

FZKA-BWPLUS

**Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des gasförmigen Anteils**

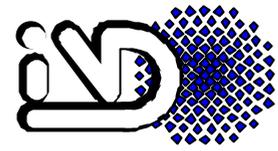
von

K.R.G. Hein, S. Unterberger, M. Hocquel

Förderkennzeichen: PEF 398002

Die Arbeiten des Projektes Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung wurden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

April 2001



## **Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des gasförmigen Anteils**

### **Kurzfassung**

Im Rahmen des Forschungsvorhabens ist zur Untersuchung des Quecksilberverhaltens eine für Kohlestaubfeuerungen typische Rauchgasreinigungsanlage im Labormaßstab aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen worden. Durch die Modifikation eines Hg-CEM (Kontinuierlich arbeitendes Emissions-Messgerät) zur Bestimmung der gasförmigen Verbindungen  $\text{Hg}^0(\text{g})$  und  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  sowie des partikelgebundenen Anteils  $\text{Hg}(\text{p})$  konnte der Einfluss einzelner Parameter, wie z.B. Temperatur, HCl- und CaO-Konzentration, auf die Verteilung der einzelnen Quecksilberspezies zeitlich aufgelöst erfasst werden. Die Versuchsergebnisse belegen ein ausgeprägtes Zeitverhalten von Quecksilber in einzelnen Rauchgasreinigungsstufen. Unter bestimmten Umständen kann insbesondere bei Vorhandensein von SCR-DeNOx-Katalysatoren und Nasswäschern eine erhebliche Menge an Quecksilber über längere Zeit eingespeichert bzw. ausgespeichert werden.

### **Behaviour of Mercury Emission from Coal-Sewage Sludge Co-combustion Taking into Account the Gaseous Species.**

#### **Abstract**

To study the behaviour of mercury a complete flue-gas treatment system, typical for pulverised coal combustion, on laboratory scale has been built and successfully put into operation within this research work. Through a modification of a Hg-CEM (Continuous Emission Monitor) to determine the gaseous species  $\text{Hg}^0(\text{g})$  and  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  as well as the particle bound share  $\text{Hg}(\text{p})$  the influence of single parameters, e.g. temperature, HCl- and CaO-concentration, on the occurrence of mercury species could be detected with respect to their time response. Results indicate a distinct dynamic behaviour of mercury emission of flue gas cleaning units. Under some conditions especially with respect to SCR-DeNOx-catalysts and wet scrubbers a considerable amount of mercury can be accumulated or respectively released over a significant period of time.

# Inhalt

<b>1.</b>	<b>Motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>3</b>
<b>3.</b>	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens.....</b>	<b>3</b>
<b>4.</b>	<b>Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Projektbeginn.....</b>	<b>5</b>
<b>5.</b>	<b>Theoretische Vorarbeiten.....</b>	<b>7</b>
<b>6.</b>	<b>Bau der Versuchsanlage.....</b>	<b>11</b>
6.1.	Ausleitungsstrecke	14
6.2.	Katalysator	15
6.3.	Staubabscheider	16
6.4.	Nasswäscher	18
6.5.	Datenerfassung	18
<b>7.</b>	<b>Verwendete Messgeräte und Methoden zur Bestimmung von Quecksilber und seinen Verbindungen.....</b>	<b>19</b>
7.1.	Hg-CEM (Continuous Emission Monitor)	20
7.2.	Kalibriergasgenerator	21
7.3.	Probenahmesystem	23
7.4.	Labormessgerät	26
<b>8.</b>	<b>Einflüsse auf das Verhalten von Quecksilber.....</b>	<b>26</b>
<b>9.</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen.....</b>	<b>28</b>
9.1.	Messungen im Rohgas vor Laborrauchgasreinigung	29
9.2.	Messungen entlang des Rauchgasreinigungsweges	31
9.2.1.	<i>Verhalten von Hg am Katalysator</i>	34
9.2.1.1.	Versuchsaufbau	34
9.2.1.2.	Versuchsdurchführung	36
9.2.1.3.	Ergebnisse der Versuche am Katalysator	37
9.2.2.	<i>Verhalten bei der Staubabscheidung</i>	41
9.2.3.	<i>Untersuchungen am Nasswäscher</i>	45
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse.....</b>	<b>46</b>
<b>11.</b>	<b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....</b>	<b>49</b>
<b>12.</b>	<b>Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms.....</b>	<b>50</b>
<b>13.</b>	<b>Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse und</b>	<b>50</b>
<b>14.</b>	<b>Erfahrungen.....</b>	<b>51</b>
<b>15.</b>	<b>Veröffentlichung der Ergebnisse .....</b>	<b>51</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	

**Anhang A 1** Einflußfaktoren auf das Verhalten von Quecksilber in der Rauchgasreinigung einer Kohlefeuerung

## Abbildungsverzeichnis

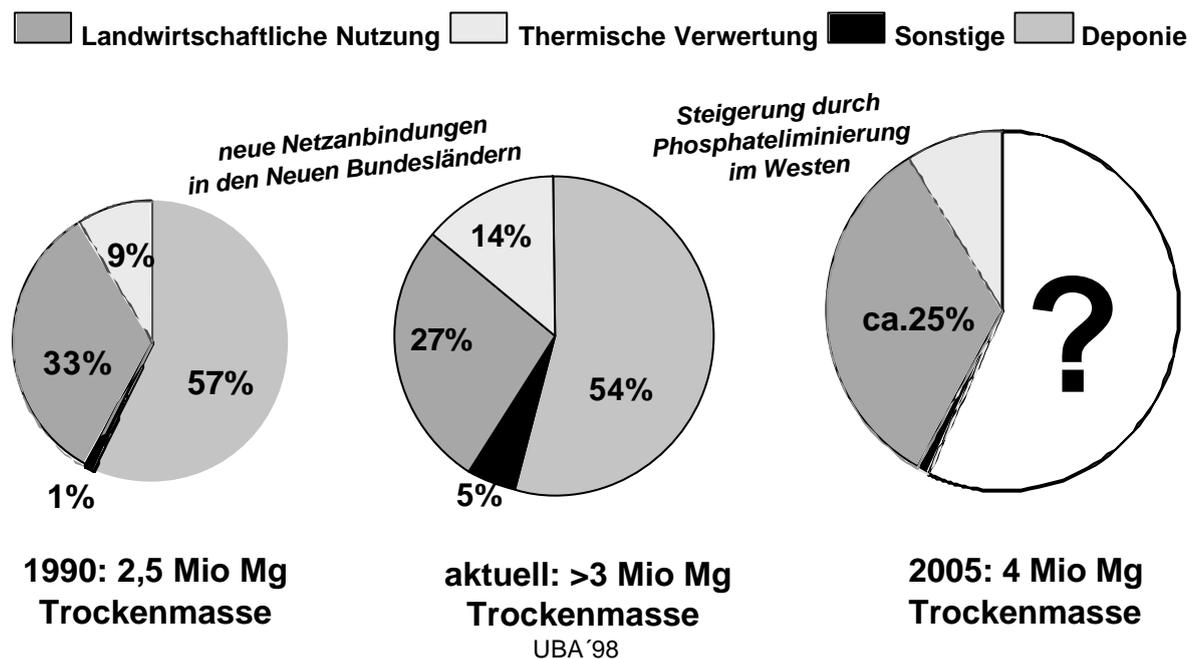
Abbildung 1:	Klärschlamm-Aufkommen sowie heutige und zukünftige Entsorgungssituation in der BRD	1
Abbildung 2:	Schwermetallgehalte in Klärschlämmen seit 1984, relativ zu den geltenden Grenzwerten	8
Abbildung 3:	Bandbreite für Stickstoff und Schwefel	9
Abbildung 4:	Bandbreite für den Aschegehalt	9
Abbildung 5:	Bandbreite für Chlor und Quecksilber	9
Abbildung 6:	Schema des Verbrennungsreaktors mit nachgeschalteter Rauchgasreinigung	12
Abbildung 7:	Anlagenschema der Laborrauchgasreinigung sowie erfasste Messwerte	13
Abbildung 8:	Einstellverhalten für $\text{HgCl}_2$ (180°C)	13
Abbildung 9:	Verhalten bei Nullgasspülung	13
Abbildung 10:	Ausleitung der staubbeladenen Rauchgase aus dem Verbrennungsreaktor	15
Abbildung 11:	Schematischer Aufbau des Katalysators der Laborrauchgasreinigung	16
Abbildung 12:	Schematischer Aufbau des Elektroabscheiders	16
Abbildung 13:	Abscheidegrad abhängig von der Teilchengröße (E-Filter Typ E)	17
Abbildung 14:	Schema der Füllkörperkolonne	18
Abbildung 15:	Schematischer Aufbau des Hg-CEM	20
Abbildung 16:	Prinzipdarstellung Kalibriergasgenerator HOVACAL	22
Abbildung 17:	Überprüfung der Kalibrierung des Hg-CEM (SEMTECH Hg 2000) mit dem Kalibriergasgenerator HOVACAL	22
Abbildung 18:	Probenahmeaufbau zur Erfassung der Quecksilberspezies $\text{HgCl}_2(\text{g})$ und $\text{Hg}^0(\text{g})$	23
Abbildung 19:	Bestimmung der Hg-Speziesverteilung und Validierung der Probenahme	24
Abbildung 20:	Probenahme-Vorrichtung	24
Abbildung 21:	Hg-CEM mit Datenerfassung	24
Abbildung 22:	Meßaufbau bei der Beprobung im Rohgas	25
Abbildung 23:	Hg-Spezies im Rohgas in Abhängigkeit des mitverbrannten Klärschlammanteils	30
Abbildung 24:	Ergebnisse der Hg-Bilanzierung vor Katalysator und am Elektrofilter	31
Abbildung 25:	Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, ohne Katalysator	32
Abbildung 26:	Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, mit Katalysator	33
Abbildung 27:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Untersuchungen am KAT	35
Abbildung 28:	Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quecksilber am Katalysator in Abhängigkeit unterschiedlicher HCl-Konzentrationen	37
Abbildung 29:	Zeitverhalten der Hg-Konzentration nach Katalysator	38
Abbildung 30:	Zeitverhalten der Sorptionsvorgänge am KAT in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration	39
Abbildung 31:	Hg-Gehalt der ZWS-Aschen in Abhängigkeit von CaO-, und S- und Rest-C-Gehalt	42
Abbildung 32:	Hg-Sorptionsfähigkeit unterschiedlicher Flugaschen	43
Abbildung 33:	Temperaturabhängigkeit der Sorptionsfähigkeit von Flugasche	44
Abbildung 34:	Wiederfreisetzung von bereits gelöstem Hg durch Zufuhr von $\text{H}_2\text{O}$ -dest	46

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften von Quecksilber und seiner wichtigsten Verbindungen	7
Tabelle 2:	Typische Werte für Asche-, Schwefel-, Chlor- und Quecksilbergehalte der Regelbrennstoffe (Braun- und Steinkohle) und verschiedener Klärschlämme	8
Tabelle 3:	Stoffdaten für Steinkohle und kommunale Klärschlämme (typische Werte, auf TS bezogen)	11
Tabelle 4:	Brennstoffdaten der verwendeten Brennstoffe (Steinkohle und Klärschlamm)	29
Tabelle 5:	Bilanzierung von $\text{Hg}^0(\text{g})$ , $\text{HgCl}_2(\text{g})$ und $\text{Hg}(\text{s})$ zwischen Katalysator und Wäscher	33
Tabelle 6:	Katalysatorzusammensetzung (mit RFA und Uniquant®)	36
Tabelle 7:	Gaskonzentrationen der Versuche vor Katalysator	36
Tabelle 8:	Zusammensetzung der (Flug-)ascheproben der Sorptionsversuche	43

## 1. Motivation

Das Aufkommen an kommunalen Klärschlämmen in Deutschland wird sich nach voraussichtlicher Entwicklung von etwa 2,7 Mio. Mg Trockensubstanz (TS) im Jahr 1990 auf knapp 4 Mio. Mg TS im Jahr 2005 steigern (Abb. 1). Verantwortlich für diese Entwicklung sind unter anderem der in den alten Bundesländern vorangetriebene Ausbau der Stickstoff- und Phosphateliminierung durch den Zubau weiterer Reinigungsstufen und die Erhöhung des Anschlussgrades bei gleichzeitig fortschreitender Erweiterung der Kläranlagenkapazitäten in den neuen Bundesländer.



**Abb. 1:** Klärschlamm-Aufkommen sowie heutige und zukünftige Entsorgungssituation in der BRD [GERHARDT 1997]; [UMWELTBUNDESAMT 1999]

Für kommunalen Klärschlamm steht nach § 1 a des Abfallgesetzes (AbfG) Verwertung vor Entsorgung. Unter Verwertung sind die Ausbringung von minderbelastetem Klärschlamm in der Landwirtschaft und die thermische Verwertung unter Berücksichtigung der Kriterien des aktuellen Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) zu nennen. Eine thermischen Verwertung von Klärschlamm ist darin nach §6 (2) nur dann zulässig wenn u. a. der untere Heizwert ( $H_u$ ) über 11 MJ / kg liegt, was in der Regel nur von getrockneten Klärschlämmen erreicht wird. Ist die Erfüllung der Kriterien nach §6 (2) nicht gegeben, so muss der Klärschlamm entsorgt werden. Eine Entsorgung und damit eine Ablagerung von unbehandeltem Klärschlamm auf Deponien wird mit der Umsetzung der überarbeiteten TA Siedlungsabfall (TASI) im Jahr 2005 nicht mehr möglich sein, da der zulässige Wert für Glühverlust (< 5 %) bzw. für den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) (< 3 %) nicht eingehalten wird. Einem Ausbau der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlamm steht neben der fehlenden Akzeptanz in der Bevölkerung nicht zuletzt eine anstehende

Verschärfung der Grenzwerte bei der derzeitigen Überarbeitung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) sowie der EU-Klärschlammrichtlinie (86/278/EWG) entgegen.

Bei einer Überschreitung der gültigen Grenzwerte für eine Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft ist in Zukunft mit einem stark steigenden Anteil der thermischen Behandlung in Form der Verbrennung der Schlämme zu rechnen. Der bisher geringe Anteil der thermisch verwertbaren Klärschlämme wurde fast ausschließlich Monoverbrennungsanlagen zugeführt. Mangelnde Akzeptanz, zeitaufwendige Standortsuchen mit ausreichend großem Einzugsgebiet und die enormen Investitions- und Betriebskosten der Monoverbrennungen machen in Zukunft eine Mitverbrennung in bestehenden Verbrennungsanlagen zu einer zwingenden Alternative. Neben der Mitverbrennung von Klärschlämmen wird derzeit auch über eine mögliche Mitverbrennung weiterer Abfallstoffe in Stein- und Braunkohlekraftwerken, wie z.B. belastetes Altholz, Produktionsrückständen und Elektronikschrott kontrovers diskutiert.

Für den Anlagenbetreiber stellt die technische Machbarkeit einer Mitverbrennung meist kein Problem dar. Für den Gesetzgeber ist die Mitverbrennung vor dem Hintergrund eines möglichen Entsorgungseinganges eine Alternative zur Monoverbrennung, die neben der kurzfristigen Durchführbarkeit auch eine sichere Zerstörung der im Abfallstoff, z.B. Klärschlamm, enthaltenen organischen Schadstoffe, eine Nutzung des Energieinhaltes und eine weitest gehende Fixierung des anorganischen Anteils in den Reststoffen bietet.

Eine wichtige Grundlage für die Beurteilung sowohl der Machbarkeit als auch der Wirtschaftlichkeit einer Mitverbrennung im Vergleich zur Monoverbrennung von Abfallstoffen stellt die Einhaltung gültiger Emissionsgrenzwerte dar. Weitere Aspekte zur Beurteilung eines thermischen Verwertungsweges sind seine Schadlosigkeit im Hinblick auf eine Minimierung diffuser Schadstoffströme, eine möglichst hohe energetische Effizienz und die zeitliche Verfügbarkeit des Verfahrens.

Aufgrund seiner Toxizität und Bioakkumulation spielt das Spurenelement Quecksilber (Hg) bei dieser Beurteilung eine zunehmend entscheidende Rolle. Während die technische Machbarkeit einer Mitverbrennung von Klärschlamm nachgewiesen ist und die Einflüsse der Mitverbrennung auf die im normalen Kraftwerksbetrieb relevanten Abgasemissionen bekannt sind, besteht insbesondere beim Verhalten von gasförmigem Hg entlang des Rauchgasreinigungsweges (Freisetzungs-, Zeit- und Akkumulationsverhalten) weiterer Klärungsbedarf. Genaue Vorhersagen zum Verhalten von Hg in der Feuerung und insbesondere in konventionellen Rauchgasreinigungsanlagen sind aufgrund der komplexen

Vorgänge und der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Hg und seiner Verbindungen, bisher nicht möglich.

## 2. Aufgabenstellung

Ziel des Projektes ist die Klärung der folgenden Fragestellungen:

- Welche Veränderungen der Emission von gasförmigem Hg und seiner Verbindungen sind in Abhängigkeit der Eingangsmassenströme von Kohle und Klärschlamm zu erwarten? Welche Rolle spielen hierbei die Bindungspartner, wie z.B.: Chlor, Schwefel?
- Welchen Einfluss haben Änderungen der Verbrennungsführung auf die Emission flüchtiger Quecksilberverbindungen, insbesondere im Hinblick auf die Anwendung der Mischungsregel und der dafür notwendigen Nullmessung?
- Welchen Beitrag kann der Einsatz von Messtechnik in Hinblick auf eine sinnvolle Emissionsüberwachung leisten?

Mit der Beantwortung dieser Punkte kann dem Gesetzgeber und dem Kraftwerksbetreiber eine umfassende Basis für die Entscheidung über die Einführung der Mitverbrennung von Klärschlämmen und anderen Abfallstoffen in vorhanden Kraftwerkskapazitäten zur Verfügung gestellt werden.

## 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben gliedert sich in folgende Punkte:

- 1) Theoretische und praktische Vorarbeiten zur Ermittlung der Brennstoffcharakteristika und zur Vorbereitung der Versuche
- 2) Verbrennungsversuche mit Kohle und Klärschlamm sowie Rauchgasreinigung an der Versuchsanlage
- 3) Auswertung

Zu 1) Vorarbeiten:

- *Laboruntersuchungen und Literaturstudie*

Daten zur Zusammensetzung der üblicherweise eingesetzten Brennstoffe Kohle und Klärschlamm sollen in einer Datenbank gesammelt werden. Besonderer Augenmerk liegt dabei auf der Schwankungsbreite des enthaltenen Quecksilbers und seiner

Bindungspartner. Mit der am Institut vorhandenen Ausrüstung können die Brennstoffe auf relevante Daten analysiert werden.

- *Verfahrenstechnischer Anschluss und Inbetriebnahme des Hg-CEM (Continuous Emission Monitor)*

Zur Erfassung des gasförmigen Quecksilberanteils und vor allem zur Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufs bei veränderter Verbrennungsführung ist die Anschaffung eines Hg-CEM notwendig. Das Gerät ist nach der 17. BImSchV zertifiziert und kann Messwerte im Sekundentakt liefern. Aussagen über die Erscheinungsform (Spezies) des Quecksilbers (ionisch oder metallisch) sind durch eine Modifikation des Probenahmeweges möglich.

- *Auslegung, Konstruktion und Bau der Rauchgasreinigungsstufen für den Rauchgasvolumenstrom des Verbrennungsreaktors*

Durch Einzelaggregate (SCR-DeNO<sub>x</sub>-KAT, Staubabscheider, nasse Rauchgasentschwefelung), deren Schaltungsweise variabel gestaltet wird, soll in den Versuchen die in der Kraftwerkstechnik in Baden-Württemberg vornehmlich eingesetzte Anordnung der Rauchgasreinigungsstufen nachgebildet werden.

## Zu 2) Versuchsprogramm:

Während der Versuche wird die Staubfeuerung zur Mitverbrennung von Klärschlamm mit nachgeschalteter Rauchgasreinigung betrieben. Es sollen in der Praxis übliche Brennstoffzusammensetzungen und in Bezug auf die Hg-Konzentration auch extreme Einstellungen untersucht werden. Dabei werden folgende Eingangsgrößen variiert und ihr Einfluss auf die Quecksilberverteilung bestimmt.

- Variation des Hg-Inputs durch unterschiedliche Dosierung des Klärschlammes
- Variation des Hg-Inputs durch Dotierung des Klärschlammes mit Hg
- Untersuchungen des dynamischen Verhaltens der Quecksilberemission bei Änderung der Verbrennungsführung

Bei diesen Versuchen werden die Rauchgase am Ende der Brennkammer auf ihren CO-, CO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>, und O<sub>2</sub>-Gehalt analysiert. Die Verteilung von Hg soll zum einen in der Gasphase mit einem Hg-CEM durch Messungen am Brennkammerauslass und an den einzelnen Rauchgasreinigungseinheiten und zum anderen in der Feststoffphase durch Analyse der festen Rückstände untersucht werden. Die jeweilige Reinigungswirkung der

einzelnen Reinigungsstufen in bezug auf Hg soll damit zeitlich aufgelöst messtechnisch erfasst werden.

Zu 3) Auswertung der Versuche:

- Quecksilberbilanzierung über Eintragsmassenstrom, feste Rückstände und gasförmigem Anteil
- Abscheideverhalten der Rauchgasreinigungsstufen in Abhängigkeit der Quecksilberkonzentration und Bindungsform
- verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Minderung der gasförmigen Quecksilberemission
- Interpretation des Zeitverhaltens hinsichtlich Emissionskontrolle und Grenzwertfestlegung im Rahmen der gesetzlichen Vorgaben
- Abschätzung der Übertragbarkeit auf die Mitverbrennung weiterer Abfallstoffe

Zeitplanung (Projektlaufzeit 2 Jahre / 09-98 bis 09-00)

1998 - Erstellen der Datenbank der Brennstoffe

1999 - Beschaffung und Inbetriebnahme des Hg-CEM  
- Bau der Rauchgasreinigungsstufen  
- Variation des Hg-Inputs durch unterschiedliche Klärschlammanteile

2000 - Variation des Hg-Inputs durch Dotierung des Klärschlammes mit Hg  
- Messungen bei einer Schaltungsvariante der Rauchgasreinigungskomponenten  
- Analyse der Rückstandsproben  
- Auswertung der Ergebnisse

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Projektbeginn**

Nach den Daten des Bundesumweltamtes wurde die Mitverbrennung von Klärschlamm 1996 in zehn Stein- und Braunkohlekraftwerken durchgeführt, von denen sich damals acht im Probetrieb befanden. Das technische Wissen über die Mitverbrennung von Klärschlamm beruhte bis zu diesem Zeitpunkt auf Erfahrungen aus diesen großtechnischen Anlagen, die eine zum genauen Verständnis der Vorgänge nötige, breite Parametervariation nicht erlauben. Dementsprechend waren Veröffentlichungen mit dokumentierten und

ausgewerteten Versuchsergebnissen selten und wenn vorhanden, nicht zuletzt aus Furcht vor Konkurrenz, eher lückenhaft.

Einen Schritt zur Beleuchtung dieser Thematik brachte das EU-Forschungsprojekt "APAS-Clean Coal Technology" in dem die Mitverbrennung von Klärschlamm als eine von mehreren Biomassen mit Stein- und Braunkohle untersucht wurde. Am IVD wurde hierzu die grundsätzliche Machbarkeit der Mitverbrennung und die damit verbundene Ausrüstung zu Lagerung, Transport, Brennstoffaufbereitung, Dosierung und Brennerzuführung erarbeitet. In anschließenden Verbrennungsversuchen wurde das Verbrennungsverhalten des Klärschlammstaubes im Vergleich zu den Regelbrennstoffen charakterisiert. Es konnten sowohl die Gesetzmäßigkeiten für die Entwicklung der Emissionen mit steigenden Klärschlammanteil, als auch Wege zur Reduktion der konventionellen Schadgaskomponenten CO, NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> aufgezeigt werden.

