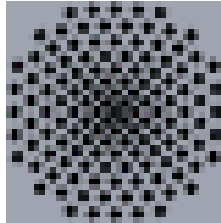


**Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen
Universität Stuttgart**



Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung

Studie
im Auftrag des
Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen

Stuttgart, Dezember 2000

Durchführung:
Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD), Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 23, 70569 Stuttgart

Verantwortlich:
Prof. Dr.-Ing. K.R.G. Hein
Dipl.-Ing. S. Unterberger

Bearbeiter:
Dipl.-Ing. M. Hocquel

Die vorliegende Studie dokumentiert als Abschlussbericht zum Projekt „Quecksilber und seine Verbindungen“ den derzeitigen Stand des Wissens. Sie wurde vom Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr. K. R. G. Hein im Auftrage des Landesumweltamtes NRW durchgeführt und vom LUA NRW fachlich begleitet.

Impressum

Herausgeber:

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)
Wallneyer Straße 6 • D-45133 Essen
Telefon (0201) 7995-0 • Telefax (0201) 7995-1448
e-mail: poststelle@lua.nrw.de
Essen 2003

Gesamtredaktion:

Dr. Rolf Berghoff, Landesumweltamt NRW

ISSN:

Fachberichte LUA NRW 2/2003

Informationsdienste:

Umweltdaten aus NRW (Aktuelle Luftqualität, Pegeldata online, Hochwassermeldungen, etc.) sowie **Fachinformationen:**

- Internet unter **www.landesumweltamt.nrw.de**

Aktuelle Luftqualitätswerte:

- Telefonansagedienst (0201) 19700
- WDR-Videotext, 3. Fernsehprogramm, Tafeln 177 bis 179

Bereitschaftsdienst:

Nachrichtenbereitschaftszentrale des LUA NRW (24-Std.-Dienst):
Telefon (0201) 714488

Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung

Kurzfassung

Ziel dieser Studie ist die Dokumentation des heutigen Wissens zum Verhalten von Quecksilber bei der Verbrennung von Kohle und Abfall. Besondere Berücksichtigung finden solche Vorgänge, die bei der Abkühlung der Rauchgase aus der Verbrennung einen Einfluß auf die Verteilung der Quecksilberverbindungen im Rohgas haben. Auf die chemischen und physikalischen Abläufe in den wichtigsten Abgasreinigungstechniken der Abfall- und Kohleverbrennung wird intensiv eingegangen. Ebenso wird die Bedeutung der im Rauchgas vorliegenden Quecksilberverbindungen auf die Abscheideleistung der eingesetzten Rauchgasreinigungstechniken hervorgehoben und Möglichkeiten zur Verbesserung der Abscheideleistung erläutert. Dokumentiert wird außerdem der aktuelle Stand der Gesetzgebung zur Begrenzung der Quecksilberemissionen aus Anlagen, die Kohle und Abfallstoffen entweder ausschließlich oder als Mischbrennstoff verbrennen. Die Darstellung der Emissionspfade für Quecksilber bei der Mit- und Monoverbrennung von Kohle und Abfallstoffen anhand beispielhafter und ausgeführter Anlagen soll einen Vergleich der verschiedenen Verfahren erleichtern. Abschließend werden Möglichkeiten zur weiteren Reduzierung der gasförmigen Quecksilberemission mit vorhandener Reinigungstechnik diskutiert.

The Fate of Mercury and its Species in Waste Incineration

Abstract

The objective of this study is to document the state of knowledge of mercury behaviour concerning coal and waste combustion. In particular, those processes during cooling down of the flue gases are of concern that affect the distribution of mercury species in the raw gas. In this context, the chemical and physical mechanisms in the major flue gas cleaning technologies of waste and coal combustion are closely analysed. Additional emphasis is put on the impact of mercury species in flue gas on the removal efficiency of the utilised flue gas cleaning system describing possible measures to improve the removal efficiency. The documentation also includes the state of legislation concerning the control of mercury emissions from plants that burn coal and/or waste material either in dedicated or co-combustion facilities. The illustration of the mercury emission paths from combustion of coal and waste material with the example of model and existing plants shall facilitate the comparison of the different treatment techniques. The study concludes with the discussion of additional possibilities to decrease gaseous mercury emissions by existing flue gas cleaning systems.

Inhalt

1.	Einleitung	1
1.1	Historische Bedeutung.....	2
1.2	Eigenschaften und Begriffsbestimmung.....	2
1.3	Vorkommen und -verwendung.....	3
1.4	Natürliche und anthropogene Emission.....	4
1.5	Toxizität.....	6
2.	Gesetzliche Rahmenbedingungen für die Verbrennung von Kohle und Abfall	8
2.1	Europa.....	8
2.2	Deutschland.....	11
2.3	USA.....	14
3.	Chemische Abläufe bei der Verbrennung und in konventionellen, nachgeschalteten Rauchgasreinigungsstufen	14
3.1	Quecksilber in Abfall und Sekundärbrennstoffen.....	15
3.2	Quecksilber in Kohle.....	15
3.3	Verhalten bei der Verbrennung	17
3.4	Verhalten bei der Abkühlung der Rauchgase	19
3.4.1	<i>Reaktionsmechanismen.....</i>	21
3.4.2	<i>Katalytische Materialien.....</i>	23
3.4.3	<i>Abkühlgeschwindigkeit.....</i>	24
3.4.4	<i>Rauchgaskomponenten.....</i>	27
3.4.5	<i>Zusammenfassung.....</i>	30
3.5	Verhalten in der Rauchgasreinigung.....	32
3.5.1	<i>Katalysator.....</i>	32
3.5.2	<i>Staubabscheider.....</i>	38
3.5.3	<i>Naßwäscher bei der Abfall- und Klärschlammverbrennung.....</i>	42
3.5.4	<i>Oxidative Naßverfahren.....</i>	46
3.5.5	<i>Kalksteinwäscher bei der Kohleverbrennung.....</i>	48
3.5.6	<i>Ergebnisse aus der Umfrage zum Betrieb von Kalksteinwäschern.....</i>	53
3.5.7	<i>Trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung.....</i>	56
3.5.8	<i>Flugstrom- und Filterbettadsorber.....</i>	60
3.5.9	<i>Weitere Verfahren (Keramikreaktoren, Hg-spezifische Katalysatoren, Selenfilter).....</i>	65
4.	Emissionspfade für Quecksilber am Beispiel ausgeführter Anlagenkonfigurationen	67
4.1	Abfallverbrennung.....	67
4.2	Kohleverbrennung.....	75
4.3	Zusammenfassung.....	83
5.	Praxisorientierte Möglichkeiten der Reduzierung der Hg-Emissionen bei bestehender Anlagenkonfiguration	84
5.1	Primärmaßnahmen.....	85
5.2	Sekundärmaßnahmen.....	87

6.	Schlußbemerkung	88
7.	Literaturverzeichnis	89
Anhang A 1	Eigenschaften und Verwendungsbereich von Quecksilberverbindungen	
Anhang A 2	Einflußfaktoren auf das Verhalten von Quecksilber in der Rauchgasreinigung einer Kohlefeuerung	
Anhang A 3	Übersicht der deutschen Kraftwerke incl. Rauchgasreinigungstechnik, die quecksilberhaltige Sekundärbrennstoffe mitverbrennen	
Anhang A 4	Fragebogen zur Ermittlung der Abscheideeffizienz von Kalksteinwäschern	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Globale Emission und Emissionsquellen für Quecksilber	4
Abbildung 1.2:	Globaler Quecksilberkreislauf	5
Abbildung 2.1:	Grenzwertfestlegung für Quecksilber bei der Mitverbrennung in einer Schmelzfeuerung	13
Abbildung 3.1:	Hg-Gehalte einiger deutscher Steinkohlen und Importkohlen	17
Abbildung 3.2:	S-, Cl- und Erdalkaligehalte einiger deutscher Steinkohlen und Importkohlen	17
Abbildung 3.3:	Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens bei der Verbrennung	18
Abbildung 3.4:	Elementverteilung in den Produktausgängen einer Müllverbrennung	19
Abbildung 3.5:	Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung mit ASPEN PLUS® des Konzentrationsverlaufs der Quecksilberverbindungen im Rauchgas einer Kohlefeuerung (deutsche Steinkohle)	20
Abbildung 3.6:	Gleichgewichtsverteilung von $\text{HgCl}_2/\text{Hg}^0$ als Funktion der Temperatur und unterschiedlicher Gaszusammensetzungen	21
Abbildung 3.7:	Temperaturabhängigkeit des Deacon-Gleichgewichts	22
Abbildung 3.8:	Cl_2 -Konzentration im Rauchgas als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten	25
Abbildung 3.9:	Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, ohne Katalysator	26
Abbildung 3.10:	Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, mit Katalysator	26
Abbildung 3.11/3.12:	Anteil von gasförmigem $\text{Hg}^0(\text{g})$ bzw. partikelgebundenem $\text{Hg}(\text{p})$ Quecksilber in Abhängigkeit des Cl-Gehaltes der Einsatzkohle	27
Abbildung 3.13:	Beispielhafte Chlorbilanz von Braun- und Steinkohle	28
Abbildung 3.14:	Einfluß von HCl und CaO-Dotierung auf die Speziesverteilung von Quecksilber	30
Abbildung 3.15:	Schaltungen des SCR-Verfahrens in der Rauchgasreinigung einer Rostfeuerung	33
Abbildung 3.16:	Quecksilberspezies vor und hinter High-Dust Katalysator, Trockenfeuerung mit Feinkohle	34
Abbildung 3.17:	Oxidation von Quecksilber am High-Dust Katalysator, Schmelzfeuerung mit Ballastkohle	35
Abbildung 3.18:	Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quecksilber an Katalysatoren in Abhängigkeit der HCl-Konzentration	36
Abbildung 3.19:	Zeitverhalten der Adsorption und Desorption von Quecksilber	36
Abbildung 3.20:	Abhängigkeit der Hg-Abscheideleistung vom Rest-C/Hg-Verhältnis	39
Abbildung 3.21:	Hg-Gehalt der Zyklonasche in Abhängigkeit von CaO-, und S-Gehalt.	40
Abbildung 3.22:	Hg-Sorptionsfähigkeit unterschiedlicher Flugaschen	41
Abbildung 3.23:	Temperaturabhängigkeit der Sorptionsfähigkeit von Flugasche	41
Abbildung 3.24:	Beispiel einer nassen zweistufigen Rauchgasreinigung bei der Abfallverbrennung	42
Abbildung 3.25:	relative Hg-Gehalte im Waschwasser abhängig von Reaktionstemperatur und pH-Wert	43
Abbildung 3.26:	Prinzip REA-Aufbau; einstufiger und zweistufiger Absorber	48
Abbildung 3.27:	Quecksilberverhalten bei oxidierenden und reduzierenden Bedingungen im Absorber	49

Abbildung 3.28:	Potentiale elektrochemischer Reaktionen, induzierte Oxidation	51
Abbildung 3.29:	Betriebsweise der RAA zur selektiven Quecksilberabscheidung aus Schlämmen	52
Abbildung 3.30:	Übersicht über die Zudosierungsmöglichkeiten von Additiven in einer Verbrennungsanlage	57
Abbildung 3.31:	Schematische Darstellung der trockenen Rauchgasreinigung	58
Abbildung 3.32:	Schema der quasitrockenen Rauchgasreinigung (Sprühabsorption)	59
Abbildung 3.33:	Sorptions- und Konversionsrate von Quecksilber an CaO in Abhängigkeit der Temperatur	60
Abbildung 3.34:	Prinzip des Flugstromverfahrens	63
Abbildung 3.35:	Prinzip des Querstrom- und Gegenstromadsorbers	63
Abbildung 3.36:	Abhängigkeit des Hg-Abscheidegrades von der Anzahl der HOK-Rezirkulationen	64
Abbildung 3.37:	Ergebnisse der Langzeitversuche zum Oxidationsverhalten von verschiedenen Katalysatoren	66
Abbildung 4.1:	Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass A“	70
Abbildung 4.2:	Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass B“	71
Abbildung 4.3:	Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass C“	72
Abbildung 4.4:	Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass D“	73
Abbildung 4.5:	Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „(Quasi-)Trocken“	73
Abbildung 4.6:	Hg-Abscheidegrade für Rauchgasreinigungen bei der Klärschlamm-Monoverbrennung	74
Abbildung 4.7:	Hg-Bilanz an Steinkohle-Trockenfeuerung	76
Abbildung 4.8:	Hg-Bilanz an Steinkohle-Schmelzfeuerung	77
Abbildung 4.9:	Hg-Bilanz an Steinkohle-Schmelzfeuerung mit Flugstromadsorber	78
Abbildung 4.10:	Hg-Bilanz an Steinkohle-Schmelzfeuerung mit Sprühabsorber	79
Abbildung 4.11:	Hg-Bilanz an Braunkohlefeuerung	80
Abbildung 4.12:	Hg-Bilanz an Braunkohle-ZWS und Mitverbrennung von Klärschlamm, ohne Kokszugabe	81
Abbildung 4.13:	Hg-Bilanz an Braunkohle-ZWS und Mitverbrennung von Klärschlamm mit Kokszugabe	82

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Grenzwerte für Emissionen in die Luft für Verbrennungsanlagen in Europa	9
Tabelle 2.2:	Grenzwerte für die Ableitung von Wasser aus Verbrennungsanlagen in Europa	11
Tabelle 2.3:	Verbrennungsprozesse und geltende Grenzwerte beim Einsatz von Regelbrennstoffen in Deutschland	12
Tabelle 2.4:	Grenzwerte für die Mitverbrennung bei der Zementherstellung und in Kohlekraftwerken in Deutschland	12
Tabelle 3.1:	Typische Zusammensetzung von Klärschlämmen und Siedlungsabfall	15
Tabelle 3.2:	Typische Werte für Asche-, Schwefel-, Chlor- und Quecksilbergehalte in Regelbrennstoffen	16
Tabelle 3.3:	Chemikalien zur Fällung von gelöstem Quecksilber	45
Tabelle 3.4:	Reaktionsgleichungen und RedOx-Potentiale relevanter Reagenzien	47
Tabelle 3.5:	Ergebnisse der Umfrage zur Wäscherfahrweise bei der Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen hinsichtlich Hg-Abscheidung	54
Tabelle 3.6:	Eigenschaften von Aktivkohlen bzw. -koksen	61
Tabelle 4.1:	Beispielhafte Anlagenkonfigurationen für Rauchgasreinigungen bei der Abfallverbrennung	69

1. Einleitung

Die Abschaffung des Kohlepfennigs, die Liberalisierung des Strommarktes, eine Novellierung der Emissionsrichtlinien und des Kreislaufwirtschaftsgesetz, die Umsetzung der TA-Siedlungsabfall und die Einhaltung der Vorgaben des Kyoto-Protokolls führten in den vergangenen Jahren zu einer enormen Umwälzung auf dem Energie- und Abfallmarkt. Zusätzlich führen steigende Abfallgebühren, der Kostendruck bei fossil befeuerten Kraftwerken und ein drohender Entsorgungsnotstand für Klärschlamm zu einer zunehmenden Verlagerung biogener Abfallstoffe wie Klärschlamm zur thermischen Verwertung in bestehende Kohlekraftwerke. Nach Prüfung der technischen Machbarkeit hat sich die Mitverbrennung von Abfallstoffen in Kraftwerken heute als ein wichtiger Verwertungsweg etabliert.

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 bei der Beurteilung eine zunehmend entscheidende Rolle. Genau Vorhersagen zum Verhalten von Quecksilber in der Feuerung und insbesondere in konventionellen Rauchgasreinigungsanlagen sind aufgrund der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Quecksilber und seiner Verbindungen bisher nicht möglich. Ziel dieser Studie ist deshalb die Dokumentation des heutigen Wissens zum Verhalten von Quecksilber bei der Verbrennung von Kohle und Abfall. Außerdem werden Vorgänge, die bei der Abkühlung der Rauchgase aus der Verbrennung einen Einfluß auf die Verteilung der Quecksilberverbindungen im Rohgas haben und Vorgänge in den einzelnen Reinigungsstufen intensiv diskutiert.

1.1 Historische Bedeutung

In China müssen Quecksilber und Zinnober (Quecksilbersulfid) seit 2500 vor Christus bekannt gewesen sein. In Indien ordnete man das flüssige Metall der Gottheit Schiwa zu. Vermutlich kannte man Quecksilber auch bereits im alten Ägypten seit 1000 v. Chr., doch dies ist Spekulation. Sicher ist nur, dass sie Zinnober als rotes Pigment zur Bemalung von Grabkammern und Statuen verwendeten. Das reine Metall war im antiken Griechenland spätestens seit dem 4. Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung bekannt. Aus dieser Zeit stammt auch die Bezeichnung 'Wassersilber'. Auch die Römer verwendeten Zinnober und reines Quecksilber, das sie in den Minen der spanischen Almaden gewannen. Sie nannten das Metall 'argentum vivum' - also lebendiges Silber. Auch die Alchimisten des Mittelalters waren von dem Metall fasziniert. Davon zeugen die Namen für Quecksilber ('quick', altdeutsch für 'schnell') oder Mercury nach der leichtfüßigen römischen Gottheit des Handels. Große Aufmerksamkeit widmete Anfang des 16. Jahrhunderts auch Paracelsus dem Element. Denn er nahm an, dass viele Krankheiten des Menschen auf eine Störung des Gleichgewichts von Schwefel, Salzen und Quecksilber im Körper zurückzuführen seien. Diese Anschauung führte dazu, dass er und viele Mediziner seiner Zeit neben Quecksilbersalben auch innere Anwendungen verordneten. So wurde Quecksilberoxid als Salbe lange Zeit gegen Syphilis eingesetzt; auch Augenkrankheiten wurden mit quecksilberhaltigen Tinkturen teilweise erfolgreich behandelt. Alle inneren Anwendungen müssen allerdings als schädlich betrachtet werden.

1.2 Eigenschaften und Begriffsbestimmung

Elementares Quecksilber ist ein bei Raumtemperatur flüssiges, silbrig-glänzendes Schwermetall. Der Erstarrungspunkt von Quecksilber liegt bei -39°C . Aufgrund seines hohen Dampfdrucks verdampft Quecksilber schon unter Normalbedingungen in größeren Mengen. In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es den Edelmetallen. An Luft ist es sehr beständig. Von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird Quecksilber nicht angegriffen, löst sich jedoch in heißer Schwefel- und Salpetersäure. Das Metall ist nicht nur ein relativ schlechter Wärmeleiter, auch seine elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering. Bei Quecksilber ist das 5d-Orbital vollständig besetzt und nur die zwei 6s-Elektronen stehen als Valenzelektronen zur Verfügung. Dies hat zur Folge, dass das Element in Verbindungen maximal die Oxidationsstufe +2 annehmen kann. Der Oxidationszustand +1 spielt im Gegensatz zu den beiden anderen Elementen der 2. Nebengruppe (Cu, Sr, Zn, Cd,...) eine nicht unbedeutende Rolle. - Wichtige Quecksilberverbindungen sind Quecksilber(I)-chlorid und -(II)-chlorid, Quecksilber(I)-nitrat und -(II)-nitrat sowie Quecksilber(II)-oxid und Quecksilber(II)-sulfid. Die Legierungen von Quecksilber nennt man Amalgame. Weitere Informationen zu Quecksilber und seinen Verbindungen sind im Anhang A 1 aufgeführt.

Aufgrund der Vielzahl der auftretenden Quecksilberverbindungen werden an dieser Stelle die in dieser Studie verwendeten Abkürzungen erläutert. Quecksilber tritt sowohl gasförmig (g) als auch partikelgebunden (p) auf. Eine Bestimmung der gasförmigen Quecksilberverbindungen ist meßtechnisch teilweise möglich. Die partikelgebundenen Quecksilberverbindungen lassen sich in der Regel meßtechnisch nicht näher bestimmen. Aus diesem Grund werden im folgenden folgende Abkürzungen verwendet:

(g) = gasförmig

(p) = partikelgebunden

Hg = Gesamtquecksilber

Hg⁰ = metallisches Quecksilber; Hg^x = Quecksilberion (x-te Oxidationsstufe)

1.3 Vorkommen und -verwendung

Quecksilber ist in geringen Konzentrationen praktisch allgegenwärtig. Die mittlere Konzentration in der Erdkruste beträgt etwa 0,08 ppm, die natürliche Konzentration in Meerwasser etwa 3×10^{-5} ppm und in der Atmosphäre etwa 0,005 bis 0,06 ng/m³. Die Gesamtmenge an Quecksilber, die in der Erdkruste (bis 1 m Tiefe) gespeichert ist, beträgt geschätzte 1×10^8 Mg, in den Ozeanen sind etwa $0,7 \times 10^8$ Mg gespeichert [RÖSLER 1976]. Sehr selten kommt es eingeschlossen in Gesteinen in Tröpfchenform auch als reines Metall vor. Von weit größerer Bedeutung sind allerdings seine natürlichen Verbindungen, von denen an erster Stelle Quecksilbersulfid (Zinnober) zu nennen ist. Die wichtigsten Lagerstätten findet man in Europa und zwar in den spanischen Almaden, im slowenischen Idrija und in der Türkei. Außerdem gibt es abbauwürdige Vorkommen in China, der GUS und den Vereinigten Staaten. Andere Quecksilber-Mineralien, die allerdings keine wirtschaftliche Bedeutung haben, sind Coloradoit, Kalomel und Livingstonit.

In Deutschland wurde 1936 in Landsberg in der Nordpfalz eine moderne Fabrik zur Quecksilbergewinnung gebaut, die jedoch bereits 1942 den Betrieb wieder einstellen mußte, da die Quecksilbergewinnung aus dem nur sehr gering quecksilberhaltigen Erz (0,1 % Hg) nicht wirtschaftlich war. Trotzdem es in Deutschland nicht mehr gewonnen wird findet Quecksilber und seine Verbindungen in zahlreichen Produkten Anwendung. In sogenannten Quecksilberdampflampen erzeugt es ein ultraviolettes Licht. Zinnober ist bis heute ein wichtiges rotes Farbpigment. Außer in Produkten wie Batterien, Schaltern, elektrischen Gleichrichtern, Farben und Lacken, Leuchtstofflampen, Düngemittel- und Pflanzenschutzmitteln findet Quecksilber außerdem in der Medizin zur Wunddesinfektion und in der Zahnmedizin zur Herstellung von Amalgam Verwendung. Weitere Informationen zur Verwendung einzelner Quecksilberverbindungen sind in Anhang A1 aufgeführt.

Durch die Substitution von Quecksilber in einzelnen Herstellungsprozessen und die Vermeidung quecksilberhaltiger Produkte konnte in den letzten Jahrzehnten der weltweite Quecksilberbedarf drastisch verringert werden. In den USA ging der Quecksilberbedarf von etwa 1500 Mg/Jahr (1988) auf 600 Mg/Jahr (1992) und dann weiter auf etwa 158 Mg (1994-1995) zurück. Die in der Bundesrepublik Deutschland insgesamt verwendete Menge lag 1993 bei 72,9 Mg (UBA 1997-2).

1.4 Natürliche und anthropogene Emission

Die natürlichen Emissionen für Quecksilber stammen z.B. aus Vulkantätigkeit und Gesteinsverwitterung, Verdampfung aus der Erdkruste und den Ozeanen sowie aus oberflächlichen Abschwemmungen. Schätzungen liegen weit auseinander und gehen von einer jährlichen natürlichen Quecksilberemission von etwa 2500 Mg aus [NRIAGU 1990]. Dieser natürlichen Emission von Quecksilber stehen Emissionen anthropogenen Ursprungs gegenüber. Die weltweite anthropogene Quecksilberemission in die Atmosphäre betrug nach [NRIAGA 1990] etwa 3500 Mg/Jahr. Andere Schätzungen gehen von Gesamtemissionen zwischen etwa 7600 Mg und 38000 Mg im Jahr 1978 [THEVESEN 1995] aus. Unabhängig davon welcher Schätzung man Glauben schenkt, kann davon ausgegangen werden, dass die anthropogene Quecksilberemission in einem nicht zu vernachlässigendem Umfang zur Gesamtquecksilber-Emission beiträgt (Abbildung 1.1). In Abbildung 1.1 ist allerdings zu berücksichtigen, dass der hohe Anteil der Müllverbrennung an der globalen Gesamtemission von Quecksilber aus den weltweit sehr unterschiedlichen technischen Standards bei der Rauchgasreinigung resultiert und die dargestellte Verteilung der anthropogenen Emittenten nicht unmittelbar auf Deutschland übertragbar ist.

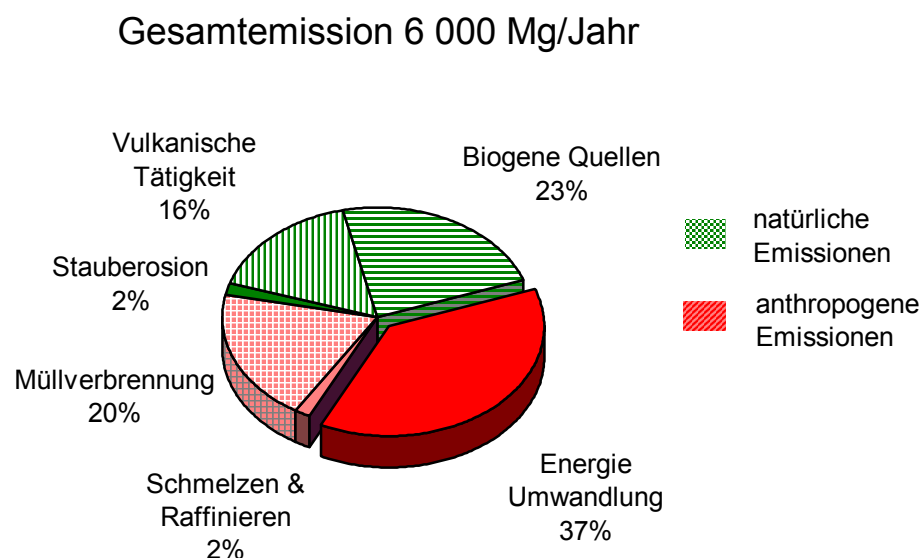


Abbildung 1.1: Globale Emission und Emissionsquellen für Quecksilber [NRIAGU 1990].

Die anthropogene Emission von Quecksilber in Deutschland ging von 52 Mg/Jahr im Jahr 1985 auf 31 Mg/Jahr im Jahr 1995 zurück [UBA 1997-1]. Neben den Verbrennungsprozessen trägt die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren, bei der Quecksilber als Kathode eingesetzt wird, nach Angaben des Verbands der Chemischen Industrie (VCI) mit 3,2 Mg Quecksilber, von denen 2,8 Mg in die Luft abgegeben werden, zu einem großen Teil zur Gesamtemission in Deutschland bei. Die in der sogenannten Oslo-Paris-Kommission (OSPARCOM) zusammengeschlossenen Länder haben deshalb empfohlen, dass die Chloralkalielektrolyseanlagen, die nach dem Amalgamverfahren arbeiten, bis zum Jahr 2010 geschlossen werden müssen.

Neueste Erkenntnisse gehen von einem globalen Quecksilberkreislauf aus, in dem sich das aus den verschiedenen Quellen freigesetzte Quecksilber in der Atmosphäre verteilt, auf der Erde wieder ablagert und anreichert, und zwischen Land, Wasser und Luft ausgetauscht wird (Abbildung 1.2). Die Erscheinungsform des Quecksilbers spielt bei den verschiedenen Emissions- und Depositionsvorgängen und -raten eine wichtige Rolle. Elementares Quecksilber hat eine Verweilzeit von bis zu einem Jahr in der Atmosphäre, während die Verweilzeit für Quecksilberverbindungen einige Tage oder weniger beträgt [KEATING 1997]. Metallisches Quecksilber kann dadurch über weite Strecken in der Atmosphäre transportiert werden, während Quecksilberverbindungen und partikelgebundenes Quecksilber nahe der Emissionsquelle eingelagert werden. Ein Großteil des in der Atmosphäre vorhandenen Quecksilbers ist deshalb elementares Quecksilber.

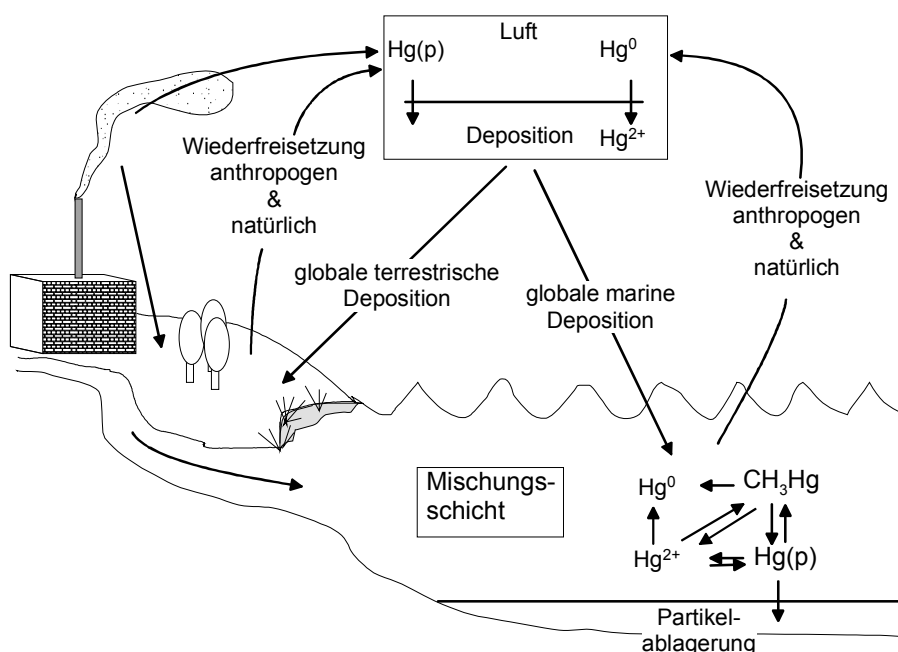


Abbildung 1.2: Globaler Quecksilberkreislauf [MASON 1994].

Quecksilber liegt in Wasser, Böden, Sedimenten oder Pflanzen und Tieren größtenteils als organische Quecksilberverbindung oder auch als anorganisches Salz vor, das durch trockene (staubgebunden) oder nasse (ausgewaschen) Deposition aus der Atmosphäre abgeschieden wurde. Wenn metallisches Quecksilber auf der Erdoberfläche oder im Wasser eingelagert wird kann es in organisches Methylquecksilber (CH_3Hg) umgewandelt werden und so in die Nahrungskette gelangen. Vorrangiges Ziel bei der Betrachtung der Prozesse, die Quecksilber in die Umwelt abgeben, muß also die Vermeidung einer signifikanten Erhöhung der natürlichen Umgebungskonzentration auf der Immissionsseite sein.

