. Rieder, „EnBW’s post-combustion capture pilot plant at Heilbronn, OCTAVIUS project - Results MEA campaign,“ in *OCTAVIUS CCS-Conference*, Paris, 2015.
- [95] A. L. Horvath, Handbook of aqueous electrolyte solutions: physical properties, estimation and correlation methods, West Sussex, England: Ellis Horwood Limited, 1985.
- [96] S. Sridhar, „Elektrodialyse mit bipolaren Membranen,“ *Chem. Ing. Tech.*, 61, 428-429, 1989.
- [97] P. Rooney and T. Bacon, "Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosivity," *Hydrocarbon Processing*, 95-100, 1996.
- [98] J. C. Crittenden, R. Rhodes Trussel, D. W. Hand, K. J. Howe and G. Tchobanoglous, Water Treatment: Principles and Design, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [99] B. Van der Bruggen, L. Lejon and C. Vandecasteele, "Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes," *Environmental Science & Technology*, 37 (17), 3733-3738, 2003.
- [100] OSMO Membrane Systems, [Online]. Available: <http://osmo-membrane.de/de/produkte/labor-und-pilotanlagen/memcell-classic.html>. [Zugriff am 28.11.2015].
- [101] B. Van der Bruggen, C. Koninckx and C. Vandecasteele, "Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration," *Water Research*, 38, 1347-1353, 2004.

- [102] K. Veltman, B. Singh and E. G. Hertwich, "Human and Environmental impact Assessment of Postcombustion CO₂ Capture Focusing on Emissions from Amine-Based Scrubbing Solvents to Air," *Environ. Sci. Technol.*, 1496-1502, 44, 2010.
- [103] D. G. Chapel, C. L. Mariz and J. Ernest, "Recovery of CO₂ from Flue Gases: Commercial Trends," in *Canadian Society of Chemical Engineers annual meeting*, Saskatchewan, Kanada, 1999.
- [104] M. W. Wang, A. Ledoux and L. Estel, "Oxygen Solubility Measurements in a MEA/H₂O/CO₂ Mixture," *J. Chem. Eng. Data*, 58, 1117-1121, 2013.
- [105] L. J. Andrés, F. A. Riera and R. Alvarez, "Skimmed Milk Demineralization by Electrodialysis: Conventional Versus Selective Membranes," *Journal of Food Engineering*, 26, 57-66, 1995.
- [106] L. J. Pérez, R. Andrés, R. Álvarez, J. Coca and C. G. Hill, "Electrodialysis of whey permeates and retentates obtained by ultrafiltration," *Journal of Food Process Engineering*, 17, 177-190, 1994.
- [107] H. Simová, V. Kysela and A. Cernin, "Demineralization of natural sweet whey by electrodialysis at pilot-plant scale," *Desalination and Water Treatment*, 14, 170-173, 2010.
- [108] B. Schallert, S. Neuhaus and C. Satterly, "Is fly ash boosting amine losses in carbon capture from coal?," *Energy Procedia*, 63, 1944-1956, 2014.
- [109] A. K. M. Jamaluddin, M. W. Kennedy, D. McManus and T. W. Nazarko, "Salt Extraction from Hydrogen-Sulfide Scrubber Solution Using Electrodialysis," *AIChE Journal*, 41, 1194-1203, 1995.
- [110] S. Bazhenov, V. Vasilevsky, A. Rieder, S. Unterberger, E. Grushevenko, V. Volkov, B. Schallert and A. Volkov, "Heat stable salts (HSS) removal by Electrodialysis: reclaiming of MEA used in post-combustion CO₂-capture," *Energy Procedia*, 63, 6349-6356, 2014.
- [111] A. Volkov, V. Vasilevsky, S. Bazhenov, V. Volkov, A. Rieder, S. Unterberger and B. Schallert, "Reclaiming of Monoethanolamine (MEA) Used in Post-Combustion CO₂-Capture with Electrodialysis," *Energy Procedia*, 51, 148-153, 2014.

- [112] S. Bazhenov, A. Rieder, B. Schallert, V. Vasilevsky, S. Unterberger, E. Grushevenko, V. Volkov and A. Volkov, "Reclaiming of degraded MEA solutions by electrodialysis: Results of ED pilot campaign at post-combustion CO₂ capture pilot plant," *IJGGC*, 42, 593–601, 2015.
- [113] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, „Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft),“ 24.07.2002.
- [114] C. Lüdecke and D. Lüdecke, *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*, Berlin: Springer-Verlag, 2000.
- [115] DIN Deutsches Institut für Normung e. V, „DIN 28011, Gewölbte Böden - Klöpperform,“ Beuth Verlag GmbH, 06.2012.