Weitere Arbeiten am IVD zum Spurenelementgehalt der festen Rückstände aus einer Klärschlamm-Mitverbrennung eines "trockenen Feuerungssystems", ohne Abgaswäsche, bestätigten den aus der Literatur bekannten hohen Anteil des gasförmigen Quecksilbers von etwa 50% des Quecksilbereintrags. Untersuchungen in unterschiedlichen Feuerungssystemen und Schaltungen der Abgasreinigungsstufen bei Kohlekraftwerken ergaben wesentliche Unterschiede bei der Verteilung von Hg. Während einzelne Mechanismen der Quecksilberumwandlung erkannt werden konnten, sind Aussagen zum Rückhaltevermögen oder Abgaskonzentrationsverlauf bei steigenden oder stark schwankenden Konzentrationen (progressiv, degressiv oder konstant) aufgrund der geringen Elementkonzentrationen der Kohle nicht möglich.

Welche Veränderungen eine Mitverbrennung von Abfallstoffen in Kohlekraftwerken für das Emissionsverhalten insbesondere der leichtflüchtigen Spurenelemente wie Arsen, Selen und vor allem Hg mit sich bringt ist unklar und vom Einzelfall abhängig. Während bei Monoverbrennungsanlagen neben der üblichen zweistufigen sauren Nasswäsche eine zusätzliche Reinigungsstufe (Aktivkohlefilter, Adsorption mit Koks) eine hohe Abscheideleistung für Hg garantiert, müssen dies bei der Mitverbrennung die vorhandenen Rauchgasreinigungskomponenten leisten. Die Erscheinungsform des Quecksilbers ist wegen der unterschiedlichen Eigenschaften der auftretenden Quecksilberverbindungen (Tabelle 1) für den Verbleib in den Nebenprodukten der Rauchgasreinigung und für die Emission von gasförmigem Hg von entscheidender Bedeutung. Im Rauchgas von Kohlefeuerungen sind hauptsächlich elementares, gasförmiges Hg<sup>0</sup>(g) und ionisches, gasförmiges HgCl<sub>2</sub>(g) vorhanden. Während HgCl<sub>2</sub>(g) aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit fast vollständig in der

Nasswäsche abgeschieden wird, passiert  $\text{Hg}^0(\text{g})$  weitgehend ungehindert sowohl E-Filter als auch Nasswäsche und wird anschließend emittiert [BRAUN 1986].

**Tabelle 1:** Eigenschaften von Quecksilber und seiner wichtigsten Verbindungen.

Formel	Löslichkeit in Wasser	Siedepunkt	Dampfdruck bei 20°C
$\text{Hg}^0$	gering (50 µg/l bei 25°C)	356 °C	$1,73 \times 10^{-3}$ mbar
$\text{HgCl}_2$	gut (73 g/l bei 25°C)	303 °C	$0,13 \times 10^{-3}$ mbar
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	gering	385 °C (Sublimation) Disproportionierung bei 400 °C)	
$\text{HgS}$	gering	586 °C (Sublimation)	
$\text{HgO}$	gering	Zersetzung bei 400 °C in die Elemente	
$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$	gering	96 °C	

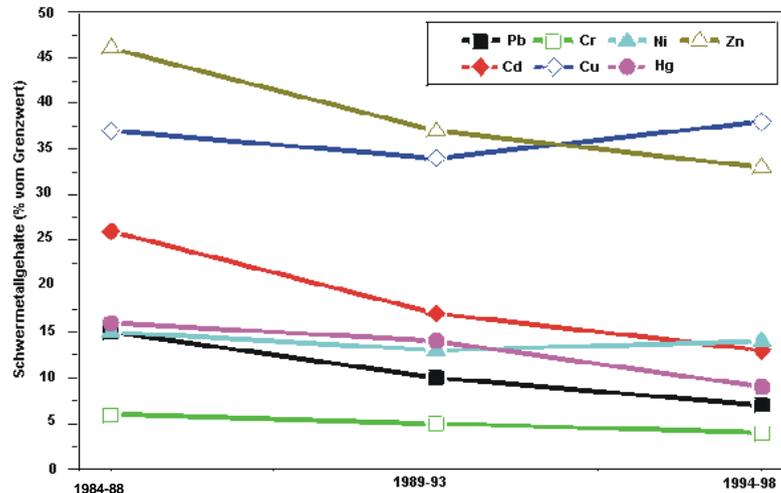
Für Kohlekraftwerke existiert nach der 13. BImSchV kein Emissionsgrenzwert für Hg. Die Emission von Hg ist lediglich als Summenwert zusammen mit anderen Spurenelementen limitiert. Die Mitverbrennung von Klärschlamm in Kohlefeuerungen unterliegt der Anteilsregel der 17. BImSchV, sofern ein thermischer Anteil von 25 % nicht überschritten wird. Der Grenzwert für Hg ergibt sich mit dem Grenzwert der 17. BImSchV ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei 11 %  $\text{O}_2$ -Gehalt)<sup>1</sup> und dem gemessenen Ist-Wert der reinen Kohlefeuerung, dem sogenannten Nullwert in Abhängigkeit der Rauchgasanteile.

## 5. Theoretische Vorarbeiten

Ziel der theoretischen Vorarbeiten war die Ermittlung der Brennstoffcharakteristika von Kohle und Klärschlamm sowie die Bestimmung wesentlicher Faktoren, die das Bindungsverhalten und dadurch die Erscheinungsform von Quecksilber im Rauchgas beeinflussen. Zunächst wurden Daten zur typischen Zusammensetzung von Klärschlämmen gesammelt. Nach einer Studie der Staatlichen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Augustenberg liegt der Quecksilbergehalt in landwirtschaftlich genutztem Klärschlamm aller im Zeitraum 1994 bis 1998 erfassten 2099 Datensätze im Mittel bei etwa 9 % des zulässigen Grenzwertes von 8 mg/kg TS. Es ergibt sich somit ein mittlerer Hg-Gehalt von 0,7 mg/kg TS (Abbildung 2). Nach dieser Studie ist der Gehalt an Quecksilber in kommunalem Klärschlamm in den letzten Jahrzehnten im Mittel zwar deutlich zurückgegangen, die Konzentration von Quecksilber im Klärschlamm liegt dennoch im Vergleich zu Kohle im allgemeinen um eine Zehnerpotenz höher (vgl. Tabelle 2). Allgemein ist anzumerken, dass

<sup>1</sup> Seit Januar 1999 liegt der Grenzwert für Hg laut 17. BImSchV bei  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei 11 %  $\text{O}_2$ -Gehalt.

die Zusammensetzung der Klärschlämme in Abhängigkeit vom Einzugsgebiet (Einleiter) und der Jahreszeiten erheblich variiert.



**Abb. 2:** Schwermetallgehalte in Klärschlammern seit 1984, relativ zu den geltenden Grenzwerten<sup>1</sup> [WALTHER & ÜBELHÖR 1999], Daten für Baden-Württemberg.

Die Mitverbrennung kommunaler wie auch industrieller Klärschlämme in Kohlefeuerungen bewirkt durch Unterschiede in der Zusammensetzung des eingesetzten Brennstoffgemisches ein verändertes Angebot an möglichen Bindungspartnern und deren Erscheinungsformen im Bereich des Feuerraumes und der Rauchgasreinigung. Dies entsteht einerseits durch unterschiedliche Kohle- und Klärschlammqualitäten sowie durch unterschiedliche Mischungsanteile. In den Tabellen 2 und 3 sind einige Parameter von verschiedenen Klärschlammern (kommunal, industriell) und Kohlen (Stein- und Braunkohlen) aufgeführt.

**Tabelle 2:** Typische Werte für Asche-, Schwefel-, Chlor- und Quecksilbergehalte der Regelbrennstoffe (Braun- und Steinkohle) und verschiedener Klärschlämme. Daten zu Klärschlammern aus [SÄNGER 1999]

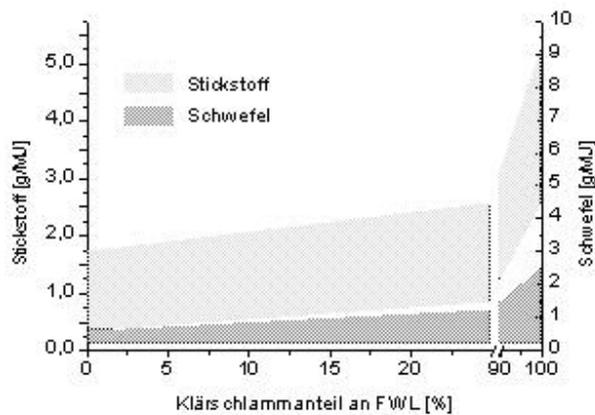
Brennstoff		Klärschlamm			Braunkohle	Steinkohle
Art	Einheit	Rohschlamm Kommunal	Rohschlamm industriell	Faulschlamm kommunal	deutsche	Import- und deutsche
Asche	Gew.-%, wf	30-40	30-60	40-50	1-5	5-20
Schwefel	Gew.-%, waf	0,4-5	1,6-8	1,7-3,2	0,2-3,2	0,3-1,5
Chlor	Gew.-%, waf	0,05-0,75	1-3	0,3-1,2	0,01-0,1	0,01-0,2
Quecksilber	mg/kg, waf	0,6-2	4-10	2-7	0,05-0,11	0,05-0,21

[wf=wasserfrei, waf=wasser- und aschefrei]

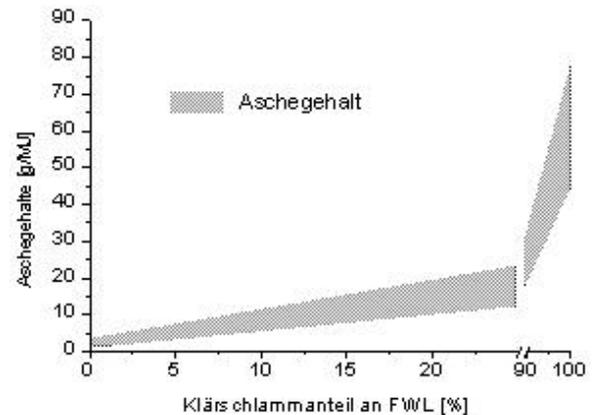
<sup>1</sup> Grenzwerte von Schwermetallen in landwirtschaftlich genutzten Klärschlammern gemäß AbfKlärV §4 Abs.12

Dadurch kann es bei der Mitverbrennung eines Ersatzbrennstoffes in einer Kohlefeuerung zu Veränderungen des Verbrennungsverhaltens sowie des Verschlackungs- und Verschmutzungsverhaltens kommen. Zusätzliche Probleme im Bereich der Rauchgasreinigung, wie erhöhte Korrosion und eine Beeinflussung des Abscheideverhaltens einzelner Komponenten, können ebenfalls auftreten.

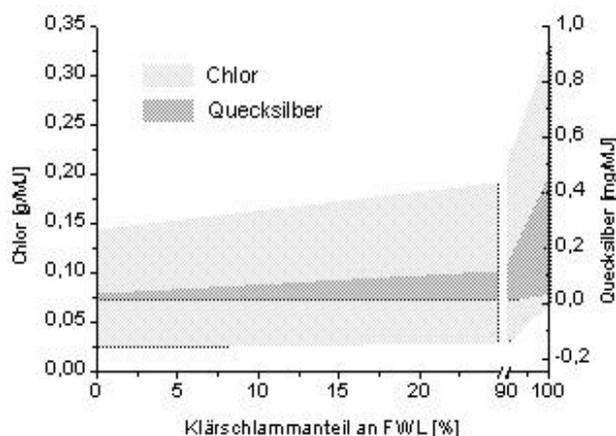
Die Abbildungen 3 bis 5 verdeutlichen die Bandbreite einzelner Parameter in Abhängigkeit der Mischungsanteile von Klärschlamm und Steinkohle; Daten aus [HOFFMANN 1996].



**Abb. 3:** Bandbreite für Stickstoff und Schwefel



**Abb. 4:** Bandbreite für den Aschegehalt



**Abb. 5:** Bandbreite für Chlor und Quecksilber

Es wird deutlich, dass die Bandbreite der Elemente Stickstoff und Schwefel im Bereich bis 25 % Klärschlammanteil moderat ausfällt (Abbildung 3). Veränderungen von  $\text{NO}_x$ - und  $\text{SO}_x$ -Konzentrationen im Rohgas werden in den meisten Fällen von installierten De $\text{NO}_x$ - und De $\text{SO}_x$ -Anlagen problemlos beherrscht. Der stark steigende Aschegehalt des Mischbrennstoffes aus Kohle und Klärschlamm gilt häufig als ein limitierender Faktor für die Mitverbrennung höherer Klärschlammanteile, der viele der vorhandenen Mahlanlagen durch den hohen Ballastgehalt an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit führt (Abbildung 4). In

Zusammenhang mit dem Aschegehalt muss die Veränderung der Aschezusammensetzung und hier insbesondere der Gehalte an Erdalkalien (CaO, MgO) und Phosphor ( $P_2O_5$ ) beachtet werden. Klärschlammaschen weisen mitunter hohe Gehalte an CaO (bis 40 %) und  $P_2O_5$  (bis etwa 15 %) auf. Auch der Chlorgehalt des Mischbrennstoffs kann bei der Mitverbrennung in weiten Grenzen schwanken (Abbildung 5). Der Mischbrennstoff kann durch die Mitverbrennung größerer Anteile an Klärschlamm mit Chlor stark angereichert oder sogar abgereichert werden. Zusätzlich ist zu beachten, dass die in Deutschland zunehmend eingesetzten Importkohlen zum Teil wesentlich höhere Aschegehalte (Südafrika) oder niedrigere Cl-Gehalte (Südafrika, Kolumbien) und S-Gehalte aufweisen.

Bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen mit Braunkohlen ist anzumerken, dass der Klärschlamm mechanisch vorgetrocknet, mit einem TS-Gehalt<sup>1</sup> von 20 bis 35 % den Mühlen zugegeben wird. Die chemische Zusammensetzung der Braunkohlen kann je nach Tagebau stark schwanken.

Nach Auswertung der internationalen Literatur ergeben sich Einflüsse auf das Emissionsverhalten von Hg im wesentlichen durch ein verändertes Angebot an Bindungspartnern und deren Erscheinungsformen. Als Bindungspartner kommen hauptsächlich die Halogene Cl, F und Br sowie Schwefel in Frage [VERHULST 1996]; [VIDIC & McLAUGHLIN 1996]. Auch die Anzahl der angebotenen Flugascheteilchen und deren Zusammensetzung hat einen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen entlang des Rauchgasweges [GALBREATH 1998]. Neben diesen brennstoffbezogenen Parametern haben auch anlagenbezogene Parameter, wie Verweilzeit der Rauchgase in einem bestimmten Temperaturbereich und die Abkühlgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Speziation von Quecksilber [SENIOR 2000]. In [ZYGARLICHE & GALBREATH 1998] werden Wechselwirkungen zwischen Quecksilber, Chlor und alkalischen Bestandteilen der Flugasche, insbesondere CaO, mit einer amerikanischen Kohle untersucht. Es wird festgestellt, dass CaO in der Flugasche bei gleichzeitig niedriger Konzentration an chloridischen Bestandteilen ( $HCl(g)$ ,  $Cl_2(g)$ ) für einen hohen partikelgebundenen Quecksilberanteil von 41 % im Rauchgas (Temperatur der Probenahme zwischen 200 und 250°C) verantwortlich ist und somit eine wesentliche Sorptionskomponente für gasförmiges Quecksilber darstellt.

Ein Vergleich der Stoffdaten auf Basis der Rohbrennstoffe und des Energieinhaltes in Tabelle 3 für Steinkohle und kommunalem Klärschlamm verdeutlicht die wesentlichen Unterschiede der Brennstoffe.

---

<sup>1</sup> Trockensubstanz; Angabe in Massen-%

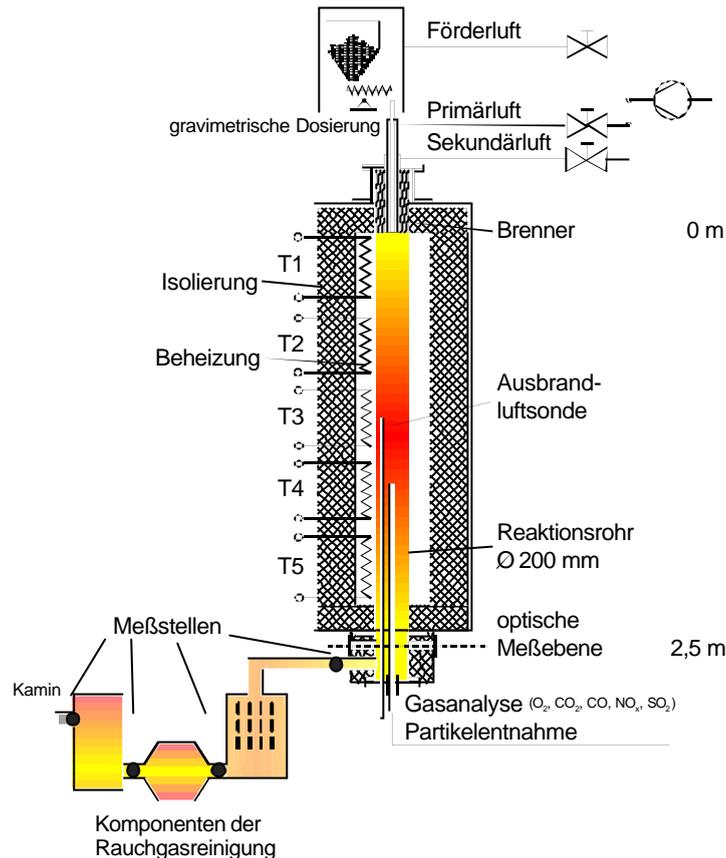
**Tabelle 3:** Stoffdaten für Steinkohle und kommunale Klärschlämme  
(typische Werte, auf TS bezogen)

Parameter		Steinkohle	Klärschlamm		Steinkohle	Klärschlamm	Faktor
Heizwert	MJ/kg	30	10	heizwertbezogen			$C_{\text{Schlamm}}/C_{\text{Kohle}}$
Flüchtige	%	35	46	g/MJ	11,7	46	4
Asche	%	8	48	g/MJ	2,7	48	<b>18</b>
Schwefel	%	0,9	0,9	g/MJ	0,3	0,9	3
Stickstoff	%	1,2	3,5	g/MJ	0,4	3,5	8,8
gebundener Kohlenstoff	%	57	6	g/MJ	19	6	0,3
Chlor	%	0,2	0,05	g/MJ	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,05	0,7
Fluor	%	0,02	0,01	g/MJ	$6,7 \cdot 10^{-3}$	0,01	1,5
Quecksilber	mg/kg	0,15	2,5	mg/MJ	0,005	0,25	<b>50</b>

Bei einer Mitverbrennung von Klärschlamm ergibt sich vor allem ein erhöhter Quecksilbereintrag in die Feuerung und die Rauchgasreinigung. Neben dem höheren Aschegehalt kann sich der Eintrag der verschiedenen Aschekomponenten, wie z.B. CaO, stark verändern. Der Eintrag an Halogenen wie Cl und F bleibt bei der Mitverbrennung heizwertbezogen nahezu konstant. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die Konzentration an Chlor im Vergleich mit Quecksilber als möglicher Bindungspartner, selbst bei einer Abreicherung immer noch um ein bis zwei Zehnerpotenzen höher liegt. Schwefel als anderer möglicher Bindungspartner ändert sich in engen Grenzen. Auswirkungen auf den Verbleib des Quecksilbers können sich jedoch durch die Beteiligung anderer Reaktionspartner, wie CaO, schon durch geringe Konzentrationsänderungen ergeben.

## 6. Bau der Versuchsanlage

Die experimentellen Untersuchungen zur Mitverbrennung von Kohle und Klärschlamm werden an dem bestehenden elektrisch beheizten, atmosphärischen Flugstromreaktor (20 kW<sub>el</sub>) des Instituts für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart durchgeführt (Abbildung 6). Der Reaktor besteht aus einem vertikalen, keramischen Reaktionsrohr, das auf einer Länge von 2,5 m elektrisch beheizt werden kann. Die maximale Temperatur liegt bei etwa 1450°C. Eine Aufteilung der Beheizung in 5 Zonen ermöglicht konstante Wandtemperaturen oder die Einstellung von Temperaturprofilen entlang des Reaktionsweges. Der staubförmige Brennstoff wird über eine gravimetrische Dosiereinheit zusammen mit einem Traggasstrom von oben in die Reaktionszone aufgegeben. Die Verbrennungsluft wird über zwei konzentrische Ringspalte zugeführt.



**Abb. 6:** Schema des Verbrennungsreaktors mit nachgeschalteter Rauchgasreinigung.

Eine vertikal verschiebbare Sonde zur Ausbrandluftzugabe ermöglicht einen luftgestuften Betrieb der Anlage mit unterschiedlicher Stöchiometrie und Verweilzeit in der Primärzone. Bei einer zugeführten thermischen Leistung von 8,5 kW (etwa 1 kg/h Steinkohle) ergibt sich bei ungestuftem Betrieb der Anlage eine Verweilzeit des partikelbeladenen Rauchgases in der beheizten Zone von etwa 3 bis 4 Sekunden. Der beheizten Reaktionszone schließt sich ein mit alkaliarmen Feuerleichtbeton ausgekleideter Endtopf an, der den Rauchgasstrom umlenkt und durch mehrere Öffnungen an der Unterseite eine Beprobung des Rauchgases zulässt. Der Verbrennungsreaktor ermöglicht die Einstellung stationärer Versuchsbedingungen in Bezug auf Luftzahl, Verweilzeit und Verbrennungstemperatur.

Zur detaillierten Untersuchung des Emissionsverhaltens von Quecksilber (Hg) wird an den bestehenden Flugstromreaktor zur Verbrennung staubförmiger Brennstoffe eine Rauchgasreinigungsanlage angeschlossen. Die Reinigungskomponenten Katalysator (DeNO<sub>x</sub>), Elektroabscheider (E-Filter) und Rauchgasentschwefelungsanlage (DeSO<sub>x</sub>) sind in Highdust-Anordnung an den Verbrennungsreaktor angeschlossen. Abbildung 7 verdeutlicht die Verschaltung der Rauchgasreinigungsstufen und die erfassten Prozessparameter, Temperatur, Abscheidespannung im E-Filter, pH-Wert und RedOx-Potential im Wäschersumpf.