1.5 Toxizität

Quecksilber und Quecksilberverbindungen können über die Haut, durch Verschlucken (Nahrung) oder durch Inhalation (Atemluft) in den menschlichen Körper gelangen. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) rät dazu die täglich mit der Nahrung aufgenommene Menge an Methylquecksilber von 0,1 mg nicht zu überschreiten. Laut Gesundheitsamt sollte die vom Menschen aufgenommene Quecksilbermenge sogar einen Wert von 0,3 mg/Woche nicht überschreiten. Das Gesundheitsamt geht davon aus, dass derzeit ein Bundesbürger täglich etwa 15 µg Quecksilber mit der Nahrung aufnimmt. Dies entspricht 31 % der empfohlenen Maximalmenge für Erwachsene und etwa 77 % für die sogenannte Risikogruppe (Kleinkinder und Kranke). Damit gehört Quecksilber neben Dioxinen und Nitraten zu den Umweltgiften, deren Maximalwert am ehesten ausgeschöpft oder sogar schon überschritten ist [GBE 1998]. Der MAK (**M**aximale **A**rbeitsplatz **K**onzentration)-Wert in Deutschland für gasförmiges metallisches Quecksilber $\text{Hg}^0(\text{g})$ wurde mit 0,1 mg/m³ und der für Stäube organischer Hg-Verbindungen mit 0,01 mg/m³ festgelegt. [BGVV 1998]

Organoquecksilberverbindungen werden in Wasserorganismen (z.B. Fischen) angereichert und gelangen auf diese Weise in die menschliche Nahrungskette. Anorganische Quecksilberverbindungen neigen nicht zur Bioakkumulation, aus ihnen kann jedoch in verunreinigten Gewässern durch Mikroorganismen das gesundheitlich relevante Methylquecksilber gebildet werden. Fischfressende Vogel- und Säugetierarten können dadurch in besonderem Maße gefährdet sein. Die WHO hat für Lebensmittel und Fisch in ihrer Richtlinie (CAC/GL 7-1991) folgende Höchstwerte für Quecksilber festgesetzt:

max. Höchstgehalt in Fisch 0,5 mg/kg (Raubfische 1,0 mg/kg),
in anderen Lebensmitteln 0,05 mg/kg.

Die häufigsten Symptome einer Quecksilbervergiftung nach Kurzzeitexposition sind Reizungen der Augen, der Haut und der Atemwege, Lungenentzündung, vereinzelt

Lungenödeme und mögliche Schädigungen der Nieren. Alle Symptome treten unter Umständen zeitverzögert auf. Eine wiederholte Exposition oder Langzeitexposition führt in der Regel zur Bildung von Gefühlsschwankungen, psychischer Instabilität, Tremor, Wahrnehmungsstörungen, Sprachstörungen sowie zu Schädigungen des Zentralnervensystems und der Nieren. Im Tierversuch ist eine Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit festgestellt worden. Das bekannteste Beispiel einer massenhaften Quecksilbervergiftung ist die japanische Minamata-Krankheit. Von einer dauerhaften Gehirnschädigung durch organische Quecksilberverbindungen in Folge der Minamata-Katastrophe wurden zwischen 1953 und 1969 schätzungsweise 15.000 Menschen betroffen, über 500 Menschen starben. Ursache war der Verzehr von quecksilberbelastetem Fisch. Aufgrund dieses Ereignisses sind in Japan die schärfsten Umweltgesetze eines Industriestaates erlassen worden.

2. Gesetzliche Rahmenbedingungen für die Verbrennung von Kohle und Abfall

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand der Gesetzgebung in Europa und Deutschland zur Begrenzung der Quecksilberemission für die Verbrennung von Kohle und Abfall aufgezeigt. Hauptaugenmerk liegt auf der komplexen Thematik der Mitverbrennung von Abfällen in Kohlekraftwerken. Außerdem werden die aktuellen gesetzlichen Initiativen bei der Kohleverbrennung in den USA aufgezeigt.

2.1 Europa

Die Verbrennung von Abfällen wird derzeit in Europa durch drei Richtlinien aus den Jahren 1989 und 1994 geregelt, von denen die älteren dem Stand der Technik nicht mehr entsprechen. In den Richtlinien 89/369/EWG und 89/429/EWG sind die maximal gültigen Emissionen aus der Verbrennung von Siedlungsabfällen für bestehende und neu zu errichtende Feuerungsanlagen aufgeführt. In diesen Richtlinien aus dem Jahr 1989 sind für einige Stoffe, wie Dioxine und Quecksilber, keine Grenzwerte angegeben. Im Jahr 1994 wurde die Richtlinie 94/67/EG erlassen, in der für die gefährlichsten Abfälle (gemäß Artikel 1 Absatz 4 der Richtlinie 91/689/EWG) die Bedingungen für den Betrieb von Verbrennungsanlagen sowie Emissionsgrenzwerte für Quecksilber, Dioxine und Furane in Zahlen festgelegt sind. In der Richtlinie ausgenommen sind z.B. stark PCB-haltige Abfälle, ungefährlicher Klärschlamm und von den Richtlinien 89/369/EWG und 89/429/EWG erfaßter Siedlungsabfall.

Die Rechtsvorschriften der EU gelten zur Zeit also nur für die Verbrennung von bestimmten gefährlichen Abfällen und für die Verbrennung von festem Siedlungsabfall. Dazwischen klafft eine Lücke für viele andere Abfallarten mit ebenso heterogener Zusammensetzung. Als Motivation für eine neue Richtlinie sind die im fünften Aktionsprogramm „Gemeinschaftsprogramm für Umweltpolitik und Maßnahmen im Hinblick auf eine dauerhafte und umweltgerechte Entwicklung“ formulierten Ziele der Vermeidung und Beschränkung von Belastungen der Umwelt sowie der daraus resultierenden Gefahren für die menschliche Gesundheit infolge der Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen aufgeführt.

Der Vorschlag für die neue Richtlinie zur Verbrennung von Abfällen (2000/C 25/02) ist am 07.10.1998 von der Europäischen Kommission dem Europaparlament vorgelegt worden. Der Rat der Europäischen Union hat daraufhin am 12.07.1999 in einem geänderten Vorschlag eine Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen auf den Weg gebracht. Dieser Vorschlag ist im Europäischen Parlament am 14./15.3.2000 in Straßburg in 2. Lesung diskutiert

worden. Die vorgeschlagene Richtlinie 2000/C25/02 umfaßte sowohl die Verbrennung von Siedlungsmüll, die Verbrennung von ungefährlichen Abfällen und Abfälle, die nicht nach Richtlinie 94/67/EG als gefährlicher Abfall eingestuft sind, wie Altöl, Lösungsmittel und klinische Abfälle.

Zu den wichtigsten Zielen dieses neuen Richtlinienentwurfs zur Verbrennung von Abfällen gehörte die Verschmelzung der alten bestehenden Regelungen und Richtlinien zu einer einheitlichen Richtlinie für die Abfallverbrennung. Weitere Ziele waren unter anderen die Festlegung von Grenzwerten für Dioxine und Furane, die Gleichbehandlung der Mitverbrennung und der Monoverbrennung von Abfällen sowie die einheitliche Begrenzung der partikelgebundenen und gasförmigen Schwermetalle. Geplant war unter anderem eine mindestens 70 %ige Verringerung der gesamten Emissionen von Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg) und Blei (Pb) bezogen auf die Werte des Jahres 1995. [EG 2000]

Tabelle 2.1: Grenzwerte für Emissionen in die Luft für Verbrennungsanlagen in Europa (Angaben in mg/m³)

Emissionen	neue EU-Richtlinie 2000/76/EG (Anhang II.2)	neue EU-Richtlinie 2000/76/EG (Anhang II.1)	geltende EU- Grenzwerte (89/369/EWG)	geltende EU- Grenzwerte (94/67/EG)
Anwendung	Abfallverbrennung (Mitverbrennung in fossil bef. Anlagen)	Abfall- Mitverbrennung in Zementöfen	Siedlungsabfall	gefährlicher Abfall
Bezug-O ₂	11 % (6 %)	10 %	11 %	11 %
CO ₂	-	-	-	-
Gesamt-Staub*	10 (30)	30	30	10
CO	50	k.A.****	100	100
SO ₂	50 (200)	50	300	50
NO _x	200 (200)	800 (best. Anlagen) 500 (Neuanlagen)	-	300
HCl	10	10	50	10
HF	1	1	2	0,7
Cd + Tl	0,05	0,05	-	0,05
Hg	0,05	0,05	-	0,05
Cd + Hg	-	-	0,2	-
Andere Schwermetalle**	0,05 (0,5)	0,5**	6***	0,5**
Dioxine	0,1 (0,1) ng/m ³	0,1 ng/m ³	-	0,1 ng/m ³
VOCs (TOC)	10	10	20	10

() Mischungsregel für Großanlagen > 300 MW_{th} ** Summe aus Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V
* einschließlich PM₁₀ *** Summe aus Pb, Cr, Cu und Mn ≤ 5 mg/m³; und Ni + As ≤ 1 mg/m³

**** Emissionsgrenzwerte für CO können von den zuständigen Behörden festgelegt werden.

[m³ = Normkubikmeter]

Nach zahlreichen Änderungen und einer teilweise Aufweichung der hochgesteckten Ziele ist die neue Richtlinie 2000/76/EG am 04. Dezember 2000 nach der Zustimmung des Rates im zweiten Halbjahr 2000 und der Billigung des Entwurfs vom Vermittlungsausschuß vom Europaparlament endgültig verabschiedet worden.

Die Mitverbrennung ist in Europa derzeit nur für gefährliche Abfälle in der Richtlinie 94/67/EG geregelt. Die neue Richtlinie zur Verbrennung von Abfällen 2000/76/EG regelt auch die Mitverbrennung von ungefährlichen Abfällen und soll so unerwünschte grenzüberschreitende Verbringungen von Abfällen aus Gebieten mit strengen Kontrollen in Gebiete mit weniger strengen Umweltschutzvorschriften verhindern. Das Verfahren zur Berechnung der Grenzwerte für einzelne Schadstoffe bei der Mitverbrennung ist in der neuen Richtlinie in Anhang II aufgeführt. Dieses Verfahren findet nur dann Anwendung, wenn für den relevanten Schadstoff in Anhang II kein Grenzwert (ein sogenannter spezifischer Gesamtemissionsgrenzwert) angegeben ist. Für Quecksilber ist in Anhang II.2 ein Grenzwert von 0,05 mg/m³ (gültig für den jeweiligen Bezugssauerstoffgehalt) für die Mitverbrennung angegeben, die Mischungsregel findet also keine Anwendung. Grenzwerte für die Mitverbrennung sind in Tabelle 2.1 in der linken Spalte für die Mitverbrennung in fossil befeuerten Kraftwerken in Klammern und in der rechten Spalte daneben für die Mitverbrennung in Zementöfen angegeben. Werden mehr als 40 % der freigesetzten Wärme mit gefährlichen Abfällen erzeugt oder werden unaufbereitete gemischte Siedlungsabfälle mitverbrannt sind die Grenzwerte der Abfallverbrennung nach Anhang V der Richtlinie gültig. Anlagen, die Abfallstoffe mitverbrennen, müssen nach EU-Recht wie die Monoverbrennungsanlagen eine Mindesttemperatur von 850°C der Rauchgase und eine Verweilzeit von 2 Sekunden einhalten. Werden Abfälle mit einem Gehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent an halogenierten organischen Stoffen, berechnet als Chloride, mitverbrannt, ist die Temperatur auf 1100°C für 2 Sekunden zu erhöhen.

Eine kontinuierliche Messung der Quecksilberemission wird nicht gefordert, jedoch die Ermittlung der Schwermetallemission mindestens zweimal jährlich bzw. alle drei Monate während der ersten 12 Betriebsmonate.

Die neue EU-Richtlinie schreibt in Anhang IV gemäß der Richtlinie 96/61/EG außerdem Grenzwerte für die Ableitung von Wasser aus Anlagen, die Abfall verbrennen oder mitverbrennen vor (Tabelle 2.2). Gemäß der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung ("IPPC"-Richtlinie - "Council Directive concerning Integrated Pollution Prevention and Control"), die auf

Vorschlag der Kommission am 24.09.1996 vom Rat der Landwirtschaftsminister beschlossen worden, eine Schadstoffverlagerung von der Luft in die Reststoffe der Verbrennung (Schlacke, Staub und Wasser) zu vermeiden ist.

Tabelle 2.2: Grenzwerte für die Ableitung von Wasser aus Verbrennungsanlagen in Europa; gemäß Anhang IV der EU-Richtlinie (2000/76/EG)

Schadstoff	Emissionsgrenzwert in Massenkonzentrationen
Schwebstoffe gemäß 91/271/EWG	95 %/ 30 mg/l sowie 100 %/45 mg/l
Hg und Hg-Verbindungen	0,03 mg/l
Cd und Cd-Verbindungen	0,05 mg/l
Tl und Tl-Verbindungen	0,05 mg/l
As und As-Verbindungen	0,15 mg/l
Dioxine/Furane	0,3 ng/l

Das Ziel der Festlegung von Maximalkonzentrationen in festen Rückständen (Schlacke und Stäube) konnte nicht umgesetzt werden. Vielmehr ist die Entstehung von Rückständen aus dem Betrieb der Verbrennungs- oder Mitverbrennungsanlage zu vermeiden oder hinsichtlich der Menge und Schädlichkeit auf ein Minimum zu beschränken. Feste Rückstände sind soweit wie möglich in der Anlage selbst oder außerhalb dieser unter Einhaltung der einschlägigen gemeinschaftlichen und einzelstaatlichen Rechtsvorschriften zu verwerten.

Die neue Richtlinie gilt für bestehende Anlagen ab dem 28. Dezember 2005. Die Mitgliedstaaten der Europäischen Union sind dazu aufgefordert die erforderlichen Rechts- und Verwaltungsvorschriften bis zum 28. Dezember 2002 zu erlassen und so der Umsetzung der neuen Richtlinie nachzukommen. Die bisher geltenden Richtlinien 89/369/EWG und 89/429/EWG sowie die Richtlinie 94/67/EG werden zum 28. Dezember 2005 aufgehoben.

2.2 Deutschland

In Deutschland unterliegen die Emissionen aus Verbrennungs- und Produktionsprozessen dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG). Für die in dieser Studie relevanten Verbrennungsprozesse sind die Emissionen nach der 13. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (Verordnung über Großfeuerungsanlagen - 13. BImSchV.) oder der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnlich brennbare Stoffe - 17. BImSchV.) geregelt. Nach der 17. BImSchV gilt für die Verbrennung von Abfällen ein Emissionsgrenzwert für Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als Hg, von 0,03 mg/m³. Der Emissionsgrenzwert bezieht sich auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 11 %. Die Verordnung über Großfeuerungsanlagen, die

13. BImSchV, enthält keinen Grenzwert für gasförmiges Quecksilber. Für die Zementherstellung gilt bei Einsatz der in Tabelle 2.3 angegebenen Regelbrennstoffe die TA-Luft, in der lediglich eine Begrenzung für staubförmige anorganische Stoffe mit einer maximalen Massenkonzentration für Cd+Hg+Tl von 0,2 mg/m³ angegeben ist, sofern der Massenstrom an diesen Elementen größer als 1 g/h beträgt. In Tabelle 2.3 sind die einzelnen Verbrennungsprozesse mit dem jeweils gültigen Grenzwert aufgeführt.

Tabelle 2.3: Verbrennungsprozesse und geltende Grenzwerte beim Einsatz von Regelbrennstoffen in Deutschland.

	Regelbrennstoffe	gültiges Gesetz	Gültiger Hg-Grenzwert	Bezugs-wert
Müllverbrennung	Hausmüll, Sondermüll, Klärschlamm	17. BImSchV (Stand: Feb. 1999)	30 µg/m ³	11 % O ₂
Zementherstellung	Steinkohle, Braunkohle, Erdgas, Heizöl S/EL, Petrolkoks	TA-Luft (Stand: Feb. 1986)	kein Grenzwert	10 % O ₂
Kohleverbrennung	Steinkohle, Braunkohle	13. BImSchV (Stand: Jun. 1983)	kein Grenzwert	5 %* bzw. 6 %** O ₂

* Schmelzfeuerung; ** Trockenfeuerung

In Deutschland ist die Mitverbrennung wie folgt definiert. Unter Mitverbrennung versteht man die zeitgleiche Verbrennung von Stoffen, die der 17. BImSchV unterliegen, in Anlagen, die zur Verbrennung fossiler Brennstoffe nach der 13. BImSchV genehmigt sind. Nach der in §5 der 17. BImSchV festgelegten Regelung sind die Emissionswerte der Abgasvolumenströme des Sekundärbrennstoffs und der fossilen Brennstoffe (Nr. 1.2 des Anhangs der 4. BImSchV) getrennt zu ermitteln und durch eine Mischwertbildung als Gesamtbegrenzung im Genehmigungsbescheid festzulegen. Dadurch soll bei der Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen, wie Klärschlamm oder Hausmüllfraktionen, bei der Zementherstellung oder in Kohlekraftwerken einer schadlosen Verwertung dieser Stoffe nach §2 AbfG Sorge getragen werden.

Tabelle 2.4: Grenzwerte für die Mitverbrennung bei der Zementherstellung und in Kohlekraftwerken in Deutschland.

	Mögliche Ersatzbrennstoffe	gültiges Gesetz	Gültiger Grenzwert	Bezugs-wert
Mitverbrennung bei Zementherstellung	u.a.: Altöl, Fraktionen aus Haus- und Gewerbemüll, Gummiabfälle, Textilabfälle, Holz, Klärschlamm, Bleicherde,	Mischgrenzwert aus: Nullemission und 17. BImSchV	ist zu ermitteln	Rechen-größe
Mitverbrennung in Kohlefeuerung	Klärschlamm, Altholz	Mischgrenzwert aus: Nullemission und 17. BImSchV	ist zu ermitteln	Rechen-größe

Dieser Mischgrenzwert wird aus der sogenannten „Nullemission“, also der Emission ohne Einsatz von Sekundärbrennstoff, und dem Grenzwert nach 17. BImSchV unter Berücksichtigung der jeweiligen Bezug-Sauerstoffgehalte in Abhängigkeit vom Anteil des Sekundärbrennstoffs an der Gesamtfeuerungswärmeleistung gebildet. Eine solche Vorgehensweise wird generell für alle Komponenten, für die es bei der Verbrennung des Regelbrennstoffs keinen Grenzwert nach TA-Luft oder 13. BImSchV gibt, zur Grenzwertfestlegung herangezogen. Abbildung 2.1 verdeutlicht dieses Vorgehen anhand der Mitverbrennung in einer Steinkohle-Schmelzfeuerungsanlage.

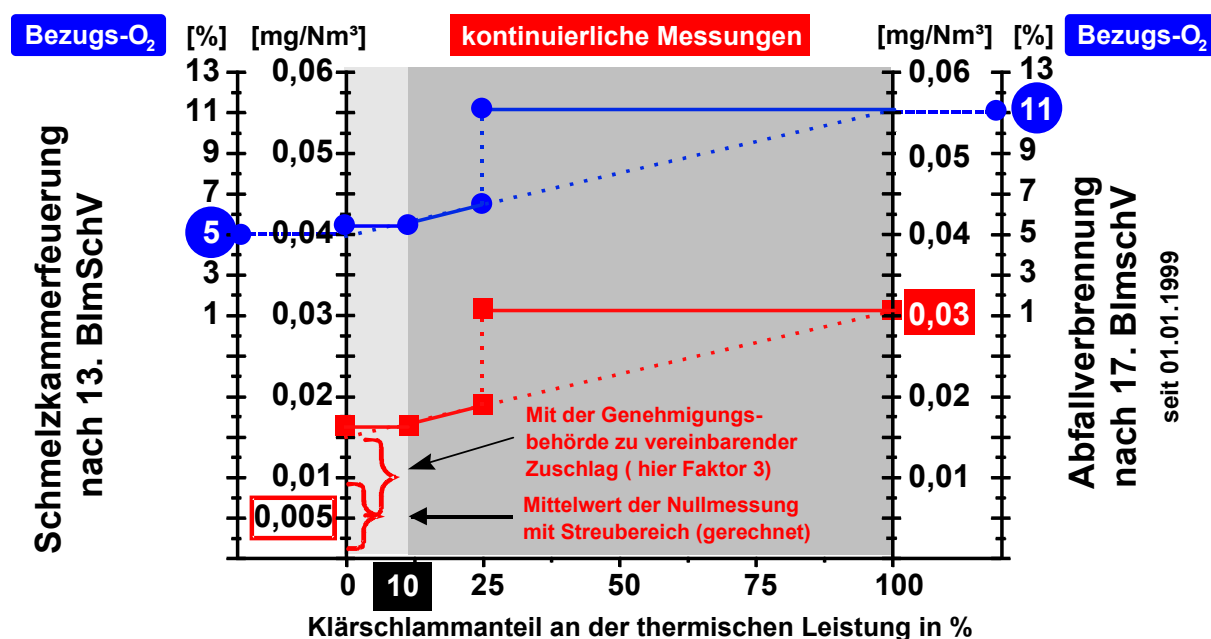


Abbildung 2.1: Grenzwertfestlegung für Quecksilber bei der Mitverbrennung in einer Schmelzfeuerungsanlage.

In Deutschland ist laut 17. BImSchV diese Art der Grenzwertermittlung bei der Mitverbrennung nur dann zulässig, wenn der Anteil des Sekundärbrennstoffs an der jeweiligen Gesamtfeuerungswärmeleistung (FWL) einer Verbrennungseinheit einschließlich des für die Verbrennung benötigten Brennstoffs 25 % nicht übersteigt. Zwischen dem bei Mitverbrennung maximal möglichen Anteil von 25 % und einem Anteil von 10 % ergeben sich die Anteile der Abgasströme durch lineare Interpolation von Nullemissionswert und Grenzwert nach 17. BImSchV. Beträgt der zulässige Anteil des Sekundärbrennstoffs weniger als 10 %, so ist der zugehörige Abgasstrom anhand einer angenommenen Menge von 10 % dieser Einsatzstoffe zu rechnen.

Angaben zu Abfallmengen und Abfallarten, die zur Zeit in Deutschland in Kohlekraftwerken oder bei der Zementherstellung mitverbrannt werden, sind in [SCHEURER 1999] und [SCHIRMER 2000] aufgeführt.

2.3 USA

In den USA ist nach der Verabschiedung des „Clean Air Acts“ im Jahr 1990 von der EPA (Environmental Protection Agency) ein großes nationales Forschungsprojekt zur Bestimmung des Einflusses von Umweltgiften auf die Gesundheit der Bevölkerung ins Leben gerufen worden. Als Ergebnis dieses Projektes wurde 1997 der „Mercury Study Report to Congress“ veröffentlicht, indem die fossil befeuerten Kraftwerke als die größten anthropogenen Emittenten für Quecksilber in den USA identifiziert werden. Im zweiten Bericht 1998, dem sogenannten „Utility Air Toxics Report to Congress“, wurde Quecksilber als das Element mit der höchsten Priorität genannt. Wegen der Toxizität und der Gefahr der Bioakkumulation von Quecksilber wird versucht die Emission aus anthropogenen Quellen per Gesetz zu limitieren. Am 14. Dezember 2000 wurde beschlossen, dass die Emission von Quecksilber aus kohle- und ölgefeuerten Kraftwerken begrenzt werden muß. Die EPA hat eine Grenzwerteinführung bis 15. Dezember 2003 vorgeschlagen, bei einer Umsetzung der Regelung bis zum 15. Dezember 2004. [EPA 2000]

Es ist allerdings anzumerken, dass US-amerikanische Steinkohlen in der Regel eine höhere Quecksilberkonzentration aufweisen, etwa 60 % der Kohlekraftwerke in den USA als einzige Rauchgasreinigungsstufe einen Elektrofilter und nur etwa 3,5 % aller Anlagen eine nasse Rauchgasreinigungsstufe besitzen.

3. Chemische Abläufe bei der Verbrennung und in konventionellen, nachgeschalteten Rauchgasreinigungsstufen

Dieses Kapitel soll einen Einblick in die komplexen Zusammenhänge und Reaktionen von Quecksilber bei der Verbrennung und Abkühlung der Rauchgase geben. Anhand der Auswertung internationaler Literatur und eigenen experimentellen Erkenntnissen wird ein Überblick über Hauptreaktionswege und -mechanismen, beeinflussende Nebenreaktionen und anlagenbedingte Einflußparameter auf die Verteilung der Quecksilberverbindungen im Rauchgas gegeben. Sowohl gleichgewichts- wie auch reaktionskinetische Einflüsse werden berücksichtigt. Wegen ihrer dominierenden Relevanz auf das Verhalten von Quecksilber wird die Chlorchemie intensiv beleuchtet.

3.1 Quecksilber in Abfall und Sekundärbrennstoffen

Quecksilber kann über quecksilberhaltige Produkte oder Zwischenprodukte in die Sekundärbrennstoffe und z.B. auf dem Abwasserweg in den Klärschlamm gelangen. Quecksilber und Quecksilberverbindungen finden in der Landwirtschaft als Schädlingsbekämpfungsmittel, in der Medizin als Zwischenprodukt für Arzneimittel und als Antiseptikum, in der Produktionstechnik als technischer Hilfsstoff, Reagenz und Katalysator, in der Fotografie als Verstärker, in Farben und Lacken, in der Elektrotechnik in Gleichrichtern und als Depolisator in Trockenbatterien sowie als Zwischenprodukt in der Meß- und Regeltechnik vielfältig Anwendung (vgl. Anhang A1). Die brennstofftechnischen Eigenschaften (chemische, mechanische, kalorische und reaktionskinetische Eigenschaften) von sogenannten Sekundärbrennstoffen wie z.B. Klärschlamm, BRAM (Brennstoff aus Müll), Shredderleichtfraktion, Papierreststoffen und Altholz sind aufgrund der verschiedenen stofflichen und chemischen Zusammensetzung sehr unterschiedlich. In Bezug auf Quecksilber und seine Eigenschaften bei der Verbrennung ist die chemische Zusammensetzung des Sekundärbrennstoffes und hier vor allem der Halogen, Schwefel und Aschegehalt von Bedeutung (Tabelle 3.1). Gleichfalls wirkt sich die Homogenität des Ersatzbrennstoffes auf das zeitliche Verhalten einzelner Schadstoffe in den Rauchgasreinigungsanlagen aus.

Tabelle 3.1: Typische Zusammensetzung von Klärschlämmen und Siedlungsabfall.

Brennstoff		Klärschlamm			Siedlungsabfall
Art	Einheit	Rohschlamm kommunal	Rohschlamm industriell	Faulschlamm kommunal	kommunal (unbehandelt)
Literatur		[SÄNGER 1999]			
Asche	Gew.-%, wf	30-40	30-60	40-50	20-45
Schwefel	Gew.-%, waf	0,4-5	1,6-8	1,7-3,2	0,4-2
Chlor	Gew.-%, waf	0,05-0,75	1-3	0,3-1,2	1-6
Quecksilber	mg/kg, waf	0,6-2	4-10	2-7	2-10

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

3.2 Quecksilber in Kohle

Das Vorkommen von Spurenelementen, wie Quecksilber, in Kohlen ist eng mit der Entstehungsgeschichte der Kohle verknüpft. Einlagerungen von Spurenelementen während des Wachstums des pflanzlichen Materials vor der eigentlichen Kohlebildung sowie Anreicherungs Vorgänge mit Komplexbildung während der Kohlebildung bzw. der Zersetzung des pflanzlichen Materials beeinflussen die Spurenelementkonzentration in der Kohle. Quecksilber kommt sowohl in der organischen als auch in der anorganischen Brennstoffsubstanz vor. Der Hauptteil in der organischen Brennstoffsubstanz dürfte

physikalisch gebunden an die dort fein verteilten Mineralien mit einem Durchmesser von 0,01 µm vorliegen. Aus der Rohkohleaufbereitung zur Reduzierung von Aschebildnern und Pyrit mit physikalischen Setzverfahren, bei denen die Dichteunterschiede zwischen den mineralischen (z.B. Dichte von Pyrit: ca. 5 g/cm³) und den organischen Kohlebestandteilen (Dichte: 1,1 bis 1,5 g/cm³) ausgenutzt wird, ist bekannt, dass ein großer Teil des Quecksilbers an Sulfide (Pyrit, Markasit) und an Karbonate (Kalzit, Siderit, Dolomit) gebunden vorliegt [KAUTZ 1984],[O'NEIL 1999]. KAUTZ gibt Konzentrationen für Quecksilber in Sulfiden mit 6 mg/kg und für Karbonate mit bis zu 6 mg/kg an. Reduzierungspotentiale der Waschverfahren bei der Rohkohleaufbereitung liegen nach [O'NEIL 1999] für Quecksilber bei US-amerikanischen Kohlen zwischen 0 % und 78 %.

Typische Konzentrationen von Quecksilber in Kohlen, die in Deutschland verfeuert werden, liegen für Steinkohlen bei etwa 0,05 bis 0,2 mg/kg¹ [MARTEL 2000]. Für Braunkohlen mit 0,05 bis 0,11 mg/kg¹ [BIERBAUM 1996] liegt die Konzentration etwa bei der Konzentration in der Erdrinde 0,08 mg/kg¹ [SMITH 1980]. Angaben über Quecksilbergehalte und Parameter, wie der Asche-, Schwefel- und Chlorgehalt, die das Emissionsverhalten von Hg beeinflussen können sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2: Typische Werte für Asche-, Schwefel-, Chlor- und Quecksilbergehalte in Regelbrennstoffen

Brennstoff		Braunkohle	Steinkohle	Holz
Art	Einheit	deutsche	Import- und deutsche	(unbehandelt)
Asche	Gew.-%, wf	1-5	5-20	2
Schwefel	Gew.-%, waf	0,2-3,2	0,3-1,5	0,1
Chlor	Gew.-%, waf	0,01-0,1	0,01-0,2	0,01
Quecksilber	mg/kg, waf	0,05-0,11	0,05-0,21	<0,05

MARTEL gibt in ihrer Arbeit Werte aus unterschiedlichen Chargen von Steinkohlen an, die im gleichen Kessel verfeuert wurden. Aus unterschiedlichen Lieferungen kann der Schwankungsbereich der Hg-Gehalte angegeben werden (Abbildung 3.1).

¹ mg/kg auf Trockensubstanz bezogen

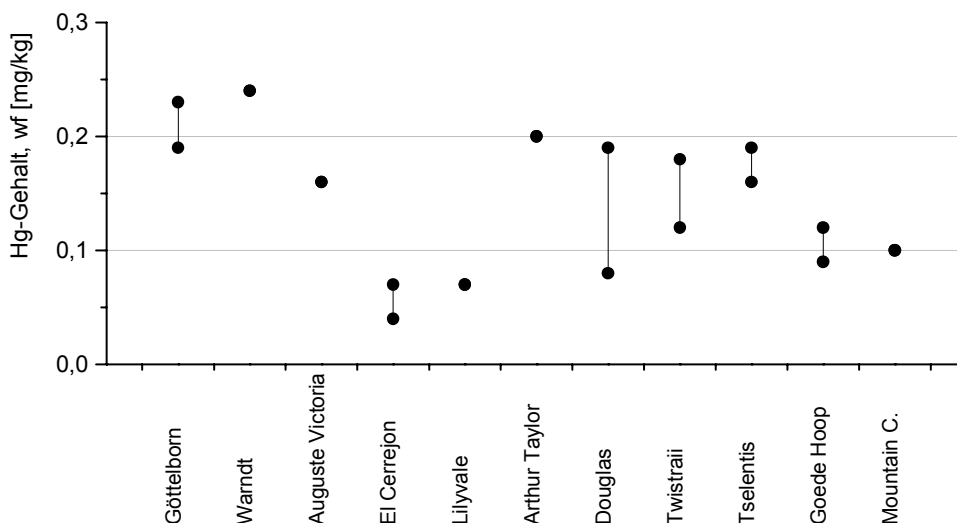


Abbildung 3.1: Hg-Gehalte einiger deutscher Steinkohlen und Importkohlen [IVD 2000-1].