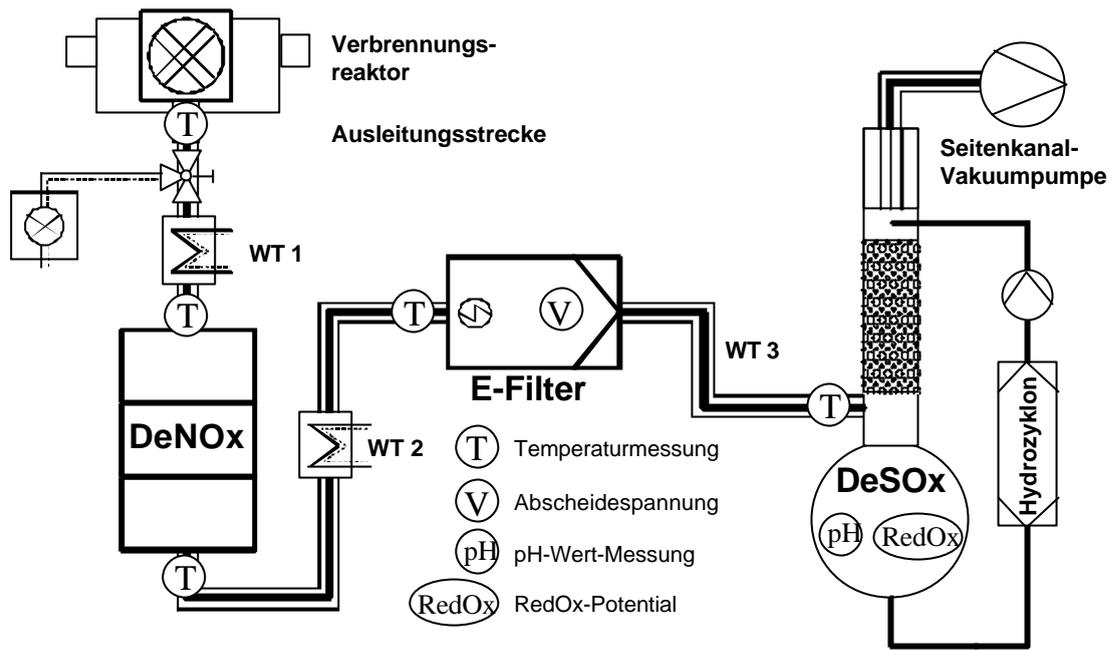


Abb. 7: Anlagenschema der Laborrauchgasreinigung sowie erfasste Messwerte.

Bei der Auslegung der Komponenten wurde besonderer Augenmerk auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Großtechnik gelegt. Temperaturverläufe und Verweilzeiten sollten möglichst vergleichbar realisiert werden. Bei der Auswahl der Materialien, die mit dem Rauchgasstrom in Berührung kommen, ist vor allem bei tieferen Temperaturen deren Wechselwirkung mit Hg zu beachten (Abbildungen 8 und 9).

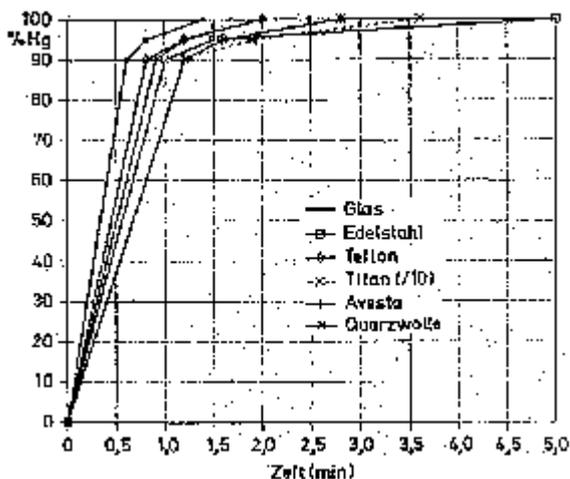


Abb. 8: Einstellverhalten für HgCl<sub>2</sub> (180°C)

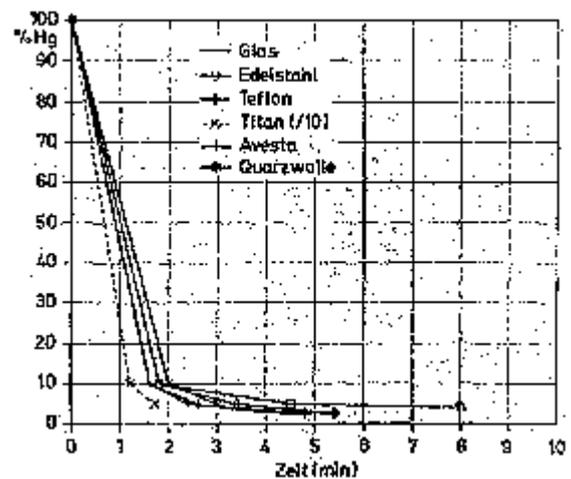


Abb. 9: Verhalten bei Nullgasspülung

Das Katalysatorgehäuse, der als Füllkörperkolonne ausgeführte Nasswäscher sowie die Wärmetauscher und sämtliche Leitungen und Verbindungen wurden daher aus Borsilikat-

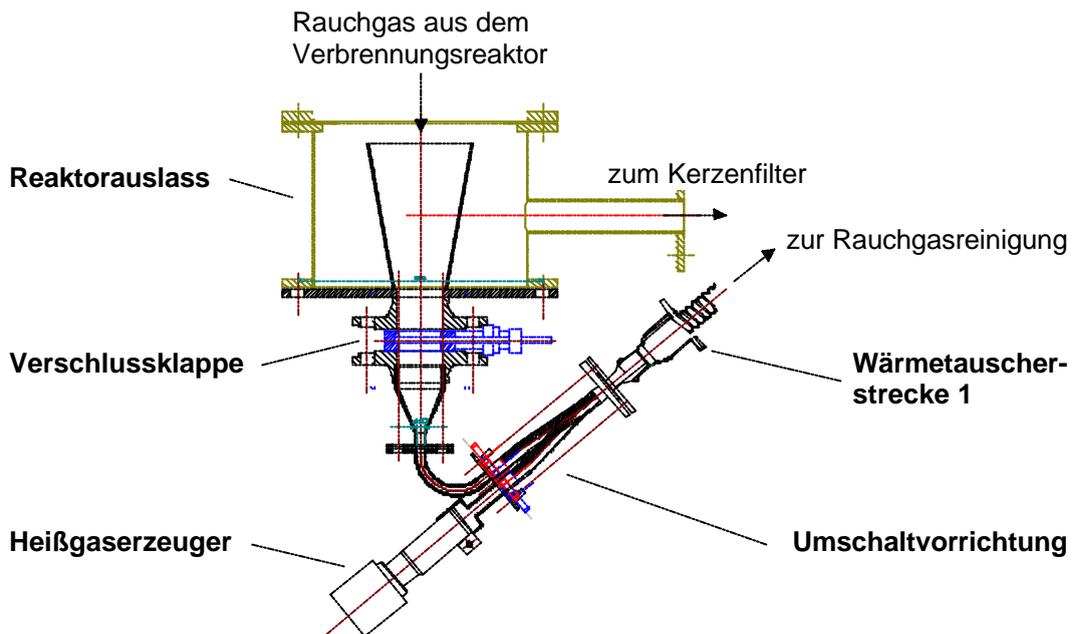
oder Quarzglas bzw. Teflon gefertigt. Lediglich der Reaktorausgang bzw. die Verbindung zwischen Elektroabscheider und Nasswäscher besteht fertigungsbedingt aus Metall bzw. Teflon. Für die Verbindungen zwischen Reaktorausgang und DeNO<sub>x</sub>-Gehäuse sowie zwischen DeNO<sub>x</sub>-Gehäuse und E-Filter werden Intensivwärmetauscher aus dem Laborhandel eingesetzt. Diese Wärmetauscher, bei denen heiße Luft als Kühl- bzw. Heizmedium dient, ermöglichen eine Temperierung des Rauchgases auf einer sehr kurzen Wegstrecke bei gleichzeitiger Vermeidung kalter Oberflächen.

Im folgenden wird auf die Auslegung der einzelnen Komponenten der Rauchgasreinigung detailliert eingegangen.

### 6.1. Ausleitungsstrecke

Mit einer Seitenkanal-Vakuumpumpe, die als Saugzug fungiert, wird über einen Flanschanschluss ein Rauchgasvolumenstrom von 4 bis 5 Nm<sup>3</sup>/h nahezu isokinetisch aus dem Verbrennungsreaktor entnommen und durch die Rauchgasreinigungsanlage gesaugt. Dies entspricht etwa der Hälfte des Rauchgasvolumenstroms des Verbrennungsreaktors. Das restliche Rauchgas wird über einen Kerzenfilter ausgeleitet. Die Entnahmestrecke ist als Trichter ausgeführt, um möglichst isokinetische Bedingungen bei der Ausleitung des staubbeladenen Rauchgases zu erreichen (Abbildung 10). Eine Verschlussklappe soll während des Vorwärmprozesses der Rauchgasreinigung und der Einlaufphase des Verbrennungsreaktors ein Verstopfen der Ausleitungsstrecke durch grobe Flugaschepartikel verhindern.

Um die Anlaufzeiten vor Versuchsbeginn so gering wie möglich zu halten, kann das gesamte System über einen separaten Anschluss nach dem Verbrennungsreaktor mit einem Heißgaserzeuger vorgewärmt werden. Eine Umschaltvorrichtung ermöglicht einen schnellen Wechsel von Vorwärmung auf Versuchsbetrieb. Trichter, Verschlussklappe, Krümmer und Umschaltvorrichtung sind aus V2A- bzw. V4A-Stahl. Durch die angeschlossenen Wärmetauscherstrecke 1 wird das Rauchgas auf eine Temperatur von etwa 380°C temperiert und dem Katalysatorgehäuse zugeführt.



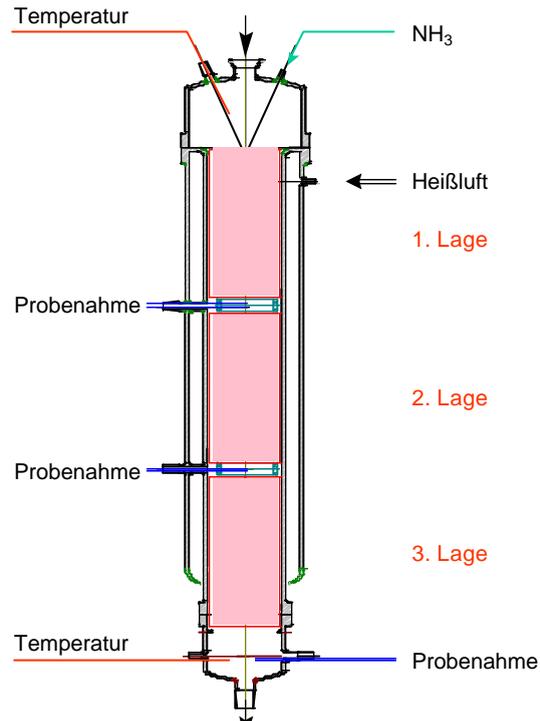
**Abb. 10:** Ausleitung der staubbeladenen Rauchgase aus dem Verbrennungsreaktor.

## 6.2. Katalysator

Das Katalysatorgehäuse ist zur Minimierung des Einflusses von Oberflächeneffekten vollständig aus Borsilikatglas gefertigt. Der Katalysator ist in drei Lagen mit einem Niedertemperaturkatalysatorelement<sup>1</sup> bestückt (Abbildung 11). Die Kantenlänge der Katalysatorelemente beträgt maximal 70 mm, die Länge eines einzelnen Elementes beträgt 250 mm. Mit einem Rauchgasvolumenstrom von etwa 4 bis 5 m<sup>3</sup>/h ergibt sich ein SV-Wert<sup>2</sup> (space velocity) zwischen 2500 und 3100 h<sup>-1</sup> und damit im Bereich der Werte der Großtechnik (SV = 2000 bis 6000 h<sup>-1</sup>). Die Gesamtverweilzeit des Rauchgases am Katalysator beträgt damit zwischen 0,7 und 0,9 Sekunden. Die Katalysatorsteine stehen in einem beheizten, doppelwandigen Glasreaktor, der die Wärmeverluste entlang der Reaktorlänge minimiert. Eintritts- und Austrittsflansch sind zusätzlich mit elektrischen Begleitheizungen ausgestattet. Bei Rauchgaseintrittstemperaturen von 350°C beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Eintritt und Austritt etwa 30 Kelvin. Gasprobenahmen sind am Eintritt und Austritt sowie zwischen jeder Katalysatorlage möglich. Zusätzlich können über einen Zugang vor Eintritt in den Katalysator entweder Ammoniak zur Reduktion der Stickoxide oder auch andere Gase eingedüst werden.

<sup>1</sup> BASF 04-85 Typ 751/60 TT pitch-Abstand 4,2 mm

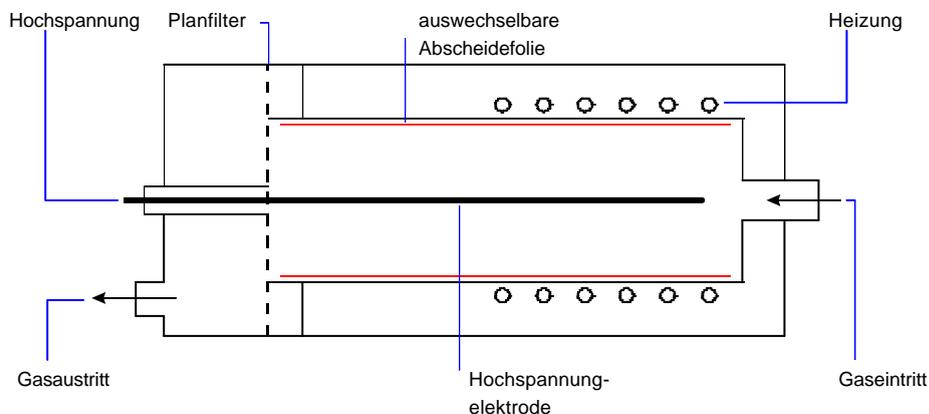
<sup>2</sup>  $SV (\text{space velocity}) = \frac{\text{Rauchgasvolumenstrom}}{\text{Katalysatorvolumen}}$



**Abb. 11:** Schematischer Aufbau des Katalysators der Laborrauchgasreinigung.

### 6.3. Staubabscheider

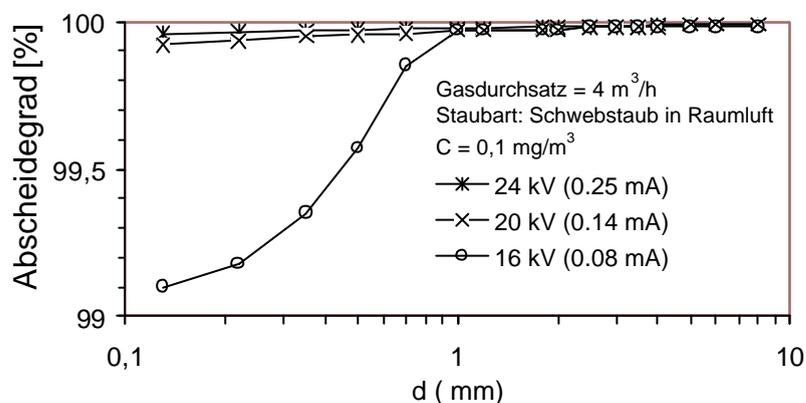
Als Staubabscheider wird ein Probenahme-Elektrofilter<sup>1</sup> genutzt (Abbildung 12). Dieses Elektrofilter zeichnet sich durch seinen hohen Abscheidegrad und seine hohe Sammelkapazität aus. Das Filter besteht aus einer auswechselbaren Röhre, in der sich eine dünne Abscheidefolie befindet und einer Sprühelektrodenanordnung, die einen schnellen Röhrenwechsel zulässt.



**Abb. 12:** Schematischer Aufbau des Elektroabscheiders [KÜNZER 1985].

<sup>1</sup> Delta-Profimat® Typ E (Emission), Firma Künzer (jetzt Firma Hereaus Elektro Nite)

Der Elektroabscheider ermöglicht die Staubabscheidung nach Kraftwerksvorbild an einer Niederschlagselektrode im Bereich der Wandgrenzschicht der Gasströmung. Die Sammlung größerer Staubmengen über längere Zeiträume ohne einen Anstieg des Filterdruckes ist möglich. Bei einem Gasdurchsatz von  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ , einer Filterspannung von 24 kV und einem Sprühstrom von ca. 0,5 mA erreicht das Filter für ein breites Teilchengrößenspektrum (0,1 bis  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ) Abscheidegrade von über 99 % (Abbildung 13). Sowohl die Filterspannung als auch der Sprühstrom kann über einen Analogausgang aufgezeichnet werden. Der Gesamt-Abscheidegrad für unterschiedliche Einsatzbedingungen, wie Temperatur, Staubkonzentration und Volumenstrom, liegt nach Herstellerangaben in der Regel bei >99 %. Weder die Staubkonzentration noch die abgeschiedene Staubmenge hat einen merklichen Einfluss auf den Abscheidegrad.



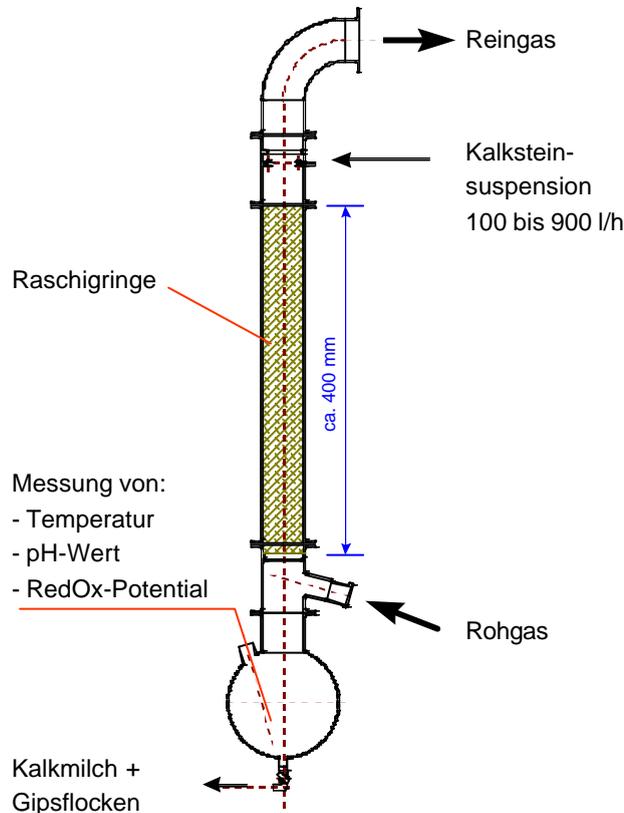
**Abb. 13:** Abscheidegrad abhängig von der Teilchengröße (E-Filter Typ E) [KÜNZER 1985].

Zusätzlich besteht am Ausgangsteil des E-Filters die Möglichkeit einen zusätzlichen Filter (Planfilter oder Glaswolle) anzubringen, um bei höheren Gasdurchsätzen schlecht abscheidbare Teilchen trotzdem im Filtergehäuse zurückzuhalten, worauf jedoch innerhalb des Projektes verzichtet wurde. Das Elektrofilter ist in einem wärmeisolierten, beheizbaren Gehäuse untergebracht und lässt sich in einem Temperaturbereich zwischen  $100$  und  $200^\circ\text{C}$  elektronisch regeln. Im Versuchsbetrieb liegt die Elektrofiltertemperatur, entsprechend der Werte in der Großtechnik, zwischen  $130$  und  $140^\circ\text{C}$ .

Durch die geringe Kontaktfläche zwischen abgeschiedenem Staub und Gasstrom werden chemische Reaktionen oder sonstige Wechselwirkungen zwischen Feststoffniederschlag und Abgas weitestgehend vermieden. Bei den sonst üblichen Quarzwattefiltern besteht im Gegensatz zum eingesetzten Elektrofilter die Gefahr einer verstärkten Quecksilberadsorption durch die auf dem Filter haftende Filterschicht.

#### 6.4. Nasswäscher

Für die gezielte Untersuchung einzelner Phänomene der Löslichkeitseigenschaften von Hg in der Waschflüssigkeit der Rauchgasentschwefelung wird eine Füllkörperkolonne aus Glas



**Abb. 14:** Schema der Füllkörperkolonne

konzipiert (Abbildung 14). Die Füllkörperkolonne besteht aus dem Wäschersumpf, der Rohgaszuleitung, der Füllkörperschüttung, der Suspensionszugabe und der Ausleitung des Reingases. Im Sumpf wird der pH-Wert und das RedOx-Potential der Waschlösung bestimmt. Die Temperatur des Rohgases wird direkt beim Eintritt in den Wäscher mit einem Thermoelement erfasst. Die Höhe der Füllkörperschüttung beträgt etwa 400 mm, bei einem Durchmesser der Schüttung von 60 mm. Als Füllkörper kommen Raschigringe aus Glas mit der Dimension 6 x 6 x 0,5 mm zum Einsatz. Die dosierte Kalkstein-suspensionmenge kann zwischen 100 und 900 l/h variiert werden, so dass das L/G-Verhältnisse zwischen etwa 0,03 und 0,23

variiert werden kann. Damit liegen die Werte etwas über den Werten großer Kalksteinwäscher, wo etwa 6 bis 10 l Kalksteinmilch pro  $\text{Nm}^3$  (L/G etwa 0,006 bis 0,01) Rauchgas als Richtwert gilt. Der Einsatz von Kalksteinmehl verspricht gegenüber Kalk eine einfachere Handhabung und größere Gipskristalle, die sich einfacher fällen lassen. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, wird für die Fällung und Wiederanreicherung der Waschsuspension mit Kalksteinmehl ein eigens entwickelter Hydrozyklon eingesetzt.

#### 6.5. Datenerfassung

Die Erfassung der gemessenen Größen erfolgt über ein Mehrkanal-Messdatenerfassungssystem, das in Verbindung mit einem PC und mehreren Anzeigegeräten die zeitgleiche Vorort-Anzeige und Speicherung der Messdaten ermöglicht. Erfasst werden die fünf Temperaturen (T), die den Temperaturverlauf entlang des

Rauchgasreinigungsweges charakterisieren, sowie pH-Wert (pH) und RedOx-Potential (RedOx) der Kalkstein/Gips-Suspension im Wäschersumpf, die anliegende Abscheidespannung des Elektroabscheiders (V) und die momentan gemessene Quecksilberkonzentration des Online-Messgerätes.

## **7. Verwendete Messgeräte und Methoden zur Bestimmung von Quecksilber und seinen Verbindungen**

Die Entwicklung von Messverfahren zur Ermittlung der Quecksilberkonzentration in Rauchgasen begann 1986 mit der Festlegung des Quecksilbergrenzwertes von  $0,2 \text{ mg/m}^3$  nach der TA-Luft. Es sind eine Reihe von Verfahren zur manuellen Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration<sup>1</sup> in Rauchgasen bekannt. Übereinstimmend wird der Quecksilbergehalt eines Probengasvolumens durch Adsorption oder Absorption in eine Sammelphase überführt, zur Analyse wieder mobilisiert und nach Umsetzung zu  $\text{Hg}^0(\text{g})$  mittels Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie (Kaltdampf-AAS) bei  $253,7 \text{ nm}$  vermessen bzw. analysiert. Als Sammelphase werden schwefelsaure  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (gemäß VDI 3868) oder salpetersaure  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ -Lösung (gemäß EN 13211) in zwei hintereinandergeschalteten Waschflaschen verwendet. Mit beiden Lösungen werden beim Einsatz von Frittenflaschen sehr gute Abscheideleistungen von  $>95 \%$  (in der ersten Flasche) erzielt. Zur Speziesanalyse, d.h. getrennten Bestimmung von  $\text{Hg}^0(\text{g})$  und  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ , kann das unterschiedliche Lösungsverhalten der beiden Stoffe ausgenutzt werden. Die spezifische Erfassung von  $\text{HgCl}_2$  erfolgt durch den Einsatz einer mit  $0,1 \text{ n HCl}$  gefüllten Waschflasche vor dem Absorptionssystem für Gesamtquecksilber. Durch die lange Beprobungszeit von etwa 30 bis 90 Minuten, sind Aussagen zum Zeitverhalten der Quecksilberemission nur sehr eingeschränkt möglich.