Ebenfalls sind Werte für S-, und Cl-Konzentrationen sowie der CaO- und MgO-Gehalt in den Aschen der gleichen Kohlen angegeben, so dass sehr gut sichtbar wird, in welchen weiten Grenzen die Brennstoffzusammensetzung dieser Komponenten schwanken kann (Abbildung 3.2).

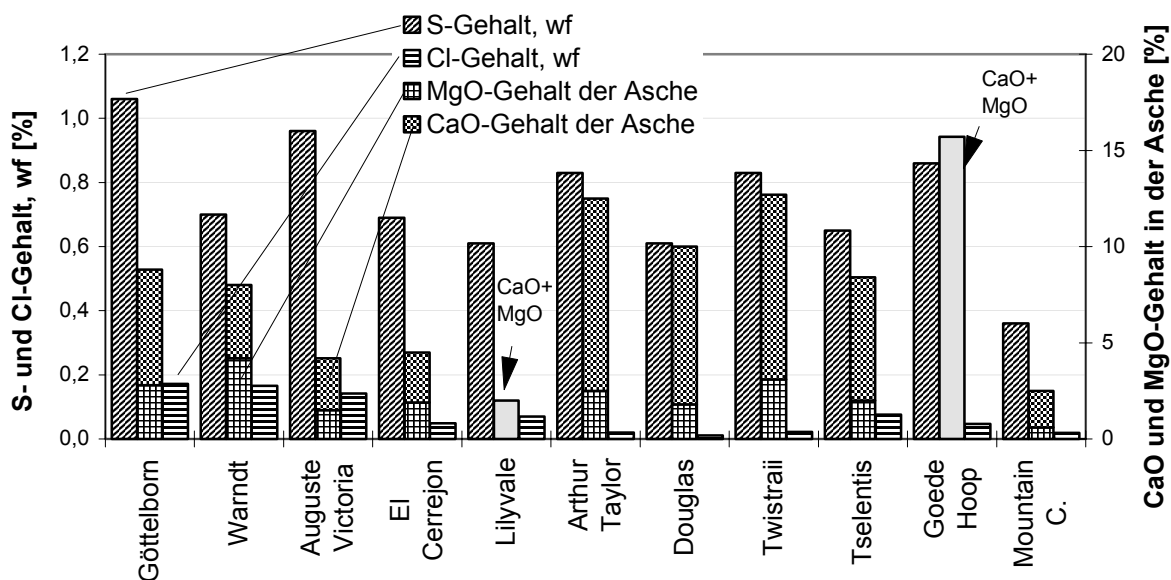


Abbildung 3.2: S-, Cl- und Erdalkaligehalte einiger deutscher Steinkohlen und Importkohlen [IVD 2000-1].

3.3 Verhalten bei der Verbrennung

Das Verhalten von Quecksilber und anderen Schwermetallen bei der Verbrennung kann in zwei Abschnitte unterteilt werden, der Verflüchtigung bzw. Reduktion während des Aufheizvorgangs und der Kondensation bzw. Oxidation während des Abkühlvorgangs. Zunächst werden durch den Verbrennungsvorgang alle leicht flüchtigen Schwermetalle aus der organischen und anorganischen Brennstoffsubstanz durch Verdampfung, Sublimations- und/oder Desorptionsvorgängen freigesetzt. Von besonderer Bedeutung für die Verflüchtigung eines Schwermetalls ist die Prozeßtemperatur im Zusammenhang mit dem zugehörigen Dampfdruck des Elementes. Quecksilber gilt nach einer aus mehreren Untersuchungen erstellten Klassifizierung der Schwermetalle im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Kohlenstaubfeuerung [CLARKE & SLOSS 1992] als sehr leichtflüchtiges Schwermetall (Abbildung 3.3).

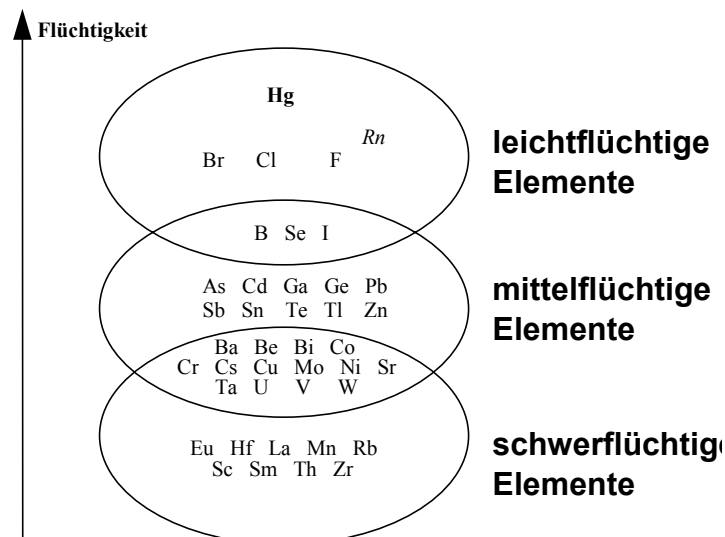


Abbildung 3.3: Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens bei der Verbrennung (in Anlehnung an [CLARKE & SLOSS 1992]).

Bei den üblichen Verbrennungstemperaturen einer Kohlefeuerung und dem hohen Dampfdruck für Quecksilber kann aufgrund der Ergebnisse aus thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen davon ausgegangen werden, dass Quecksilber vollständig gasförmig als metallischer Dampf $Hg^0(g)$ im Rauchgas vorliegt. Dies gilt sowohl in oxidierender [MARTEL 2000] als auch in reduzierender Atmosphäre [ZINTL 1993].

Bei der Verflüchtigung der Schwermetalle bilden sich mit den anderen Rauchgaskomponenten überwiegend leichtflüchtige Schwermetallverbindungen. Schwefel beeinflusst die Verflüchtigung von Quecksilber nur unwesentlich, während die Halogene (Chlor, Brom, Iod), und hier vor allem der Chlorgehalt eines Brennstoffs, durch die Bildung von leicht flüchtigem Quecksilberchlorid zu einem erhöhten Verflüchtigungsverhalten von

Quecksilber führen. In oxidierender Atmosphäre (Verbrennung mit Luftzahl $\lambda \geq 1$) bilden sich vorzugsweise die Oxide der Elemente, in geringerem Maße auch Sulfide, Sulfate, Carbonate und Silikate. Im Vergleich dazu entstehen in reduzierender Atmosphäre (Vergasung oder Verbrennung mit unterstöchiometrischer Luftmenge, $\lambda < 1$) vorwiegend Sulfide, Chloride, Carbonyle und Hydride [KRIZIKALLA 1993]. Die Siedepunkte einzelner Schwermetallverbindungen können sich erheblich von dem des elementaren Schwermetalls unterscheiden. Für Quecksilber liegen die Siedepunkte der relevanten Verbindungen vergleichsweise nah beieinander (Hg: 357°C; HgCl₂: 302°C; HgO: 400°C; Hg₂Cl₂: 383°C) (vgl. Anhang A1).

3.4 Verhalten bei der Abkühlung der Rauchgase

Während der Abkühlung der Rauchgase entscheiden die mit den anderen Rauchgaskomponenten gebildeten Verbindungen über den Verbleib der Schwermetalle in der Gasphase oder über die Kondensation auf den Aschepartikeln. Der Verbleib der Schwermetalle in den Reststoffen einer Feuerung (Schlacke, Flugstaub und Reingas) wird maßgeblich von den Siedepunkten und damit von der Temperatur der Ausschleusung der Reststoffe beeinflusst. In Abbildung 3.4 ist deutlich ein Zusammenhang zwischen der Flüchtigkeit einzelner Schwermetalle und ihrem Verbleib in den Produktausgängen anhand einer Müllverbrennung dargestellt.

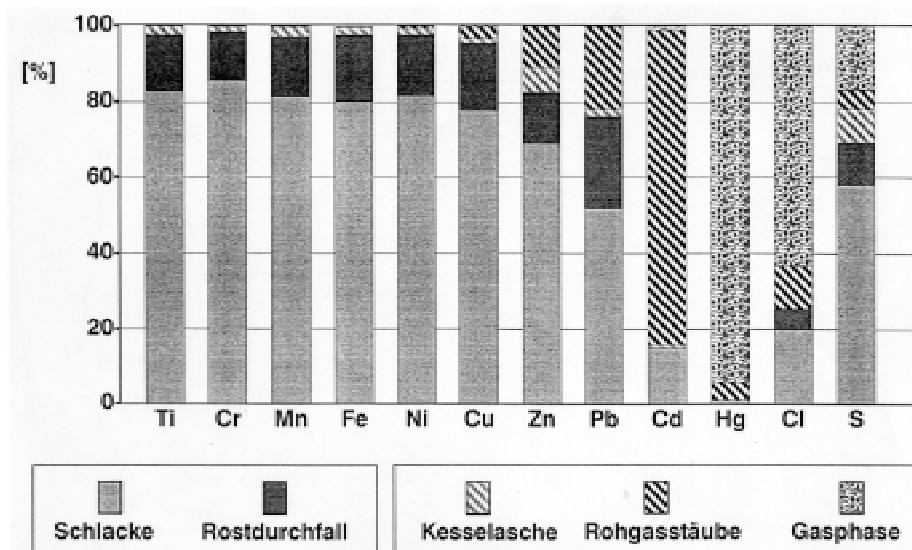


Abbildung 3.4: Elementverteilung in den Produktausgängen einer Müllverbrennung [SEIFERT].

Die Haupteinflüsse auf die Verteilung des Elements Quecksilber und seiner Verbindungen auf die Produktströme einer Kohlefeuerung sind in Anhang A 2 beispielhaft bei der Mitverbrennung von Klärschlamm dargestellt. Die Darstellung soll als Zusammenfassung von Erkenntnissen aus durchgeführten Messungen und Ergebnissen aus der Literatur

verstanden werden und einen Überblick über das Verhalten von Quecksilber beim Aufheiz- und Abkühlvorgang geben. Im weiteren wird auf theoretische Betrachtungen und einzelne Phänomene näher eingegangen.

Thermodynamische Untersuchungen mit dem Fließschema-Simulationsprogramm ASPEN PLUS® (simultane Berechnung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte durch Minimierung der Gibbschen Enthalpie) in [MARTEL 2000] ergeben für eine reine Kohlenfeuerung, dass Quecksilber während der Abkühlung oberhalb etwa 700°C vorwiegend elementar und vollständig gasförmig im Rauchgas vorliegt (Abbildung 3.5). 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 HgCl₂(g) und HgBr₂(g). Unterhalb ca. 550°C ist HgCl₂(g) die vorherrschende Verbindung. Meßwerte aus Veröffentlichungen zur Quecksilberbilanzierung können die Ergebnisse aus den theoretischen Berechnungen der Speziesverteilung entlang des Abkühlweges tendenziell bestätigen [FAHLKE 1993], [LINAK 1997], [VERHULST 1996]. Eine theoretische Ermittlung der Schwermetallspeziation, z.B. mit einem Simulationsprogramm, kann jedoch aufgrund der Vielzahl der ablaufenden, zum Teil unbekannt, chemisch-physikalischen Vorgänge im Feuerraum und bei der Abkühlung der Rauchgase sowie der sehr kurzen Verweilzeiten der Rauchgase im Kessel allenfalls einen Anhaltspunkt für die Verteilung der einzelnen Spezies entlang der Rauchgasreinigung liefern sowie einen Einblick in das Elementverhalten geben.

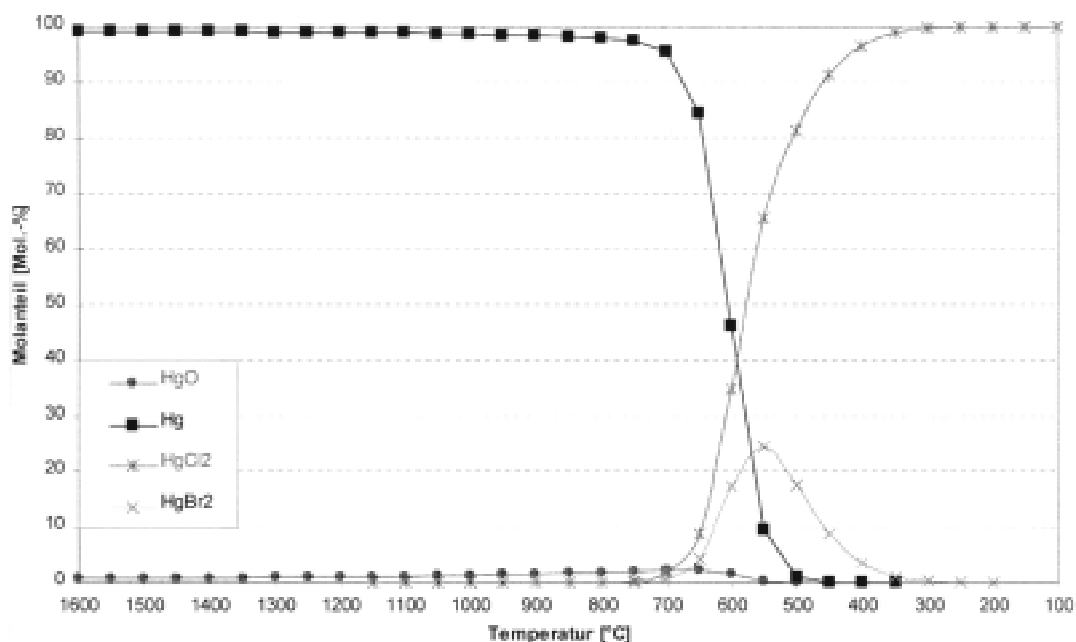
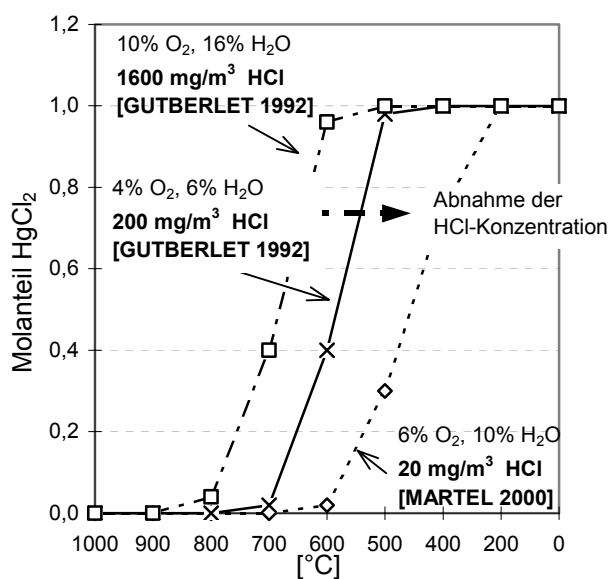


Abbildung 3.5: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung mit ASPEN PLUS® des Konzentrationsverlaufs der Quecksilberverbindungen im Rauchgas einer Kohlefeuerung (deutsche Steinkohle) [MARTEL 2000].



Bedingt durch die veränderte Elementarzusammensetzung von Abfallstoffen ist bei der Müllverbrennung mit einer anderen Rauchgaszusammensetzung zu rechnen. Insbesondere der Chlorgehalt führt zu erhöhten Konzentrationen an HCl oder Chloriden im Verbrennungsgas. Die Bildung von HgCl₂ erfolgt bei der Müllverbrennung, aufgrund der höheren HCl-Konzentration, bereits bei höheren Temperaturen.

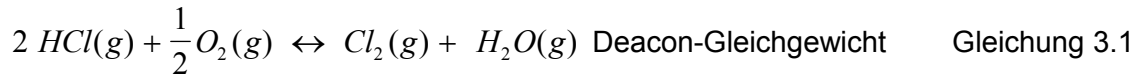
(Abbildung 3.6)

Abbildung 3.6: Gleichgewichtsverteilung von HgCl₂/Hg⁰ als Funktion der Temperatur und unterschiedlicher Gaszusammensetzungen.

Aus mehreren Messungen an Müllverbrennungsanlagen [BRAUN 1988] ist bekannt, dass am Kesselaustritt und nach Elektrofilter praktisch kein Hg⁰(g) vorhanden ist. Eine Erhöhung der HCl-Konzentration im Rohgas bewirkt eine Konvertierung von Hg⁰(g) zu HgCl₂(g) im Rauchgaspfad. In [BRAUN 1994] konnte durch die Zugabe von NaCl zum Schlamm einer Klärschlammverbrennung der metallische Anteil des Gesamtquecksilbers von 30 - 35 % auf ca. 5 % reduziert werden.

3.4.1 Reaktionsmechanismen

Aus der Vielzahl denkbarer Reaktionen mit anderen Rauchgaskomponenten, werden hier nur die bei der Verbrennung von Kohle und Abfall relevanten Reaktionsmechanismen näher beschrieben. Ergebnisse aus mehreren thermodynamischen Untersuchungen [MARTEL 2000], [FAHLKE 1993], sowie Messungen zur Speziation von Quecksilber in Laboranlagen und an großtechnischen Anlagen zeigen, dass die Reaktion von Quecksilber mit dem Halogen Chlor und seinen Verbindungen für die Oxidation von Quecksilber von entscheidender Bedeutung sind. Nicht nur die Höhe der Chlorkonzentration im Rauchgas, sondern auch die auftretenden Chlorverbindungen sind von Bedeutung. Die Verteilung der beiden bedeutendsten Chlorverbindungen im Rauchgas wird durch das Deacon-Gleichgewicht beschrieben. (Gleichung 3.1).



$$K_c = \frac{(c_{\text{HCl}})^2 (c_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{(c_{\text{H}_2\text{O}})(c_{\text{Cl}_2})} = \sqrt{p_0 / (RT)} \exp(C_1 - C_2 / T) \text{ mit } p_0 = 10^5 \text{ N / m}^2, C_1 = 8,929, C_2 = 7241 \text{ K}$$

Das Deacon-Gleichgewicht ist unterhalb etwa 500°C kinetisch gehemmt (Abbildung 3.7).

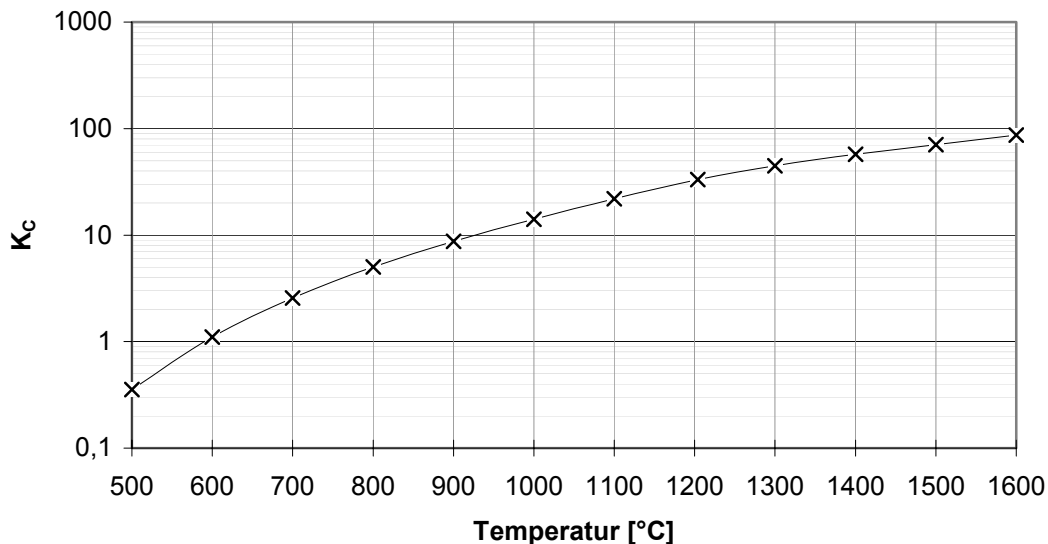
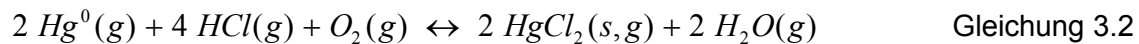
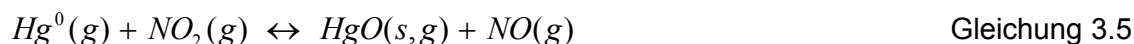


Abbildung 3.7: Temperaturabhängigkeit des Deacon-Gleichgewichts.



Die Reaktionen von Quecksilber mit Cl₂ oder HCl im Rauchgas werden im allgemeinen als die dominierenden Reaktionen angesehen. Nach [SEIGNEUR 1994] liegt die Reaktionsrate für die Reaktion von elementarem Hg⁰ mit Cl₂ 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 HgCl₂ als mit HCl. Die Reaktionsraten wurden jedoch bei Umgebungstemperatur ermittelt, sind also nicht direkt übertragbar auf die Bedingungen in einer heißen Rauchgasatmosphäre. Einen direkten Einfluß auf die Lage des Deacon-Gleichgewichts nach Gleichung 3.1 hat außerdem der Sauerstoff- und der Feuchtegehalt im Rauchgas.

Hg⁰(g) kann im Rauchgas auch mit O₂ und NO₂ nach Gleichung 3.4 bzw 3.5 reagieren. Homogene Gasphasenreaktionen mit NH₃, N₂O, SO₂, H₂S 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 3.5) 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.

Eine Erklärung für den höheren ionischen Quecksilberanteil im Rauchgas einer Müllverbrennung bei gleicher Temperatur kann der Einfluß einer höheren HCl -Konzentration auf die Lage des Deacon-Gleichgewichts nach Gleichung 3.1 und damit auch auf die Lage der Gleichgewichtsreaktionen nach den Gleichungen 3.2 und 3.3 sein.

Im Folgenden werden verschiedene Einflüsse auf den Zusammenhang zwischen auftretenden Chlorverbindungen, insbesondere durch die Lage des Deacon-Gleichgewichts, und der Oxidation von Quecksilber diskutiert.

3.4.2 Katalytische Materialien

Die Kinetik der Bildungsreaktion von Quecksilber(II)-chlorid nach Gleichung 3.2 und 3.3 hängt entscheidend von der Lage des Deacon-Gleichgewichtes (Gleichung 3.1) ab. Molekulares Chlor (Cl_2), als Oxidationsprodukt von HCl , kann homogen oder heterogen gebildet werden. Der Bildungsprozess nach Deacon setzt unterhalb etwa 500°C eine katalysierte Reaktion voraus. Als katalytische Phase kommen feste und flüssige Grenzflächen (z.B. Metalloxide) und insbesondere Dämpfe bestimmter Metallsalze in Frage. Bisher bekannt sind Metallverbindungen mit Cu , Fe , Cr . In Anwesenheit von HCl bilden sich aus Metalloxiden Metallchloride, die wiederum mit dem Rauchgassauerstoff reagieren können und Cl_2 freisetzen. Eine gesteigerte Oxidation von Hg konnte außerdem bei Anwesenheit von Eisenoxid (Fe_2O_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanoxid (TiO_2) festgestellt werden [GHORISHI 1998], [ZYGARLICHE 2000]. Befindet sich SO_2 oder SO_3 im Rauchgas kann es zur Inhibierung der Bildung von Metallsalzen kommen und so eine Bildung von Cl_2 unterdrückt werden.

Ein Einfluß der Edelmetalle in DeNOx-Katalysatoren auf die Einstellung des Deacon-Gleichgewichts bzw. die Katalyse der Oxidationsreaktion nach Gleichung 3.1 und 3.2 wird in mehreren Arbeiten vermutet [GUTBERLET 1992], [FAHLKE 1995], [HOCQUEL 2000-1]. In [GUTBERLET 1992] wird die oxidierende Wirkung von High-dust-DeNOx-Anlagen auf Quecksilber in Messungen an Großanlagen erstmals erwähnt und mögliche

Reaktionsmechanismen aufgezeigt. FAHLKE stellt bei der Bestimmung der Speziesverteilung von Quecksilber entlang des Rauchgasreinigungsweges eine sprunghafte Zunahme des HgCl_2 -Anteils nach High-dust-Katalysator fest. In Laborversuchen konnten Gemische aus Chlorwasserstoff und Luft an verschiedenen DeNOx-Katalysatoren entsprechend dem Deacon-Gleichgewicht zur Reaktion gebracht und elementares Chlor erzeugt werden. Laborversuche mit verschiedenen synthetischen Gasgemischen aus HCl, Hg, H_2O und O_2 zeigen die Möglichkeiten einer vollständigen Oxidation des metallischen Quecksilbers an einem High-dust-Katalysatorelement [HOCQUEL 2000-1]. Gleichzeitig wird von einer ausgeprägten adsorptiven Wirkung des Katalysators für Quecksilber bei Temperaturen von etwa 340°C und geringen HCl-Konzentrationen berichtet. Die oxidative Wirkung einiger Stoffe zur Verbesserung der Abscheideleistung der nachgeschalteten nassen Reinigungsstufen wurde in den USA im Auftrag des Electric Power Research Institute (EPRI) und dem U.S. Department of Energy untersucht und wird derzeit in Feldversuchen getestet [EPRI 1999].

3.4.3 Abkühlgeschwindigkeit

Nach den Ergebnissen thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen müßte Quecksilber in der Gasphase bei einer Temperatur von ca. 200°C vollständig als Hg(II) vorliegen. Ergebnisse aus Messungen an Kohlefeuerungen mit high-dust DeNOx in [GUTBERLET 1992] und [FAHLKE 1995] zeigen elementare Quecksilberanteile im Bereich zwischen 4 und 10 %. [GUTBERLET 1992] berichtet in Anlagen ohne DeNOx sogar von einem elementaren Anteil von 35 %. Eine Erklärung der Diskrepanz von Rechnung und Messung ist die kinetische Hemmung des Deacon-Gleichgewichts bei Temperaturen unter 500°C . Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen gehen von der Einstellung der Reaktionsgleichgewichte und unendlichen Reaktionszeiten aus. Die kurze Verweilzeit der Rauchgase im Kessel und Rauchgasweg sowie Konzentrationen von Quecksilber im ppb Bereich führt nicht zu einer vollständigen Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts, dies gilt insbesondere für den Temperaturbereich unterhalb von etwa 500°C [SENIOR 2000]. Außerdem hängt eine thermodynamische Berechnung des Gleichgewichtszustandes von Elementverbindungen entscheidend von der Vollständigkeit und Genauigkeit der verwendeten Stoffdaten und Rechenalgorithmen ab. Die Vielzahl der im Feuerraum und bei der Abkühlung der Rauchgase ablaufenden chemisch-physikalischen Vorgänge sind bis dato wenig erforscht, kinetische Daten zum Stofftransport sind bisher unzureichend bekannt.

Den Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit wird bei theoretischen Betrachtungen unter Berücksichtigung der Kinetik bzw. der Abkühlgeschwindigkeit in [SENIOR 2000-1] des

Systems C-H-O-N-Cl deutlich. Während unendlich kleine Abkühlgeschwindigkeiten (lange Verweilzeiten) zu einer Einstellung des Gleichgewichtszustandes und zu einer Cl_2 -Bildung von etwa 0,7 % der Cl-Input-Konzentration führt, nimmt die gebildete Cl_2 -Konzentration bei Abkühlgeschwindigkeiten, die in der Größenordnung eines Kohlekraftwerkes (200 bis 500 K/s) liegen, deutlich ab. (Abbildung 3.8)

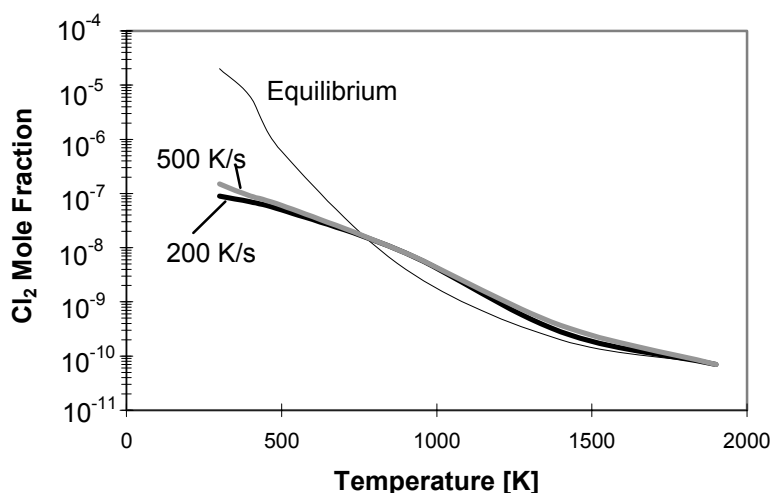


Abbildung 3.8: Cl_2 -Konzentration im Rauchgas als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten [SENIOR 2000-1].

Um den Einfluß der Chlorkomponenten auf die Speziation von Quecksilber unter kraftwerkstypischen Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wurde am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart ein elektrisch beheizter Reaktor mit einer Laborrauchgasreinigungsanlage verbunden. Ein synthetisches Gasgemisch aus N_2 , H_2O , O_2 , HCl und Hg wurde durch den Brenner in die heiße Zone des Reaktors (1150°C) dosiert und mit einem Saugzug durch die Rauchgasreinigung (DeNOx-Katalysator, E-Filter, Wäscher), gefördert. Die Abkühlung des Synthesegases erfolgt mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwas über 500 K/s auf eine Temperatur von unter 500°C . Um den Einfluß des Katalysators zu verdeutlichen wurde ein Versuch mit beheiztem leerem Katalysatorgehäuse (ohne KAT-Steine), dargestellt in Abbildung 3.9, und ein Versuch mit bestücktem Katalysatorgehäuse, dargestellt in Abbildung 3.10, durchgeführt. Ohne Katalysator liegt der metallische Quecksilberanteil in Abhängigkeit der HCl -Konzentration zwischen etwa 20 und 60 %.