Parallel zu den manuellen Verfahren sind seit der Verschärfung der 17. BImSchV und der Einführung des Grenzwertes von  $0,05 \text{ mg/m}^3$  im Jahr 1990 eine Reihe kontinuierlich arbeitender Messgeräte entwickelt worden. Allen derzeit am Markt befindlichen kontinuierlichen Meßsystemen ist gemeinsam, dass die UV-Absorption von elementarem Hg im Bereich von  $253,7 \text{ nm}$  ausgenutzt wird. Bei den nasschemischen Gesamtquecksilber-Geräten, ist der UV-photometrischen Bestimmung eine nasschemische Probenaufbereitung vorgeschaltet, die dafür sorgt, dass die im Abgas befindlichen Quecksilberverbindungen zu  $\text{Hg}^0(\text{g})$  reduziert werden. Neben den nasschemisch arbeitenden Geräten werden zunehmend Geräte entwickelt und eingesetzt, die eine Reduzierung der Quecksilberverbindungen mit

---

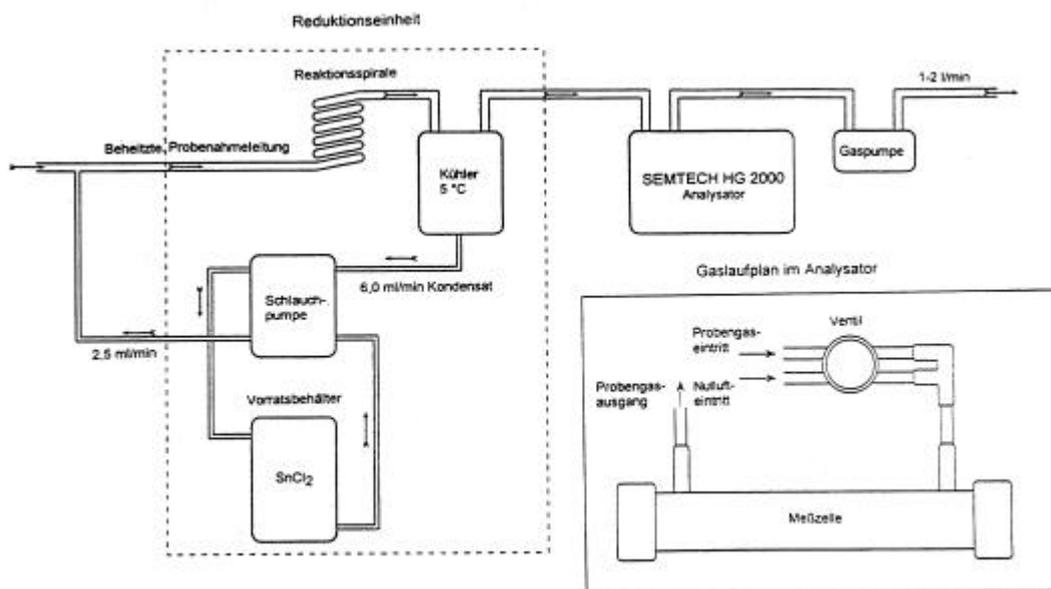
<sup>1</sup> Summe des Quecksilbers im Abgas bestehend aus gasförmigem, in Tropfen gelöstem und an Staub angelagertem Hg

einer „thermokatalytischen Probenaufbereitung“ anstelle der nasschemischen Aufbereitung ermöglichen und damit einen deutlich geringeren Personal- und Wartungsaufwand aufweisen sollen.

Die Aufgabenstellung des Projektes verlangte nach einer Möglichkeit Hg und seine wichtigsten Erscheinungsformen sowohl im Rohgas als auch im Reingas ermitteln zu können. Im folgenden wird erläutert, welche Geräte und Methoden zur Quecksilberbestimmung innerhalb des Projektes eingesetzt wurden.

### 7.1. Hg-CEM (Continuous Emission Monitor)

Das Hg-CEM<sup>1</sup>, das im Rahmen dieses Projektes angeschafft wurde, arbeitet nach dem Prinzip der UV-Absorption von elementarem Hg im Bereich von 253,7 nm. Zur Erfassung des Gesamtquecksilbergehaltes ist der UV-photometrischen Bestimmung eine nasschemische Reduktionseinheit vorgeschaltet, die sämtliches im Abgas befindliches Quecksilber zu Hg<sup>0</sup> reduziert (Abbildung 15). Das Gerät ist TÜV-geprüft und in Übereinstimmung mit der TA-Luft sowie der 13. und 17. BImSchV für Messungen von Gesamtquecksilber im Bereich zwischen 0 und 150 µg/m<sup>3</sup> zugelassen [TÜV-Rheinland 1996].



**Abb. 15:** Schematischer Aufbau des Hg-CEM.

Die Besonderheit und für den Kauf dieses Gerätes entscheidend ist das Photometer, das nach dem Prinzip der differentiellen Absorption unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts arbeitet. Die Bestimmung des Probengases erfolgt bei drei unterschiedlichen Wellenlängen

<sup>1</sup> Boliden Contech, SEMTECH Hg 2000

und zwar bei der üblichen Wellenlänge (253,7 nm), bei der sowohl Hg als auch eventuell vorhandene Störkomponenten (z.B.: SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>) absorbieren, sowie bei einer geringfügig erhöhten bzw. einer erniedrigten Wellenlänge, an denen nur die Störkomponenten Licht absorbieren, wodurch eine Unempfindlichkeit der Messung gegenüber Störeinflüssen durch Abgasbegleitkomponenten, wie HCl oder SO<sub>2</sub>, erreicht wird. Durch Differenzbildung lässt sich dann die Hg-Konzentration bestimmen [JOCKEL & RÖLLIG 1996]. Die Integrationszeiten betragen wahlweise 1, 10, 60 oder 600 Sekunden. Die Totzeit  $t_{10}$ <sup>1</sup> beträgt etwa 50 Sekunden, die Einstellzeit  $t_{90}$ <sup>2</sup> liegt bei etwa 90 Sekunden. Mit diesen Werten lassen sich auftretende Änderungen zeitlich aufgelöst darstellen.

## 7.2. Kalibriergasgenerator

Die Überprüfung der Funktion und Kalibrierung sowie die Erzeugung von quecksilberhaltigen Synthesegasen erforderte eine geeignete Methode zur Generierung eines Gases mit einer möglichst variablen, zeitlich jedoch konstanten Quecksilberkonzentration. Da bisher keine geeigneten Prüfgase in Druckflaschen verfügbar sind und die Erzeugung mittels thermostatisierter Gaszellen im Kraftwerkseinsatz die Anforderungen nicht erfüllen kann, wurde ein Kalibriergasgenerator (HOVACAL<sup>3</sup>) erworben, der nach dem Prinzip der dynamischen Verdampfung von Flüssigkeiten und der kontinuierlichen Zumischung von Trägergasen arbeitet.

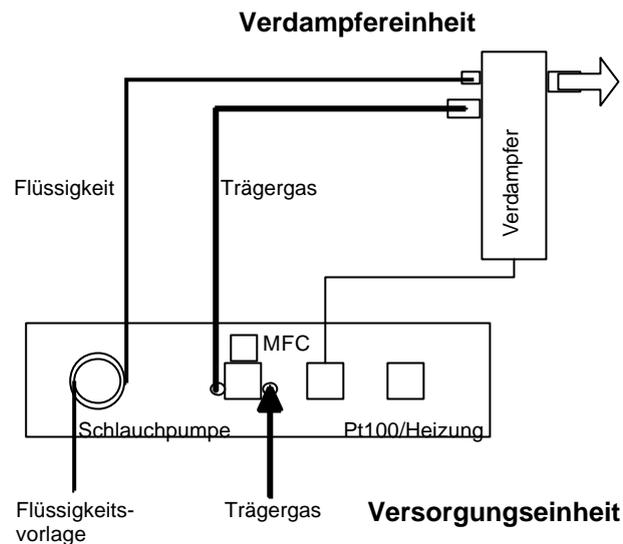
Der Kalibriergasgenerator besteht aus einer Versorgungseinheit und einem Verdampfer (Abbildung 16). Diese beiden Baugruppen sind über Versorgungsleitungen für elektrische Leistung, Temperatursignal, Trägergas und Flüssigkeit miteinander verbunden. Über das Mengenverhältnis von Flüssigkeits- und Gasstrom lässt sich die Konzentration am Ausgang des Verdampfers einstellen. Das Gasdampfgemisch kann bis zu 200°C heiß sein. Als Trägergase eignen sich entweder Luft oder Stickstoff. Die Verwendung des Kalibriergasgenerators ermöglicht die Dosierung einer konstanten Gaszusammensetzung aus Hg, HCl, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die generierte Quecksilberkonzentration zu etwa 40 bis 60 % elementares Quecksilber enthält.

---

<sup>1</sup> nach VDI 2449, Blatt 2, ist die Totzeit der Zeitabstand zwischen der sprunghaften Änderung der Zustandsgröße und dem Anstieg des Meßwertes auf 10 % der zu erwartenden Höhe der Sprungantwort.

<sup>2</sup> Summe aus Totzeit und Anstiegszeit. Anstiegszeit ist der Zeitabstand zwischen dem Anstieg des zu erwartenden Meßwertes über 10 % nach einer sprunghaften Änderung der Zustandsgröße um den 90 %-Wert der erwarteten Höhe der Sprungantwort.

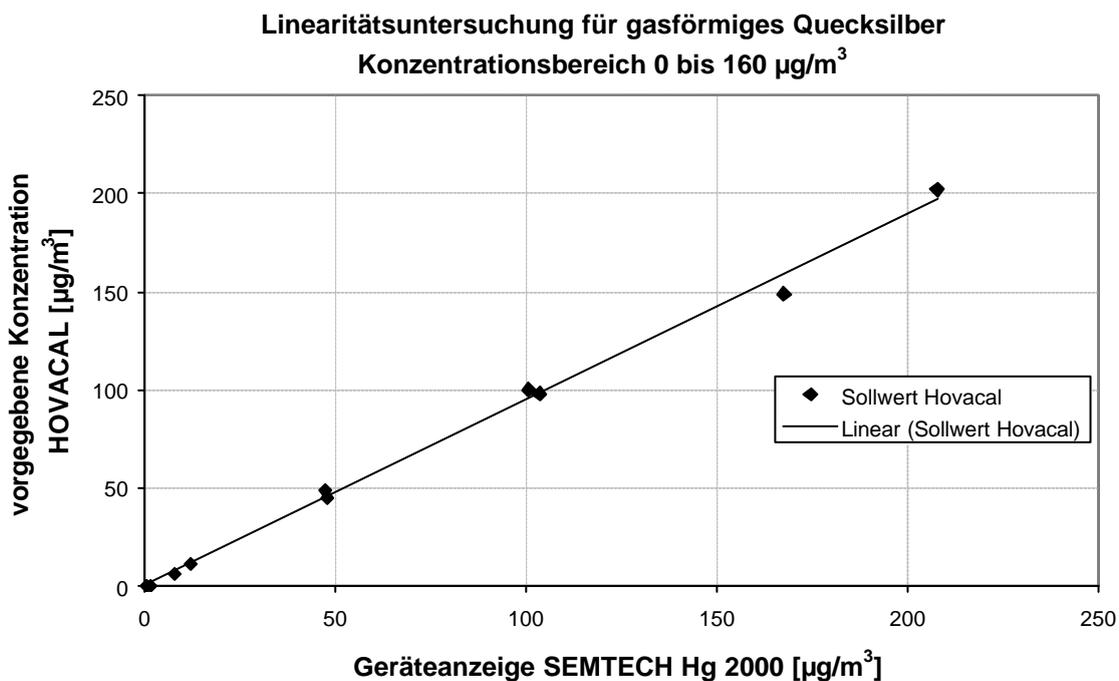
<sup>3</sup> Ingenieurbüro für Analysen- und Sensortechnik, Dr. M. Schmäh, Frankfurt



**Abb. 16:** Prinzipdarstellung Kalibriergasgenerator HOVACAL

Die Quecksilberkonzentration kann nach Herstellerangaben im Bereich zwischen 1,0 und 100,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  variiert werden. Nach eigenen Erfahrungen sind konstante Hg-Werte bis etwa 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  möglich.

Die Überprüfung der Kalibrierung mit Hilfe des Kalibriergasgenerators ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Geräteanzeige des Hg-CEM und der eingestellten Konzentration des Kalibriergases (Abbildung 17).

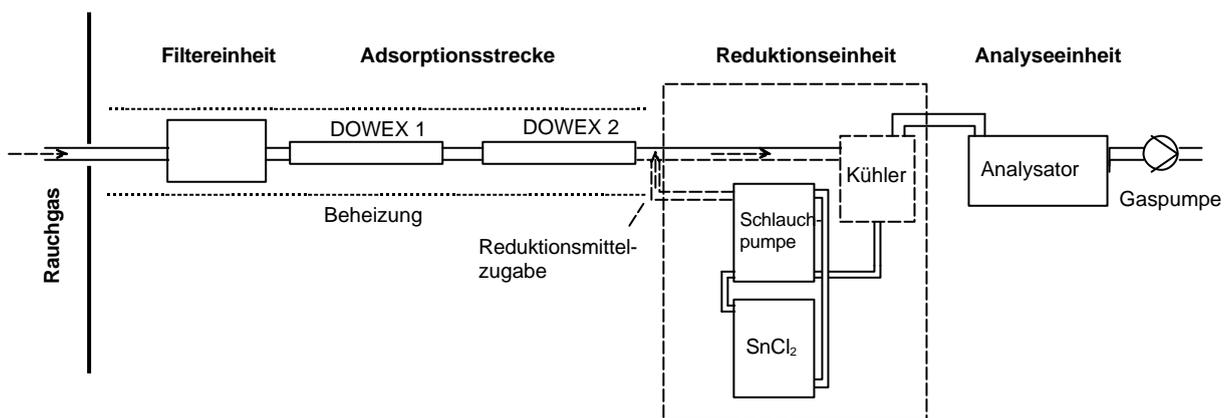


**Abb. 17:** Überprüfung der Kalibrierung des Hg-CEM (SEMTECH Hg 2000) mit dem Kalibriergasgenerator HOVACAL.

### 7.3. Probenahmesystem

Zur Ermittlung der Verteilung der gasförmigen Quecksilberverbindungen in Rohgasen und Reingasen wird eine am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte Speziationmethode (Methode nach [BRAUN 1988]) verwendet und mit dem Hg-CEM kombiniert. Die Methode beruht auf der selektiven Adsorption von  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  an einen stark basischen Anionenaustauscher (Dowex® 1x8 Cl<sup>-</sup>-Form)<sup>1</sup> direkt im heißen Rauchgas. Um eine optimale Adsorption zu erreichen wird die Probenahme auf eine Temperatur zwischen 120 und 140°C beheizt. Die Effizienz der selektiven Adsorption von  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  liegt in diesem Temperaturbereich zwischen 97 und nahezu 100 %.

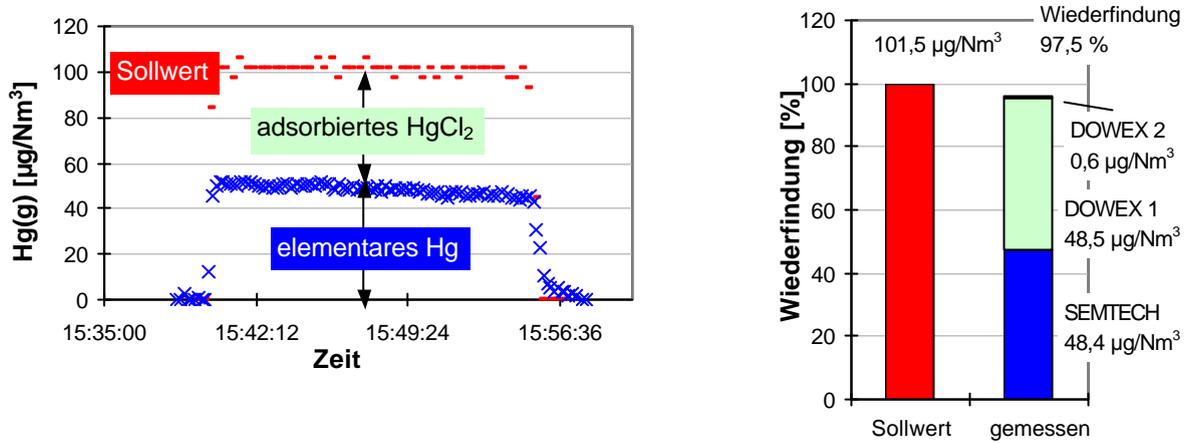
Die anderen im Rauchgas befindlichen Quecksilberspezies, wie Quecksilberoxid ( $\text{HgO}(\text{g})$ ), Quecksilbersulfid ( $\text{HgS}(\text{g})$ ) oder Quecksilber-(I)-chlorid ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ ) und metallisches  $\text{Hg}^0(\text{g})$  reagieren nach Herstellerangaben nicht mit dem Adsorber und werden zunächst in der Reduktionseinheit zu elementarem Hg reduziert und anschließend in der Analyseeinheit als  $\text{Hg}_{\text{gesamt}}$  kontinuierlich erfasst. Die Adsorptionstrecke wird direkt vor die Zuleitung der Reduktionsflüssigkeit positioniert, um Verfälschungen des Messsignals durch Kondensation oder Adsorption auszuschließen (Abbildung 18). Die Verwendung von Materialien wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Quarz- bzw. Borsilikatglas für die Adsorptionstrecke schließt eine Sorption von Hg an den Materialwänden aus.



**Abb. 18:** Probenahmeaufbau zur Erfassung der Quecksilberspezies  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  und  $\text{Hg}^0(\text{g})$ .

<sup>1</sup> Polystyrolharz mit Trimethylammonium als funktionelle Gruppe. Vollständige Überführung in die Chloridform mit HCl.  $\text{HgCl}_2$  reagiert mit Chlorid des Harzes unter Komplexbildung zu  $[\text{HgCl}_3]^-$  bzw.  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  und Anlagerung als Anion nach folgender Gleichung:  $\text{R} - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^- + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{R} - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{HgCl}_3^-$ .

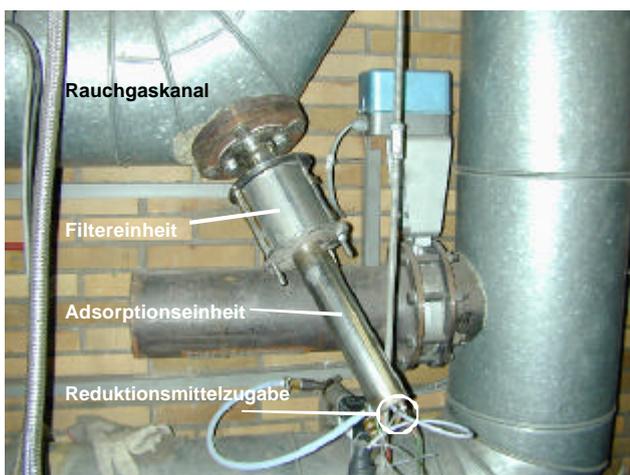
Eine Überprüfung der selektiven Adsorption unter Verwendung des Kalibriergasgenerators ergibt eine gute Wiederfindungsrate für gasförmiges Quecksilber und einen hohen Adsorptionsgrad der ersten Adsorptionseinheit (DOWEX 1) (Abbildung 19).



**Abb. 19:** Bestimmung der Hg-Speziesverteilung und Validierung der Probenahme.

Durch wechselnde Erfassung der Gesamtquecksilberkonzentration und der Konzentration ohne  $\text{HgCl}_2$ -Anteil kann der gasförmige  $\text{HgCl}_2$ -Anteil durch Differenzbildung ermittelt werden. Das beladene Adsorberharz wird im Labor auf die abgeschiedene Quecksilbermenge untersucht.

Die Probenahme-Vorrichtung, bestehend aus Filtereinheit und Adsorptionsstrecke wird direkt am Rauchgaskanal befestigt (Abbildung 20, 21).

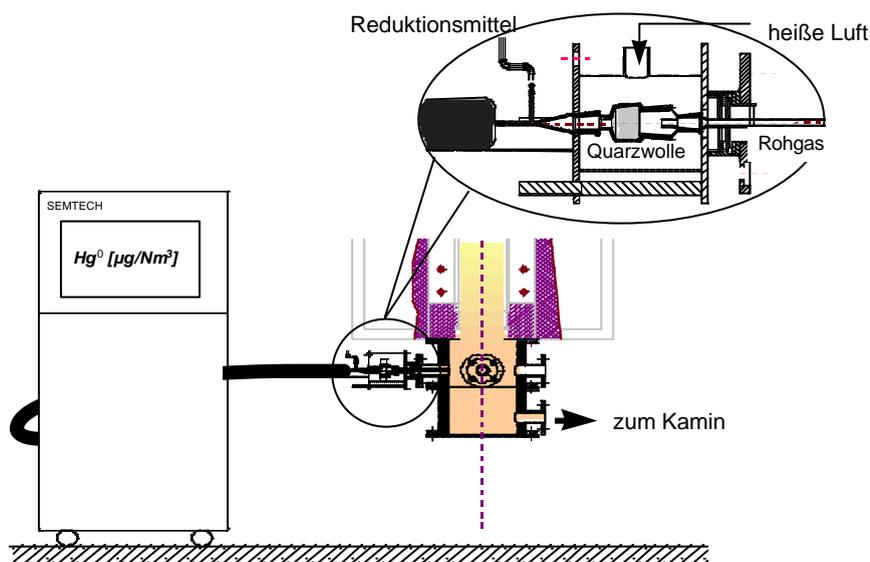


**Abb. 20:** Probenahme-Vorrichtung



**Abb. 21:** Hg-CEM mit Datenerfassung

Bei Messungen im partikelbeladenen Rohgas wird der Adsorptionsstrecke ein beheiztes Staubfilter vorgeschaltet (Abbildung 22). Die Zuleitung des Reduktionsmittels erfolgt über ein T-Stück direkt am Ausgang der Probenahme-Vorrichtung nach dem Filter, der auf Temperaturen bis 500°C beheizt werden kann. Dadurch dass die Reduktion zu  $\text{Hg}^0(\text{g})$  bereits entlang der Probenahmeleitung zur Reduktionseinheit im Messgeräteschrank erfolgen kann, werden Verschleppungen von Hg-Spuren entlang der Gasprobenahme minimiert.



**Abb. 22:** Meßaufbau bei der Beprobung im Rohgas.

Das Rauchgas mit der Reduktionslösung ( $\text{SnCl}_2$  in verd.  $\text{HCl}$ ) wird durch einen temperierten Probenahmeschlauch (PTFE) der Reduktionseinheit des Online-Meßgerätes zugeführt und in der Analyseeinheit auf die Hg-Konzentration analysiert.

Die zeitgleiche Erfassung der drei im Rohgas dominierenden Erscheinungsformen des Quecksilbers, partikelgebundenes  $\text{Hg}(\text{p})$  sowie gasförmiges elementares oder ionisches ( $\text{Hg}^0(\text{g})$  bzw.  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ ), mit dem Hg-CEM ermöglicht eine zeitlich aufgelöste Erfassung einzelner Quecksilberspezies. Durch die spezielle Funktionsweise des Analysators im Hg-CEM wird die Beprobung des Rohgases vor Eintritt in die Rauchgasreinigung ermöglicht. Dadurch kann der Einfluss verschiedener Brennstoffmischungen sowie unterschiedlicher Verbrennungsführungen auf das Verhalten der Quecksilberspezies untersucht werden.