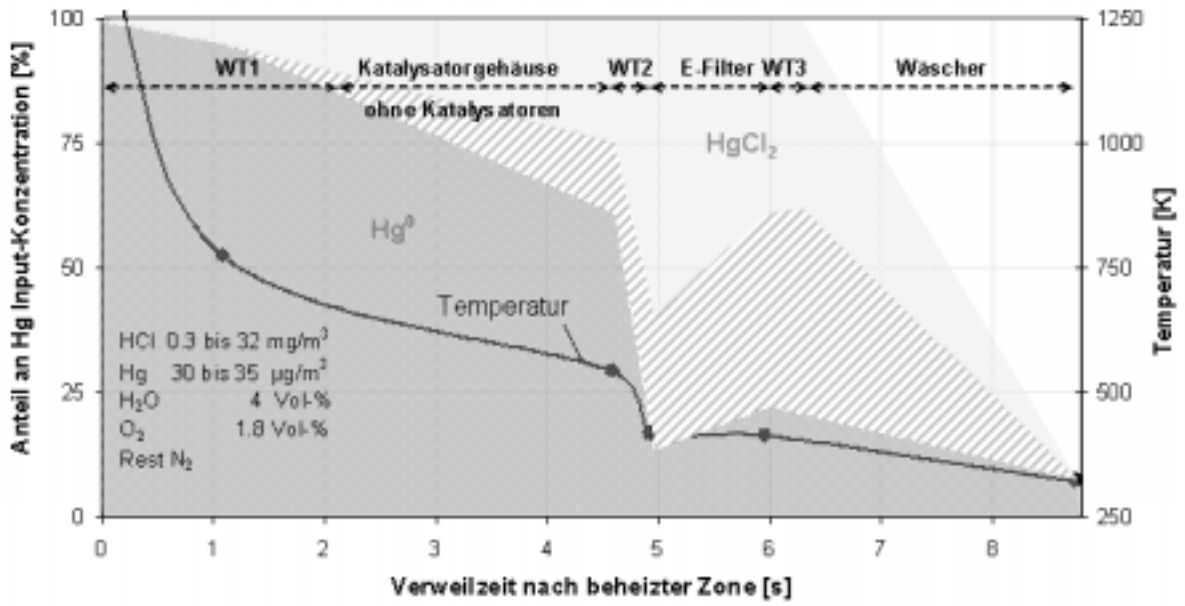


Abbildung 3.9: Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, ohne Katalysator [HOCQUEL 2000-2].

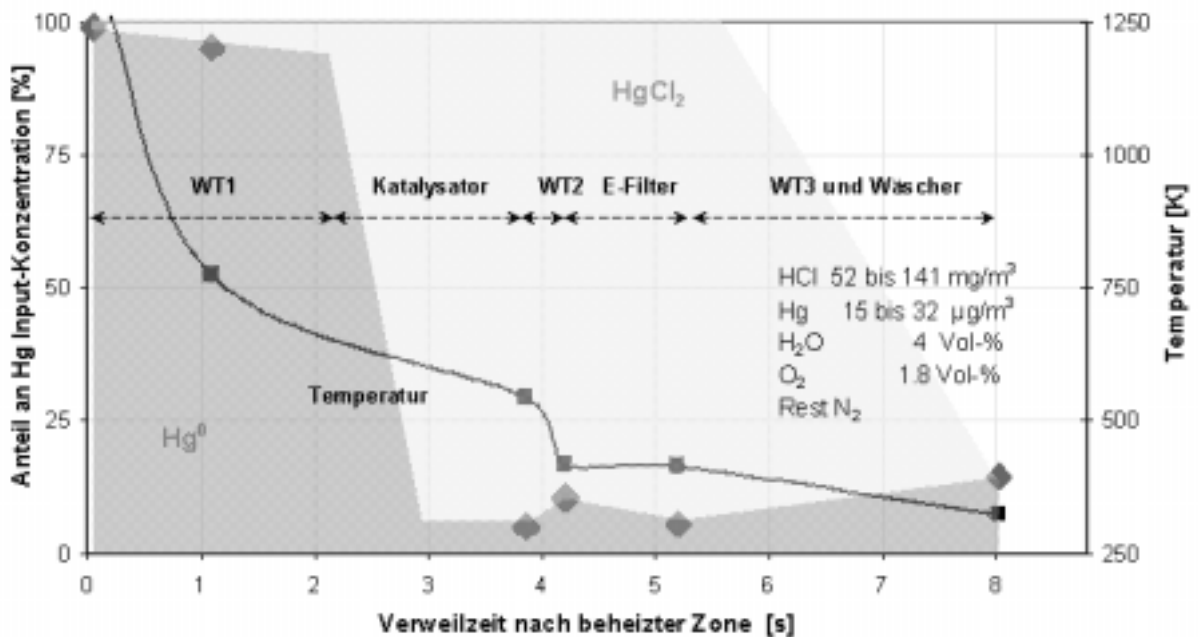


Abbildung 3.10: Hg-Speziation in Abhängigkeit des Temperaturprofils, mit Katalysator [HOCQUEL 2000-2]

Mit Katalysatorelement liegt der metallische Quecksilberanteil nach der ersten Katalysatorlage bei etwa 5 %.

Weitere Ergebnisse aus reaktionskinetischen Überlegungen zum Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Bildung von Cl_2 bei tieferen Temperaturen zeigen, dass eine sehr schnelle Abkühlung mit Abkühlraten von 5000 bis 10000 K/s (Rauchrohrkessel bei Verbrennung hoch-chlorhaltiger Rückstände) durch Quenchen der Rauchgase aus höheren Temperaturen zu einer Erhöhung der Cl_2 -Konzentration führt [STAPF & DOMSCHKE 1999].

Aus dem Deacon-Gleichgewicht wird außerdem deutlich, dass höhere H_2O - und niedrigere O_2 -Konzentrationen im heißen Rauchgas zu niedrigeren Cl_2 -Konzentrationen nach der Abkühlung führen. Niedrige Cl_2 -Konzentrationen werden mit einer niedrigen Feuerraumtemperatur mit anschließender Abwärmenutzung, das heißt lange Abkühlzeiten, erreicht. Eine zusätzliche Wasserdampfeindüsung bei hohen Cl-Gehalten im Brennstoff kann die Cl_2 -Bildung zusätzlich reduzieren.

3.4.4 Rauchgaskomponenten

In den USA zeigen Ergebnisse aus umfangreichen Untersuchungen der Environmental Protection Agency (EPA) zur Speziation von Quecksilber im Rauchgas bei der Verfeuerung nordamerikanische Steinkohlen in 62 Kohlekraftwerken, dass der elementare Quecksilberanteil vor der Flugstaubabscheidung im wesentlichen vom Chlorgehalt der Einsatzkohle abhängt. Der elementare Hg-Anteil am Einlaß des Elektrofilter PCD (particulate control device¹) variiert in weiten Grenzen zwischen über 90 und wenigen Prozent (Abbildung 3.11). Einhergehend mit der Abnahme des $\text{Hg}^0(\text{g})$ -Anteils ist eine Zunahme des partikelgebunden-Anteils ($\text{Hg}(\text{p})$) mit steigendem Chlorgehalt zu erkennen (Abbildung 3.12).

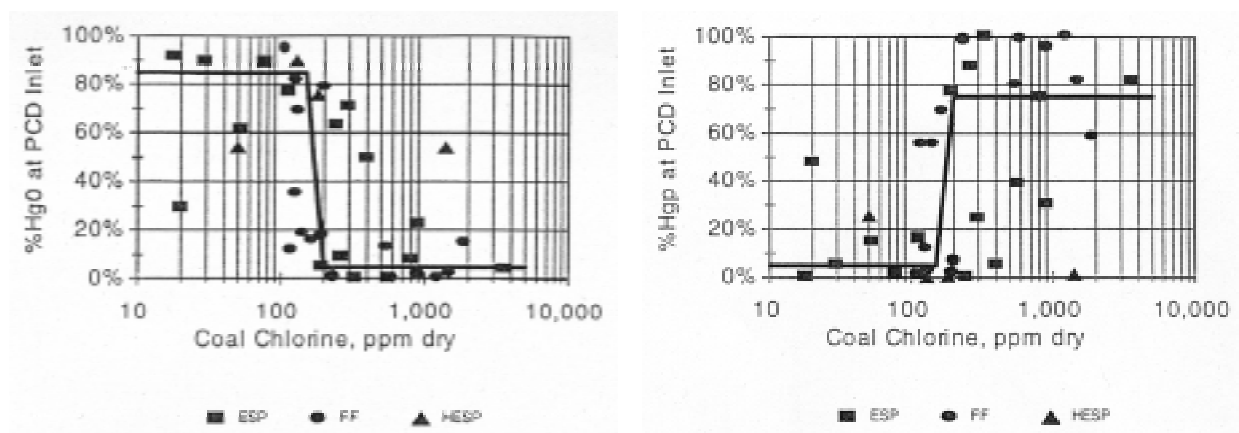


Abbildung 3.11/3.12: Anteil von gasförmigem $\text{Hg}^0(\text{g})$ bzw. partikelgebundenem $\text{Hg}(\text{p})$ Quecksilber in Abhängigkeit des Cl-Gehaltes der Einsatzkohle [SENIOR 2000].

¹ ESP=Elektrofilter; FF=Gewebefilter; HESP=Hochtemperaturgewebefilter

Die für die Reaktion verfügbare HCl-Konzentration hängt außer vom Cl-Gehalt des Brennstoffes auch vom Cl/S-Verhältnis und dem Ca/S-Verhältnis des Brennstoffes ab. [BORN 1999] hat mit Hilfe thermodynamischer Berechnungsverfahren den Einfluß von Brennstoffparametern auf die Elementbilanz von Chlor dargestellt. Er stellt fest, dass der höhere Schwefelgehalt der Steinkohle zur Bindung der Alkalien führt und damit in weit größerem Maße zur HCl-Bildung beiträgt. Im Temperaturbereich möglicher Quecksilber-Oxidationsreaktionen ($T < 700^{\circ}\text{C}$) kann dadurch bei gleichem Cl/S-Verhältnis durch variierende CaO-Gehalte des Brennstoffs die Bildung von HgCl_2 aus verfügbarem HCl und metallischem Quecksilber beeinflusst werden. Abbildung 3.13 verdeutlicht den Unterschied von Braun- und Steinkohle hinsichtlich der Möglichkeit einer Bildung von molekularem Chlor bei tieferen Temperaturen.

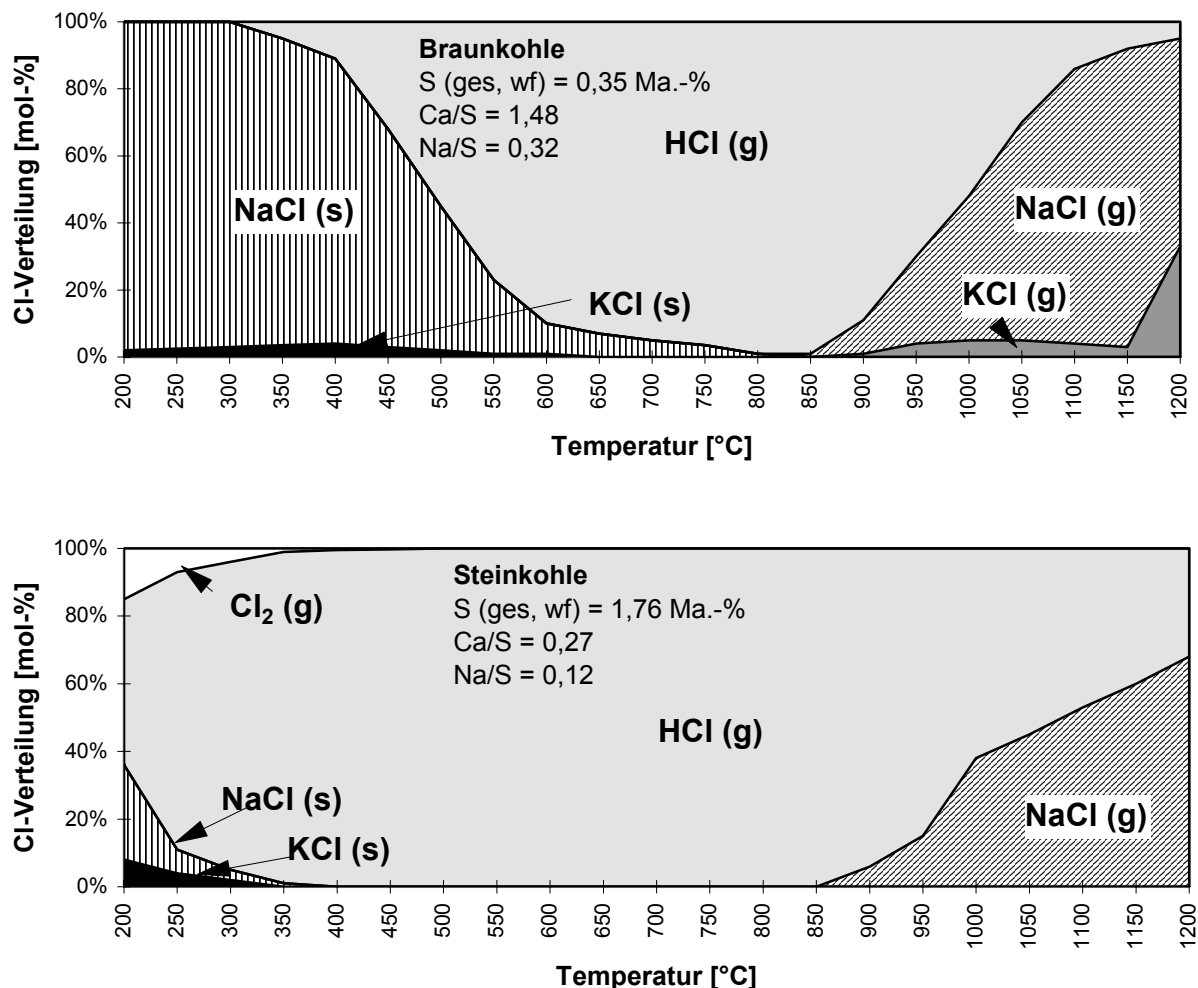
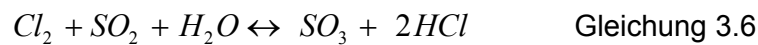


Abbildung 3.13: Beispielhafte Chlorbilanz von Braun- und Steinkohle [BORN 1999]

Während bei der Steinkohle die Möglichkeit einer Cl_2 -Bildung im Rauchgas während der Abkühlung bei Temperaturen ab etwa 400°C thermodynamisch möglich ist, kann dies bei der dargestellten Braunkohle nicht beobachtet werden. Bei Untersuchungen in den USA wird in einem vom Department of Energy (EPA) finanzierten Feldversuch von einer Bildung von

Cl₂ bei der Verbrennung von Steinkohlen berichtet. Die gemessenen Anteile an Cl₂ lagen an den drei untersuchten Anlagen bei 4 %, 5 % und 45 % des Gesamt-Cl-Gehalts im Rauchgas [MILLER 2000]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in Rauchgasen einer Kohlefeuerung das Auftreten von Cl₂ nicht auszuschließen ist. Eine schnelle, homogene Gasphasenreaktion von Cl₂ mit Quecksilber ist also denkbar.

In [XIE 2000], [LIU 2000] wird berichtet, dass in Anwesenheit von Schwefel die Bildung von Cl₂ unterdrückt wird. In [LAUDAL 2000] wird berichtet, dass SO₂ bei Nichtvorhandensein von katalytisch wirksamer Flugasche eine Oxidation von Hg mit Cl₂ vollständig unterdrückt. Folgende Reaktion gilt als wahrscheinlich (Gleichung 3.6):



Die Erhöhung des Schwefelgehaltes im Rauchgas durch Zugabe von Schwefel in die Brennkammer oder zum Brennstoff ist ein bekanntes Verfahren zur Unterdrückung der Bildung von freiem Chlor und damit einer Vermeidung der Nachbildung von polychlorierten Dibenzodioxinen/furanen (PCDD/F) bei der Müll- oder Sondermüllverbrennung.

Die Bildung von Alkalisulfiden ($T_{\text{optimal}} = 1100 - 850^\circ\text{C}$) bei vergleichsweise höheren Temperaturen gegenüber Alkalichloriden ($T_{\text{optimal}} = 650-400^\circ\text{C}$) führt im Verlauf der Abkühlung der Rauchgase zu einer frühzeitigen Belegung der aktiven Alkalioberflächen mit Schwefel. Diese sogenannte Selbstentschwefelung reduziert die SO₂-Konzentration im Rauchgas bei genügend hohem Alkalien-Gehalt (Na, K, Ca, Mg) des Brennstoffs signifikant.

Der teilweise hohe CaO-Gehalt in der Asche (bis etwa 20 Gew-%) verbunden mit einem insgesamt höheren Aschegehalt von Klärschlämmen (bis 50 Gew-%) führt bei der Mitverbrennung von Klärschlamm in Steinkohlefeuerungen zu einer signifikanten Erhöhung der angebotenen CaO-Oberfläche im heißen Rauchgas. Der Einfluß von CaO auf die Speziation von Quecksilber bei Temperaturen von etwa 300°C konnte in [HOCQUEL 2000-1] bei Messungen an einem Verbrennungsreaktor im Technikumsmaßstab und gleichzeitiger Dotierung von HCl und CaO demonstriert werden (Abbildung 3.14).

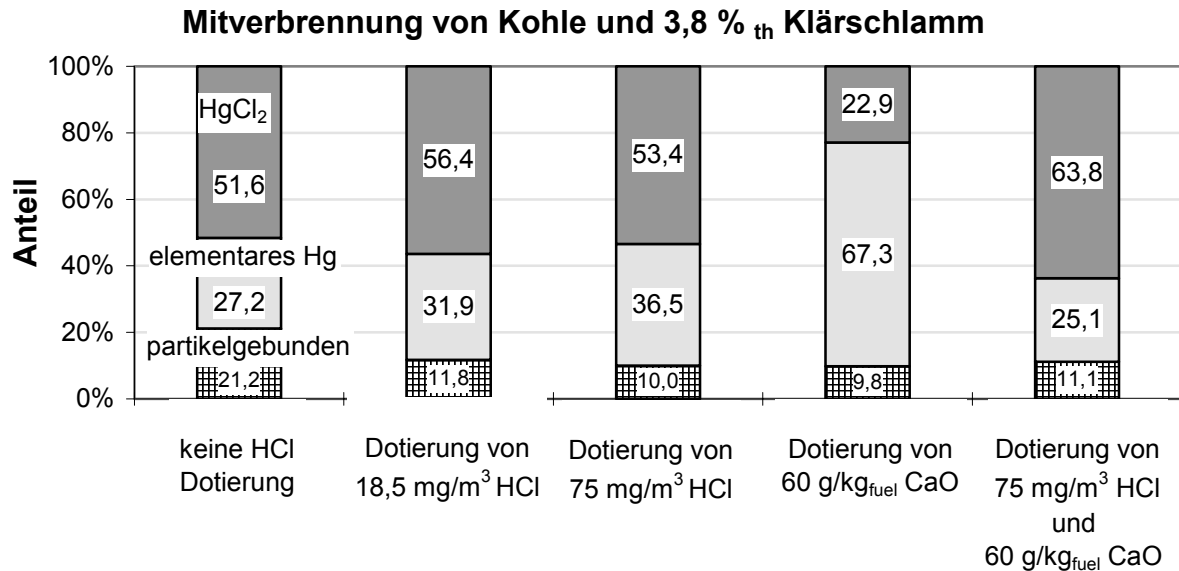


Abbildung 3.14: Einfluß von HCl und CaO-Dotierung auf die Speziesverteilung von Quecksilber [HOCQUEL 2000-3].

Bei der Mitverbrennung von 3,8 %_{th} Klärschlamm mit einer deutschen Steinkohle wurde das Rauchgas mit unterschiedlichen Mengen an HCl dotiert. Eine Dotierung des Rauchgases mit HCl führte bei einer Probenahmetemperatur von etwa 300°C zu einer signifikanten Verringerung des partikelgebundenen Quecksilberanteils. Die Dotierung von CaO-Pulver in die heiße Zone des Reaktors erhöhte den gemessenen elementaren Quecksilberanteil von ca. 30 auf nahezu 70 %. Die gleichzeitige Dotierung von CaO und HCl führte gegenüber der ursprünglichen Speziesverteilung zu einem geringeren partikelgebundenen Anteil bei geringfügig höheren Anteil an gasförmigem HgCl₂.

In [ZYGARLICHE 1998] wurden ebenfalls Wechselwirkungen zwischen Quecksilber, Chlor und alkalischen Bestandteilen der Flugasche, insbesondere CaO, mit einer hochbituminösen Kohle aus dem Powder River Basin, untersucht. Darin wird festgestellt, dass die Fähigkeit der CaO-reichen Flugasche gasförmiges Quecksilber zu sorbieren durch hohe HCl-Gehalte negativ beeinflusst wird. Dies steht im Einklang mit der bereits bekannten Inhibierung der Quecksilbersorption durch HCl bei CaO-haltigen Sorbentien.

3.4.5 Zusammenfassung

Quecksilber ist in den fossilen Energieträgern Stein- und Braunkohle in der Größenordnung von deutlich weniger als 1 ppm enthalten. In der Verbrennungszone einer Kohlefeuerung wird Quecksilber verdampft und liegt bei den hohen Temperaturen von über 1100°C vollständig als elementarer Quecksilberdampf im Konzentrationsbereich einiger µg/m³ vor. Während der Abkühlung der Rauchgase wird elementares Quecksilber von den

Rauchgaskomponenten oxidiert. Zahlreiche thermodynamische Untersuchungen zeigen, dass Quecksilber(II)-chlorid (HgCl_2) die bestimmende oxidierte Quecksilberverbindung im Rauchgas ist. Eine thermodynamische Berechnung der Gleichgewichte kann dabei einen Einblick in das Elementverhalten und die bestimmenden Reaktionswege vermitteln. Aus kinetischer Sicht ist die Reaktion mit molekularem Chlor (Cl_2) die vorherrschende Bildungsreaktion für HgCl_2 . Aber auch eine Reaktion mit HCl ist denkbar, wenngleich die Reaktion direkt oder über mehrere Zwischenschritte wesentlich langsamer abläuft.

Obwohl allgemein angenommen wird, dass die Oxidation von Hg^0 vorwiegend über homogene Gasphasenreaktionen abläuft, belegen experimentelle Untersuchungen den katalytischen Einfluß von Feststoffen auf die Oxidation von Quecksilber, zum Beispiel auf high-dust-Katalysatoren oder Flugaschen (Kohlenstoff, Eisenoxid). Eine Oxidation von elementarem Quecksilber an DeNOx-Katalysatoren in high-dust-Schaltung wurde mehrfach beobachtet. Eine gesteigerte Oxidation von Hg konnte bisher bei Anwesenheit von Eisenoxid (Fe_2O_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titanoxid (TiO_2) festgestellt werden. Auch andere Flugaschebestandteile (Kohlenstoff, CaO) beeinflussen die Speziesverteilung von Hg signifikant. Die sauren Rauchgasbestandteile HCl , SO_2 , NO , NO_2 beeinflussen ebenfalls in Anwesenheit von Flugasche und kohlenstoffhaltigen Adsorbentien die Speziation von Quecksilber in der Gasphase.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Speziation von Hg durch die Vielzahl der ablaufenden, weitgehend unbekannteren Gas-Feststoffreaktionen beeinflusst wird. Die bei der Oxidation von Quecksilber ablaufenden heterogenen Reaktionsmechanismen können wegen des intensiven Kontakts der Gaskomponenten mit der inhomogenen, aus unterschiedlichen kristallinen, amorphen und kondensierten Phasen bestehenden Flugaschen sehr komplex sein.

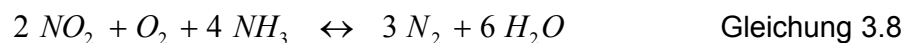
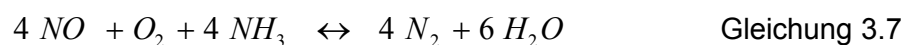
Es wird außerdem deutlich, dass bei vorhandener Reinigungstechnik nicht die Quecksilberkonzentration des Brennstoffes allein für die Konzentration im Reingas verantwortlich ist. Vielmehr haben eine Vielzahl anderer Parameter, wie die Brennstoffzusammensetzung, vor allem der Cl-, S-, CaO-Gehalt im Brennstoff und der Aschegehalt, die Zusammensetzung der Flugstäube, die Temperatur- und Prozessführung entlang der Rauchgasreinigung einen entscheidenden Einfluß auf die Speziesverteilung von Quecksilber im Rohgas vor den Reinigungsstufen. Die Anteile an $\text{Hg}(p)$, $\text{Hg}^0(g)$ und $\text{HgCl}_2(g)$ im Rohgas entscheidet maßgeblich über die Abscheideeffizienz der einzelnen Reinigungsstufen und hat damit einen direkten Einfluß auf die gasförmige Quecksilberemission.

3.5 Verhalten in der Rauchgasreinigung

Betrachtet wird im folgenden das Verhalten von $\text{Hg}(p)$, $\text{Hg}^0(g)$ und $\text{HgCl}_2(g)$ in verschiedenen bei der Kohle- und Abfallverbrennung eingesetzten Reinigungsverfahren. Die Abscheideeffizienz für Quecksilber einzelner Rauchgasreinigungsstufen hängt entscheidend von den Anteilen der im Rohgas vorhandenen Quecksilberverbindungen ab. Nach einer kurzen Erläuterung der grundsätzlichen Funktionsweise wird detailliert auf die Abläufe eingegangen, die das Abscheideverhalten oder die Speziesverteilung von Quecksilber beeinflussen können.

3.5.1 Katalysator

Der Einsatz von Katalysatoren ist eine gängige Methode um Spurenstoffe aus Abluft- oder Rauchgasströmen zu entfernen. In Steinkohlekraftwerken werden Katalysatoren seit Anfang der 80er Jahren eingesetzt, um das im Rauchgas vorhandene NO_x zu reduzieren. Beim sogenannten SCR-Verfahren (selektive katalytische Reduktion) erfolgt mit zusätzlich eingedüstem NH_3 (Ammoniakgas oder Ammoniakwasser) und Rauchgas- O_2 bei Temperaturen von etwa 280 bis 420°C eine Umsetzung von NO_x zu N_2 und H_2O . Die chemischen Reaktionen lassen sich vereinfachend durch die beiden folgenden Gleichungen beschreiben.



Der Katalysator bewirkt im angegebenen Temperaturbereich eine Beschleunigung der Reaktionen. Hierzu wird als aktive Komponente hauptsächlich Vanadiumpentoxid V_2O_5 in eine Wabenstruktur, meist aus Titandioxid TiO_2 bestehend, eingebracht. Als dritte Komponente ist entweder Wolframtrioxid WO_3 oder Molybdäntrioxid MoO_3 zugesetzt.

In Müllverbrennungsanlagen kann der Katalysator zusätzlich die Aufgabe eines Oxidationskatalysators zur Minderung der Dioxin- und Furan-Emissionen übernehmen. In Laboruntersuchungen von [HAGENMAIER 1989] hatte sich gezeigt, dass Katalysatoren auf Basis von TiO_2 oder Fe_2O_3 besonders wirksame Oxidationskatalysatoren für chlorierte Kohlenwasserstoffe darstellen. In Messungen an Pilotanlagen zeigte sich allerdings, dass dieser Oxidationsmechanismus nur in Abwesenheit oder bei sehr geringen Konzentrationen von NH_3 stattfindet. Eine Zerstörung der Dioxine und Furane kann jedoch nach [FAHLENKAMP 1991] durch eine geeignete Dimensionierung des Katalysatorvolumens in die SCR-Anlage zur Entstickung integriert werden.

Eine SCR-Anlage kann an verschiedenen Stellen in der Rauchgasreinigung installiert werden. Abbildung 3.15 zeigt schematisch die gängigen Varianten. Die bei Kraftwerken weit verbreitete High-Dust-Schaltung, hat aufgrund der anderen Rauchgaszusammensetzung bei der Abfallverbrennung mehrere Nachteile. Im Rauchgas und Flugstaub vorhandene Schwermetalle und Spurenstoffe können eine Minderung der Katalysatoraktivität verursachen. Flugstäube können zu Ablagerungen bis hin zu Verstopfungen der Waben führen [GLINKA 1995].

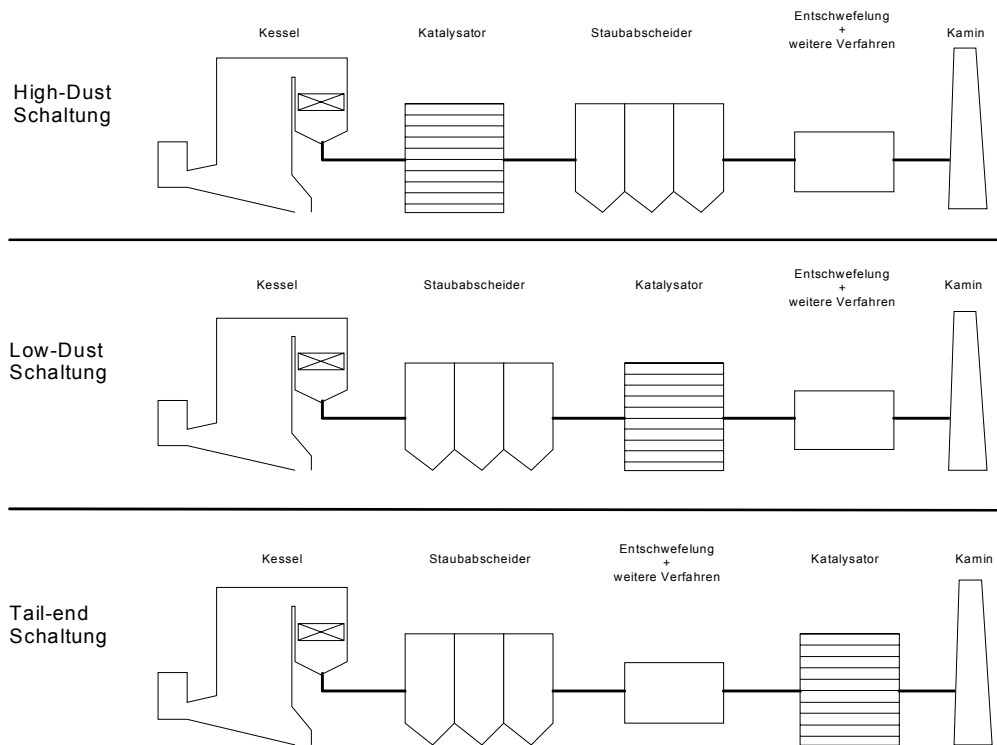


Abbildung 3.15: Schaltungen des SCR-Verfahrens in der Rauchgasreinigung einer Rostfeuerung.

An Abfallverbrennungsanlagen hat sich deshalb die Tail-End-Schaltung etabliert. Der Katalysator befindet sich also hinter der Abscheidung der Flugstäube und der sauren Schadstoffe am Ende der Rauchgasreinigungsstrecke. Die Betriebstemperatur der Katalysatoren bei der Abfallverbrennung von etwa 300°C macht bei einer Installation der SCR-Anlage nach den Wäschern einen gas- oder ölbefeuerten Brenner zur Wiederaufheizung der Rauchgase erforderlich. Die Entwicklung neuer Katalysatoren für Abfallverbrennungsanlagen zielt deshalb auf Betriebstemperaturen auf niedrigerem Niveau. Andere Entwicklungen gehen in Richtung der Anordnung der Katalysatoren in High-Dust-Schaltung oder nach Grobstaubabscheidung in Low-Dust-Schaltung direkt hinter dem Konvektionsteil des Kessels. Ausgeführte Anlagen stehen in Malmö (Schweden) und in der MVA Würzburg (Neubau dritte Verbrennungslinie).

Den Einfluß von Katalysatoren auf das Verhalten von Quecksilber hat GUTBERLET Anfang der 90er Jahre in Deutschland erstmals an Steinkohle-Kraftwerksanlagen untersucht. Bei Untersuchungen an drei Trockenfeuerungen und einer Schmelzfeuerung konnte übereinstimmend festgestellt werden, dass metallisches Quecksilber an High-Dust-DENOX-Anlagen oxidiert wird. Vor den Anlagen lag ein Anteil von 40 bis 60 % metallisches Quecksilber $\text{Hg}^0(\text{g})$ vor, hinter Katalysator ist der metallische Anteil auf 2 bis 12 % abgefallen (Abbildung 3.16). An einer Tail-End-DENOX-Anlage zeigte sich keine eindeutige, allenfalls eine geringfügige Tendenz zur Oxidation, zumindest jedoch bei weitem nicht in dem Ausmaß wie bei High-Dust-Schaltungen. [GUTBERLET 1992]. GUTBERLET führte dies auf das weitgehende Fehlen von Chlorwasserstoff im Reingas hinter REA zurück.

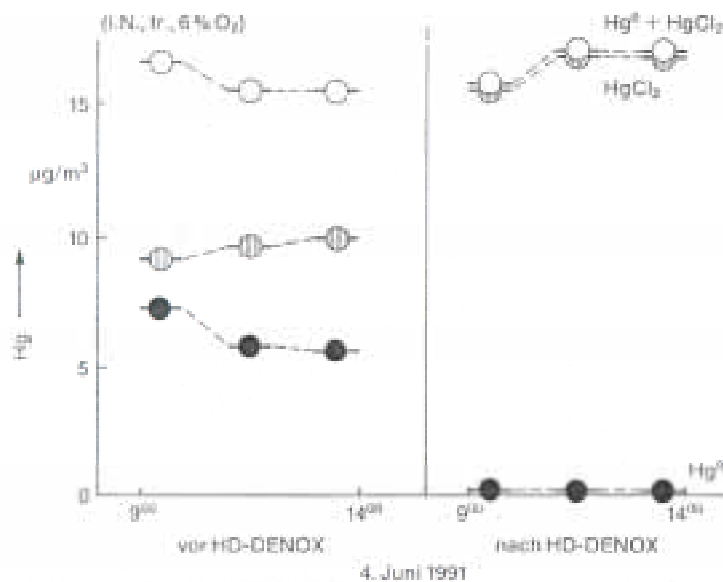


Abbildung 3.16: Quecksilberspezies vor und hinter High-Dust Katalysator, Trockenfeuerung mit Feinkohle [GUTBERLET 1992].

Die Oxidation von elementarem Quecksilber an High-Dust-Katalysatoren wurde bei Kraftwerksmessungen von [FAHLKE 1995] und in Labormessungen [HOCQUEL 2000-1] bestätigt. Es wurde auch beobachtet, dass die Oxidation von Quecksilber am Katalysatoren schnell und innerhalb nur einer Katalysatorlage nahezu vollständig abläuft. Wird NH_3 zur Stickoxidreduktion eingedüst, führt vermutlich die Belegung der Oberfläche der ersten Lage mit NH_3 zu einer Inhibierung der Quecksilberoxidation. Die Reaktion läuft dann in der darauffolgenden Lage des DeNOx-Katalysators ab (Abbildung 3.17). Die inhibierende Wirkung von NH_3 auf das Oxidationsverhalten ist auch bei der Oxidation von chlorierten Kohlenwasserstoffen beobachtet worden [HAGENMAIER 1990].

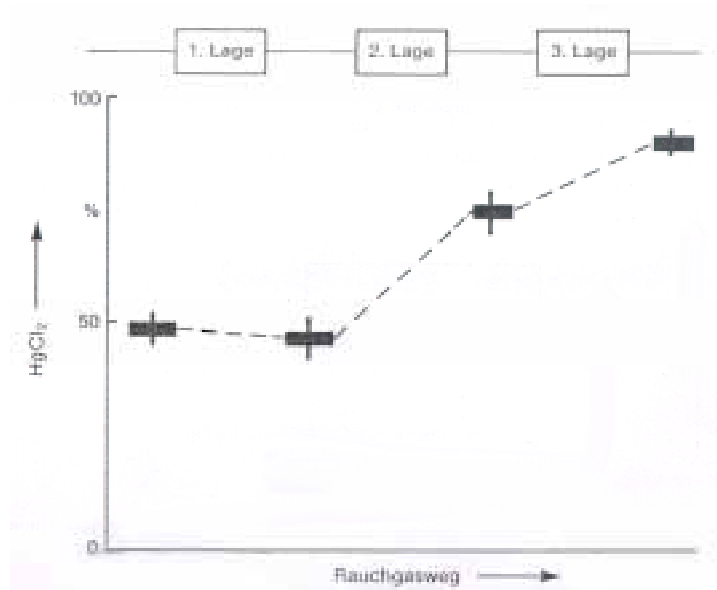


Abbildung 3.17: Oxidation von Quecksilber am High-Dust Katalysator, Schmelzfeuerung mit Ballastkohle [GUTBERLET 1992].

Welcher Vorgang für eine derart schnelle Oxidation von Quecksilber verantwortlich ist, konnte bisher nicht vollständig geklärt werden. Denkbar ist eine Reaktion von elementarem Quecksilber mit am Katalysator gebildetem freiem Chlor (Cl_2). Durch die kinetische Hemmung des Deacon-Gleichgewicht im Temperaturbereich unterhalb 500°C kann es in Anwesenheit eines Katalysators zur Nachbildung von Cl_2 kommen. Laborversuche [HALL 1991] zeigten, dass Quecksilber im Konzentrationsbereich bis $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit wenigen ppm freiem Chlor innerhalb von etwa 1 bis 1,5 Sekunden vollständig zu HgCl_2 reagiert. Eine weitere Möglichkeit ist die Abfolge einer Physisorption von metallischem Quecksilber an die Oberfläche des Katalysators, einer Reaktion mit anderen dort gebildeten Metallsalzen zu HgCl_2 und einer nachfolgenden Desorption von HgCl_2 . Der beschriebene Reaktionsmechanismus bedarf jedoch noch einer grundsätzlichen Klärung.

Neben dieser oxidativen Wirkung von Katalysatoren auf Quecksilber (vgl. Kapitel 3.5, Bilder 3.10 und 3.11) wurde im Laborversuch ein ausgeprägtes Adsorptionsverhalten des verwendeten Katalysators bei Rauchgastemperaturen um 320°C festgestellt [HOCQUEL 2000-1]. Quecksilber wird bei niedrigen HCl-Konzentrationen am Katalysator eingespeichert, während höhere HCl-Konzentrationen den Speichereffekt verringern (Abbildung 3.18).

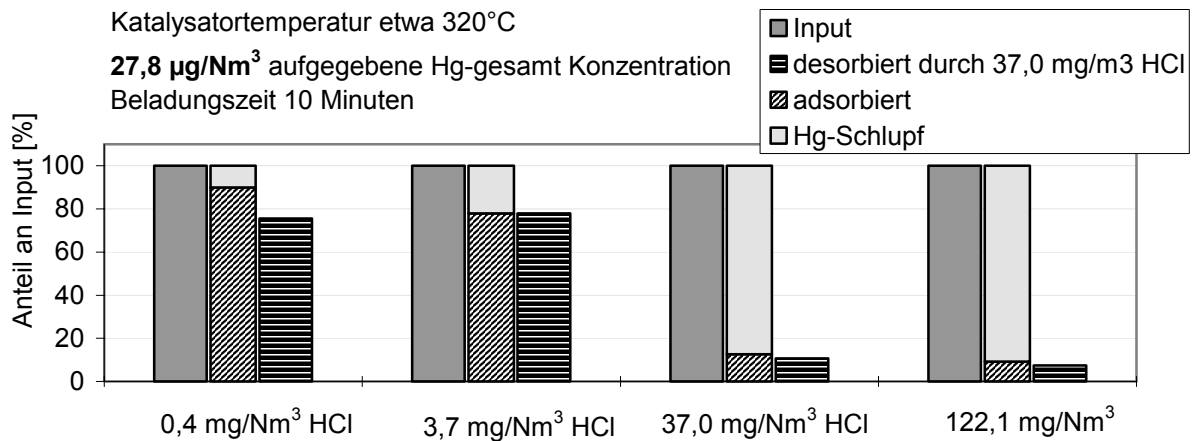


Abbildung 3.18: Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quecksilber an Katalysatoren in Abhängigkeit der HCl-Konzentration [HOCQUEL 2000-1].

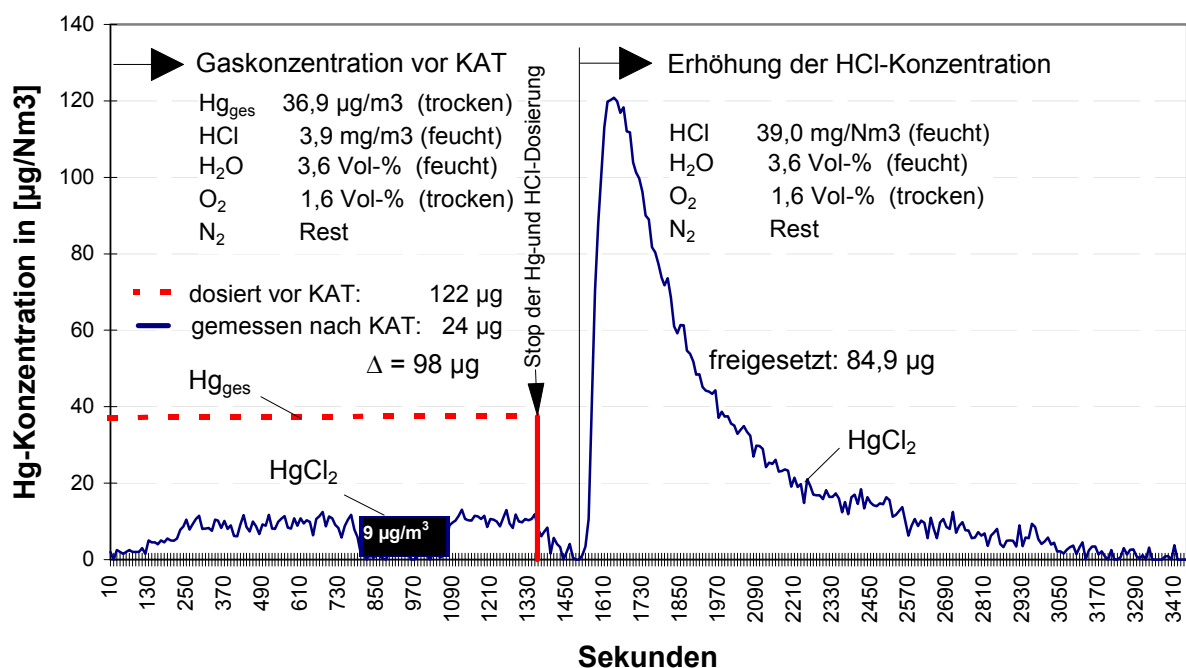


Abbildung 3.19: Zeitverhalten der Adsorption und Desorption von Quecksilber (Katalysatortemperatur etwa 320°C) [HOCQUEL 2000-1].

Weiterhin kann festgestellt werden, dass bei geringer HCl-Konzentration im Rauchgas adsorbiertes Quecksilber bei einem Stop der Hg- und HCl-Dosierung auf dem Katalysator verbleibt, was gegen ein rein konzentrationsabhängiges Sorptions-/Desorptionsgleichgewicht spricht. Eine Erhöhung der HCl-Konzentration bewirkt hingegen eine nahezu quantitative Desorption des Quecksilbers vom Katalysator. Die Sorption von Hg an Metallen

ist grundsätzlich nichts Neues, unbekannt war bisher jedoch die Sorption an Katalysatormaterial bei Temperaturen oberhalb 300°C.

Die Sorption von gasförmigem Quecksilber an metallbeschichteten porösen Sorbentien hat [KELLER 1993] näher untersucht. Er fand bei porösen Sorbentien (Zeolithe, Keramikträger, poröse Gläser), die mit Metallen und Metalllegierungen (Zn, Cu, Ag, Au, Pt) imprägniert wurden, neben dem Einfluß des verwendeten Metalls einen signifikanten Einfluß der Porenstruktur des verwendeten Trägermaterials auf die Hg-Sorptionsleistung. Eine signifikante Sorption ist allerdings im Temperaturbereich oberhalb 300°C nur für Platin (Pt) festzustellen. Eine Desorption konnte durch eine Verringerung der Hg-Konzentration und eine Temperaturerhöhung erreicht werden. Eine reine Amalgambildung kann zur Erklärung der Sorptionsvorgänge ausgeschlossen werden. Vermutet wird die Kombination aus Physisorption und Metallatom-Hg-Wechselwirkung. Eine abschließende Klärung der Mechanismen der Sorptionsvorgänge von metallischem, gasförmigem Quecksilber an metallbeschichteten porösen Sorbentien konnte nicht erbracht werden.

An der MVA Spittelau findet bei Rauchgastemperaturen von 90°C bis etwa 130°C die adsorptive Wirkung von Edelmetallen bei der Feinreinigung der Rauchgase im Rahmen eines Demonstrationsprojektes Anwendung [MUSTER 1997] (vgl. Kapitel 5.2).

Durch das ausgeprägte Sorptionsverhalten des Katalysators kann das große Volumen unter speziellen Voraussetzungen als Zwischenspeicher für Quecksilber wirken. Bei niedrigen HCl-Konzentrationen wird Quecksilber eingespeichert wohingegen bei einer Erhöhung der HCl-Konzentration, zum Beispiel durch Brennstoffwechsel oder Brennstoffinhomogenitäten, Quecksilber wieder ausgespeichert werden kann.

3.5.2 Staubabscheider

Während der Abkühlung der Rauchgase kommt es in Abhängigkeit der anderen Rauchgaskomponenten zur Bildung von ionischen Quecksilberverbindungen (HgCl_2 , HgO , HgSO_4), deren Siedepunkte (Anhang A 1) im weiteren Verlauf der Abkühlung unterschritten werden und es so zur Kondensation einiger im Rauchgas gebildeten Quecksilberverbindungen kommt. Als Kondensationsflächen kommen hauptsächlich die im Gasstrom mitgeführten Flugaschepartikel in Betracht, da diese einen intensiven Kontakt mit dem Rauchgas haben und eine vergleichsweise große Oberfläche bilden. Weitere Kondensationsflächen können „kalte“ Oberflächen sein, wie z.B. Wandungen des Luftvorwärmers und Elektrofilters, unisolierte Rauchgasleitungen und andere Bauteile.

Zusätzlich zu den Kondensationsvorgängen kann Quecksilber auch durch Desublimation oder Sorptionsvorgänge von Flugaschepartikeln aufgenommen werden [TAUBER 1988]. So führen Sorptionsvorgänge, insbesondere an porösen Kokspartikeln, zur Anwesenheit von Quecksilber in der Flugasche, obwohl es aufgrund der vorhandenen Rauchgastemperaturen und seines hohen Dampfdrucks vollständig gasförmig vorliegen sollte [LINDAU 1983].

Eine signifikante partikelgrößenabhängige Anreicherung für das partikelgebundene Quecksilber findet aufgrund der Ergebnisse aus aufwendigen Messungen an einer Steinkohlefeuerung bei der Verfeuerung unterschiedlicher Kohlen nicht statt. Es wurden mittlere Anreicherungsfaktoren AF^1 von 0,2 bis 2,6 ermittelt [HOCQUEL 1997].

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 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 (Abbildung 3.20). Verglichen mit der häufig zur Quecksilbersorption eingesetzten Aktivkohle liegt 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.

Der in Kapitel 3.4 in Abbildung 3.11/3.12 dargestellte Zusammenhang zwischen der Abnahme an metallischem Quecksilber in der Gasphase und einem steigenden

¹ Der Anreicherungsfaktor AF in der Flugasche beschreibt die An- bzw. Abreicherung in den einzelnen Staubfraktionen gegenüber der Konzentration in der Kohleasche (bezogen auf die Kohleasche).

partikelgebundenen Anteil im Staubabscheider verdeutlicht, dass der überwiegende Teil des partikelgebundenen Quecksilbers ionisches Quecksilber(II)-chlorid sein muß. [SENIOR 2000]

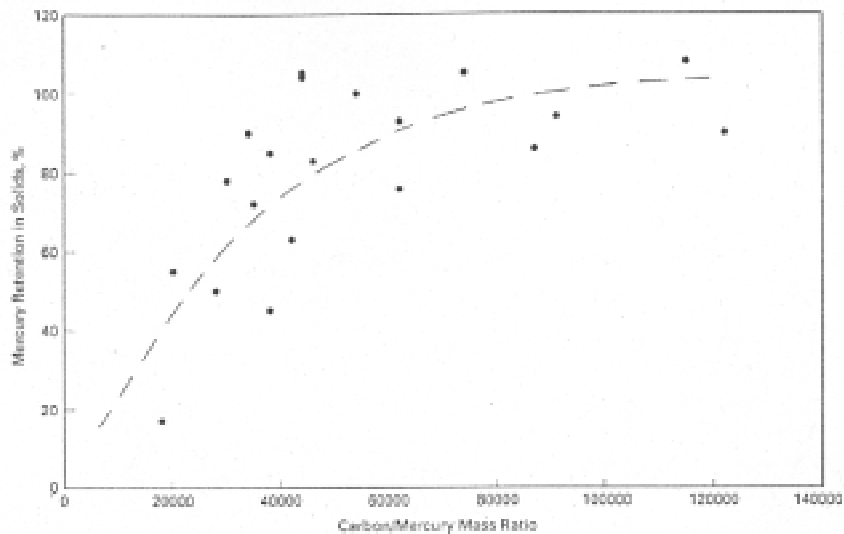


Abbildung 3.20: Abhängigkeit der Hg-Abscheideleistung vom Rest-C/Hg-Verhältnis [GIBB 2000].

Wie bereits in Kapitel 3.4.4 erläutert hat die anorganische Fraktion verglichen mit der kohlenstoffhaltigen Fraktion der Flugasche eine geringe 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 (HCl, SO₂) bestimmt. Hierbei kommen sowohl Physisorptions- als auch Chemisorptionsvorgänge in Betracht.

Die Untersuchungen von [ZYGARLICHE 1998] mit einer CaO-reichen Kohle bei gleichzeitig niedriger Konzentration an chloridischen Bestandteilen (vgl. Kapitel 3.4.4) haben gezeigt, dass ein hoher CaO-Gehalt von 41 % in der Flugasche für den hohen partikelgebundenen Quecksilberanteil (Temperatur der Probenahme zwischen 200 und 250°C) verantwortlich ist und somit eine wesentliche Sorptionskomponente für gasförmiges Quecksilber darstellt.

Die Anwesenheit von anderen sauren Gasen (HCl, SO₂) beeinflusst die Sorptionsfähigkeit von CaO. [GHORISHI 1997], [ZYGARLICHE 1998] und [HOCQUEL 2000-1] kommen übereinstimmend zum Schluß, dass die Anwesenheit von HCl(g) eine Adsorption von HgCl₂(g) an Ca(OH)₂(s) bzw. CaO bei Temperaturen um etwa 250 bis 300°C hemmt. Mögliche Ursache ist die konkurrierende Belegung der aktiven Alkalienoberflächen.

Eigene Versuche zur Mitverbrennung von Klärschlamm an einer zirkulierenden Wirbelschicht mit nachgeschaltetem Zyklonabscheider haben gezeigt, dass die Hg-Konzentration in der Zyklonasche (Abscheidetemperatur etwa 300°C) mit dem CaO-Gehalt und dem S-Gehalt der Flugasche korreliert (Abbildung 3.21). Ein Zusammenhang zwischen Rest-C-Gehalt und Hg-Gehalt konnte in diesen Versuchen nicht festgestellt werden.

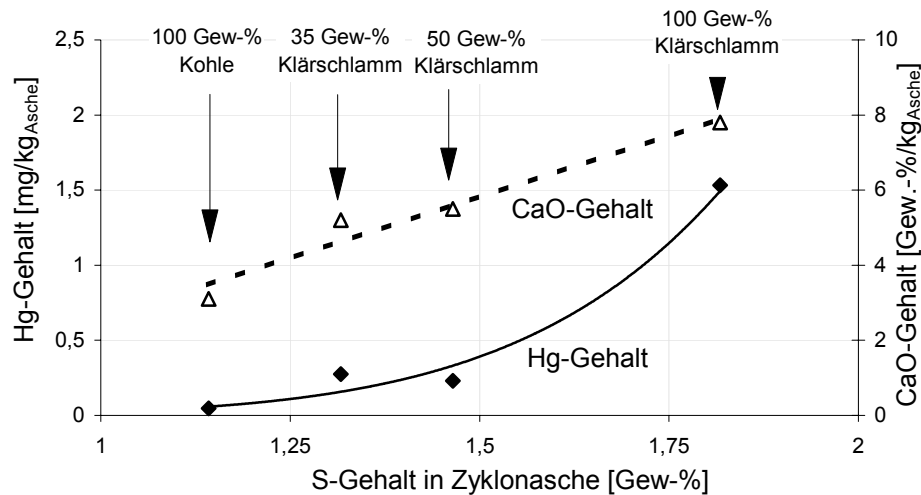


Abbildung 3.21: Hg-Gehalt der Zyklonasche in Abhängigkeit von CaO-, und S-Gehalt.

Die aus Versuchen zur Mitverbrennung von Kohle und Klärschlamm gezogenen Proben der Zyklonflugaschen (Abscheidetemperatur etwa 300°C) zeigten im Laborversuch zur Hg-Sorptionsfähigkeit unterschiedlicher Flugaschen bei einer Filtertemperatur von 130°C ein deutlich unterschiedliches Sorptionsvermögen als Ascheproben derselben Brennstoffe, die im Labor unter Sauerstoffatmosphäre verascht wurden (Abbildung 3.22). Von der aufgegebenen gasförmige Hg-Gesamtkonzentration von etwa 53 µg/m³ 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. Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, dass die Sorptionsfähigkeit von Flugaschen durch andere, während der Abkühlung der Rauchgase sorbierte, Phasen beeinflusst wird.

Entscheidenden Einfluß auf den partikelgebundenen Quecksilberanteil hat demnach, neben der Temperatur der Partikelabscheidung, die Zusammensetzung der Flugasche aus dem Restkohlenstoffgehalt, den typischen Aschebestandteilen und anderen kondensierten oder sorbierten Phasen.

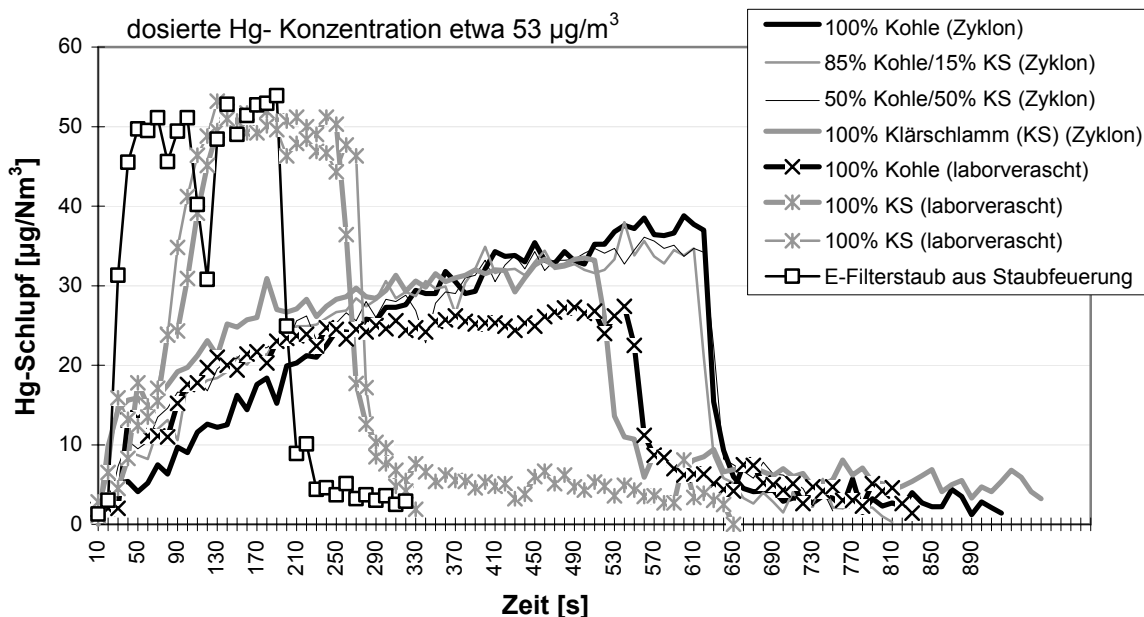


Abbildung 3.22: Hg-Sorptionsfähigkeit unterschiedlicher Flugaschen.

Weitere Versuche zur Sorptionsfähigkeit von Flugaschen machen den Einfluß der Temperatur deutlich (Abbildung 3.23), wobei im allgemeinen festgestellt werden kann, dass hohe Temperaturen die Sorptionsfähigkeit von Flugaschen verringern.

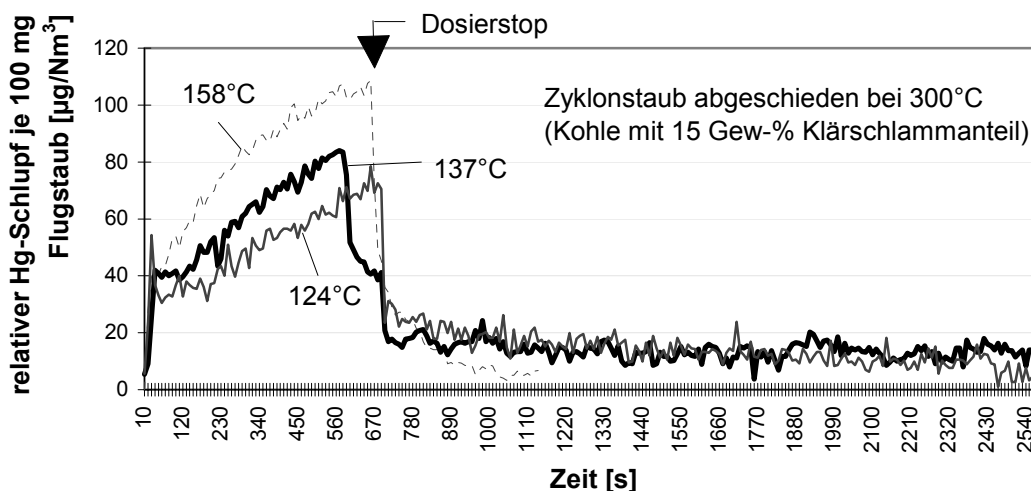


Abbildung 3.23: Temperaturabhängigkeit der Sorptionsfähigkeit von Flugasche.

Aus den gezeigten Ergebnissen wird außerdem deutlich, dass filternde Staubabscheider bei gleicher Temperatur durch Ausnutzung der Sorptionsfähigkeit von Filterschichten generell eine höhere Abscheideeffizienz aufweisen als Elektroabscheider.

3.5.3 Naßwäscher bei der Abfall- und Klärschlammverbrennung

Bei der Abfallverbrennung sind die Rauchgase durch hohe HCl und geringe SO₂-Gehalte gekennzeichnet. Nach einer Entstaubung des Rohgases werden deshalb die sauren Komponenten meist in einer zweistufigen Wäsche durch eine Absorption in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von etwa 60°C aus den Rauchgasen entfernt. In einer ersten Wäscherstufe, die üblicherweise bei einem pH-Wertbereich von 1 liegt, werden die Halogenwasserstoffe (HCl, HF, HBr, HI) unter Bildung der wässrigen Säuren nahezu vollständig absorbiert (Abbildung 3.24). Als Absorptionsmittel wird Wasser verwendet. Der stationäre Betrieb des Wäschers wird durch die Ableitung des Absorbats bzw. die Zuleitung von Wasser sichergestellt.

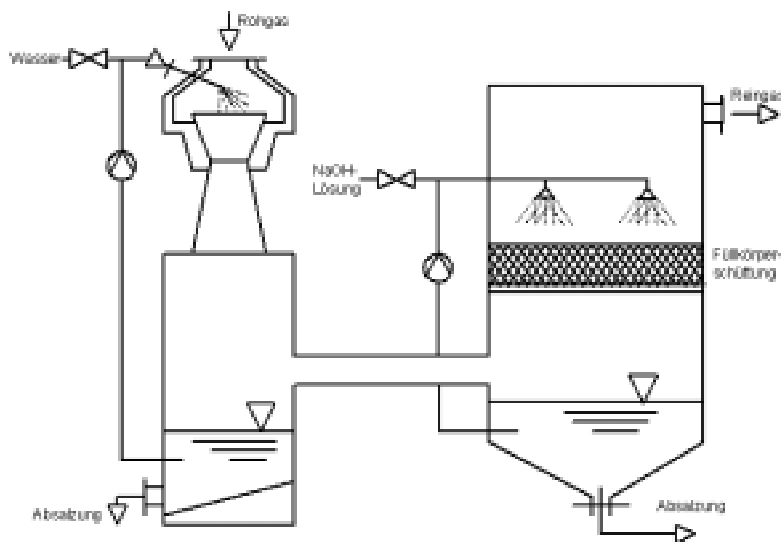
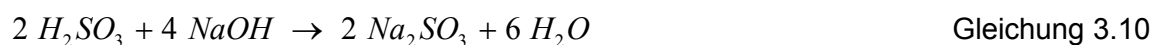
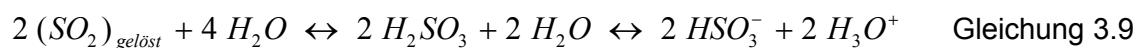


Abbildung 3.24 : Beispiel einer nassen zweistufigen Rauchgasreinigung bei der Abfallverbrennung.

Die geringe Löslichkeit von SO₂ in Wasser in Anwesenheit einer anderen, stärkeren Säure, z.B. HCl, macht bei hohen HCl-Konzentrationen und vergleichsweise niedrigen SO₂-Konzentrationen eine zweite Wäscherstufe notwendig. In der zweiten Wäscherstufe, die überwiegend der Abtrennung von SO₂ dient, muß durch die Zugabe von Hilfschemikalien ein pH-Wert von etwa 7 eingehalten werden, um eine hohe Abscheidung zu gewährleisten. Als Hilfschemikalien kommen Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat oder teilweise auch Dolomit zum Einsatz. Die Reaktionen sind am Beispiel von Natriumhydroxid in den Gleichungen 3.9 bis 3.11 zusammengefaßt:



Zunächst wird SO_2 vom Waschwasser absorbiert und nach Gleichung 3.9 zur schwefligen Säure umgewandelt. In wässriger Lösung liegt die Säure in dissoziierter Form vor. Das Gleichgewicht in Gleichung 3.9 liegt zunächst stark auf der linken Seite, d.h. zunächst wandelt sich nur ein kleiner Teil des gelösten SO_2 in schweflige Säure um. Das Vorhandensein einer zweiten stärkeren Säure (HCl) wird das Gleichgewicht noch weiter nach links gedrängt. Bei sehr niedrigen pH-Werten geht ein nur geringer Anteil des SO_2 in Lösung. Durch die Zufuhr eines Neutralisationsmittels, hier zum Beispiel NaOH, können nennenswerte Mengen an schwefliger Säure gebildet und so SO_2 absorbiert werden. Aus dem Reaktionsprodukt Natriumsulfit nach Gleichung 3.10 bildet sich mit Oxidationssauerstoff Natriumsulfat (Gleichung 3.11), das in der Regel in der Abwasserbehandlungsanlage mit Calciumhydroxid in Gips umgewandelt wird. Die Trennung der Absorption und der Gipsproduktion hat den Vorteil, dass im Wäscher Probleme durch Verkrustungen oder bei der Dosierung des schwerlöslichen Calciumsulfats entfallen.