#### 7.4. Laboranalyse

Sowohl feste Proben (Brennstoffe, Flugstäube) als auch der beladene Adsorber werden im Labor auf ihren Quecksilbergehalt analysiert. Dazu wird ein Kaltdampf-AAS<sup>1</sup> genutzt, das speziell für die Bestimmung von Quecksilberspuren nach dem Prinzip der Fließinjektion entwickelt wurde. Die Fließinjektionstechnik gewährleistet durch die vorherige Trennung des zu bestimmenden Elementes von der restlichen Probenmatrix eine hohe Unempfindlichkeit gegenüber Matrixstörungen und nicht spezifischer Absorption (Untergrund). Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,01 µg/l (relativ) und 0,005 ng (absolut). Feste Proben, wie Brennstoffe und Flugstäube, werden mit einem sauren Mikrowellen-Druckaufschluss bei Temperaturen von max. 265°C und einem Druck von maximal 80 bar komplett in die flüssige Phase überführt. Das beladene Adsorberharz wird mit einem kalten Königswasseraufschluss behandelt, das absorbierte Hg wird so in Lösung gebracht.

### **8. Einflüsse auf das Verhalten von Quecksilber in Rauchgasen**

In eigenen Untersuchungen und aus neueren Forschungsergebnissen anderer Stellen hat sich im Laufe des Projektes gezeigt, dass im wesentlichen die Zusammensetzung der Rauchgase aus den Komponenten HCl, CaO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> einen maßgeblichen Einfluss auf die im Rauchgas auftretenden Bindungsformen von Hg hat. Im Anhang A1 sind die Einflussfaktoren auf das Verhalten von Quecksilber entlang der Rauchgasreinigung einer Kohlefeuerung im Überblick dargestellt. Bei der Verbrennung gelangt Quecksilber mit den anderen Inhaltstoffen des Brennstoffes in den Kraftwerksprozess und liegt nach der Verbrennung bis Temperaturen von oberhalb etwa 700°C vollständig gasförmig als Hg<sup>0</sup>(g), also metallischer Quecksilberdampf, vor. Bei der weiteren Abkühlung der Rauchgase entlang des Rauchgasreinigungsweges bilden sich HgO(g) und ab etwa 700°C mit den Halogenwasserstoffen der Rauchgase in nennenswertem Umfang HgCl<sub>2</sub>(g) und HgBr<sub>2</sub>(g). Unterhalb ca. 550°C ist HgCl<sub>2</sub>(g) die vorherrschende Verbindung. Nach Tabelle 1 ist ab etwa 300°C auch mit flüssigen oder festen Hg-Verbindungen zu rechnen.

Folgende Reaktionsmechanismen konnten bisher als bestimmend identifiziert werden:

Direkte Oxidation von Hg mit freiem Chlor (Cl<sub>2</sub>(g)):



---

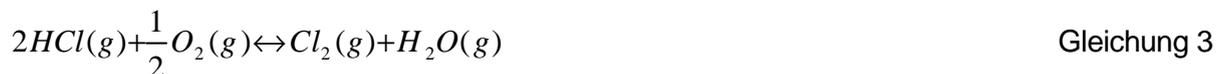
<sup>1</sup> Perkin Elmer, Fließinjektions-Kaltdampf-AAS (FIMS 100)

Indirekte Oxidation von Hg mit HCl(g):



Die Reaktionen von Quecksilber mit Cl<sub>2</sub> oder HCl im Rauchgas werden im allgemeinen als die dominierenden Reaktionen angesehen. Nach [SEIGNEUR 1994] liegt die Reaktionsrate für die Reaktion von elementarem Hg<sup>0</sup> mit Cl<sub>2</sub> verglichen mit der Reaktion mit HCl um drei Größenordnungen höher ( $\leq 4,1 \times 10^{-16}$  bzw.  $\leq 1,0 \times 10^{-19}$ ), das heißt Quecksilber reagiert mit freiem Chlor wesentlich schneller zu HgCl<sub>2</sub> als mit HCl. Die Reaktionsraten wurden jedoch bei Umgebungstemperatur ermittelt, sind also nicht direkt übertragbar auf die Bedingungen in einer heißen Rauchgasatmosphäre. Bisher sind keine Daten zu Reaktionsraten unter Verbrennungsbedingungen bekannt.

Gleichgewichtsreaktion (Deacon-Gleichgewicht) zwischen Cl<sub>2</sub>(g) und HCl(g):



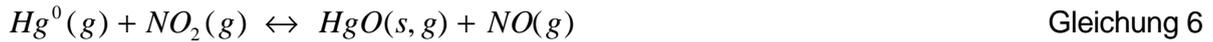
Der Bildungsprozess von Cl<sub>2</sub>(g) nach *Deacon* setzt unterhalb etwa 500°C eine katalysierte Reaktion voraus. Als katalytische Phase kommen feste und flüssige Grenzflächen (z.B. Metalloxide, aktivierter Kohlenstoff) und insbesondere Dämpfe bestimmter Metallsalze in Frage. Bisher bekannt sind Metallverbindungen mit Cu, Fe und Cr. In Anwesenheit von HCl bilden sich aus Metalloxiden Metallchloride, die wiederum mit dem Rauchgassauerstoff reagieren können und dabei Cl<sub>2</sub> freisetzen. Eine gesteigerte Oxidation von Hg konnte außerdem bei Anwesenheit von Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) festgestellt werden [GHORISHI 1998], [ZYGARLICHE 2000]. Insbesondere an SCR-Katalysatoren ist deshalb mit einer Oxidation von Hg<sup>0</sup>(g) zu HgCl<sub>2</sub>(g) zu rechnen. Befindet sich SO<sub>2</sub> oder SO<sub>3</sub> im Rauchgas kann es zur Inhibierung der Bildung von Metallsalzen kommen und so eine Bildung von Cl<sub>2</sub> unterdrückt werden (Gleichung 4).

Unterdrückung der Cl<sub>2</sub>(g)-Konzentration durch SO<sub>2</sub>(g); Reaktion nach *Griffin*:



Einen direkten Einfluss auf die Lage des Deacon-Gleichgewichts nach Gleichung 3 hat außerdem der Sauerstoff- und der Feuchtegehalt im Rauchgas. Hg<sup>0</sup>(g) kann im Rauchgas auch mit O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> nach Gleichung 5 bzw 6 reagieren. Homogene Gasphasenreaktionen mit NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S wurden nicht beobachtet.





In [SCHAGER 1990], [HALL 1991], [HALL 1995] wird über die Kinetik der Reaktionen mit  $\text{Hg}^0(\text{g})$  berichtet. Sie fanden, dass die Reaktion  $\text{Hg}^0(\text{g})$  mit  $\text{NO}_2(\text{g})$  (Gleichung 6) im Vergleich zu den Reaktionen mit  $\text{HCl}(\text{g})$  und  $\text{Cl}_2(\text{g})$  langsam abläuft und deshalb in Verbrennungsprozessen eine untergeordnete Rolle bei der Oxidation von  $\text{Hg}^0(\text{g})$  spielt.

Die für die Reaktion im Rauchgas verfügbare  $\text{HCl}$ -Konzentration hängt außer vom  $\text{Cl}$ -Gehalt des Brennstoffes auch vom  $\text{Cl/S}$ -Verhältnis und dem  $\text{Ca/S}$ -Verhältnis des Brennstoffes ab. Hohe Schwefelgehalte im Brennstoff können durch die Bindung der Alkalien  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  und  $\text{Ca}$  zu höheren  $\text{HCl}(\text{g})$ -Konzentrationen beitragen. Im Temperaturbereich möglicher Quecksilber-Oxidationsreaktionen ( $T < 700^\circ\text{C}$ ) kann dadurch bei gleichem  $\text{Cl/S}$ -Verhältnis durch variierende  $\text{CaO}$ -Gehalte des Brennstoffs die Bildung von  $\text{HgCl}_2$  aus verfügbarem  $\text{HCl}$  und metallischem Quecksilber beeinflusst werden.

Im weiteren Verlauf kommt es durch die Partikelabscheidung am Elektrofilter zur Ausschleusung des partikelgebundenen  $\text{Hg}$ -Anteils. Eine partikelgrößenabhängige Anreicherung von  $\text{Hg}$  ist nicht beobachtet worden. Als wesentliche Senke für Quecksilber gilt der Kalksteinwäscher der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA). Es wird angenommen, dass der gesamte ionische  $\text{Hg}$ -Anteil ausgewaschen wird und überwiegend im Filterkuchen der Abwasseraufbereitung fixiert wird. Unter bestimmten Umständen sind an Großanlagen auch Wiederfreisetzungen von  $\text{Hg}^0(\text{g})$  aus dem Waschwasser beobachtet worden. Einen entscheidenden Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten von  $\text{Hg}$  in Waschwässern hat dabei nach bisherigem Wissen das RedOx-Potential der Waschlösung, das maßgeblich durch die gelöste Sulfit-Konzentration gekennzeichnet wird. Der metallische  $\text{Hg}$ -Anteil im Rauchgas passiert nahezu vollständig die Rauchgaswäsche und wird mit dem Reingas emittiert.

## 9. Experimentelle Untersuchungen

Aufbauend auf den theoretischen Erkenntnissen haben die experimentellen Untersuchungen das Ziel das Abscheideverhalten einzelner Rauchgasreinigungsstufen in Abhängigkeit der  $\text{Hg}$ -Bindungsform und der Quecksilberkonzentration durch die Bilanzierung der Quecksilberströme über Eingangsmassenstrom, feste Rückstände und gasförmigen Anteil zu bestimmen. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung möglicher dynamischer Abläufe der Quecksilberemission in der Rauchgasreinigung.

Um den direkten Einfluss einzelner Brennstoff- und Verbrennungsparameter auf das Verhalten von Hg zu ermitteln wurde zunächst die Verteilung der Quecksilberverbindungen im Rohgas der Verbrennungsanlage bestimmt. Die Bilanzierung der Quecksilberspezies entlang des Reinigungsweges soll außerdem Auskunft über die Reinigungswirkung der einzelnen Reinigungsstufen in bezug auf Hg geben. Bei den Versuchen am Verbrennungsreaktor werden verschiedene Brennstoffmischungen aus Kohle und Klärschlamm verbrannt. Die Brennstoffdaten der Kohle (deutsche Steinkohle Göttelborn) und des Klärschlammes (kommunaler Klärschlamm aus Backnang) sind in Tabelle 4 aufgeführt. Der Mischbrennstoff wurde durch Vermischen verschiedener Anteile von staubförmig aufgemahlener Kohle und Klärschlamm und anschließendes sorgfältiges Homogenisieren mit einem Elektrorührer hergestellt. Entmischungen im Vorlagebehälter des Verbrennungsreaktors wurden während der Versuche nicht festgestellt.

**Tabelle 4:** Brennstoffdaten der verwendeten Brennstoffe (Steinkohle und Klärschlamm).

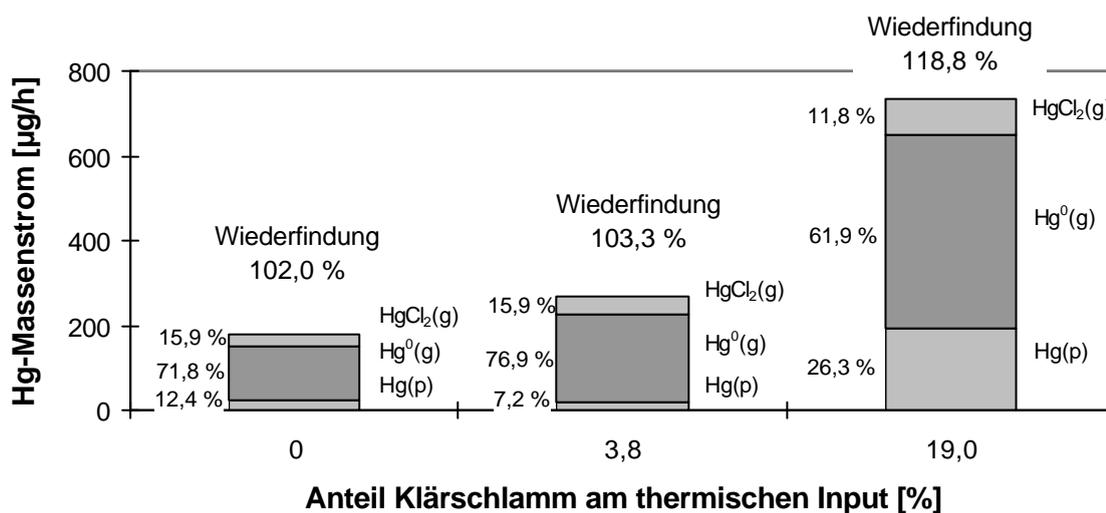
Brennstoff	Heizwert Hu, roh	Wasser, roh	Asche, roh	Flüchtige, roh	fixed C, roh	Kohlenstoff, wf	Wasserstoff, wf	Stickstoff, wf	Schwefel, wf	Chlor, roh	Quecksilber, roh
	[kJ/kg]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[mg/kg]	[mg/kg]
<b>Steinkohle</b> Göttelborn	27030	8,9	8,9	30,0	52,2	73,8	4,9	1,4	0,8	1813	0,15
<b>Klärschlamm</b> Backnang	9480	5,1	47,4	44,5	3,0	25,8	4,2	3,4	1,0	567	0,78
<b>Asche</b>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]		
<b>Steinkohle</b> Göttelborn	43,2	10,1	22,8	5,0	3,0	0,4	2,9	0,9	0,1		
<b>Klärschlamm</b> Backnang	37,3	12,6	13,7	10,0	2,9	0,4	2,3	0,7	9,8		

### 9.1. Messungen im Rohgas vor Laborrauchgasreinigung

Durch Messungen im Rohgas sollte zunächst geklärt werden, welche Unterschiede sich bei der Verteilung der Quecksilberverbindungen im Rohgas durch unterschiedliche mitverbrannte Klärschlammanteile ergeben. Dazu wurde die ermittelte partikelgebundene Quecksilberkonzentration und das Verhältnis von Hg<sup>0</sup>(g)/HgCl<sub>2</sub>(g) aus der Messung bei reiner Kohlefeuerung mit Messungen bei zwei unterschiedlichen Mitverbrennungsanteilen von 10 bzw. 40 Gew.-% Klärschlamm (3,8 bzw. 19 % des thermischen Input) miteinander verglichen (Abbildung 23). Entsprechend des Mischungsanteiles der eingesetzten

Brennstoffe erhöht sich bei der Mitverbrennung der Hg-Gehalt des in den Verbrennungsprozess eingebrachten Mischbrennstoffes gegenüber der reinen Kohleverbrennung von 0,15 mg/kg um 52 % auf 0,21 mg/kg (3,8 % th. Anteil) bzw. um 262 % auf 0,40 mg/kg (19,0 % th. Anteil). Aufgrund der hohen Temperatur von  $T > 1150^{\circ}\text{C}$  erfolgt bei der Verbrennung zunächst die vollständige Überführung aller organischen und anorganischen Quecksilberverbindungen in die Gasphase zum  $\text{Hg}^0(\text{g})$ . Die Hg-Gehalte im Rohgas steigen somit von etwa  $13 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  auf etwa  $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (3,8 % th. Input) bzw. auf etwa  $59 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (19,0 % th. Anteil).

Vergleicht man die Verteilung der Spezies im Rohgas nach einer Abkühlung des Rohgases auf Temperaturen von etwa  $300^{\circ}\text{C}$  so fällt auf, dass eine Erhöhung des mitverbrannten Klärschlammanteils von 0% auf zunächst 3,8 % der thermischen Leistung im Vergleich zur reinen Kohleverbrennung keine signifikante Veränderung der Speziesverteilung bewirkt (Abb. 23).



**Abb. 23:** Hg-Spezies im Rohgas in Abhängigkeit des mitverbrannten Klärschlammanteils.

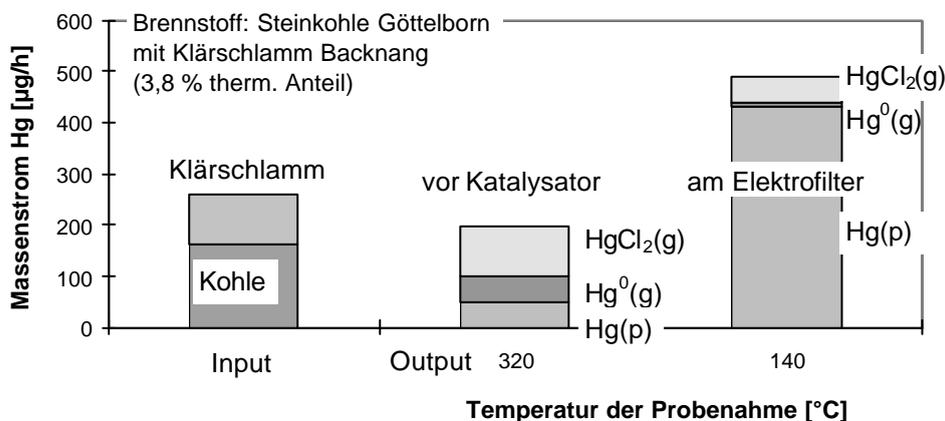
Eine weitere, deutlichere Erhöhung auf 40 % der zugeführten thermischen Leistung führt zu einer spürbaren Erhöhung des partikelgebundenen Anteils auf etwa 26 %. Eine Erklärung dieses Verhaltens ist in den Brennstoffdaten der verwendeten Kohle und des Klärschlammes zu suchen (Tabelle 4).

In Bezug auf die vermutlich für das Quecksilberverhalten maßgebenden Brennstoffkomponenten CaO und Chlor ist folgendes festzustellen. Durch die Erhöhung des Klärschlammanteils steigt der CaO-Gehalt der Flugasche des Mischbrennstoffs durch den höheren CaO-Gehalt des aschereichen Klärschlammes stark an. Gleichzeitig sinkt der Chlorgehalt des Mischbrennstoffs von 1813 mg/kg auf 1315 mg/kg. Die Erscheinungsform

und Konzentration der angebotenen Reaktionspartner Chlor und Schwefel wird durch die Anwesenheit von CaO im Rauchgas und der damit verbundenen Bildung von Alkalisulfiden ( $T_{\text{optimal}} = 1100 - 850^{\circ}\text{C}$ ) bzw. von Alkalichloriden ( $T_{\text{optimal}} = 650 - 400^{\circ}\text{C}$ ) beeinflusst. In [ZYGARLICHE & GALBREATH 1998] werden Wechselwirkungen zwischen Quecksilber, Chlor und alkalischen Bestandteilen der Flugasche, insbesondere CaO, mit einer U.S. Kohle untersucht. Es wird festgestellt, dass CaO in der Flugasche bei gleichzeitig niedriger Konzentration an chloridischen Bestandteilen ( $\text{HCl}(\text{g})$ ,  $\text{Cl}(\text{g})$ ) im Rauchgas für einen hohen partikelgebundenen Quecksilberanteil von 41 % im Rauchgas (Temperatur der Probenahme zwischen  $200$  und  $250^{\circ}\text{C}$ ) verantwortlich ist.

### 9.2. Messungen entlang des Rauchgasreinigungsweges

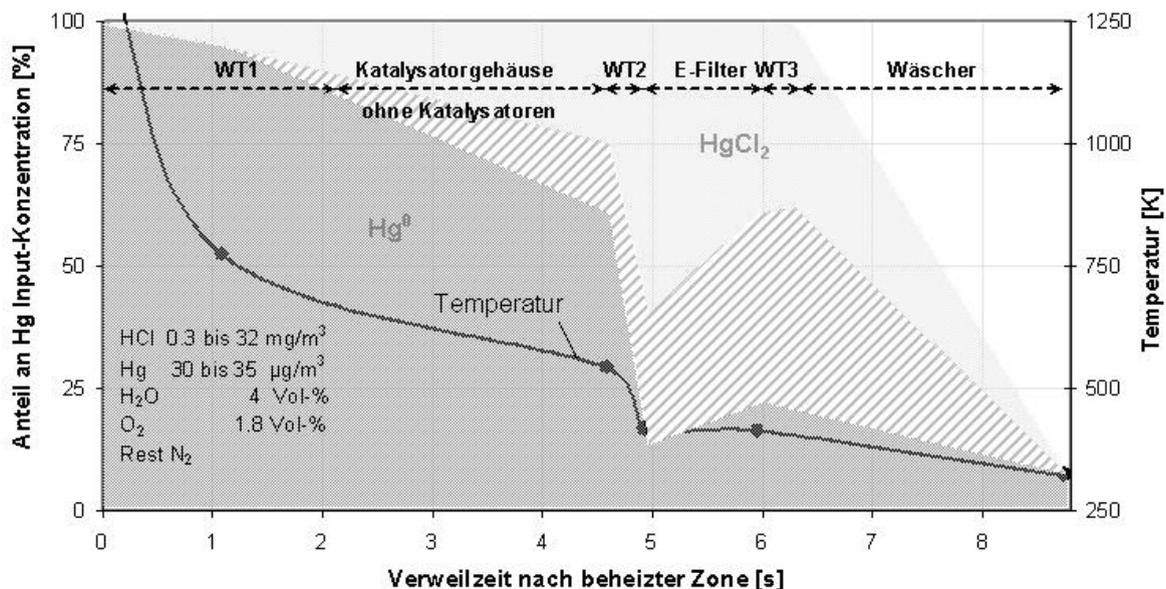
Bei den Versuchen mit Verbrennungsreaktor und nachgeschalteter Rauchgasreinigungsstrecke ergaben die durchgeführten Erfassung aller Input- und Outputströme zum Teil erhebliche Differenzen bei der Bilanzierung der Quecksilberkomponenten. Die vor dem Katalysator im Temperaturbereich oberhalb etwa  $300$  bis  $350^{\circ}\text{C}$  ermittelten Werte weisen zufriedenstellende Wiederfindungsraten zwischen etwa  $80$  und  $120\%$  auf, während bei Beprobungen nach Katalysator im Temperaturbereich unterhalb etwa  $300^{\circ}\text{C}$  zum Teil erhebliche Minder- und auch Mehrbefunde festzustellen waren (Abbildung 24). Dies führte zu der These, dass Quecksilber am Katalysator eingelagert wird und unter bestimmten Umständen wieder freigesetzt werden kann. Außerdem ergab die Ermittlung der Quecksilberverbindungen direkt nach Katalysator in mehreren Versuchen übereinstimmend einen geringen  $\text{Hg}^0(\text{g})$ -Anteil von etwa  $< 5\%$ .