In Rauchgasen von Abfallverbrennungsanlagen liegt Quecksilber aufgrund der im Vergleich zur SO_2 -Konzentration sehr hohen HCl-Gehalte im Bereich einiger g/m^3 vor Wäscher nahezu vollständig als HgCl_2 vor [BRAUN 1988]. Dies erleichtert die Abscheidung in Naßreinigungssystemen erheblich, denn metallisches Quecksilber geht mit saurem Rauchgaswaschwasser so gut wie keine Wechselwirkung ein. Die gut wasserlöslichen Hg^{2+} -Verbindungen hingegen werden absorbiert und durch Komplexbildung als Chloromercurat(II)-Komplex (HgCl_3^- , HgCl_4^-) in sauren wässrigen Lösungen stabilisiert. Aus grundlegenden Untersuchungen von BRAUN ist der Einfluß der Reaktionstemperatur, des Chloridgehaltes und des pH-Werts im Waschwasser auf die Stabilität des gelösten Quecksilbers bekannt (Abbildung 3.25).

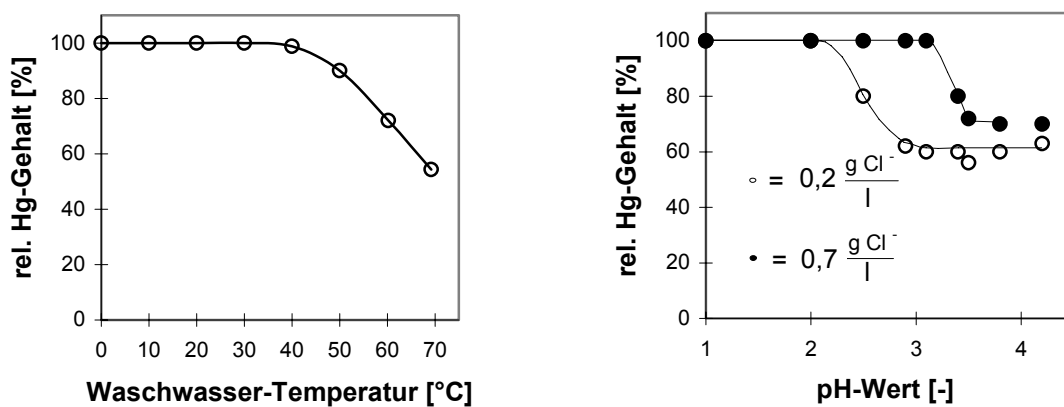


Abbildung 3.25: relative Hg-Gehalte im Waschwasser abhängig von Reaktionstemperatur und pH-Wert [BRAUN 1986].

Man beobachtet eine Abnahme der Löslichkeit von Quecksilber im Waschwasser bei zunehmender Reaktionstemperatur. Sowohl pH-Wert als auch Chloridkonzentration bestimmen die in Lösung verbleibende Quecksilbermenge. Mit zunehmender Chloridmenge erfolgt eine Stabilisierung der in Lösung befindlichen Quecksilberspezies. Dies lässt sich möglicherweise durch das elektrochemische Verhalten von gelöstem SO_2 und Hg^{2+} erklären. Bei Zunahme des Cl^- -Angebots ändert sich das Komplexierungsverhalten von Hg^{2+} . Hierbei wird im Gegensatz zum SO_2 -Reduktionspotential das RedOx-Potential von Hg^{2+} zu weniger positivem Potential hin verschoben. Damit verringern sich die Potentiallagen relativ zueinander, was sich auch auf die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion auswirken kann. [BRAUN 1986]

Eine Erhöhung des pH-Wertes kann so zu einer Reduzierung der Löslichkeit führen. Mit zunehmendem Chloridgehalt verschiebt sich der pH-Wert, bei welchem eine Quecksilberkonzentrationsabnahme beobachtet werden kann, zu höheren Werten.

Keinen Einfluß auf die Löslichkeit von Quecksilber hat bei konstantem, hohem Cl^- -Gehalt die ebenfalls in Lösung gegangene SO_2 -Menge. Das Reduktionspotential von SO_2 in wässriger Lösung nimmt mit steigendem pH-Wert ab, so dass dessen reduzierende Wirkung zunimmt. Erst bei einem pH 2 bzw. pH 3 und bei einem Chloridgehalt von 0,2 g/l bzw. 0,7 g/l ist das Reduktionsvermögen des gelösten SO_2 für den Übergang $\text{Hg(II)} \rightarrow \text{Hg(I)}$ ausreichend groß. [BRAUN 1986] In Lösungen ist das sehr beständige Hg(I) -Ion stark dissoziiert. Sind Stoffgruppen im Waschwasser vorhanden, die mit Hg(II) schwerer lösliche oder höher komplexe Verbindungen bilden als mit Hg(I) , was in Anwesenheit von HCl der Fall ist, dann kann Hg(I) nach Gleichung 3.12 disproportionieren¹ und Hg^0 freigesetzt werden.



Diese Möglichkeit einer reduktiven Umwandlung zum Hg^+ hat BRAUN schon 1986 erkannt. Als Konsequenz für die allgemeine Anwendung von Naßwäschern folgerte er eine mögliche Wiederfreisetzung von bereits gelöstem Quecksilber bei Anwesenheit reduzierender Stoffe wie SO_2 .

Aus den oben angestellten Untersuchungsergebnissen und Überlegungen ist eine Verbesserung der Hg-Abscheidung von Naßwäschern also grundsätzlich durch eine Temperaturabsenkung sowohl des Rauchgases, z. B. durch eine Vorschaltung einer

¹ Disproportionierung: Chemische Reaktion, bei der ein Ausgangsstoff gleichzeitig in eine Verbindung höherer und niedrigerer Wertigkeit übergeht.

Quenche zur Vorabkühlung des heißen Rauchgasstroms, als auch des Waschwassers zu erreichen. Der pH-Wert der ersten Waschstufe ist außerdem im pH-Wertbereich nahe 1 zu betreiben. Außerdem sollte die Hg-Konzentration im Wäschersumpf so gering wie möglich gehalten werden, um ein Austreiben von größeren Mengen an bereits gelöstem Quecksilber durch unerwünschte Reduktionsreaktionen zu vermeiden.

Eine weitgehende Abtrennung der im Waschwasser gelösten Schwermetalle wird in der Abwasseraufbereitung durch Neutralisation der Rauchgaswaschwässer erreicht. Die meisten Schwermetalle werden in der Neutralisationsstufe als Hydroxide ausgefällt.

Quecksilber läßt sich jedoch auf diese Weise nur unvollständig abtrennen, da meist ein Großteil des Quecksilber im Waschwasser gelöst vorliegt. Gelöstes Quecksilber muß daher durch Zugabe schwefelhaltiger Chemikalien, sogenannter Fällungsmittel, in eine schwerflüchtige Form überführt werden. Dies kann, wie im Fall der Kohlekraftwerke, in der Abwasseraufbereitung der REA (RAA) erfolgen (TMT 15) oder durch Zugabe des Fällungsmittels direkt ins Rauchgas vor dem sauren Wäscher. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über häufig eingesetzte Fällungsmittel.

Tabelle 3.3: Chemikalien zur Fällung von gelöstem Quecksilber [DEGUSSA 1995].

Bezeichnung	TMT 15	Nalmet A1	Na ₂ S _x (Na ₂ S; Na ₂ S ₄)
Hersteller	Fa. Degussa AG	Fa. NALCO Chemie GmbH	diverse
Art	15 %ige, wäßrige Trimercapto-S-Triazin-Lösung	Organosulfid; Thiocarbamat-Verbindung	Natrium(poly)sulfid
Verwendung	RAA in Kohle-KW, Hg-Fällung in basischen Wäschern von MVA	Hg-Fällung in sauren Wäschern von MVA, AVA	Eindüsung vor Wäscher oder Sprühtrockner direkt in Rauchgaskanal
Bemerkung	Zersetzung bei pH ≤ 1 und T ≥ 170°C; selektiv für 9 ≤ pH ≤ 9,5	Zersetzung bei T ≥ 250°C; selektiv für 2 ≤ pH ≤ 7	thermisch stabil bis 275°C; Im Wäscher Bildung sehr feinteiliger, schlecht filtrierbarer Metallsulfid-Niederschläge
Zersetzungsprodukte	k.A.	CS ₂ (explosiv)	H ₂ S (toxisch)
Dosierung	ca. 50 ml/m ³ Abwasser	k.A.	k.A.
Wassergefährdungsklasse (WGK)	2	2	2
Letale Konzentration LC (Fische)	(LC ₀) ¹ 12000 mg/l	(LC ₅₀) ² 20 mg/l	(LC ₅₀) ² 25 mg/l
Toxizität LD ₅₀	7878 mg/kg (Ratte, oral)	3590 mg/kg (Ratte, oral)	208 mg/kg (Ratte, oral)

¹(LC₀) = Konzentration bei der noch keine Fische sterben

²(LC₅₀) = Konzentration bei der 50 % der Fische sterben

Alle diese Fällungsmittel reagieren über eine oder mehrere Schwefelgruppen mit Schwermetallen zu schwerlöslichen Verbindungen, die dann in der Lösung ausfallen und abgetrennt werden können. Die chemische Struktur der Fällungsmittel ist entscheidend für deren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Neben der thermischen Stabilität und dem Einsatzbereich im sauren oder basischen Milieu ist die Toxizität der Produkte und eventueller Zersetzungsprodukte besonders zu beachten.

Bei den in Hausmüllverbrennungsanlagen üblichen Hg-Rohgaswerten von 200 bis 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und vergleichsweise hohen HCl-Konzentrationen können mit der beschriebenen Naßtechnik Abscheidegrade von 80 bis 90 % erreicht werden. Bei höheren Rohgaswerten oder erforderlichen niedrigen Reingaskonzentrationen ist eine zusätzliche selektive Abscheidestufe für Quecksilber sinnvoll.

Bei der Monoklärschlamm-Verbrennung werden wie bei der Abfallverbrennung zweistufige Wäscher zur Abtrennung der sauren Rauchgaskomponenten eingesetzt. Aufgrund der anderen Brennstoffzusammensetzung treten bei niedrigen Chlorid-Mengen vergleichsweise höhere SO_2 -Werte auf, die eine vollständige Oxidation des Quecksilbers im Rohgas verhindern. Im Rauchgas vor Wäscher ist demnach bei Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen mit einem signifikanten metallischen Quecksilberanteil zu rechnen. Das metallische Hg^0 passiert weitgehend ungehindert die Wäscherstufen und findet sich zu über 90 % im Abgas wieder. Gleichzeitig kann das im Waschwasser gelöste HgCl_2 durch reduzierende Substanzen, wie etwa als Sulfit gelöstes SO_2 , zu Hg_2Cl_2 reduziert werden. Zur Einhaltung des Hg-Emissionsgrenzwertes wird der elementare Quecksilberanteil durch Zugabe von Oxidationsmitteln ins Rauchgas direkt vor Wäscher in ionisches Quecksilber überführt und kann dann im Wäscher abgeschieden werden (vgl. Kapitel 3.5.4: oxidative Naßverfahren). Alternativ kann eine zusätzliche Trockensorptionsstufe mit schwefeldotierter Aktivkohle oder Herdofenkoks eingesetzt.

3.5.4 Oxidative Naßverfahren

Um metallisches Quecksilber bereits in der sauren Waschstufe auszuwaschen, besteht die Möglichkeit durch den Einsatz eines starken Oxidationsmittels den elementaren Quecksilberanteil in einer vorgeschalteten Oxidationsstufe zu Hg^{2+} zu oxidieren.

Das dafür notwendige RedOx-Potential liegt inklusive Überspannung bei etwa 1000 mV (vgl. Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Reaktionsgleichungen und RedOx-Potentiale relevanter Reagenzien.

Reagenz	RedOx-Reaktion	RedOx-Potential
Quecksilber	$Hg \leftrightarrow Hg^{2+} + 2e^{-}$ $HgCl_2 + Hg \leftrightarrow Hg_2Cl_2$	+0,85 V Symproportionierung
Chlor	$0,5 Cl_2 + 1 e^{-} \leftrightarrow Cl^{-}$	+1,36 V
Wasserstoffperoxid	$H_2O_2 + 2 H^{+} + 2 e^{-} \leftrightarrow 2 H_2O$	+1,78 V
Natriumchlorit	$5 NaCl + 2 H_2O + 4 ClO_2 \leftrightarrow 4 HCl + 5 NaClO_2$ $2 ClO_2 + 5 Hg + 8 HCl \rightarrow 5 HgCl_2 + 4 H_2O$	n.b.
Natriumthiosulfat	$Na_2S_2O_3 + Hg \leftrightarrow HgS + Na_2SO_3$	n.b.
Natriumpolysulfid	$Na_2S_x + Hg \leftrightarrow HgS + Na_2S_{x-1}$	n.b.

Das MercOx-Verfahren, das vom Forschungszentrum Karlsruhe patentiert wurde hat an einer Klärschlammverbrennungsanlage seine Wirksamkeit unter Beweis gestellt. Durch Versprühen des starken Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid (H₂O₂) direkt im Rauchgas (T=140°C) vor Quench erreicht man für elementares Quecksilber Abscheidegrade von etwa 80 % [PAUR 1998].

In der Klärschlamm-Verbrennungsanlage in Karlsruhe ist zusätzlich ein Oxidationswäscher installiert worden. Vor dem Wäscher wird, nach dem von LAB S.A., Lyon/Frankreich patentierten Verfahren, Natriumchlorit in wässriger Lösung in den Rauchgasstrom eingedüst, um das metallische Quecksilber zu oxidieren [SÄNGER 1999].

Bei Verfahren, die mit den Oxidationsmitteln Natriumpolysulfiden und Natriumthiosulfaten als Additiv arbeiten, soll Quecksilber durch ein Überangebot von Schwefel als HgS im ersten sauren Wäscher abgeschieden werden [KUBISA 1996]. Die Zudosierung erfolgt vor dem eigentlichen Wäscher direkt ins Rauchgas. Bei diesen Verfahren muß allerdings mit Nebenreaktionen gerechnet werden, die zu einer Aufoxidierung der gebildeten Schwefelverbindungen führen. Außerdem kann bei der Zugabe H₂S entstehen, das, gelangt es in den SO₂-Wäscher, das Gipskristallwachstum behindert und mit anderen Schwermetallen feine Flocken bildet, die eine Entwässerung des Gipses stören [NEUMANN 1993].

3.5.5 Kalksteinwäscher bei der Kohleverbrennung

Die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) nach dem Kalksteinwaschverfahren reduziert den Schwefeldioxidgehalt im Rauchgas. Das Rauchgas wird in einem ein- oder zweistufigen Prozess mit einer Suspension aus Kalkstein und Wasser im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Schwefeldioxid (SO_2) verbindet sich mit wässrigem Kalk (CaCO_3 und H_2O) zu Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), der in der Baustoffindustrie und der Zementindustrie Verwendung findet. Ein einstufiger Absorptionsprozeß besteht aus einem Absorberkreislauf mit den Komponenten Absorbersumpf, suspensionsverteilende Absorberpumpen sowie einer Kontaktzone zwischen Rauchgas und Waschflüssigkeit (Abbildung 3.26). Die Kontaktzone ist zur Verlängerung der Verweilzeit und zur Oberflächenvergrößerung mit Rieseleinbauten bestückt. In den Absorbersumpf wird in der Regel zur Oxidation von Sulfit zu Sulfat Oxidationsluft eingeblasen. Zweistufige Absorber besitzen zusätzlich einen sogenannten Quencherkreislauf. Das in die REA eintretende Rauchgas enthält als wesentliche hier zu betrachtende Reaktionspartner SO_2 , einen Restsauerstoffgehalt von 5 bis 6 %, Feinstaub mit kondensierten Spurenelementen, Halogene und Halogenverbindungen und je nach Schaltungsart der Entstickungsanlage mehr oder weniger Stickoxide.

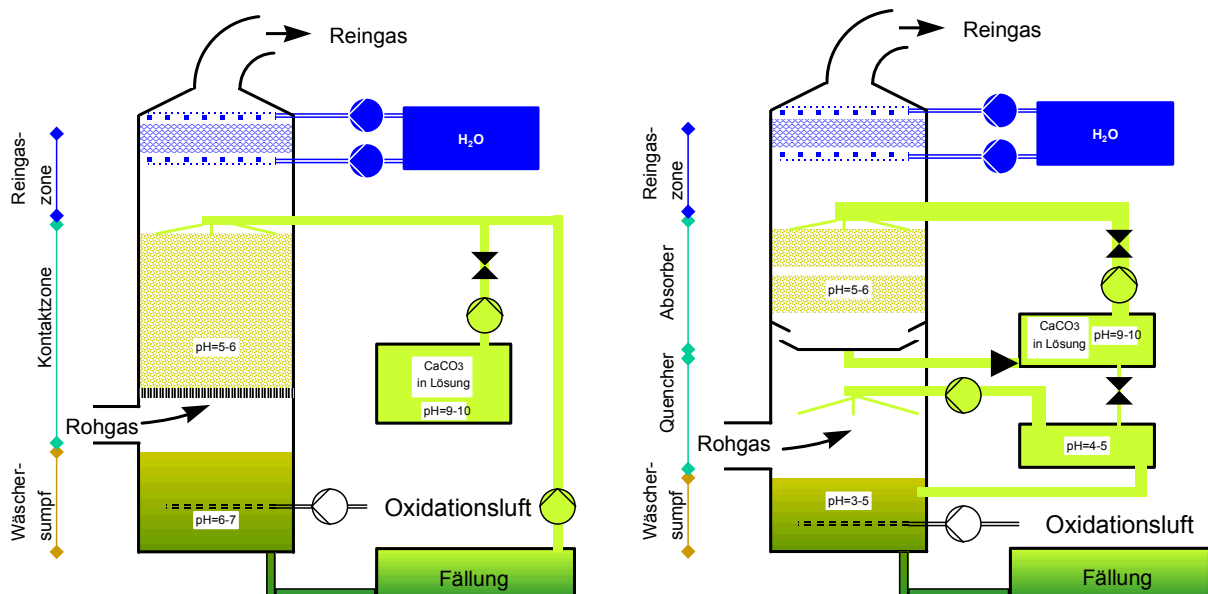


Abbildung 3.26: Prinzip REA-Aufbau; einstufiger (links) und zweistufiger (rechts) Absorber.

Generell sind bei der Betrachtung der chemischen Vorgänge der SO_2 -Absorption Kontaktzone und Absorbersumpf zu unterscheiden. In der Kontaktzone kommt SO_2 mit der Waschflüssigkeit in Kontakt und reagiert mit Wasser zu schwefliger Säure und ihren Dissoziationsprodukten Hydrogensulfit und Sulfit. Der im Rauchgas enthaltene Restsauerstoff löst sich physikalisch im Wasser und steht als Oxidationsmittel zur Verfügung. Dieser Sauerstoff reicht bei schwefelarmen Brennstoffen bereits aus, um das

gesamte absorbierte SO_2 zu Sulfat zu oxidieren. Bei schwefelreichen Brennstoffen, die zu SO_2 -Konzentrationen im Rauchgas von $> 2000 \text{ mg/m}^3$ führen, reicht diese „natürliche Oxidation“ meist nicht aus, um den Umsatz von Sulfid zu Sulfat sicher zu gewährleisten. In diesen Fällen wird durch Luftfeindüsung in den Absorbersumpf die Oxidation sichergestellt („Zwangsoxidation“). [GUTBERLET 1996]

Die Oxidation von Sulfid zum Sulfat kann durch Schwermetallionen, wie z.B. Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan, katalysiert werden. Diese Metalle- bzw. Schwermetalle können über den Brennstoff mit dem Feinstaub oder über den Kalkstein/Brannkalk ins Waschwasser gelangen. Ihre katalytische Wirkung beruht dabei auf der Beteiligung der Metallionen an einer Radikalkettenreaktion durch die Bildung von Sulfitradikalen, die über die Bildung von Peroxosulfatradikalen den Oxidationsprozeß stark beschleunigen. Eine solche katalysierte Absorberchemie ist u. a. durch hohe Redoxpotentiale (etwa 700 bis 850 mV), und sehr niedrige Sulfid-Konzentrationen im Waschwasser gekennzeichnet. Man spricht auch von einer „induzierten“ Oxidation.

Die dargelegten Ausführungen zur Absorberchemie haben einen direkten Einfluß auf die Abscheidung von Quecksilber aus dem Rauchgas und die Vermeidung einer Wiederfreisetzung von bereits gelöstem Quecksilber. Versuche von GUTBERLET zeigen die Auswirkungen oxidierender und reduzierender Verhältnisse im Absorber auf die Löslichkeit von Quecksilber (Abbildung 3.27).

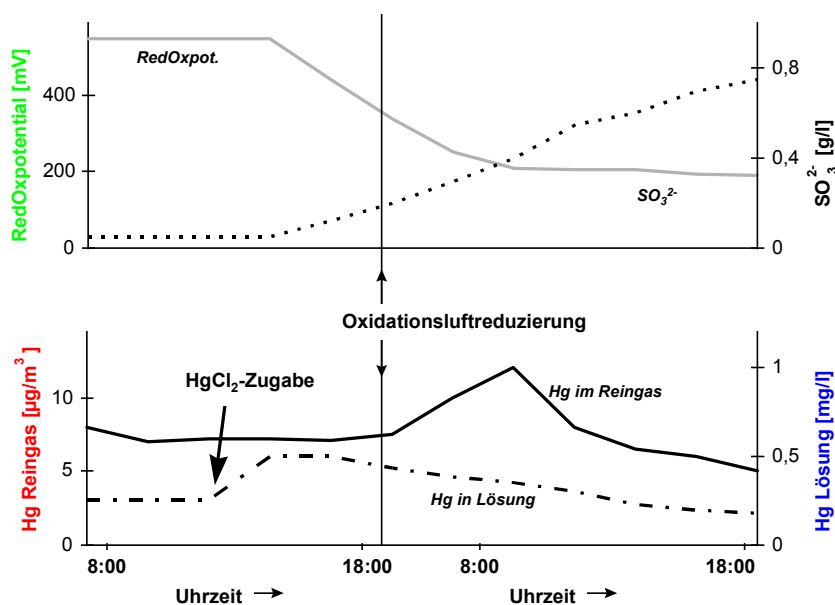


Abbildung 3.27: Quecksilberverhalten bei oxidierenden und reduzierenden Bedingungen im Absorber [GUTBERLET 1992].

Bei Versuchsbeginn liegt die Sulfitkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Das gemessene Redoxpotential liegt mit 560 mV auf einem hohen Niveau. Das Quecksilber in der Absorbersuspension liegt mit 0,25 mg/l zu 90 % gelöst vor. Durch Zugabe von Quecksilber(II)-chlorid zur Absorbersuspension wird die gelöste HgCl_2 -Konzentration verdoppelt. Schließlich wird die Oxidationsluftmenge auf 40 % der Ausgangsluftmenge reduziert. Wegen Luftmangel steigt die Sulfit-Konzentration stetig an und das Redoxpotential fällt auf rund 180 mV ab. Im unteren Teil des Bildes 3.27 ist ersichtlich, dass hierdurch das gelöste Quecksilber langsam aber stetig ausfällt. Auffällig ist, dass die gelöste Konzentration nicht schlagartig abfällt, sondern allmählich, über mehrere Stunden abnimmt. Interessant ist auch der zeitparallele Anstieg der Reingaskonzentration nach der Oxidationsluftreduzierung. Unter oxidierenden Bedingungen hat die Verdoppelung der gelösten Quecksilberkonzentration keinen Einfluß auf die Reingaskonzentration hinter Absorber, die sich bei 6 bis $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (i.N.) stabilisiert. Der Wechsel zur reduzierenden Fahrweise führt zunächst zu einem Anstieg der Reingaswerte. Parallel zum Abbau der gelösten Konzentration fallen jedoch auch anschließend die Reingaswerte ab. [GUTBERLET 1992]

Gleichzeitig kann die Umsetzungsreaktion von Sulfit zum Sulfat durch Inhibitoren gehemmt werden. Bekanntgeworden ist die Wirkung von Iodid als Inhibitor, das als rauchgasflüchtiges Element über den Brennstoff in das Rauchgas gelangt. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, die über eine Disproportionierungsreaktion des reaktiven und wasserlöslichen 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 und Rest-Sulfit im Waschwasser.

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 HgCl_2 im Waschwasser vermindert.

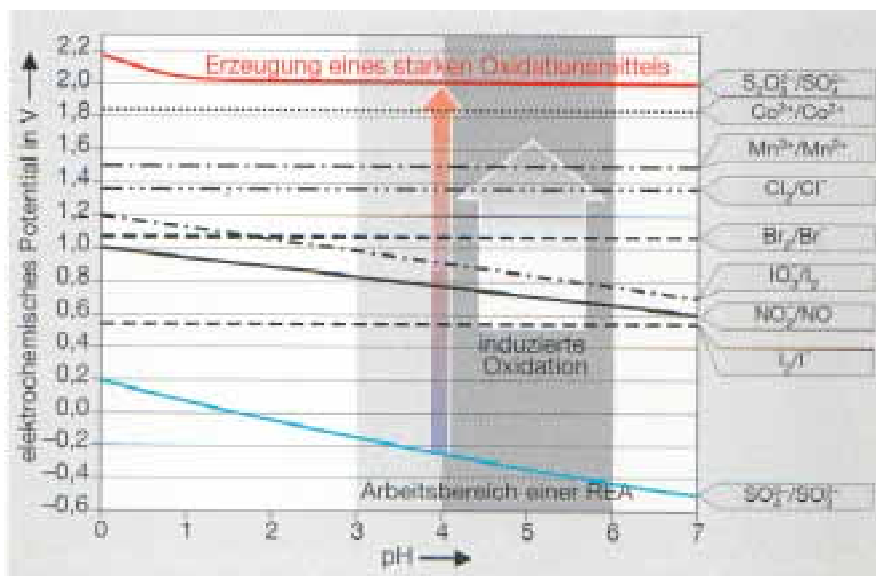


Abbildung 3.28: Potentiale elektrochemischer Reaktionen, induzierte Oxidation [GUTBERLET 2000].

Gleichzeitig muß gewährleistet sein, dass das gelöste Quecksilber nicht wieder spontan freigesetzt wird. Dies kann bei einer Inhibierung der Oxidationsreaktion durch das niedrige elektrochemische Potential des dann im Waschwasser vorhandenen Reduktionsmittels Sulfid (etwa -0,35 V bei pH 5) verursacht werden, das alle RedOx-Paare mit höherem Potential in ihre jeweils niedrigere Oxidationsstufe überführen kann (Abbildung 3.28). Dies gilt für die RedOx-Paare Mn^{3+}/Mn^{2+} , Br_2/Br^- , I_2/I^- und insbesondere für Cl_2/Cl^- . Unter diesen reduzierenden Bedingungen im Wäscher bei Sulfidüberschuß kann gelöstes, ionisches Quecksilber zu metallischem Quecksilber reduziert und aus dem Waschwasser verflüchtigt werden. Wie schon ausgeführt hat GUTBERLET dies schon 1992 in einer REA anschaulich demonstriert, indem er durch eine Reduzierung der Oxidationsluftzufuhr einen Anstieg der Hg-Reingaswerte herbeiführte (Abbildung 3.27). Er stellte fest, dass in Absorbersuspensionen mit freiem, gelösten Sulfid normalerweise unter stationären Bedingungen kein gelöstes Quecksilber nachgewiesen wird [GUTBERLET 1992].

Neueste Untersuchungen am E.ON Steinkohle-Kraftwerk Rostock zeigten, dass spontane Potentialsprünge von mehrere 100 mV innerhalb einiger Minuten möglich sein können. Derartige Potentialsprünge führen im Wäscher zu instationären Zuständen, in denen sich die Abscheideeffizienz des Wäschers für Quecksilber signifikant ändern kann. Bei der induzierten Oxidation, gestartet durch katalytisch wirksame Metallionen, verursachen die in der Kettenreaktion gebildeten Peroxide (Peroxydisulfat bzw. Peroxomonosulfat) auch die Oxidation anderer Spezies in der Absorberflüssigkeit, was durch molekularen Sauerstoff unter sauren Bedingungen nicht möglich wäre. $Hg^0(g)$ wird durch die induzierte Oxidation in die lösliche zweiwertige Form überführt [GUTBERLET 2000]. Neben diesem positiven Effekt

der Quecksilberoxidation führen hohe RedOx-Potentiale zu einer Verminderung der Löslichkeit für Halogene und sind daher in Kalksteinwäschern zu vermeiden.

Das mit dem Waschwasser der Rauchgasentschwefelung abgeschiedene Quecksilber gelangt teilweise in den REA-Gips und als Nebenprodukt der Gipsproduktion mit dem Schlamm und dem Abwasser in die REA-Abwasseraufbereitung (RAA). Die Einhaltung der Grenzwerte für eine Verwertung des REA-Gipses ist durch geeignete Maßnahmen unbedingt zu gewährleisten. Quecksilber muß bei der Abtrennung der Gipsflocken in Lösung bleiben und erst in der RAA durch selektive sulfidische Fällungsmittel (Organosulfide, z.B. TMT 15) gefällt werden. Ziel einer selektiven Fällung ist die Auftrennung quecksilberhaltiger Schlämme in eine gipsreiche, verwertbare und eine schwermetallreiche, deponiefähige Fraktion. Dadurch wird eine Volumenreduzierung der zu deponierenden Filterkuchenmenge erreicht. Die gipsreiche Fraktion wird der Kohle zugegeben und mitverbrannt. Ein Beispiel einer solchen selektiven Entfernung von Quecksilber aus Schlämmen der RAA ist von der STEAG Energie- und Kerntechnik GmbH im Kraftwerk Herne verwirklicht und in Abbildung 3.29 dargestellt.