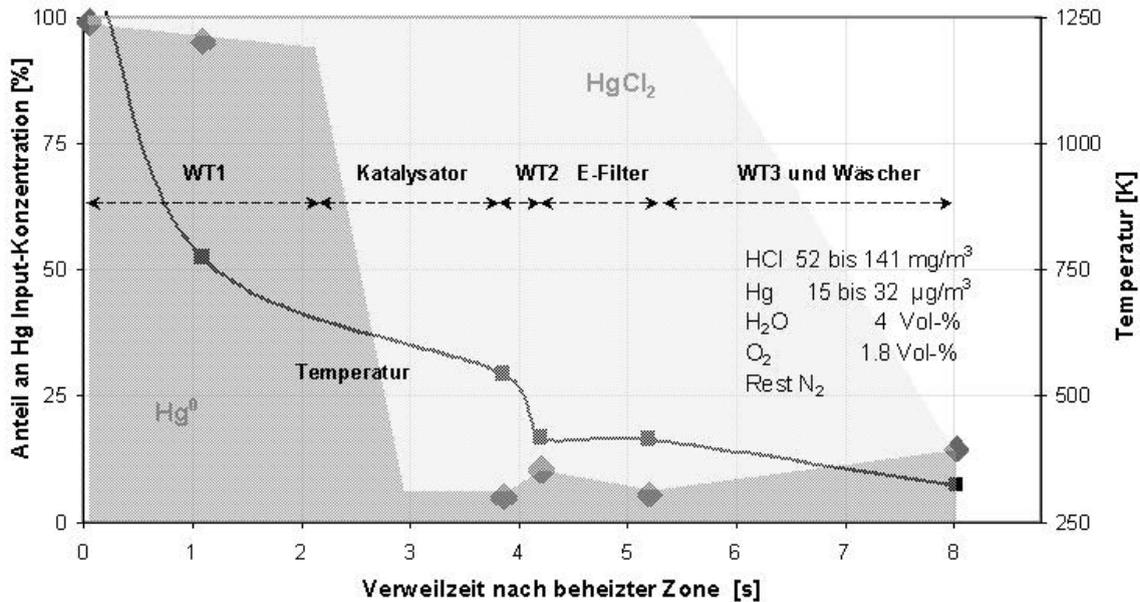
**Abb. 24:** Ergebnisse der Hg-Bilanzierung vor Katalysator und am Elektrofilter.

Aus thermodynamischen Untersuchungen, u.a. in [MARTEL 2000], ist bekannt, dass der Anteil an  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  mit abnehmender Temperatur zunimmt. Wegen des geringeren Dampfdruckes neigt  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  außerdem ab Temperaturen unterhalb etwa  $300^\circ\text{C}$  zur Kondensation, insbesondere auf Aschepartikeln. Dies kann jedoch keine Erklärung für die großen Differenzen zwischen Input-Konzentration und gemessenen Outputkonzentrationen sein. Vielmehr kann angenommen werden, dass sich Quecksilber an bestimmten Stellen der Rauchgasreinigung ansammelt und unter bestimmten Umständen wieder freigesetzt wird.

Um zunächst einen Einblick in die ablaufenden Vorgänge zu bekommen wurde der Verbrennungsreaktor mit nachgeschalteter Rauchgasreinigung mit definierten Synthesegasen beaufschlagt. Die messtechnisch ermittelte Verteilung der  $\text{Hg}^0(\text{g})$ - und der  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ -Anteile entlang der Rauchgasreinigungsanlage wurde über die rechnerisch bestimmte Verweilzeit der Rauchgase aufgetragen (Abbildung 25 und 26). Ein synthetisches Gasgemisch aus  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{Hg}$  wurde durch den Brenner in die heiße Zone des Reaktors ( $1150^\circ\text{C}$ ) dosiert und mit einem Saugzug durch die Rauchgasreinigung (DeNOx-Katalysator, E-Filter, Wäscher), gefördert. Die Abkühlung des Synthesegases erfolgte mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa  $500\text{ K/s}$  auf eine Temperatur von unter  $500^\circ\text{C}$ . Um den Einfluss des Katalysators zu untersuchen wurde ein Versuch mit beheiztem leerem Katalysatorgehäuse (ohne KAT-Steine), dargestellt in Abbildung 25, und ein Versuch mit bestücktem Katalysatorgehäuse, dargestellt in Abbildung 26, durchgeführt.



**Abb. 25:** Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, ohne Katalysator.



**Abb. 26:** Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, mit Katalysator.

Anhand der Speziesverteilungen in Abhängigkeit der Temperatur in den Abbildungen 25 und 26 ist deutlich der oxidative Einfluss des Katalysators zu erkennen. Ohne Katalysator liegt der metallische Quecksilberanteil in Abhängigkeit der Temperatur und der HCl-Konzentration zwischen etwa 20 und 60 % (Abbildung 25). Mit eingebauten Katalysatorelementen liegt der metallische Quecksilberanteil bereits nach der ersten Katalysatorlage bei etwa 5 % (Abbildung 26). Die Ergebnisse der Versuche am Verbrennungsreaktor mit nachgeschalteter Rauchgasreinigungstrecke und eingebauten Katalysatorelementen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Versuche umfassen Messungen bei der Verbrennung eines Brennstoffgemisches aus Steinkohle und einem Klärschlammanteil (KS) von 3,8 % am thermischen Input sowie Versuche mit zusätzlicher Dotierung von Quecksilber zur Verbrennung.

**Tabelle 5:** Bilanzierung von  $\text{Hg}^0(\text{g})$ ,  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  und  $\text{Hg}(\text{s})$  zwischen Katalysator und Wäscher

Versuch	Temp.	Input: $\text{Hg}_{\text{ges}}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] / [%]	$\text{Hg}^0(\text{g})$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] / [%]	$\text{HgCl}_2(\text{g})$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] / [%]	$\text{Hg}(\text{s})$ auf Flugstaub [mg/kg] / [%]
Ort der Probenahme	[K]				
<b>3,8 % th. Anteil KS</b>		14,2 / 100			
Vor E-Filter	410		0,5 / 2,3	5,5 / 25,4	2,6 / 167,0
Nach E-Filter	410		0,5 / 2,3	5 / 22,9	
<b>3,8 % th. Anteil KS mit Hg-Dotierung</b>		26 bis 29 / 100			
Nach Katalysator	570		1 bis 2 / 4,1	11 bis 12 / 31,3	
Vor E-Filter	410		2 bis 3 / 6,8	10 bis 11 / 28,6	3,9 / 142,6
Nach E-Filter	410		3 bis 4 / 9,5	8 bis 9 / 23,1	

Die Ergebnisse der Messungen mit eingebauten Katalysatorelementen (Tabelle 5) zeigen, dass ein Großteil der Quecksilber nach Katalysator partikelgebunden vorliegt (167,0 bzw. 142,6 %). Der partikelgebundene Anteil wird im Elektrofilter abgeschieden. Der verwendete Katalysatortyp führt über den Versuchszeitraum von 1,5 Stunden zu einer nahezu vollständigen Oxidation des gasförmigen metallischen Quecksilberanteils. Die Bilanzierung ergibt außerdem, dass der nach Katalysator gemessene Quecksilbermassenstrom den Input übersteigt. Eine zusätzliche Hg-Dosierung führt zu einer Erhöhung der  $\text{Hg}_{\text{ges}}(\text{g})$  von etwa 30 % auf etwa 35 % sowie zu einer leichten Erhöhung der  $\text{Hg}^0(\text{g})$ -Konzentration von 2,3 % auf bis zu 9,5 % nach dem Elektrofilter.

### 9.2.1 Verhalten von Hg am Katalysator

Die nachgewiesene oxidative Wirkung des Katalysators auf  $\text{Hg}^0(\text{g})$  ist der Grund dafür, dass nach Katalysator fast ausschließlich  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  als gasförmige Komponente im Rauchgas vorhanden ist. Das nach dem Katalysator vorhandene  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  besitzt eine hohe Tendenz zur Kondensation. Dadurch kann der hohe partikelgebundene Quecksilbergehalt in den Versuchen mit nachgeschaltetem Elektrofilter erklärt werden.

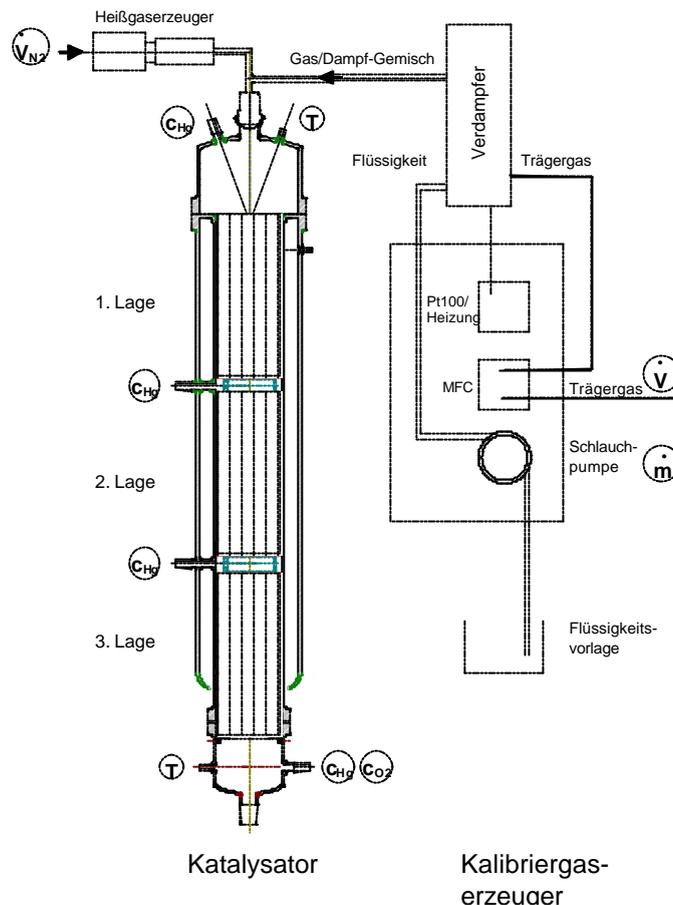
Bei den Versuchen mit Verbrennungs- und Synthesegasen und der Beprobung hinter Katalysator hat sich häufig ein stationärer Quecksilberwert erst nach längeren Zeiten eingestellt. Zusätzlich konnte bei der Beaufschlagung des Katalysators am Ende der Versuche mit Spülgas ( $\text{HCl}$  und  $\text{N}_2$ ) ein bis dato unerklärbarer Quecksilber-Peak festgestellt werden. Zur weiteren Untersuchung der Vorgänge am Katalysator wird Synthesegas direkt vor Katalysator zugegeben.

Grundsätzlich findet am Katalysator eine Übertragung von Rauchgassauerstoff auf verschiedene Reduktionsmittel (z.B.:  $\text{NH}_3$ ) statt. Für das Emissionsverhalten von Quecksilber sind zwei denkbare Mechanismen von Bedeutung, die im weiteren einer grundsätzlichen Untersuchung unterzogen werden. Dies gilt einerseits der Oxidation des  $\text{Hg}^0(\text{g})$  durch Sauerstoff zum  $\text{HgO}(\text{g})$  und der nachfolgenden Reaktion von  $\text{HgO}(\text{g})$  zu  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  als auch der vermuteten Einstellung des Deacon-Gleichgewichts an High-dust-Katalysatoren [GUTBERLET 1992], [VOSTEEN 1999].

#### 9.2.1.1 Versuchsaufbau

Der dreistufig ausgeführte Katalysator wird von einem synthetischen Gasgemisch aus  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{Hg}^0/\text{HgCl}_2$  durchströmt (Abbildung 27). Die Erzeugung des synthetischen

Rauchgases erfolgt mit einem Heißgaserzeuger und dem beschriebenen Kalibriergasgenerator.



**Abb. 27:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Untersuchungen am KAT.

Mit dem Heißgaserzeuger wird ein konstanter Stickstoffvolumenstrom von  $5,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$  auf etwa  $360^\circ\text{C}$  erwärmt. Über ein T-Stück wird über den Kalibriergasgenerator ein konstanter Luftvolumenstrom mit definierten Konzentrationen an Wasserdampf, HCl und Quecksilber zugemischt. Die Kontrolle der Gasvolumenströme erfolgt über eine Gasuhr (Stickstoffvolumenstrom), einen thermischen Massendurchflußregler MFC (Luftvolumenstrom) und über eine kontinuierliche Erfassung der Sauerstoffkonzentration nach Katalysator. Probenahmestellen zur Erfassung der Gaszusammensetzung befinden sich vor Katalysator, zwischen jeder Katalysatorlage und nach Katalysator. Die Auswahl der Materialien sowie die Beheizung der Zuleitungen zum Katalysator auf über  $250^\circ\text{C}$  schließen eine adsorptive Wirkung dieser Komponenten für Hg aus.

Die verwendeten Katalysatorelemente sind ein handelsüblicher Niedertemperaturkatalysator<sup>1</sup> für eine SCR-DeNOx-Anlage. Der Katalysator besteht aus einer keramischen Trägermasse,

<sup>1</sup> BASF 04-85 Typ 751/60 TT pitch-Abstand 4,2 mm

in die fein verteilt die katalytisch wirkenden Elemente eingebracht sind. Als aktive Komponente für die  $\text{NH}_3/\text{NO}$ -Umsetzung ist  $\text{V}_2\text{O}_5$  in den verwendeten Katalysatortyp eingelagert. Eine semiquantitative Analyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ergaben, dass das Katalysatormaterial außerdem  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  in nennenswerten Konzentrationen enthält (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Katalysatorzusammensetzung (mit RFA und Uniquant®).

Oxide	Anteil Massen-%	Standard-Abweichung	Element	Anteil Massen-%	Standard-Abweichung
$\text{TiO}_2$	78,01	0,19	Ti	46,76	0,11
$\text{WO}_3$	9,02	0,25	W	7,15	0,20
$\text{SiO}_2$	6,44	0,23	Si	3,01	0,11
$\text{V}_2\text{O}_5$	3,31	0,09	V	1,86	0,05
$\text{CaO}$	1,87	0,09	Ca	1,34	0,07
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,716	0,028	Al	0,379	0,015
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,182	0,001	Nb	0,128	0,001
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,139	0,008	Cr	0,0953	0,0053
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,126	0,009	Fe	0,0883	0,0066
$\text{MgO}$	0,0552	0,0046	Mg	0,0333	0,0028

### 9.2.1.2 Versuchsdurchführung

Das Katalysatorgehäuse mit Katalysatorelement wird langsam mit heißer Luft aus dem Heißgaserzeuger aufgeheizt. Bei Erreichen der Versuchstemperatur von ca.  $340^\circ\text{C}$  wird anstelle von Luft Stickstoff durch den Heißgaserzeuger geleitet. Sauerstoff-, Stickstoff-Wasserdampf-,  $\text{HCl}$ - und  $\text{Hg}$ -Konzentrationen werden durch die verdampfte Flüssigkeitsmenge bzw. den Trägergasvolumenstrom eingestellt. Das Katalysatorelement wird etwa 10 Minuten von dem quecksilberhaltigen Gasstrom durchströmt. Für weitere 5 Minuten wird der Katalysator mit Nullgas beaufschlagt (Tabelle 7).

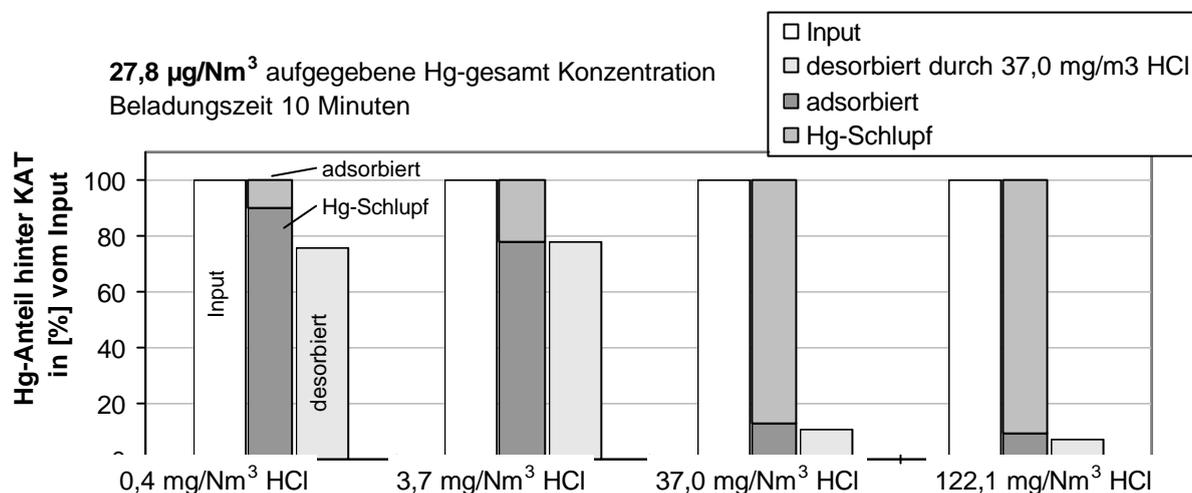
**Tabelle 7:** Gaskonzentrationen der Versuche vor Katalysator (Rest Stickstoff)

	$\text{HCl}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ feucht]	$\text{H}_2\text{O}$ [Vol-% feucht]	$\text{O}_2$ [Vol-% trocken]	$\text{Hg}_{\text{gesamt}}$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ trocken]
Versuch 1	0,4	3,5	1,6	27,8
Versuch 2	3,7	3,5	1,6	27,8
Versuch 3	37,0	3,5	1,6	27,8
Versuch 4	122,1	3,5	1,6	27,8
Nullgas	0	3,5	1,6	0
Spülgas	37,0	3,5	1,6	0

Danach wird bis Versuchsende Spülgas aufgegeben. Während der gesamten Versuchszeit wird die Gesamtquecksilberkonzentration nach Katalysator (Hg-Schlupf) kontinuierlich erfasst. Es wurden Versuche mit verschiedenen Gaszusammensetzungen durchgeführt. In Versuch 3 liegt die HCl-Konzentration im Gas bei  $100 \text{ mg/m}^3$ , was einer Cl-Konzentration von deutscher Steinkohle von ca. 0,1 % bei vollständiger Umsetzung zu HCl entspricht. Zur Klärung des Zusammenhanges  $\text{Hg}^0/\text{HgCl}_2$ -Verhältnis bei unterschiedlichen HCl-Konzentrationen wird die HCl-Konzentration in den Versuchen 1 und 2 bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen verringert und in Versuch 4 wesentlich erhöht.

### 9.2.1.3 Ergebnisse der Versuche am Katalysator

Die Messungen zeigen ein ausgeprägtes adsorptives Verhalten des eingesetzten Katalysators in bezug auf Quecksilber bei niedrigen HCl-Konzentrationen (Abbildung 28).

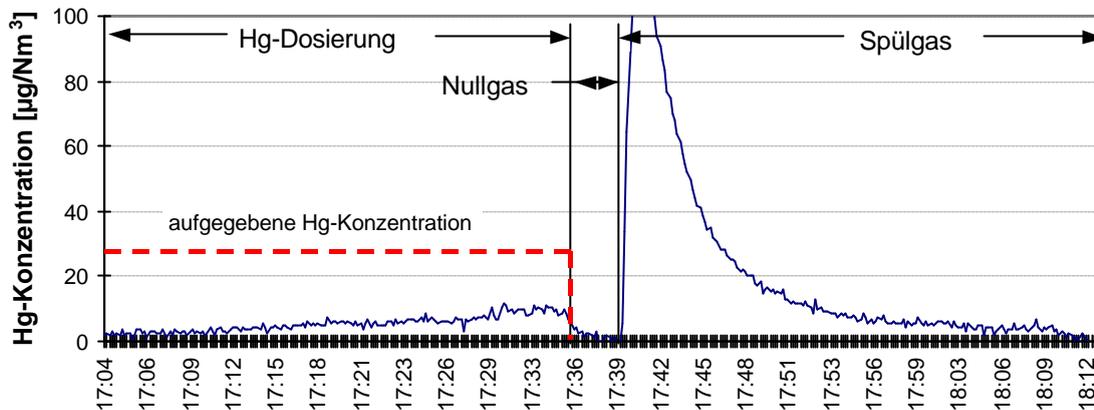


**Abb. 28:** Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quecksilber am Katalysator in Abhängigkeit unterschiedlicher HCl-Konzentrationen

Bei sehr niedrigen HCl-Konzentrationen von etwa  $0,4 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  und  $3,7 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  werden etwa 90 % bzw. etwa 80 % des aufgegebenen Quecksilbers vom Katalysator adsorbiert. Wird die HCl-Konzentration vor Katalysator auf  $37,0 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  erhöht, sinkt der adsorbierte Anteil auf etwa 10 % des Hg-Inputs. Eine weitere Steigerung der Chlorwasserstoffkonzentration in Versuch 4 senkt diesen Anteil weiter auf knapp unter 10 %.

Die kontinuierliche Erfassung der Hg-Gesamt-Konzentration (Hg-Schlupf) nach Katalysator zeigt ein ausgeprägtes Zeitverhalten. In Versuch 1 ist 10 Minuten nach Beginn der Dosierung kein merklicher Hg-Schlupf festzustellen. Die vor Katalysator aufgebene Hg-Konzentration von  $27,8 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  wird erst nach einigen Stunden nach Katalysator gemessen. Für HCl-Konzentrationen um etwa  $10 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  (Versuch 2) werden 30 Minuten nach Beginn der Dosierung ca. 30 % des Input-Wertes erreicht (Abbildung 29). In den Versuchen 3 und 4 werden 100 % der Input-Konzentration bereits nach wenigen Minuten erreicht. Bei Aufgabe

des Nullgases geht die gemessene Hg-Konzentration rasch auf  $0 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  zurück, es ist also keine schleichende Wiederfreisetzung des Quecksilbers zu erkennen. Die Dosierung des Spülgases führt hingegen zu einer spontanen Freisetzung des adsorbierten Quecksilbers mit sehr hohen Quecksilberkonzentrationen am Anfang des Desorptionsvorganges und einem langen Abklingverhalten.



**Abb. 29:** Zeitverhalten der Hg-Konzentration nach Katalysator (Versuch 2).

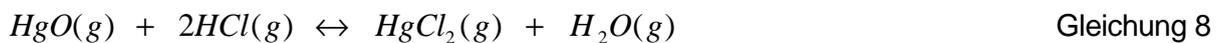
Bemerkenswert ist die Tatsache, dass bei höheren HCl-Konzentrationen adsorbiertes Hg (Versuch 4) durch eine wesentlich niedrigere HCl-Spülgaskonzentration nahezu quantitativ desorbiert werden kann.

Die Ermittlung der Hg-Spezies nach Katalysator ergibt, dass elementares Quecksilber am Katalysator in Anwesenheit von Chlorwasserstoff bei Temperaturen von etwa  $340^\circ\text{C}$  vollständig zu ionischem Quecksilber-(II)-chlorid oxidiert wird. Das desorbierte Quecksilber wird unabhängig von der aufgegebenen HCl-Konzentration fast ausschließlich als ionisches Quecksilber-(II)-chlorid freigesetzt.