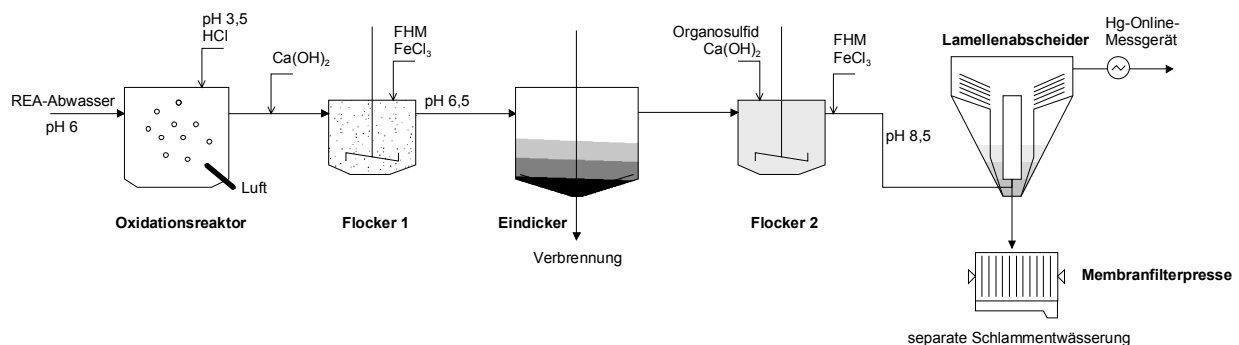


Abbildung 3.29: Betriebsweise der RAA zur selektiven Quecksilberabscheidung aus Schlämmen [WASKO 2000].

Eine wichtige Aufgabe ist die Aufoxidation des ungelöst vorliegenden Quecksilbers im RAA-Schlamm, durch schonendes Einmischen von Oxidationsluft im Oxidationsreaktor. Im Flocker 2 wird durch gleichzeitige Zugabe eines hochpolymeren Organosulfids, FeCl_3 , Kalkmilch und eines Flockungshilfsmittel (FHM) eine Erhöhung des Feststoffgehaltes der Suspension und eine selektive Fällung des Quecksilbers erreicht.

3.5.6 Ergebnisse aus der Umfrage zum Betrieb von Kalksteinwäschern

Aufgrund der besonderen Bedeutung der Kalksteinwäscher als Hauptsenke für Quecksilber bei der reinen Kohleverbrennung und der Mitverbrennung ist innerhalb dieser Studie eine Umfrage unter den Betreibern von Mitverbrennungsanlagen durchgeführt worden. Ziel dieser Umfrage war die Ermittlung der Hg-Abscheideeffizienz der Naßwäscher. Ein Abdruck des zweiseitigen Fragebogens ist in Anhang A 4 zu finden.

Von den 16 Kraftwerken, die in Deutschland im Regel- oder Probetrieb Klärschlamm oder andere quecksilberhaltige Sekundärbrennstoffe mitverbrennen sind 9 Anlagen Steinkohlekraftwerke, von denen alleine 6 Anlagen die Konfiguration SCR-DeNOx, Elektrofilter, Wäscher zur Reinigung der Rauchgase einsetzen. Bis auf 4 Kraftwerke besitzen alle Anlagen eine nasse Reinigungsstufe zur Entschwefelung der Rauchgase. Eine Auflistung der deutschen Kraftwerke, die quecksilberhaltige Sekundärbrennstoffe mitverbrennen, ist in Anhang A 3 zu finden.

Neben der Quecksilberkonzentrationen im Input und Outputstrom wurden auch Parameter erfragt, die den Betrieb des Wäschers kennzeichnen und nach dem heutigen Stand des Wissens einen Einfluß auf die Löslichkeit von Quecksilber haben. In Tabelle 3.5 sind die Antworten der Betreiber gesammelt aufgeführt. Daraus ist zu erkennen, dass es sich bei den bisher mitverbrannten Sekundärbrennstoffen überwiegend um Klärschlämme handelt, die entweder mechanisch entwässert oder thermisch getrocknet mitverbrannt werden. Die Mitverbrennungsanteile liegen unterhalb 10 Gew.-% der Gesamtbrennstoffmenge. Die Anordnung der Kalksteinwäschern erfolgt ausschließlich hinter einer Staubabscheidung und zum Teil auch hinter DeNOx-Katalysatoren. Die Temperatur, mit der das Rohgas in den Wäscher eintritt, liegt im Bereich zwischen 85 und 170°C und variiert damit in einem weiten Bereich. Auch die Unterschiede in der Höhe der Austrittstemperaturen des Reingases aus dem Wäscher (45 bis 130°C) sind erheblich. Der Betrieb der Wäscher richtet sich nach der SO₂-Fracht, die mit dem Rohgas in den Wäscher eingetragen wird. Je nach SO₂-Fracht erfolgt eine Erhöhung der dem Waschwasser zugegebenen Kalksteinmenge. Die Feinregelung erfolgt generell nach dem pH-Wert. Das Verhältnis der Flüssigkeitsmenge zur Rauchgasmenge (L/G-Verhältnis) wird meist durch Zu- und Abschalten von Sprühebene konstant gehalten. Das bedeutet, dass bei steigender SO₂-Fracht und konstantem Rauchgasvolumenstrom mehr Kalkstein zum Waschwasser zugegeben wird, der Flüssigkeitsvolumenstrom im Absorber jedoch konstant bleibt. Hohe L/G-Verhältnisse kennzeichnen einen intensiven Kontakt zwischen Rauchgas und Waschflüssigkeit.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Umfrage zur Wäscherfahrweise bei der Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen hinsichtlich Hg-Abscheidung

Regelbrennstoff		SK	SK	SK	SK	SK	BK	BK	BK
Sekundär-brennstoff		KS	KS	KS	KS	KS	KS	KS	Holz BI; BII
mitverbr. Sekundär-brennstoffanteil	[Gew.-%]	<5	<5		9	9,6	4	7,5	6,5
max. Sekundär-brennstoffanteil *	[%-therm. Input]	<15		<5				<2,5	<25
Anordnung SCR-DeNOx		low-dust	low-dust	high-dust	high-dust	high-dust	ohne	ohne	high-dust
Wäscher									
Anzahl Waschstufen		1	1	2	k.A.	1	1	1	2
Temp. Rohgas	[°C]	120 - 130	130 - 140	85	k.A.	85	160 - 170	k.A.	130
Temp. Reingas	[°C]	100	130	45	k.A.	45	68	k.A.	76
SO ₂ -Input	[mg/m ³]	2200	2000 - 3000	1750 - 1890	k.A.	1300	3000 - 3800	k.A.	2500
SO ₂ -Output	[mg/m ³]	200	200 - 300	40 - 70	k.A.	130	53 - 165	k.A.	110
HCl-Input	[mg/m ³]	ca. 250	< 150	110	k.A.	190	18 - 27	k.A.	k.A.
HCl-Output	[mg/m ³]	6	1 - 5	6	k.A.	-	1,3 - 5,1	k.A.	0,9
O ₂ -Input	[Vol.-%]	2-3	4 - 5,5	5,9 - 6,1	k.A.	4,9	5,0 - 5,9	k.A.	7,0
O ₂ -Output	[Vol.-%]	8	5,5 - 6	6,5	k.A.	6,0	5,1 - 6,1	k.A.	7,0
H ₂ O-Input	[Vol.-%]	k.A.	10	5,4	k.A.	k.A.	21	k.A.	k.A.
H ₂ O-Output	[Vol.-%]	k.A.	12	10,8	k.A.	k.A.	28	k.A.	k.A.
Waschwassertemp. am Einlaß	[°C]	48	k.A.	45	k.A.	20	k.A.	k.A.	55
Waschwassertemp. im Sumpf	[°C]	48	48 - 52	k.A.	k.A.	45	68	67	k.A.
Oxiluftgebläse		nein	nein	ja	ja	ja	ja	nein	ja
Waschwasser-zusätze	[ppm]	300**	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein
Fällungsmittel im Wäscher		nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein
pH-Wert-Bereich bei Eintritt	[-]	4,9 - 5	k.A.	3,5	k.A.	5,2	k.A.	5,2	4,3 - 5,0
pH-Wert-Bereich Absorber	[-]	k.A.	k.A.	5,7	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	5,9 - 6,2
pH-Wert-Bereich im Sumpf	[-]	k.A.	4,7	k.A.	k.A.	4,7	5,4 - 5,5	k.A.	k.A.
RedOx-Potential-Bereich im Sumpf	[mV]***	400 - 450	400 - 450	320	150 - 350	185	k.A.	k.A.	k.A.
Hg-Konz. REA-Einlaß	[µg/m ³]	k.A.	10 - 40	8	k.A.	13,5	k.A.	k.A.	k.A.
Hg-Konz. Reingas	[µg/m ³]	5	5 - 20	2	k.A.	2,1	1,3 - 4,1	k.A.	2
Hg-Abscheide-effizienz	[%]	k.A.	k.A.	75	k.A.	84	k.A.	k.A.	90
Genehmigungsgrenzwert	[µg/m ³]	35	60	40	k.A.	k.A.	40	30,9	9
Bezug-O ₂	[Vol.-%]	6	6	5,2	k.A.	6	6	6	7

alle Gaskonzentrationen bezogen auf trockenes Rauchgas bei 20°C beim jeweiligen Bezugs-O₂-Gehalt
 SK = Steinkohle; BK = Braunkohle; KS = Klärschlamm

* Genehmigungswert

** Ameisensäure

*** bezogen auf Potential der Wasserstoffelektrode

Oxidationsluftgebläse zur Zwangsoxidation von Sulfit werden sowohl bei Steinkohlefeuerungen als auch bei Braunkohlefeuerungen eingesetzt und sind ein Zeichen einer unvollständig ablaufenden Oxidation von Sulfit im Absorber hervorgerufen durch Sauerstoffmangel oder eine Inhibierung der Oxidationsreaktion von Sulfit. Im allgemeinen werden weder Waschwasserszusätze noch Fällungsmittel direkt im Wäscher eingesetzt. Die Bestimmung des RedOx-Potentials erfolgt in der Regel durch Einzelmessungen. In den Kraftwerken der E.ON Energie AG erfolgt die RedOx-Potential-Messung als ein wichtiges Beurteilungskriterium der Zustände im Wäscher kontinuierlich.

Trotz der überwiegend guten Auskunftsbereitschaft der meisten Betreiber hinsichtlich Randbedingungen der Mitverbrennung und Wäscherfahrweise weisen die Angaben in Tabelle 3.5 einige Lücken auf. Eine Ermittlung der Hg-Abscheideeffizienz der Kalksteinwäscher setzt voraus, dass die Konzentrationen von Quecksilber im Rohgas vor Wäscher und im Reingas nach Wäscher bekannt sind. Abscheideeffizienzen können nur für die Standorte angegeben werden, wo diese Werte im Rahmen von Meßkampagnen ermittelt wurden. Eine Angabe von Konzentrationsangaben vor oder hinter Wäscher bzw. von Abscheidegraden der Wäscher scheitert nach Aussagen von Betreibern häufig an wechselnden Input-Konzentrationen, hervorgerufen durch Schwankungen in den Einsatzbrennstoffen, sowie unplausiblen Meßergebnissen. Neben Betriebsproblemen beim Einsatz von Hg-CEM-Geräten treten Unstimmigkeiten insbesondere beim Vergleich der Meßergebnisse von Hg-CEM-Geräten und diskontinuierlichen Messungen auf.

Aussagen zum direkten Einfluß einzelner Wäscherparameter auf die Abscheideeffizienz für Quecksilber sind deshalb aus den vorliegenden Daten nicht zu machen. Es ist jedoch festzustellen, dass wichtige Parameter, die nach dem heutigen Stand des Wissens die Löslichkeit von Quecksilber in Flüssigkeiten charakterisieren, nicht oder nur lückenhaft erfaßt werden. Eine Beeinflussung des Betriebs der Kalksteinwäscher hinsichtlich der Quecksilberabscheidung erfolgt im allgemeinen nicht. Außerdem ist anzumerken, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine erhebliche Unsicherheit hinsichtlich einer Vorhersage zum Abscheideverhalten von Kalksteinwäschern besteht. Durch die Mitverbrennung heterogener Sekundärbrennstoffe ist außerdem mit möglichen Veränderungen der komplexen Wäscherchemie zu rechnen. Damit einhergehend wird durch die Mitverbrennung ein zusätzlicher Unsicherheitsfaktor im Löslichkeitsverhalten und damit eine weitere Unwägbarkeit eines konstanten Abscheideverhaltens von Quecksilber im Kalksteinwäscher geschaffen.

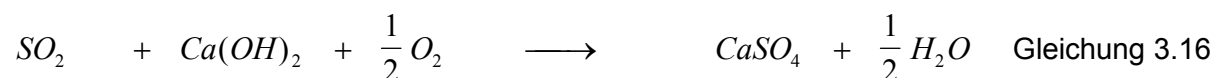
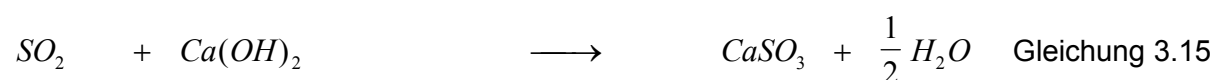
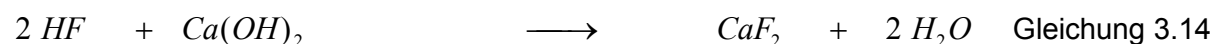
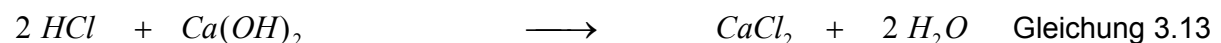
3.5.7 Trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung

Für die Entfernung der sauren Schadgase (z.B.: HCl, SO₂) sind neben den aufwändigen Naßverfahren auch die technisch einfacheren Trocken- und Quasitrockenverfahren zu nennen.

Mit „trockener“ Rauchgasreinigung werden alle Verfahren bezeichnet, bei denen die gasförmigen Schadstoffe mit Hilfe trocken zugeführter Additive abgeschieden und die abreagierten Sorbentien in trockenem Zustand abgezogen werden.

„Quasitrockene“ Verfahren sind Verfahren, bei denen das Additiv als Lösung oder in einer Flüssigkeit suspendiert zugeführt wird. Chemische Reaktionen können so teilweise auch in der flüssigen Phase ablaufen. Die abreagierten Sorbentien werden ebenfalls trocken abgezogen.

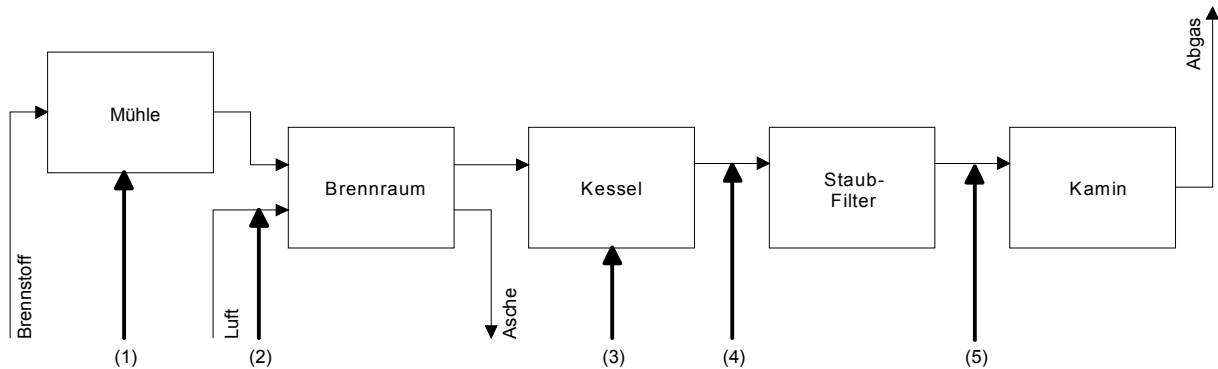
Zur Neutralisation der sauren Schadgase kommen hauptsächlich alkalische Additive auf Kalzium- oder Magnesiumbasis, wie Kalk (CaO), Kalziumhydroxid (Ca(OH)₂), Kalziumcarbonat (CaCO₃) oder Dolomit (Doppelsalz aus CaCO₃ und MgCO₃), unter den Herstellernamen SORBALIT[®], WÜLFRA[®] zum Einsatz. Aber auch Additive auf Natriumbasis¹ sind möglich. Als Reaktionsprodukte entstehen die entsprechenden Chlorid- und Sulfatsalze nach den Gleichungen 3.13 bis 3.16 am Beispiel von Ca(OH)₂.



Die Zugabe der Additive kann an verschiedenen Stellen der Feuerung bzw. des Abgasweges erfolgen (Abbildung 3.30).

Erfolgt die Zudosierung von Additiven über die Brennstoffzufuhr nach Verfahren (1) oder über eine Zumischung zur Verbrennungsluft nach (2) spricht man von einer Direktentschwefelung, bei der im Temperaturbereich bis etwa 1200°C das SO₂ direkt bei der Entstehung an das Additiv gebunden wird. Im Hochtemperaturverfahren nach (3) erfolgt die

Zudosierung des Additives direkt oberhalb des Brennraums in einen Temperaturbereich unterhalb 1200°C, um eine Versinterung der Additivoberfläche zu vermeiden.



Sorb. Zugabe	Verfahren	Sorbentien
(1)	Direktentschwefelung durch Zumischung zum Brennstoff	Ca(OH) ₂ , (CaCO ₃)
(2)	Direktentschwefelung durch Zumischung zur Verbrennungsluft	Ca(OH) ₂ , (CaCO ₃)
(3)	Hochtemperaturverfahren	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
(4)	Niedertemperaturverfahren ohne Vorabscheidung von Staub	Ca(OH) ₂ , HOK, Aktivkohle
(5)	Niedertemperaturverfahren mit Vorabscheidung von Staub	Ca(OH) ₂ , HOK, Aktivkohle

Abbildung 3.30: Übersicht über die Zudosierungsmöglichkeiten von Additiven in einer Verbrennungsanlage.

Vor allem bei der Abfallverbrennung haben Verfahren eine weite Verbreitung gefunden, bei denen das Additiv zwischen Kessel und Filter zudosiert wird (Verfahren (4) und (5)). In Deutschland besitzen etwa die Hälfte aller Anlagen eine Reinigungsstufe zur Entfernung der sauren Schadstoffe nach dem Trocken- oder Quasitrockenverfahren. Etwa zwei Drittel der Anlagen nutzen das Trockenverfahren neben der Abscheidung von SO₂ und HCl auch zur selektiven Dioxin- und Quecksilberabscheidung durch die Verwendung eines kalzium- und kohlenstoffhaltigen Additives (vgl. Kapitel 3.5.8). Die Zudosierung des Additives kann ohne, Verfahren (4), oder mit, Verfahren (5), vorheriger Staubabscheidung erfolgen. Bei Verfahren (5) ist ein zusätzlicher Filter zur Abtrennung des Additives notwendig. Vorteil der Anordnung mit vorheriger Staubabscheidung ist die Trennung des Flugstaubs vom Additiv. Es kommen sowohl das Trocken- als auch das Quasitrockenverfahren zum Einsatz. Der Temperaturbereich für beide Anordnungen, (4) und (5), liegt zwischen 120 und 230°C.

Beim trocken konditionierten Verfahren wird das trockene Adsorbens, in der Regel Kalkhydrat (Ca(OH)₂), als fein gemahlener Feststoff meist nach einem Verdampfungskühler direkt in das Rauchgas eingeblasen (Abbildung 3.31). Der Verdampfungskühler (oder

¹ Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃), Neutrec[®]-Verfahren, Fa. Solvay. Oberhalb 140°C Umwandlung

Quench) übernimmt dabei die Aufgabe einer Konditionierung des Rauchgases hinsichtlich Temperatur und Wassergehalt, um einen möglichst guten Umsatz des Additives mit den sauren Rauchgaskomponenten zu erreichen.

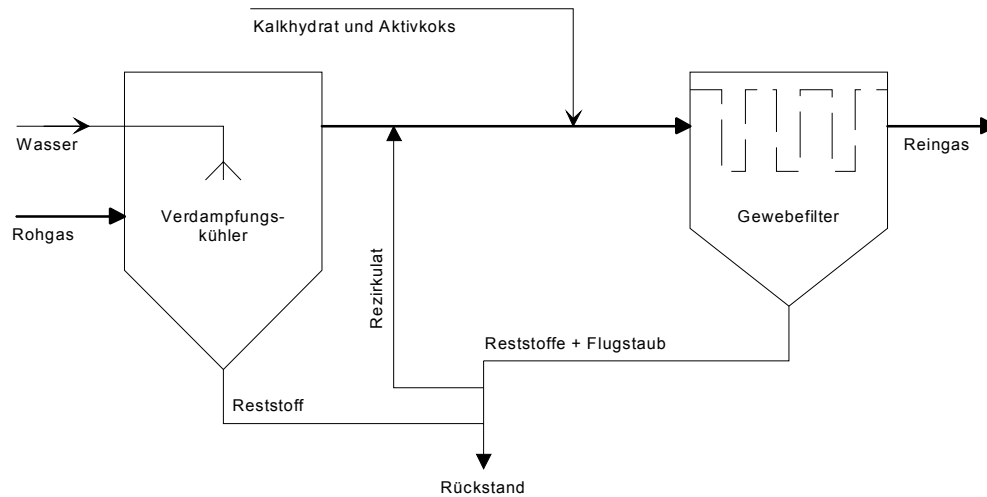


Abbildung 3.31: Schematische Darstellung der trockenen Rauchgasreinigung.

Das Quasitrockenverfahren ist der verfahrenstechnischen Anordnung der Apparate dem trocken konditionierten Verfahren sehr ähnlich. Der Unterschied besteht darin, dass das Additiv in Form einer Lösung oder Suspension entweder durch Sprühdüsen oder mit Hilfe einer Zerstäuberscheibe versprüht wird um durch die feine Zerstäubung eine große Kontaktfläche mit der Gasphase zu erzeugen (Abbildung 3.32). Beim Kontakt des Sprühnebels mit dem Rauchgas verdampft einerseits das Wasser des Absorbens, andererseits reagiert das SO_2 mit dem Absorbensmittel. Ein Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, dass feuchte Kalkpartikeln gegenüber trockenen Partikeln eine bessere SO_2 -Absorption besitzen. Ein weiterer Vorteil liegt im abwasserfreien Betrieb, da alles benötigte Wasser verdampft wird. Nachteilig wirkt sich ein höherer apparativer und regelungstechnischer Aufwand aus, da die Dosierung des Additives exakt erfolgen muß, um einen hohen Abscheidegrad zu erzielen und Anbackungen zu verhindern.

Entscheidend für einen guten Umsatz und damit einen niedrigen Additivverbrauch, sowohl beim Trocken- als auch beim Quasitrockenverfahren, ist die spezifische Oberfläche, die in der Regel für Kalkhydrate zwischen 3 bis 20 m^2/g liegt. Spezialprodukte weisen sogar spezifische Oberflächen (BET) von etwa 40 m^2/g auf. Weitere wichtige Einflußgrößen auf die Abscheideleistung für SO_2 sind die Temperatur und die Feuchte des Rauchgases sowie die Eigenschaften des verwendeten Additives, wie mittlere Korngröße, Porenvolumen, Porenradialverteilung und die chemische Zusammensetzung [MORUN 1999]. Gängige

in Natriumcarbonat mit sehr großer Oberfläche. [SOLVAY]

stöchiometrische Faktoren $[Ca(OH)_2/(SO_2+HCl)]$, die den Additivüberschuß beschreiben, liegen zwischen 2,2 und 3.

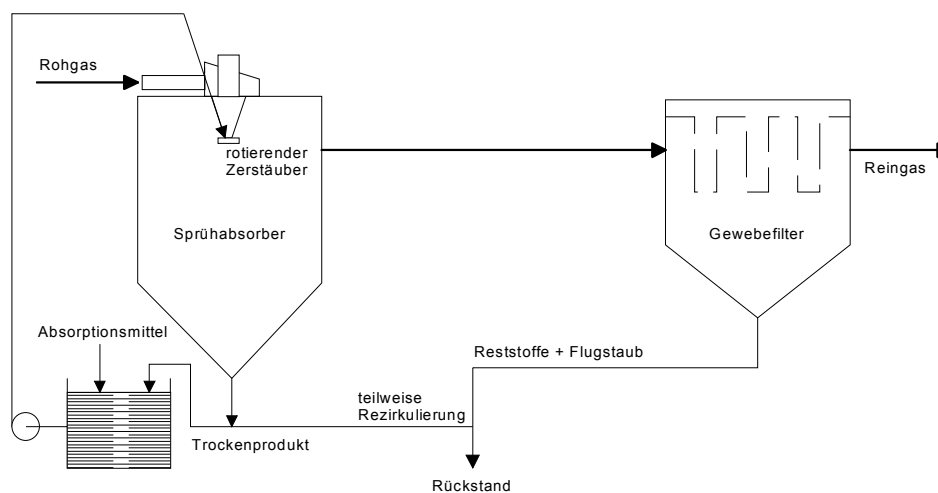


Abbildung 3.32: Schema der quasitrockenen Rauchgasreinigung (Sprühabsorption).

Die Quecksilberabscheidung mit Mischungen aus Kalkhydratprodukten und koks- bzw. aktivkokshaltigen Adsorbentien wird in Kapitel 3.5.8 behandelt. Angaben zur Quecksilber-Abscheideleistung von Trocken- und Quasitrockenverfahren bei reinem Kalkhydratbetrieb ohne Koks- oder Aktivkohleadditiv sind in der Literatur äußerst schwer zu finden. Ein Vergleich von Meßwerten an einzelnen Anlagen scheitert häufig am unterschiedlichen Aufbau der vorgeschalteten Reinigungsstufen. Angaben der Anlagenhersteller zur Hg-Abscheideeffizienz von Sprühabsorbern in Kombination mit Schlauch- (Gewebefilter) bei Temperaturen von 130 bis 150°C liegen für $Hg^0(g)$ zwischen 30 und 50 % und für $HgCl_2(g)$ zwischen 50 und 60 % [LURGI 1993].

Aus eigenen Laboruntersuchungen ist bekannt, dass die Sorption von Quecksilber an kalziumhaltigen Materialien stark temperaturabhängig und nahezu unabhängig von der HCl-Konzentration ist (Abbildung 3.33, links). Dies gilt nur, wenn CaO im Überschuß vorhanden ist (vgl. Kapitel 3.4.4). Bei 150°C wird etwa 40 % des gesamten gasförmigen Quecksilber von CaO sorbiert. Ab einer Temperatur von 300°C findet keine Sorption (Sorptionsrate $SR = 0$) mehr statt.

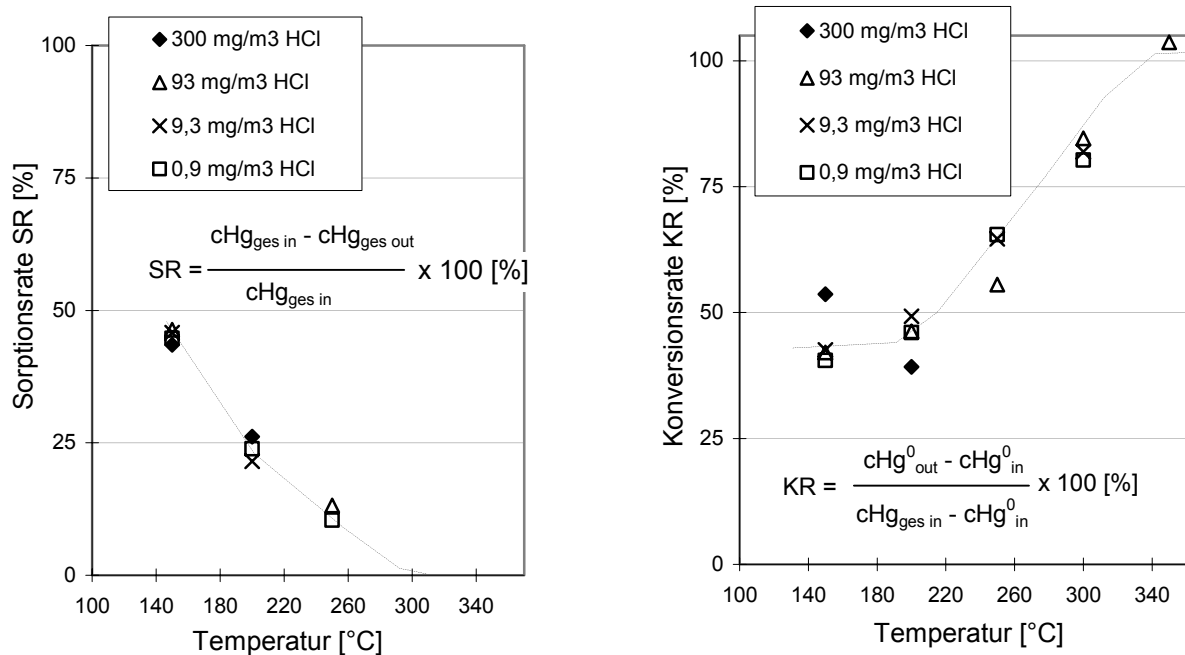


Abbildung 3.33: Sorptions- und Konversionsrate von Quecksilber an CaO in Abhängigkeit der Temperatur [HOCQUEL 2001].

Die Konversionsrate KR (Abbildung 3.33, rechts) beschreibt den Anteil an HgCl₂(g), der nicht an CaO sorbiert wurde, sondern an CaO zu Hg⁰(g) umgewandelt wurde. Eine Zugabe von CaO bei höheren Temperaturen kann so zu einer Erhöhung des gasförmigen elementaren Hg-Anteils führen.

3.5.8 Flugstrom- und Filterbettadsorber

Flugstrom- und Filterbettadsorber sind Verfahren zur Reinigung der Abgase aus der Abfallverbrennung. Etwa 70 % der 58 derzeit in Deutschland betriebenen thermischen Abfallverhandlungsanlagen verfügen über einen Kohleadsorber nach dem Flugstrom- oder Filterbettverfahren. Diese Verfahren zur selektiven Quecksilber- und Dioxin/Furan-Abtrennung werden meist hinter der Abscheidestufe für die sauren Schadstoffe eingesetzt.

Die Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren und zählt zur trockenen Rauchgasreinigung. Allgemein spricht man von Adsorption, wenn Fremdmoleküle durch freie Valenzen an die Oberfläche eines Feststoffes angelagert werden. Im Gegensatz zur Absorption erfolgt keine volumenmäßige Aufnahme durch Diffusion in den Festkörper, sondern es handelt sich um einen reinen Oberflächeneffekt. Sind die Bindungskräfte der Adsorption physikalischer Natur (van der Waals'sche Kräfte), so spricht man von physikalischer Adsorption (Physisorption), deren Bindungszustand meist reversibel ist.

Von einer chemischen Adsorption (Chemisorption) spricht man, wenn die chemische Struktur des Adsorbens¹ durch Wechselwirkungsenergien zwischen den Valenzelektronen der aktiven Zentren und denjenigen des Adsorptives² verändert wird. Diese Bindungen sind wesentlich stärker und häufig irreversibel bzw. erfordern eine bestimmte Aktivierungsenergie.