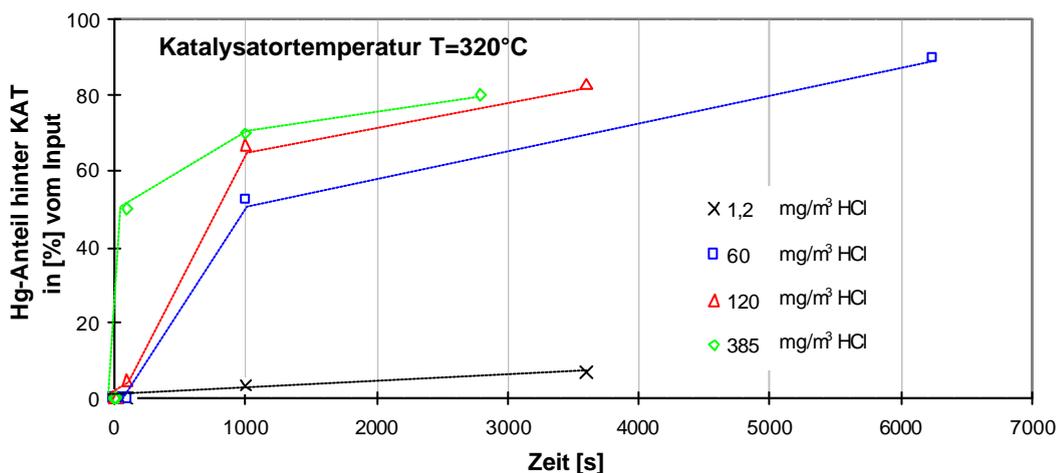
Diese Beobachtung deckt sich mit Erkenntnissen, die bei Messungen an vier Kohlekraftwerken mit DeNO<sub>x</sub>-Anlagen gemacht wurden. Durch eine Oxidation von metallischem Quecksilber am Katalysator kommt es trotz der Anwesenheit reduzierend wirkender Gase (SO<sub>2</sub>, CO) zu einer Minderung des metallischen Anteils nach Katalysator von 40 bis 60 % auf 2 bis 12 % [GUTBERLET 1992]. Das Fehlen reduzierend wirkender Komponenten wie SO<sub>2</sub> und CO oder heiße Stahloberflächen [HALL 1991] führt im Laborversuch zu einer vollständigen Oxidation von elementarem Quecksilber zu HgCl<sub>2</sub>. Ein weiterer Grund für die unvollständige Oxidation im Kraftwerk kann die vermutete Reduzierung von HgCl<sub>2</sub> zu Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an der Oberfläche von Flugaschepartikeln und die anschließende Disproportionierung zu HgCl<sub>2</sub> und elementarem Quecksilber sein [BRAUN 1988]. Ungeklärt bleibt welcher Mechanismus die HgCl<sub>2</sub>-Bildung am Katalysator

dominiert. Denkbar ist eine Reaktion mit freiem Chlor, das durch eine Einstellung des Deacon-Gleichgewichts am Katalysator gebildet werden könnte. In [GUTBERLET 1992] konnten in Laborversuchen Gemische aus Chlorwasserstoff und Luft an verschiedenen Katalysatoren zur Reaktion gebracht und freies Chlor gebildet werden.

Die Gasphasenreaktion zwischen  $\text{Cl}_2(\text{g})$  und  $\text{Hg}^0(\text{g})$  läuft selbst bei tiefen Temperaturen ( $10^\circ\text{C}$ ) schnell ab. Versuche zeigten, dass 2 ppm an freiem Chlor ausreichen um innerhalb einer Sekunde rund die Hälfte der Anfangskonzentration von  $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg gemäß den Gleichungen 1 und 3 zu oxidieren. Ein anderer denkbarer Weg ist die Reaktion mit  $\text{HCl}(\text{g})$  über  $\text{HgO}(\text{g})$  in Anwesenheit von Sauerstoff (Gleichung 7 und 8, vgl. Gleichung 2).



Die Gasphasenreaktionen nach Gleichung 7 bzw. 8 laufen bei Temperaturen unterhalb etwa  $320^\circ\text{C}$  langsam ab. In Pilotversuchen führte eine zusätzliche Eindüsung von HCl in das Rauchgas bei Temperaturen unterhalb  $180^\circ\text{C}$  nicht zu einem Anstieg des  $\text{HgCl}_2$ -Anteils [GALBREATH 1996]. Am Laborkatalysator führt eine Erhöhung der HCl-Konzentration bei Temperaturen um etwa  $340^\circ\text{C}$  zu einer Verringerung der am Katalysator adsorbierten und damit zwischengespeicherten Quecksilbermenge (Abbildung 28). Außerdem ergibt sich in Abhängigkeit der Chlorwasserstoffkonzentration ein mehr oder weniger ausgeprägtes Zeitverhalten der Sorptionsvorgänge am Katalysator (Abbildung 29 und 30).

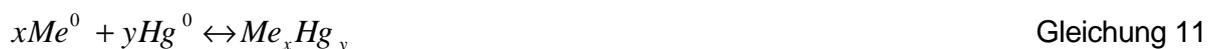


**Abb. 30:** Zeitverhalten der Sorptionsvorgänge am KAT in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration.

Der Anteil, der Hg-Konzentration, der hinter Katalysator gemessen werden kann, nähert sich für höhere HCl-Konzentrationen früher der Inputkonzentration an. Für eine sehr kleine HCl-

Konzentration von  $1,2 \text{ mg/m}^3$  kann nach 3600 s erst etwa 7 % der Inputkonzentration nach Katalysator gemessen werden. Der übrige Anteil wird vom SCR-Katalysator, der hauptsächlich aus Metallen und Metalloxiden besteht, adsorbiert (Tabelle 6).

Grundsätzlich gibt es drei Möglichkeiten um Quecksilber sorptiv an Metallen in Anwesenheit saurer Komponenten zu binden. Erstens kann das gasförmige Quecksilber rein physisorptiv an die mit Metallsalzen imprägnierte Oberfläche angelagert werden (Gleichung 9). Mit den in Rauchgasen aus Kohlefeuerungen enthaltenen Inhaltsstoffen sind verschiedene Metallsalze wie Metallnitrat, Metallsulfat und Metallchlorid möglich. Das hier diskutierte Metallchlorid wird mit dem im Synthesegas enthaltenen HCl gebildet und liegt bei den Versuchstemperaturen als entwässertes Metallsalz vor. Zweitens ist eine chemische Reaktion des angelagerten oder auch des gasförmigen  $\text{HgCl}_2$  mit dem Metallsalz denkbar (Gleichung 10). Drittens spielt vermutlich auch bei den hohen Temperaturen die Affinität des Quecksilbers zu den Kationen der Salze eine nicht unwesentliche Rolle (Gleichung 11).



Die Sorption von Quecksilber an Metallen wird bei der Müllverbrennung bei Temperaturen von  $80^\circ\text{C}$  bis etwa  $140^\circ\text{C}$  dazu genutzt, um gasförmiges Quecksilber mittels metallbeschichteter poröser Sorbentien aus den Abgasströmen zu entfernen. Mit metallsalzimprägnierten Keramikreaktoren erfolgt in tail-end-Schaltung bei niedrigen HCl-Konzentrationen von etwa  $10 \text{ mg/m}^3$  die Feinreinigung der Rauchgase von Quecksilber. Je nach Einsatztemperatur werden Beschichtungen mit Cu-, Ag-, Au- oder Pt-Salzen auf einen keramischen Grundträger aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  aufgebracht. Das sorbierte Quecksilber kann durch ein heißes Spülgas bei Temperaturen zwischen  $350$  und  $500^\circ\text{C}$  regenerativ von den Keramikreaktoren entfernt werden [MUSTER 1995].

Eine Erklärung für das ausgeprägte Sorptionsverhalten von Quecksilber am untersuchten Katalysator bei Temperaturen um etwa  $340^\circ\text{C}$  könnte eine Kombination aus Adsorption und Zementation des zweiwertigen Quecksilberchlorids an der Oberfläche des Katalysators sein. Der im Synthesegas enthaltene Chlorwasserstoff belegt die aktiven Oberflächen und bildet eine Metallsalzverbindung mit dem zweiwertigen Quecksilberchlorid. HCl und  $\text{HgCl}_2$  konkurrieren um die aktiven Zentren, was bei einer Erhöhung der HCl-Konzentration zu weniger adsorptiv gebundenem Quecksilber und einem Freispülen von bereits gebundenem

Quecksilber führt. Probenahmen nach der ersten Lage des Laborkatalysators zeigen das gleiche Verhalten wie nach der dritten Lage. Offensichtlich läuft die Oxidation des elementaren Hg zu zweiwertigem Quecksilberchlorid so schnell ab, dass noch in der selben Lage Adsorptions- und Zementationsreaktionen ablaufen können. An einem Kohlekraftwerk hat [GUTBERLET 1992] in Untersuchungen an einer High-dust-DeNOx-Anlage festgestellt, dass die erste Lage des Katalysators wegen der NH<sub>3</sub>-Beladung weniger oxidativ wirkt. Die Reaktionen mit Quecksilber laufen in den nachfolgenden Lagen ab.

Durch die gezielte Untersuchungen der erläuterten Phänomene konnten die Schwierigkeiten bei der Bilanzierung der Quecksilberkonzentration entlang des Rauchgasreinigungsweges auf das ausgeprägte Adsorptionsverhalten von Hg am SCR-DeNOx-Katalysator zurückgeführt werden.

Die Untersuchungen zum Oxidationsverhalten am Katalysator innerhalb des Forschungsvorhabens konzentrierten sich auf grundsätzliche Vorgänge. Für diese Versuche stand nur ein Katalysatortyp zur Verfügung. Langzeitversuche wurden nicht durchgeführt. Deshalb sind Aussagen zum Langzeitverhalten und Aussagen zur Wirksamkeit anderer DeNOx-Katalysatortypen nicht möglich. Ungeklärt ist momentan welcher der Bestandteile des Katalysatormaterials das erläuterte sorptive Verhalten dominiert. Weiterhin offen bleibt auch die Frage nach dem Mechanismus der Quecksilberoxidation am Katalysator.

### *9.2.2 Verhalten bei der Staubabscheidung*

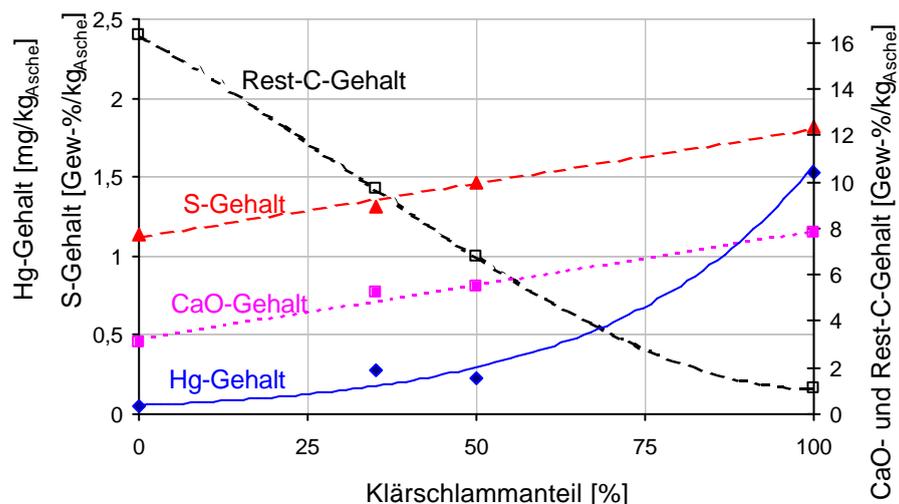
Eigene experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Staubabscheidern von Kohlefeuerungen zeigten, dass die Temperatur der Staubabscheidung einen signifikanten Einfluss auf die gemessene Speziesverteilung haben kann (vgl. Abbildung 18). Mit abnehmender Filtertemperatur wurden zum Teil erhebliche Sorptionseigenschaften des Flugstaubs festgestellt. Mit zunehmender Beladung des Partikelfilters nimmt der gemessene gasförmige Quecksilberanteil zum Teil deutlich ab. Dies war vor allem bei den Versuchen mit hohen Klärschlammanteilen zu beobachten. In experimentellen Untersuchungen sollte gezeigt werden welchen Einfluss verschiedene Parameter auf die Höhe des partikelgebunden Anteils haben. Dabei wurde die Temperatur der Partikelabscheidung und die Zusammensetzung der Flugasche in Hinblick auf Restkohlenstoffgehalt, typische Aschebestandteile sowie andere kondensierte oder sorbierte Phasen betrachtet.

In der Literatur wird von einer Korrelation des partikelgebundenen Hg-Gehalts und dem Restkohlenstoff-Gehalt (Rest-C) der Flugasche einer Kohlensorte berichtet

[HASSETT 1999], [GIBB 2000]. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen Rest-C-Gehalt und der Hg-Konzentration in Flugasche besteht allerdings erst ab Rest-C-Gehalten von größer 2 % und  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ -Anteilen von etwa 80 % [GIBB 2000]. Hohe partikelgebundene Hg-Anteile von über 80 % werden erst bei Kohlenstoff/Quecksilber (Rest-C/Hg) -Massenverhältnissen von 50 000 erreicht. Verglichen mit der häufig zur Quecksilbersorption eingesetzten Aktivkohle liegt für den Rest-C-Gehalt das Verhältnis von Sorbent und Quecksilber um eine Größenordnung höher. Erklärt werden kann dies durch eine wesentlich kleinere Oberfläche des unverbrannten Kohlenstoffs im Flugstaub im Vergleich zu der von Aktivkohle.

Verglichen mit der kohlenstoffhaltigen Fraktion hat die anorganische Fraktion der Flugasche eine geringere Sorptionskapazität für Quecksilber [HASSETT 1999]. Die Sorptionsfähigkeit der Flugasche mit niedrigem Rest-C-Gehalt wird im wesentlichen durch den CaO-Gehalt und die Interaktion mit den anderen bereits sorbierten, größtenteils sauren Rauchgaskomponenten ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ) bestimmt. Hierbei kommen sowohl Physisorptions- als auch Chemisorptionsvorgänge in Betracht.

Ergänzende Versuche zur Mitverbrennung von Klärschlamm an einer zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) mit nachgeschaltetem Zyklonabscheider haben gezeigt, dass die Hg-Konzentration in der Zyklonasche (Abscheidetemperatur etwa  $300^\circ\text{C}$ ) mit dem CaO-Gehalt und dem S-Gehalt der Flugasche korreliert (Abbildung 31). Aufgrund des Feuerungskonzeptes der Wirbelschicht werden saure Rauchgasbestandteile (z.B.  $\text{SO}_2$ ) gegenüber der Staubfeuerung wesentlich effizienter in die Flugasche eingebunden. Der Rest-C-Gehalt hatte in diesem Temperaturbereich auf den Hg-Gehalt der Flugasche keinen Einfluß.



**Abb. 31:** Hg-Gehalt der ZWS-Aschen in Abhängigkeit von CaO-, und S- und Rest-C-Gehalt.

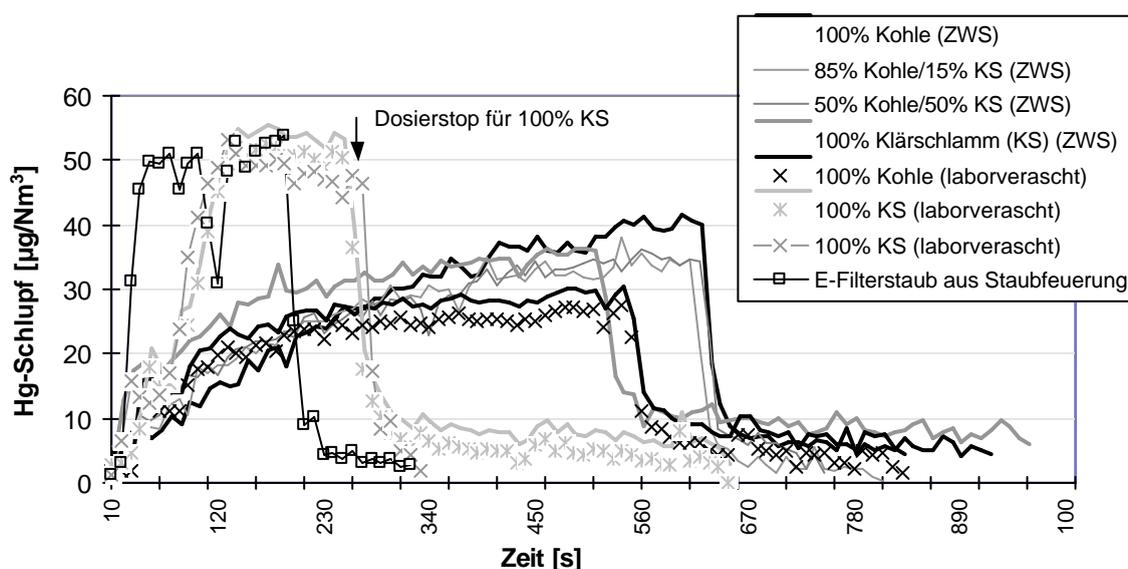
Um den Einfluss der kondensierten Phasen auf die Sorptionsfähigkeit der Flugaschen eingehender zu untersuchen, wurden die in den Wirbelschichtversuchen eingesetzten

Brennstoffe (Kohle und Klärschlamm) im Laborofen verascht und die so gewonnenen Aschen mit den Zyklonflugaschen (Abscheidetemperatur etwa 300°C) im Laborversuch auf ihre Hg-Sorptionsfähigkeit hin untersucht. Ergänzend wird ein E-Filterstaub aus einem Kraftwerk (Altbach, Steinkohle-Staubfeuerung) in die Betrachtungen mit aufgenommen (Tabelle 8). Eine definierte Menge Staub wird auf einem Quarzwattefilter fein verteilt und in der Filtereinheit (Abbildung 18) des Probenahmesystems auf eine Temperatur von 130°C beheizt. Anschließend wird mit dem Prüfgasgenerator ein Synthesegas aus  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$  und einer definierten Hg-Konzentration durch die Filtereinheit geleitet und die Hg-Konzentration hinter Filter kontinuierlich erfasst.

**Tabelle 8:** Zusammensetzung der (Flug-)ascheproben der Sorptionsversuche.

Flugstaubzusammensetzung	Rest-C-Gehalt [Gew-%]	S-Gehalt [Gew-%]	CaO-Gehalt [Gew-%]
100% Kohle (ZWS)	16,34	1,14	4,1
85% Kohle/15% KS (ZWS)	7,39	1,87	6,0
50% Kohle/50% KS (ZWS)	6,81	1,46	6,6
100% Klärschlamm (ZWS)	1,09	1,82	7,7
100% Kohle (laborverascht)	0,07	2,55	3,9
100% KS (laborverascht)	0,04	0,60	9,5
100% KS (laborverascht)	0,04	0,60	9,5
E-Filterstaub aus Staubf.	<2	k.A.	8,1

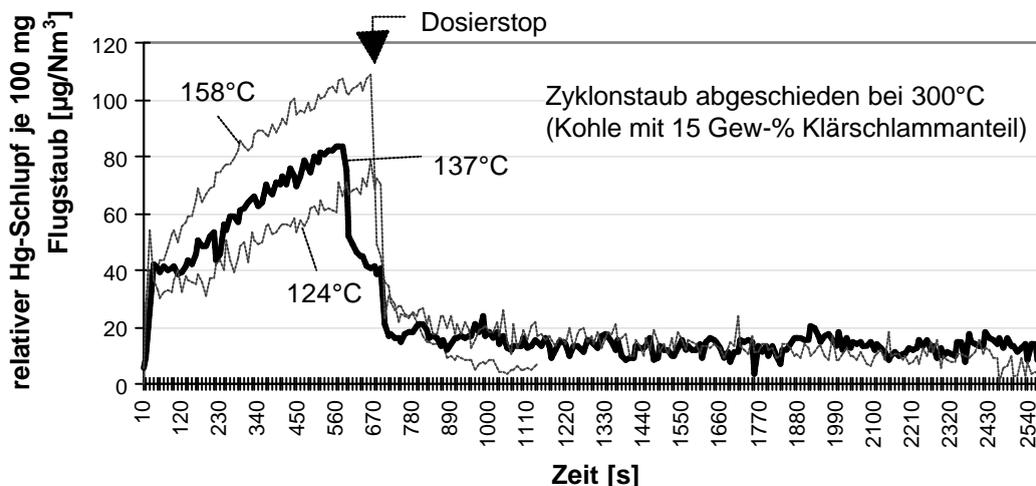
Die Ergebnisse zeigen ein deutlich unterschiedliches Sorptionsvermögen der Zyklonflugaschen aus der Wirbelschicht und der Ascheproben aus dem Laborofen derselben Brennstoffe (Abbildung 32).



**Abb. 32:** Hg-Sorptionsfähigkeit unterschiedlicher Flugaschen.

Erreicht die Hg-Konzentration die dosierte Konzentration von etwa  $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$  oder einen nahezu konstanten Wert wird die Dosierung ausgeschaltet und das Abklingverhalten vom Hg-CEM aufgezeichnet. Von der aufgegebenen gasförmige Hg-Gesamtkonzentration wurde durch alle Flugascheproben aus dem Zyklonabscheider einer Wirbelschichtanlage ein Großteil (40 %) über einen Zeitraum von etwa 600 Sekunden sorbiert. Sowohl der im Laborofen veraschte Klärschlamm als auch ein E-Filterstaub aus einer Staubfeuerung zeigten deutlich geringere Sorptionsfähigkeiten. Die laborveraschte Kohle verhielt sich ähnlich wie die Zyklonflugaschen. Aussagen zum Einfluss der Porosität der Flugaschen können aufgrund fehlender Daten leider nicht gemacht werden.

Die Ergebnisse legen dennoch den Schluss nahe, dass die Sorptionsfähigkeit von Flugaschen durch andere, während der Abkühlung der Rauchgase sorbierte, Phasen deutlich beeinflusst wird. Weitere Versuche zur Sorptionsfähigkeit von Flugaschen machen den Einfluss der Temperatur deutlich (Abbildung 33). In diesen Versuchen wurde die Temperatur der Filtereinheit variiert. Es kann festgehalten werden, dass im allgemeinen bei hohen Temperaturen die Sorptionsfähigkeit von Flugaschen verringert wird.



**Abb. 33:** Temperaturabhängigkeit der Sorptionsfähigkeit von Flugasche.

Aus den gezeigten Ergebnissen wird außerdem deutlich, dass filternde Staubabscheider bei gleicher Temperatur durch Ausnutzung der Sorptionsfähigkeit von Filterschichten generell eine höhere Abscheideeffizienz in Bezug auf Hg aufweisen als Elektroabscheider. Oberhalb einer Filtertemperatur von etwa  $300^\circ\text{C}$  geht die Sorption für Hg auf nahezu Null zurück.

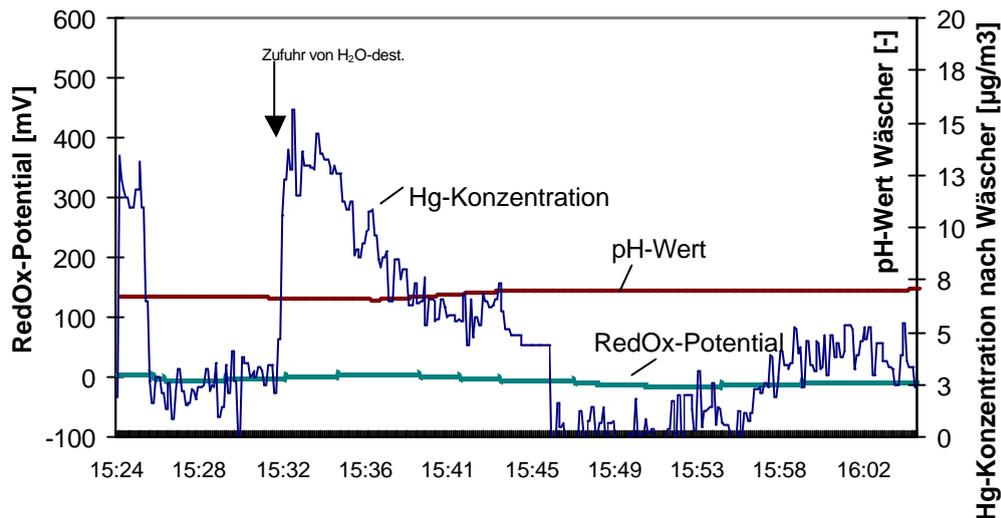
### 9.2.3 Untersuchungen am Nasswäscher

Aufgrund der aufwändigeren Versuche am Katalysator wurden im Rahmen des Projektes lediglich die prinzipiellen Vorgänge am Nasswäscher betrachtet. Während der experimentellen Versuche zeigte sich, dass das Abscheideverhalten von  $\text{HgCl}_2$  in nassen Reinigungsstufen nicht nur von seiner hohen Wasserlöslichkeit bestimmt wird. Vielmehr besteht ein komplexer Zusammenhang zwischen den Löslichkeitsgleichgewichten einzelner Elemente im Waschwasser von Kalksteinwäschern. Kennzeichnend hierfür ist das RedOx-Potential und der pH-Wert der Waschflüssigkeit. Im Rauchgas oder der Kalksteinsuspension mitgeführte Schwermetallionen, wie Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan können durch eine Radikalkettenreaktion die Oxidation von Sulfit zu Sulfat katalysieren und so zu einer empfindlichen Störung des Löslichkeitsgleichgewichts führen. Dies gilt insbesondere bei wechselnden Brennstoffen stark unterschiedlicher Qualitäten.

Gleichzeitig kann die Umsetzungsreaktion von Sulfit zum Sulfat durch Inhibitoren gehemmt werden. Bekannt geworden ist die Wirkung von Iodid als Inhibitor, das als rauchgasflüchtiges Element mit dem Brennstoff über das Rauchgas in den Wäscher gelangt. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, die über eine Disproportionierungsreaktion des reaktiven und wasserlöslichen  $\text{NO}_2$  zu Nitrit mit Sulfit bzw. Hydrogensulfit gebildet werden, verstärken die Inhibierung, da sie ebenfalls Reduktionsmittel sind [GUTBERLET 2000]. Eine inhibierte Absorberchemie ist gekennzeichnet durch vergleichsweise niedrige RedOx-Potentiale (< etwa 400 mV), signifikante Mengen an Iodid sowie Rest-Sulfit im Waschwasser. Das Oxidationpotential des Waschwasser wirkt sich direkt auf die Fahrweise aus. Findet aufgrund des verbrannten Brennstoffs und der Fahrweise des Wäschers eine Inhibierung der Oxidationsreaktion statt, kann ein Betriebszustand bei hoher RedOx-Spannung nicht gewährleistet werden, die Produktion von chemischen Spezies in hohen Oxidationsstufen aus der verzweigten Kettenreaktion der Sulfitoxidation (sogenannte induzierte Oxidation) wird verhindert und damit die Löslichkeit von  $\text{HgCl}_2$  im Waschwasser vermindert.

Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass bei der Verwendung von konditionierter Kalksteinsuspension im Wäscher eine nahezu vollständige Abscheidung des  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  aus dem Rauchgas erfolgt. Die Untersuchungen haben jedoch auch gezeigt, dass eine Bestimmung des pH-Wertes im Sumpf der Füllkörperkolonne nicht ausreicht, um das Löslichkeitsverhalten für  $\text{HgCl}_2$  entlang der Füllkörperkolonne zu charakterisieren. Bei einem pH-Wert von etwa 6,5 und einem RedOx-Potential von nahe Null wurde der Füllkörperkolonne über die Waschflüssigkeitszufuhr um etwa 15:32 Uhr destilliertes Wasser zugegeben (Abbildung 34), um den Flüssigkeitsstand aufzufüllen. Das hinter Nasswäscher angebrachte Hg-CEM zeigte zeitgleich eine starke Erhöhung der Quecksilberkonzentration

von etwa  $4\mu\text{g}/\text{m}^3$  auf etwa  $15\mu\text{g}/\text{m}^3$  im Reingas an. Die Zufuhr von  $\text{H}_2\text{O}$ -dest. führte offensichtlich zu einer lokalen Störung des Löslichkeitsgleichgewichtes im Waschwasser und somit zu einer Wiederfreisetzung von bereits gelöstem Quecksilber. Weder die Anzeige des pH-Werts noch die des RedOx-Potentials weist eine signifikante Änderung während dieser Zeit auf. Nach etwa 15 Minuten ist der Ausgangswert von  $4\mu\text{g}/\text{m}^3$  wieder erreicht. Zwischen 15:46 Uhr und 15:55 Uhr wurde das Hg-CEM kurzzeitig vom der Probenahme im Reingas getrennt.



**Abb. 34:** Wiederfreisetzung von bereits gelöstem Hg durch Zufuhr von  $\text{H}_2\text{O}$ -dest.

## 10. Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die im Klärschlamm im Vergleich zur Kohle unterschiedliche Elementzusammensetzung kommt es bei der Mitverbrennung häufig zu einer Erhöhung des Quecksilberinputs in den Kraftwerksprozess. Der innerhalb des Forschungsvorhabens untersuchte kommunale Klärschlamm führte bei der Mitverbrennung mit der eingesetzte Steinkohle und den gewählten Mitverbrennungsanteilen von 3,8 bzw. 19,0 % thermischen Anteil zu einer Zunahme der Hg-Konzentration im Rohgas von 52 bzw. 262 % verglichen mit der reinen Kohleverbrennung. Durch die hohen Verbrennungstemperaturen der Kohlefeuerung erfolgt eine nahezu vollständige Überführung des im Brennstoff organisch und anorganisch gebundenen Quecksilbers in die Gasphase.

Oberhalb einer Temperatur von etwa  $1000^\circ\text{C}$  liegt Quecksilber vollständig als  $\text{Hg}^0(\text{g})$  vor und es laufen aus thermodynamische Sicht keine Oxidationsreaktionen ab. Veränderungen in der  $\text{NO}_x$ -Konzentration, durch Veränderungen in der Verbrennungsführung oder des

Feuerungskonzeptes, wie z.B. Luft- und Brennstoffstufung, haben deshalb eine untergeordnete Bedeutung für das Emissionsverhalten von Quecksilber.

Bestimmend für das Verhalten von Quecksilber im Rauchgas ist die Zusammensetzung der Rohgase bei der Abkühlung der Rauchgase unterhalb von 1000°C. Einhergehend mit der Erhöhung der Quecksilberkonzentration im Rohgas durch die Mitverbrennung des Klärschlammes verändern sich auch die Konzentrationen der Elemente, die einen wesentlichen Einfluss auf die Speziesverteilung und somit auf die Erscheinungsform von Hg im Rohgas haben. Die Erscheinungsform von Quecksilber im Rohgas wirkt sich entscheidend auf das Abscheideverhalten der einzelnen Reinigungsstufen aus. Bisher sind die Elemente Cl, S und Ca und deren Verbindungen als Rauchgaskomponenten mit einem maßgeblichem Einfluss auf die Speziesverteilung von Quecksilber identifiziert worden. In Rauchgasen von Kohlefeuerungen stellen Chlor und Chlorverbindungen die bedeutendsten direkten Reaktionspartner von gasförmigem Quecksilber dar. Insbesondere das Vorhandensein von molekularem Chlor ist aus reaktionskinetischer Sicht von entscheidender Bedeutung für eine vollständige Oxidation von Quecksilber. Schwefel- und Kalziumverbindungen beeinflussen durch Nebenreaktionen die Speziesverteilung von Quecksilber. So führt der teilweise hohe CaO-Gehalt in Klärschlammaschen bei der Mitverbrennung in Steinkohlefeuerungen verbunden mit einem insgesamt höheren Aschegehalt der Klärschlämme zu einer signifikanten Erhöhung der angebotenen CaO-Oberfläche im heißen Rauchgas. CaO stellt einerseits bei tieferen Temperaturen eine signifikante Sorptionsquelle für Quecksilber dar. Gleichzeitig wirkt sich die Anwesenheit von CaO im Rauchgas durch eine Bildung von Alkalisulfiden bzw. von Alkalichloriden auf die Erscheinungsform und die Konzentration der angebotenen Reaktionspartner Chlor und Schwefel aus.

Der innerhalb des Forschungsvorhabens untersuchte kommunale Klärschlamm hat bei einem niedrigen Mitverbrennungsanteil von 3,8 % am thermischen Input keinen wesentlichen Einfluss auf die Speziesverteilung von Quecksilber im Rohgas. Bei einem hohen Mitverbrennungsanteil von 19,0 % am thermischen Input ist eine Zunahme des partikelgebundenen Anteils im Rohgas ermittelt worden. Die Anteile der gasförmigen Quecksilberverbindungen  $\text{Hg}^0(\text{g})$  und  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  im Rohgas bleiben bei der Mitverbrennung von Klärschlamm im Temperaturbereich oberhalb etwa 300°C nahezu unbeeinflusst.

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber entlang der im Labormaßstab aufgebauten Rauchgasreinigungsstrecke haben gezeigt, dass eine Erhöhung des Quecksilbereintrages in die Rauchgasreinigung durch eine Mitverbrennung

von Klärschlamm nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung der gasförmigen Quecksilberemission führen muss. In Versuchen mit nachgeschalteter Rauchgasreinigungsstrecke, bestehend aus DeNOx-Katalysator in high-dust-Schaltung, Elektroabscheider und Wäscher, führt die stark oxidative Wirkung des verwendeten DeNOx-Katalysators zu einer nahezu vollständigen Oxidation des gasförmigen metallischen Quecksilberanteils. Zusätzlich über den Klärschlamm eingetragenes  $\text{Hg}^0(\text{g})$  wird am verwendeten DeNOx-Katalysator ebenfalls nahezu vollständig zu  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  oxidiert.  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  wird zum großen Teil an die Flugaschepartikel gebunden oder kann in der nachgeschalteten Nasswäsche abgeschieden werden. Der partikelgebundene Quecksilberanteil wird im Elektrofilter abgeschieden. Eine zusätzliche Dotierung des Rohgases mit Quecksilber führt zu einer Erhöhung des gasförmigen Anteils im Rohgas sowie zu einer geringfügigen Erhöhung des gasförmigen metallischen Anteils nach Katalysator.

Daraus lässt sich folgern, dass ein zusätzlicher Eintrag an Quecksilber über den Klärschlamm oder durch eine gezielte Dotierung des Rohgases in der Laborrauchgasreinigungsstrecke durch die starke oxidative Wirkung des verwendeten Katalysators zu einer nur geringfügigen Erhöhung der gasförmigen Quecksilberemission führt. Durch die begrenzte Versuchszeit der Laborrauchgasreinigung lässt sich jedoch bisher zur Langzeitstabilität des Oxidationsvorganges von Quecksilber am Katalysator keine Aussage machen.

Aufgrund der Untersuchungen zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quecksilber am Katalysator ist davon auszugehen, dass insbesondere bei wechselndem Einsatz unterschiedlicher Kohlen und Klärschlamm-Mischungsanteilen bei Vorhandensein eines DeNOx-Katalysators (high- oder low-dust-Anordnung) keine direkte Zuordnung von Input- und Output-Konzentration möglich ist. Diese messtechnisch erstmals nachgewiesene Möglichkeit einer Einspeicherung von Quecksilber an SCR-DeNOx-Katalysatoren muss bei der Ermittlung der Nullemission an Kohlekraftwerken unbedingt beachtet werden. Welcher Zeitraum zwischen Brennstoffwechsel, stationärer Verbrennung und Bestimmung der Nullemission eingehalten werden muss hängt insbesondere vom Cl-Inputstrom und dem Vorhandensein eines Speichervolumens (Katalysator, Wäscherflüssigkeit) ab. Hohe Cl-Inputströme verkürzen den Zeitraum bis zur Einstellung eines stationärer Wertes.

Im Bereich der eingesetzten Messtechnik zur Überwachung der Quecksilberemission im Reingas von Verbrennungsanlagen kommt es in der Praxis häufig zu Diskrepanzen und Fehlinterpretationen von Messergebnissen. Gründe hierfür können auftretende Verschleppungen von Quecksilber in langen, unzureichend beheizten Probenahmeleitungen und Vorfilter sein. Insbesondere bei der Verwendung von Partikelvorfiltern ist auf eine genügend hohe Beheizung des Systems ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) zu achten, da es sonst durch

Sorptionsvorgänge zu Minderbefunden bei der Bestimmung der Quecksilberkonzentration kommen kann. Trotz dieser auftretenden Schwierigkeiten ist die Verwendung von kontinuierlich arbeitende Meßmethoden zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration im Reingas hinsichtlich einer Emissionskontrolle und vor allem auch hinsichtlich der Identifikation des Einflusses von anlagentechnischen Parametern auf eine möglicherweise auftretende ungewollte Quecksilberfreisetzung unbedingt zu befürworten.

## 11. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Messtechnik zur diskontinuierlichen Erfassung von gasförmigem  $\text{HgCl}_2$  wurde am Forschungszentrum Karlsruhe im Jahr 1988 entwickelt. Mit der Unterstützung des Institut für Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK, ITC-TAB) wurde dieses Verfahren modifiziert und in Kombination mit dem Hg-CEM betrieben, um zeitlich aufgelöste Aussagen zur Verteilung der Quecksilberverbindungen zu erhalten. Zum Bau des als Füllkörperkolonne ausgeführten Nasswäschers sind im Vorfeld Informationen ausgetauscht worden. Ein Katalysatorelement (BASF Typ 04/85) wurde von Seiten des FZK zur Verfügung gestellt.

Da für eine Überprüfung der Hg-CEM Kalibrierung keine geeigneten Prüfgase in Druckflaschen auf dem Markt erhältlich sind, wurde ein spezieller Prüfgasgenerator angeschafft. Der Prüfgasgenerator des Ing.-Büros Dr. Schmäh, Frankfurt, besitzt für die Komponente Hg eine Eignungsprüfung des TÜV Rheinland und wird von den Behörden zur Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktion von Gasanalysatoren und Gasanalysesystemen eingesetzt. Der Gasgenerator wurde innerhalb des Projektes zur Überprüfung und Verifizierung der Probenahme als auch zur Erzeugung von quecksilberhaltigen Synthesegasen eingesetzt.

Zur Abscheidung der Flugasche wurde ein Probenahme-Elektrofilter eingesetzt. Dieser Probenahme-Elektrofilter ist eine Leihgabe der Grosskraftwerk Mannheim AG. Im Vorfeld wurden gemachte Erfahrungen zum Einsatz des Filters ausgetauscht.

Alle glastechnischen Arbeiten wurden von der Glastechnischen Werkstatt, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart ausgeführt worden.

## **12. Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms**

Das Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF) unterstützt mit dem Schwerpunkt Umweltforschung die Entwicklung und Optimierung technischer Verfahren zu Minderung von Emissionen. Quecksilber und seine Verbindungen gelten allgemein wegen ihrer Bioakkumulation und der hohen Toxizität als besonders beachtenswert. Die innerhalb des Forschungsprojektes erzielten Erkenntnisse tragen zum grundlegenden Verständnis des Verhaltens von Hg in Rauchgasen und hier insbesondere in Rauchgasen aus der Mitverbrennung von Klärschlämmen und anderer biogener Abfallstoffe in Kohlekraftwerken bei. Das Verständnis der Vorgänge und das Erkennen wichtiger Einflussfaktoren auf das Verhalten von Quecksilber ist die Grundvoraussetzung zur Verbesserung von Emissionsminderungsmaßnahmen innerhalb vorhandener Anlagentechnik. Aus den Erkenntnissen des Projektes ergeben sich für Behörden und Kraftwerksbetreiber durch ein verbessertes Verständnis der chemischen und physikalischen Umwandlungen des Elementes Quecksilber Ansatzpunkte zur weiteren Reduzierung der Quecksilberemission.

## **13. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen**

Die Erfahrungen und Ergebnisse des Forschungsvorhabens zum Verhalten von Quecksilber sind u.a. in eine Studie mit dem Titel „Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung“ eingeflossen, die im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen angefertigt wurde (bisher unveröffentlicht). Der Beitrag des Projektes zum Verständnis der komplexen Umwandlungsvorgänge im Rauchgas und den einzelnen Reinigungsstufen hilft bei der Erarbeitung von Vorschlägen für Möglichkeiten zur weiteren Reduzierung der Quecksilberemission. Ebenfalls konnten die gewonnenen Erfahrungen in direktem Kontakt mit Anlagenbetreibern und Messgeräteherstellern bzw. –anwendern weitergegeben werden. Insbesondere bei der Anwendung der kontinuierlichen Quecksilbermesstechnik in der Praxis können die gewonnenen Erkenntnisse einen maßgeblichen Beitrag zur weiteren Verbesserungen der Vergleichbarkeit von Messergebnissen der eingesetzten unterschiedlichen Meßmethoden leisten. Die innerhalb des Projektes erworbenen Kenntnisse belegen den Forschungsbedarf auf diesem Gebiet und werden zur Weiterführung der Forschungsarbeit für künftige Forschungsanträge genutzt.

#### 14. Veröffentlichung der Ergebnisse

*Hocquel, M., Unterberger, S.; Spliethoff, H.; Hein, K.R.G.*

Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen;

VDI Berichte 1540 "Wege des Abfalls", Mai 2000; ISBN 3-18-091540-4

*Hocquel, M.; Unterberger, S.; Hein, K.R.G.*

Mercury Emissions from Coal-Sewage Sludge Co-Combustion;

Posterbeitrag: 15th and 16th Topic Oriented Technical Meeting, TOTeM16 „Fine Particles and Trace Metals from Combustion Processes“ The International Flame Research Foundation, Copenhagen, DK, 27<sup>th</sup> and 28<sup>th</sup> June 2000.

#### 15. Literaturverzeichnis

[BRAUN 1986]

Braun, H.; Metzger, M.; Vogg, H.

Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen; MÜLL und ABFALL 2/86 S. 89-95.

[BRAUN 1988]

Braun, H.; Metzger, M.; Vogg, H.

Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Müllverbrennung; Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988) Heft 2

[GALBREATH 1996]

Galbreath, K.C.; Zygarlicke, C.J.

Mercury Speciation in Coal Combustion and Gasification Flue Gases“; Environmental Science & Technology 1996, Vol. 30, No. 8, pp. 2421-2425

[GALBREATH 1998]

Galbreath, K. C.; Zygarlicke, C. J.; Toman, D. L.

Mercury-Chlorine-Fly ash interactions in a coal combustion flue gas; 91st Air & Waste Management Association; Annual Meeting, San Diego, CA, June 14-18, 1998; Paper No. 98-RA79B.08 (A1045)

[GERHARDT 1997]

Gerhardt, T. et al

Bedarf von thermischen Behandlungsverfahren für kommunale Klärschlämme; Zeitschrift Entsorgungspraxis März '97

[GHORISHI 1998]

Ghorishi, S.B.

Fundamentals of Mercury Speciation and Control in Coal-Fired Boilers, EPA-600/R-98-014, February 1998.

[GIBB 2000]

Gibb, W.H.; Clarke, F.; Mehta, A.K.  
The fate of coal mercury during combustion;  
Fuel Processing Technology 65-66 (2000) pp. 365-377.

[GUTBERLET 1992]

Gutberlet, H. et al  
Zum Verhalten des Spurenelementes Quecksilber in Steinkohlefeuerungen mit  
Rauchgasreinigungsanlagen;  
VGB Kraftwerkstechnik 72(1992), Heft 7 S. 636-641

[GUTBERLET 2000]

Gutberlet, H.; Neuhaus, S.; Lutat, A.  
Einfluss der Brennstoffqualität und verfahrenstechnischer Parameter auf Nebenreaktionen  
der Sulfitoxidation in Rauchgasentschwefelungsanlagen; VGB Kraftwerkstechnik 8(2000) S.  
75-80

[HALL 1991]

Hall, B.; Schager, P.; Lindquist, O.  
Chemical Reactions of mercury in combustion flue gases;  
Water, Air, and Soil Pollution 56 (1991) pp. 3-14.

[HALL 1995]

Hall, B.; Schager, P.; Ljungström, E..  
Water, Air, Soil Pollut. 1995, 81, 121-134

[HASSETT 1999]

Hassett, D.J.; Eylands, K.E.  
Mercury capture on coal combustion fly ash;  
Fuel 78 (1999) pp. 243-248.

[HOFFMANN 1996]

Hoffmann, V.  
Mitverbrennen von Klärschlamm und anderen Abfällen in Kraftwerken;  
Kreislaufwirtschaft und Abfallverwertung in thermischen Prozessen. Tagungsband des 9.  
Aachener Kolloquiums Abfallwirtschaft; Dezember 1996;  
Hrg.: Prof. M. Dohmann; Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.

[JOCKEL & RÖLLIG 1996]

Jockel, W.; Röllig, C.  
Messen und Überwachen von Quecksilber-Emissionen in die Atmosphäre;  
Zeitschrift Entsorgungspraxis August '96

[KÜNZER 1985]

Gebrauchsanweisung Probenahme-Elektrofilter, Delta-Profimat® Typ E (Emission),  
Künzer GmbH; 1985

[MARTEL 2000]

Martel, Ch.  
Brennstoff- und lastspezifische Untersuchungen von Schwermetallen in Kohlestaubfeue-  
rungen, Dissertation Universität Stuttgart 2000; VDI Fortschritt-Berichte Reihe 15, Nr. 225

[MUSTER 1995]

Muster, U.  
Abtrennung von Quecksilber mittels Keramikreaktoren; MÜLL und ABFALL 7/95, S.499 ff.

[SÄNGER 1999]

Sänger, M. et al

Quecksilberabscheidung bei der Verbrennung von Klärschlämmen;  
VGB-Kraftwerkstechnik 6/1988 S. 64-69

[SCHAGER 1990]

Schager, P.

Report No. FBT-91-20. Statens energiverk., National Energy Administration: Schweden, 1990.

[SEIGNEUR 1994]

Seigneur, C.; Wrobel, J.; Constantinou, E.

Environ. Sc. Technol. 1994, 28, 1589-1597.

[SENIOR 2000]

Senior, C.L. et al

Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants;  
Fuel Processing Technology 63 (2000) pp. 197-213.

[TÜV-Rheinland 1996]

Bericht über die modellhafte Eignungsprüfung des Gesamtqueck-silbermeßgerätes Hg 2000 der Fa. Semtech AB, Lund Schweden; TÜV-Bericht: 936/ 804024, Februar 1996

[UMWELTBUNDESAMT 1999]:

Aktuelle Situation der thermischen Behandlung des Klärschlammes; Information aus dem internet-1999

[VERHULST 1996]

Verhulst, D.; Buekens, A.

Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces; environmental science & technology /Vol 30, No. 1, 1996 pp. 50-56

[VIDIC & McLAUGHLIN 1996]

Vidic, R. D.; McLaughlin, B. J.

Uptake of Elemental Mercury Vapors by Activated Carbons;  
Journal of the Air & Waste Management Association 46 (1996) p. 241

[VOSTEEN 1999]

Vosteen, B.

Verhalten von freiem Chlor in Reingas-SCR hinter Nasswäschern (Katalyse des Deacon-Gleichgewichts); Beitrag zur internen Arbeitssitzung der GVC-Fachauschüsse „Energieverfahrenstechnik“ und „Gasreinigung“; Würzburg, 19. bis 21. April 1999

[WALTHER & ÜBELHÖR 1999]

Walther, M.; Übelhör, W.

Die Entwicklung der Schwermetallgehalte in landwirtschaftlich genutzten Klärschlämmen von Baden-Württemberg seit 1984;  
LUFÄ Augustenberg; Veröffentlichung im VDLUFÄ-Kongressband 1999 Halle

[ZYGARLICHE & GALBREATH 1998]

Zygarliche, C.J.; Galbreath, K.C.

Flue gas interactions of mercury, chlorine, and ash during coal combustion; Proceedings of the 23<sup>rd</sup> International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems; Clearwater, Florida, U.S.A.; March 9-13, 1998; pp. 517-526; ISBN 0-932066-23-2

[ZYGARLICHE 2000]

Zygarlicke, C.J.; Galbreath, K.C.; Toman, D.L.

Coal Combustion Mercury Transformations; Conference on Air Quality II: Mercury, Trace Elements and Particulate Matter, September 19-21, 2000; McLean, Virginia, USA

Anhang A 1: Einflußfaktoren auf das Verhalten von Quecksilber in der Rauchgasreinigung einer Kohlefeuerung.