In Laborversuchen in [VIDIC 1996] wurde gezeigt, dass elementares Quecksilber an reiner Aktivkohle rein physikalisch an die Oberfläche adsorbiert wird. Quecksilber als gasförmiges, leichtflüchtiges Schwermetall (Atomradius 1,74 Å) wird im Sub- und Mikroporenbereich³ adsorbiert, Dioxine/Furane werden im Mikroporenbereich adsorbiert während noch größere Moleküle, wie SO₂/HCl, große Porenvolumina im Meso- und Makrobereich als Speicher benötigen. Verwendung finden neben Aktivkohle auch Herdofenkoks (HOK) als Granulat oder Pulver. Tabelle 3.6 gibt einen Überblick über Eigenschaften häufig verwendeter Aktivkohlen und -koksen. Die Physisorption von elementarem Quecksilber an Aktivkohle und -koks ist stark temperaturabhängig und geht oberhalb einer Temperatur von etwa 140°C auf nahezu Null zurück. Quecksilber(II)-chlorid wird von frischem und damit unbeladenem Herdofenkoks, der üblicherweise als Adsorbens in Aktivkoksfiltern eingesetzt wird, bei dieser Temperatur ebenfalls nicht adsorbiert [NEUMANN 1992].

Tabelle 3.6: Eigenschaften von Aktivkohlen bzw. -koksen [RHEINBRAUN 1995].

Kenngröße	Herdofenfeinkoks	Herdofenkoksstaub	Aktivkohle Norit GL 50
Körnung	Granulat	Pulver	
Korngröße	1 - 5 mm	0 - 0,4 mm	0 - 0,2 mm
Mikroporen bis 10 Å [cm ³ /g]	0,16	0,16	0,25
Übergangsp. 10 - 500 Å [cm ³ /g]	0,33	0,33	0,23
Gesamtporenvolumen [cm ³ /g]	0,62	0,62	0,75
BET-Oberfläche [m ² /g]	300	300	700 (bis 1500)
Schüttgewicht [g/cm ³]	0,45	0,55	0,49
Wassergehalt [%]	0,5	0,5	2
Aschegehalt [%]	9	9	6
pH-Wert [Suspension in Wasser]	12,8	12,8	9 - 11

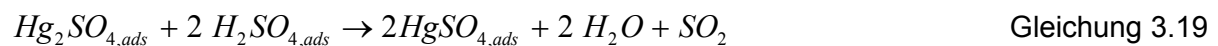
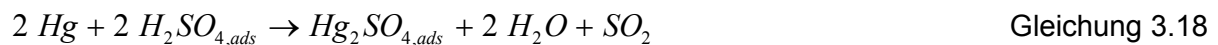
Unabhängig davon, ob Flugstrom- oder Filterbettverfahren als nachgeschaltete Reinigungsstufe eingesetzt werden, muß also zur besseren Quecksilberabscheidung eine

¹ Stoff, der einen anderen Stoff adsorbiert

² Stoff, der von einem anderen Stoff adsorbiert wird

³ Die Poren werden klassifiziert nach ihrem Durchmesser: Mikroporen mit Radien kleiner als 1 nm (=10 Angström Å), Mesoporen mit Radien von 1-25 nm, Makroporen mit Radien größer als 25 nm.

Dotierung des Koks erfolgen. Eine vorherige Ansäuerung bzw. Imprägnierung der Aktivkohlen erhöht die Beladungskapazität der Aktivkohlen erheblich. Die Imprägnierung von Aktivkohlen mit Schwefel erfolgt durch Aufsprühen einer Art „Schwefelmilch“ aus kolloidalem, elementarem Schwefel und einer anschließenden Trocknung bei höherer Temperatur. Die chemische Verbindung bei 600°C von Schwefel mit dem Adsorbens bewirkt eine gleichmäßigere Verteilung des Schwefels innerhalb der Porenstruktur der Aktivkohle. Es werden Schwefelbeladungen von ca. 8 bis 10 Gew.-% erreicht. Die Ansäuerung kann auch im Rauchgaskanal durch Rauchgas-SO₂ oder -HCl erfolgen, indem sich nach Gleichung 3.17 und 3.18 in den Poren mit der Feuchtigkeit des Rauchgases Schwefelsäure bzw. Salzsäure bildet. Elementares Quecksilber wird dann durch die Schwefelsäure als Quecksilbersulfat an das Adsorbens gebunden (Gleichung 3.19).



Quecksilber(II)-chlorid reagiert nicht mit der gebildeten Schwefelsäure, sondern wird in der Schwefelsäure gelöst. Durch den Einsatz einer säureimprägnierten Aktivkohle können Abscheidegrade für Gesamtquecksilber von mehr als 98 % erzielt werden.

Beim Flugstromverfahren wird eine feinkörnige Mischung aus Aktivkohle oder Koks meist in Kombination mit einer Kalziumverbindung in das Rauchgas eingedüst und in einem nachfolgenden Gewebefilter wieder aus dem Rauchgas entfernt. Zum Einsatz kommen häufig Gemische aus Kohlenstoff (Braunkohlenkoksstaub, Aktivkohlenstaub) und Kalk bzw. Kalkhydraten. Auf dem Weg vom Zugabeort zum Gewebefilter und im Filterkuchen reagieren die Restbestandteile der sauren Schadstoffe, überwiegend SO₂ und HCl, mit dem Adsorbens. Außerdem werden Quecksilber und organische Schadstoffe (Dioxine/Furane) an die kohlenstoffhaltigen Partikel gebunden.

Die Abscheideleistung für Quecksilber hängt hier auch wiederum entscheidend von der Oberfläche (Körnung, Porenvolumen, Porenradienverteilung) und Menge bzw. dem Anteil des verwendeten kohlenstoffhaltigen Adsorbens ab. Literaturwerte zu den dosierten Mengen (angegeben als Massen-Verhältnis von kohlenstoffhaltiger Adsorbens/adsorbiertem Hg; kurz: C/Hg-Verhältnis) liegen bei C/Hg-Verhältnissen von 500 bis 8500¹.

¹ Annahmen: adsorbierte Hg-Konzentration 100 µg /m³; 4500 m³/t_{Abfall} [m³ = Normkubikmeter]

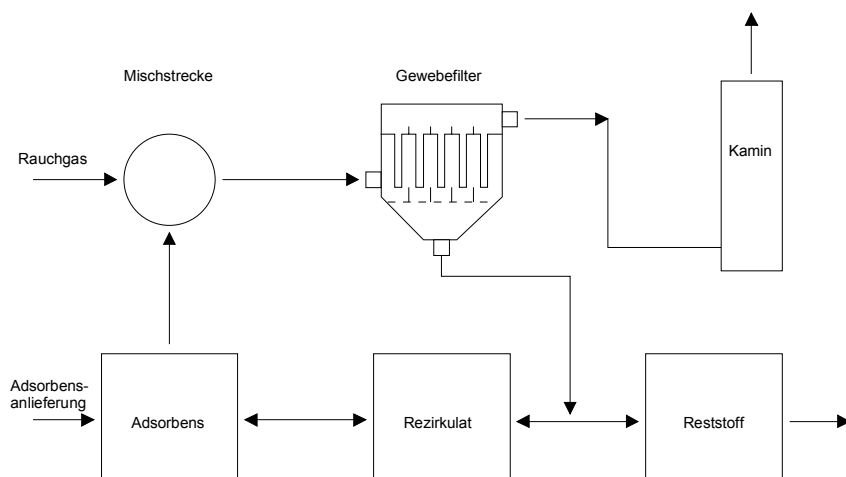


Abbildung 3.34: Prinzip des Flugstromverfahrens [NEUMANN 1993]

Ein weiteres Verfahren zur Abscheidung von organischen Schadstoffen und Quecksilber aus Rauchgasen mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien ist der Filterbettadsorber. Ausgeführte Versionen sind Wanderbett- (Querstrom- und Gegenstromadsorber) (Abbildung 3.35) sowie der Festbettadsorber.

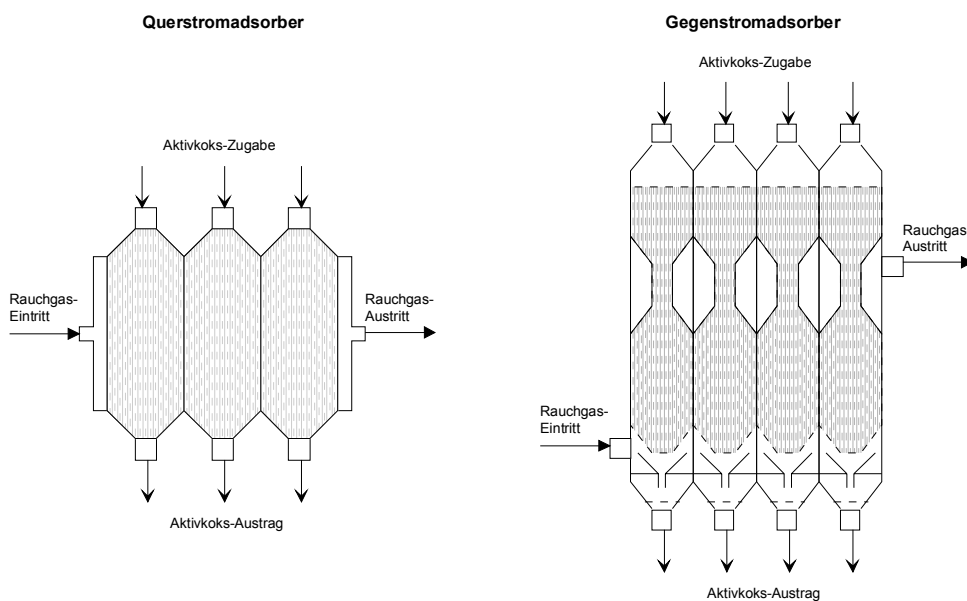


Abbildung 3.35: Prinzip des Querstrom- und Gegenstromadsorbers [NEUMANN 1993].

Das schadstoffbeladene Rauchgas durchströmt bei diesen Verfahren eine Kohleschicht, die sich mit Schadstoffen belädt, unten aus dem Adsorber abgezogen und durch Zugabe von frischer Kohle ersetzt und rezirkuliert wird. Verfügt die Verbrennungsanlage noch über eine andere Quecksilbersenke, kann die mit Schadstoffen beladene Kohle dem Feuerraum wieder zugeführt werden. Die Abscheideleistung von Filterbettadsorbern wird gegenüber

anderen Feinreinigungsverfahren als am höchsten angesehen [STEGEMANN 1992], [GRODTEN 1998]. In [GLINKA 1992] wird von der Abhängigkeit des Hg-Abscheidegrades von den Rezirkulationszyklen des in einem Filterschichtreaktor verwendeten Herdofenkokes berichtet (Abbildung 3.36). An diesem Beispiel ist deutlich der Einfluß der Selbstdotierung des Adsorbens mit im Rauchgas vorhandenen Komponenten auf die Abscheideleistung bezüglich Hg zu erkennen. Während die Abscheidung des frischen Additivs weniger gut ist, steigen die Abscheidegrade zwischen der ersten und fünften Rezirkulation auf deutlich über 80 %. Die Eingangskonzentrationen schwankten zwischen 40 und 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ HgCl_2 .

Angaben zum Verlauf der Beladung in einer Filterschicht liegen bei 3000 bis 5000 ppm in den ersten Millimetern und einem exponentiellen Abfall über die Betttiefe. Schichttiefen von 100 bis 200 mm reichen aus, um Quecksilber weitgehend vollständig aus dem Rauchgas zu entfernen. [KASSEBOHM 1989]

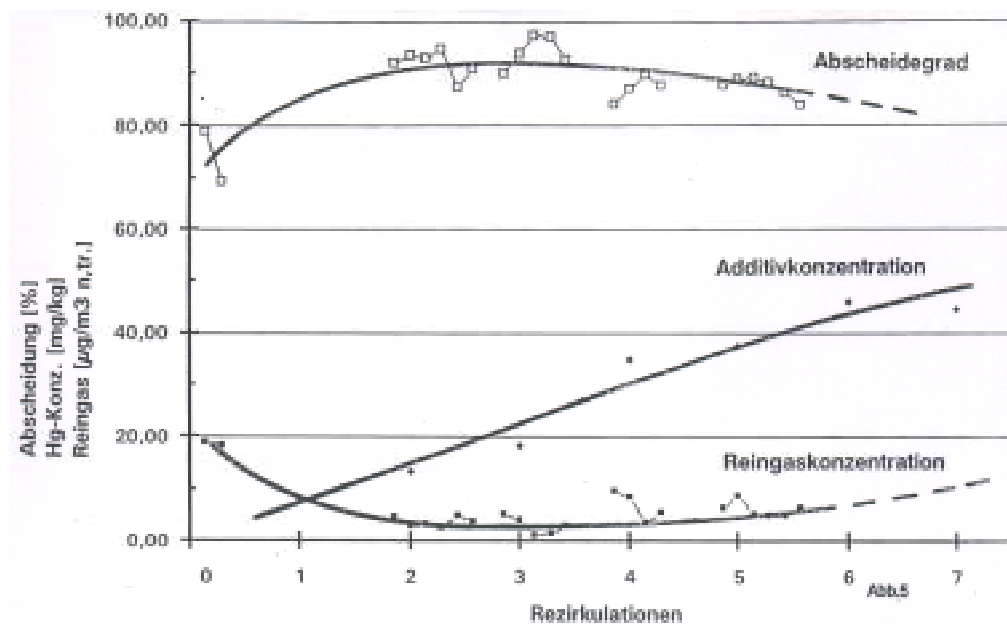


Abbildung 3.36: Abhängigkeit des Hg-Abscheidegrades von der Anzahl der HOK-
Rezirkulationen [GLINKA 1992].

Die angegebenen C/Hg-Verhältnisse liegen zwischen 1000 und 3300. Filterbettadsorber haben den Nachteil, dass bei unzureichender Abfuhr, der bei der Adsorption freiwerdenden Wärmeenergie, Brandgefahr besteht. Außerdem kann der Einsatz eines Kohleadsorbers die CO-Konzentration sowie durch Abrasion die Staubfracht im Reingas negativ beeinflusst werden [ACHTERNBOSCH 1999].

3.5.9 Weitere Reinigungsverfahren

Eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Quecksilberfeinreinigung stellen beschichtete Keramikreaktoren dar. Im Entwicklungsstadium sind spezielle Katalysatoren zur Oxidation von Quecksilber, die in den USA in Kohlefeuerungen eingesetzt werden sollen. Als kommerziell erhältliches Verfahren für die Entfernung von Quecksilber aus Verbrennungs- und Prozeßgasen ist der Selenfilter zu nennen. Im folgenden werden die Verfahren kurz vorgestellt.

Keramikreaktoren

An der MVA in Spittelau (Wien, Ö.) wird im Rahmen eines Demonstrationsprojektes ein metallbeschichteter Keramikreaktor zur Quecksilber-Feinreinigung des Rauchgases genutzt. Aufgrund der Zusammensetzung des Rauchgases hinter Wäscher aus weitgehend elementarem Quecksilber und niedrigen HCl-Konzentrationen von etwa 10 mg/m^3 wird bei Temperaturen von 90°C bis etwa 130°C ein goldbelegter Reaktor in tail-end-Schaltung genutzt, um gasförmiges elementares Quecksilber durch Amalgamierung aus den Abgasströmen zu entfernen. Es wurde ein Abtrennungsgrad von 92 % (bezogen auf Gesamtquecksilber) erreicht. Eine Abtrennung von ionischen Quecksilberverbindungen kann durch eine Zementation mit metallsalzimprägnierten Keramikreaktoren erfolgen. 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 absorbierte Quecksilber kann durch ein heißes Spülgas bei Temperaturen zwischen 350 und 500°C regenerativ von den Keramikreaktoren entfernt werden [MUSTER 1997].

Hg-spezifische Katalysatoren

Die EPRI führt im Rahmen eines breit angelegten Forschungsprogrammes Untersuchungen zur Minimierung der Quecksilberemission mit Hilfe von katalytisch wirksamen Materialien an Steinkohlekraftwerken durch. Zum Einsatz kommen verschiedene, im Bypass betriebene, speziell für die Oxidation von Hg entwickelte Katalysatortypen. Erste veröffentlichte Ergebnisse zeigen hohe Oxidationsraten über längere Betriebsstunden für Pd-haltige Katalysatoren bei reiner Kohleverbrennung und einer Katalysatortemperatur von etwa 340°C (Abbildung 3.37).

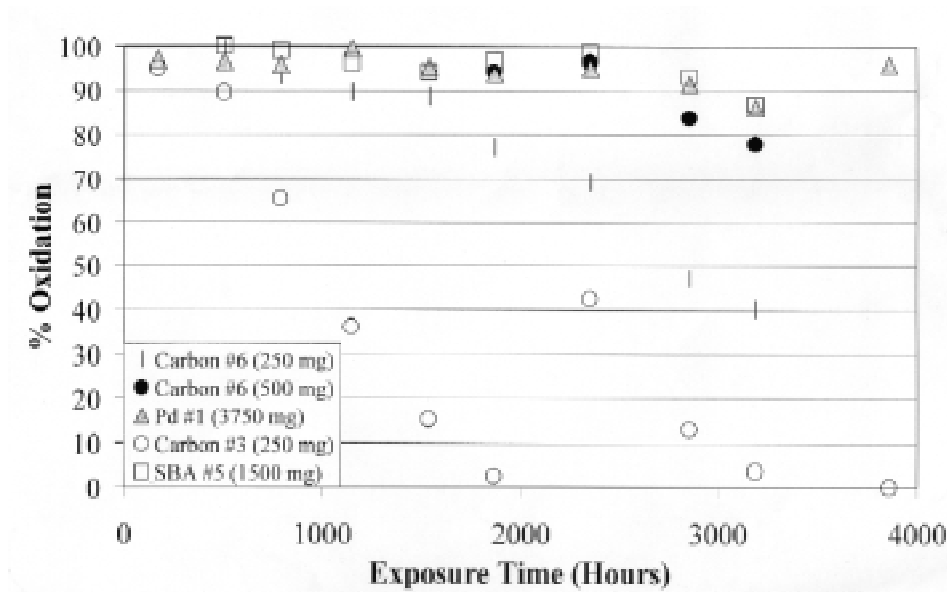


Abbildung 3.37: Ergebnisse der Langzeitversuche zum Oxidationsverhalten von verschiedenen Katalysatoren [EPRI 2000].

Selenfilter

Zur Abtrennung von elementarem Quecksilber wurde von der schwedischen Firma Boliden Contech AB ein Selenfilter entwickelt, das ähnlich einem Aktivkohlefilter in tail-end-Schaltung angebracht wird. Der Selenfilter ist verfahrenstechnisch eine Filterschicht aus einem selendotierten keramischen Bruchgranulat (95 % SiO₂), das bis zur einer Spitzentemperatur von etwa 110°C einsetzbar ist. Die maximale Staubfracht des zu reinigenden Rauchgases sollte einen Wert von 5 mg/m³ nicht überschreiten. Ferner ist für einen Abscheidegrad von > 99 % eine Verweilzeit des Rauchgases von etwa drei Sekunden im Filter nicht zu unterschreiten, womit sich eine spezifische Durchsatzleistung von 1200 m³/h je Tonne Selenmasse (Schüttdichte etwa 1000 kg/m³) ergibt. Damit sind maximale Rohgaskonzentrationen für Quecksilber von 5 mg/m³ reinigbar. Die Aufnahmekapazität eines solchen Selenfilter liegt unter Laborbedingungen bei 50 kg Hg je Tonne Selenmasse. Bei einer Rohgaskonzentration von 1000 µg/m³ (Rauchgasvolumenstrom 24000 m³/h) und einer Betriebsdauer der Anlage von 8000 h/a ergibt sich nach Herstellerangaben eine Standzeit des Filters von etwa 5 Jahren. Das Verfahren wird überwiegend zur Reinigung der Abgase aus Röstanlagen bei der Gewinnung von Edelmetallen eingesetzt. Der Einsatz eines Selenfilter wird in Deutschland an der Klärschlammverbrennungsanlage in Düren erprobt [BOLIDEN CONTECH 1996]. Beim Einsatz und bei der Entsorgung eines Selenfilters ist die Toxizität des Selens zu berücksichtigen.

4. Emissionspfade für Quecksilber anhand von ausgeführten typischen Anlagenkonfigurationen

Ziel dieses Kapitels ist die Schaffung einer Grundlage zum Vergleich der Emissionspfade für Quecksilber bei der Abfallverbrennung und der Mitverbrennung von Abfallstoffen in Kohlefeuerungen. Ergänzend sind Emissionspfade von Quecksilber bei reiner Kohleverbrennung aufgeführt und Angaben zu Gesamtabsciedegraden für Quecksilber bei Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen gemacht. Alle Daten stammen aus veröffentlichten Untersuchungsergebnissen zur Bilanzierung von Quecksilberströmen in Feuerungsanlagen. Solche Untersuchungen sind in den vergangenen Jahren bei Kohlefeuerungen im Zusammenhang mit der Beantragung zur Genehmigung einer Mitverbrennung von Abfallstoffen häufiger gemacht worden. Im Gegensatz dazu sind solche Daten für die Abfallverbrennung kaum zu finden. Vergleichbare Angaben aus Messungen an Abfallverbrennungsanlagen sind nur für eine Abfallverbrennungsanlage aus einer älteren Messung vorhanden. Um in dieser Studie eine vergleichende Darstellung zu ermöglichen, werden für die Abfallverbrennung Modellanlagen mit einer festgesetzten Reingasemission für Quecksilber definiert, die im Aufbau der Rauchgasreinigung realen Anlagen entsprechen. Neben der prozentualen Verteilung der eingebrachten Quecksilbermenge auf die Emissionspfade sind ergänzend Angaben zur Quecksilberfracht und zur spezifischen Quecksilberemission in mg/t und $\mu\text{g}/\text{MJ}$ gemacht.

4.1 Abfallverbrennung

In Deutschland wurden 1998 an 54 Standorten mit großtechnischen Anlagen über 10 Millionen Tonnen Abfälle thermisch behandelt [ITAD 1999]. Dies bedeutet, dass zur Zeit etwa ein Drittel des gesamten Restmüllaufkommens mit Hilfe von thermischen Abfallbehandlungsanlagen entsorgt wird. Der Grenzwert für die Emissionen aus solchen Anlagen wird durch die 17. BImSchV geregelt. Seit Inkrafttreten der novellierten 17. BImSchV im Februar 1999 gilt für die Abfallverbrennung ein neuer Emissionsgrenzwert für Gesamtquecksilber von $0,03 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Bezugs- O_2 -Gehalt im Abgas 11 %). Neben der Verschärfung von Grenzwerten war und ist die Forderung der Öffentlichkeit und der Politik nach einem deutlichen Unterschreiten der geltenden Grenzwerte Grund für den anhaltenden Trend zu immer aufwendigeren Rauchgasreinigungssystemen. Die große Anzahl verfügbarer Technologien zur Rauchgasreinigung und der Zubau von zusätzlichen Reinigungsstufen an bestehende Anlagen macht einen prinzipiellen Vergleich von ausgeführten Rauchgasreinigungssystemen bei der Abfallverbrennung schwierig. Weiterhin ist, aufgrund der Problematik einer Beprobung eines sehr inhomogenen Abfallstroms, eine Bilanzierung von Inhaltstoffen, wie z.B. Quecksilber, in einer Rauchgasreinigung der

Abfallverbrennung im Vergleich zur Kohleverbrunnung ungleich aufwendiger. Um trotzdem Aussagen über Emissionspfade von Schwermetallen und sauren Schadstoffen zu bekommen sind in [ACHTERNBOSCH 1999] verschiedene Anlagenkonfigurationen in 10 typischen Modellanlagen zusammengefaßt. Unter der Annahme mittlerer Abscheidegrade für die einzelnen Reinigungsstufen und gleicher Inputströme wird ein Vergleich der Stoffströme und Investitionskosten bei der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen hergestellt. Für die Berechnung der spezifischen Quecksilberkonzentration der Inputströme werden folgende Werte festgesetzt: Inputmassenstrom Abfall 14,3 t_A/h; spezifisches Rauchgasvolumen 4700 m³/t_A; Hg-Konzentration im Rohgas 0,35 mg/m³. Da vor allem bei den trockenen und quasitrockenen Reinigungssystemen eine Abhängigkeit zwischen Abscheidegrad und eingesetzter Hilfschemikalienmenge besteht, wird für die Modellanlagen eine einheitliche Reingasemission von 0,004 mg/m³ festgesetzt.

Aufgrund gleicher Emissionspfade von Quecksilber einiger in [ACHTERNBOSCH 1999] aufgeführten Anlagenkonfigurationen werden für diese Studie lediglich 5 verschiedene Konfigurationen betrachtet. Zur Festlegung der Abscheidegrade wurden Informationen aus der Literatur verwendet, die durch Rückfragen bei Betreibern verifiziert und ergänzt wurden. Zum Teil sind auch Auslegungsdaten verwendet worden. Der Abscheidegrad für Quecksilber in Staubabscheidern wird auf 3,2 %, ohne Koksudosierung, bzw. 90 %, mit Koksudosierung, festgelegt. Für den zweistufigen Wäscher ergibt sich ein Gesamtabscheidegrad von 83,5 % (HCl-Wäscher) bzw. 32,9 % (SO₂-Wäscher). Für Flugstromadsorber und Aktivkokswanderbettadsorber wird der gleiche Hg-Abscheidegrad von 90 % angenommen. Es wird weiter angenommen, dass weder die Anwesenheit noch die Anordnung der quasitrockenen Verfahren (Sprühtrockner) einen Einfluß auf das Verhalten von Quecksilber hat. In Tabelle 4.1 sind die Anlagenkonfigurationen, die im folgenden näher beleuchtet werden, mit den gemachten Annahmen und daraus resultierenden Rückstandsmengen dargestellt.

Der Einfluß der Entstickung nach dem SNCR-Verfahren sowie der Anordnung von Entstickungskatalysatoren auf die Quecksilberspeziation ist ebenfalls in der zitierten Studie nicht berücksichtigt worden, da ein Einfluß der Entstickung auf die Quecksilberabscheidung nachgeordneter Reinigungsstufen für die Abfallverbrennung bisher nicht beobachtet wurde.

Tabelle 4.1: Beispielhafte Anlagenkonfigurationen für Rauchgasreinigungen bei der Abfallverbrennung (weitere Angaben in [ACHERNBOSCH 1999]).

Anlagentyp	Nass A	Nass B	Nass C	Nass D	(Quasi-)Trocken
Konfiguration der Rauchgasreinigung	F-W-N-FSA* F-W-N-ADS**	F-C-F-W-N-FSA* F-C-F-W-N-ADS**	C-GF-W-N	N-GF-W	(N)-A-GF-(N)* (N)-K-GF-(N)**
Hg-Konz. Rohgas	350 µg/m ³		(trocken),	11 % O ₂	
Hg-Konz. Reingas	4 µg/m ³		(trocken),	11 % O ₂	
Gesamt-Abscheidegrad	98,8 %				

Rückstandsmengen:	[g/t _A]	[g/t _A]	[g/t _A]	[g/t _A]	[g/t _A]
Flugstaub	16000	16000	16000	16000	16000
Sorptionsmittel (Kalk/Koks*** od. Koks)	* 2500 ** 1000	* 2500 ** 1000	1000	1000	* 1500 ** 2200
TMT 15	18,8	18,8	-	-	-
Rückstand aus Neutralisation oder externer Verdampfung	ca. 12600	ca. 12600	ca. 12600	ca. 12600	* ca. 22500 ** ca. 24500
gesamt	ca. 30500	ca. 30500	ca. 29600	ca. 29600	* ca. 40000 ** ca. 42700

F: Elektrofilter; W: Wäscher; N: DeNO_x; C: Sprühtrockner; FSA: Flugstromadsorber; ADS: Aktivkokswanderbettadsorber; GF: Gewebefilter; K: Verdampfungskühler; A: Sprühabsorber
* und ** entsprechend Anlagenkonfiguration; *** Gemisch aus 90 % Kalk und 10 % Koks

Anhand der folgenden Sankey-Diagramme lassen sich die Anlagenkonfigurationen und ihre Emissionspfade für Quecksilber anschaulich vergleichen.

Anlagentyp „Nass A“

Im Anlagentyp „Nass A“, dargestellt in Abbildung 4.1, wird das Rohgas zunächst durch einen Elektrofilter entstaubt. Im nachgeschalteten HCl-Wäscher werden Halogenwasserstoffe und ein Großteil des Quecksilbers abgeschieden. Nach der Entfernung von SO₂ im zweiten Wäscher folgt die Entstickung des Rauchgases mit dem SCR-Verfahren. Die letzte Stufe ist die Feinreinigung der Rauchgase von sauren Verbindungen, Dioxinen und Quecksilber mit einer Adsorptionsstufe, die entweder nach dem Flugstromverfahren oder dem Filterbettverfahren konzipiert sein kann. Zum Einsatz kommen Kalk-Koks-Gemische oder Aktivkohle. Die Aufarbeitung der Abwässer aus der nassen Rauchgasreinigung erfolgt extern. Dieser Anlagentyp kommt vornehmlich bei größeren Verbrennungseinheiten oder für mehrere Verbrennungslinien zum Einsatz. In Deutschland arbeiten neun Standorte mit einem Durchsatz von zusammen etwa 2 Mio t_A/a mit einer solchen Anlagenkonfiguration.

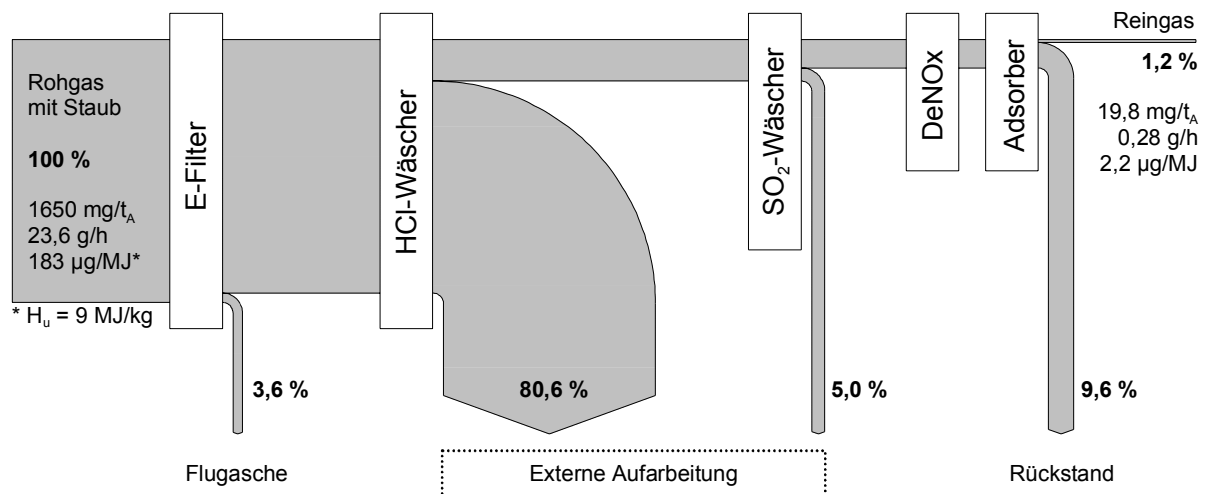


Abbildung 4.1: Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass A“
[Daten aus ACHTERNBOSCH 1999].

Beispiele für ausgeführte Anlagen dieses Typs sind die *MHKW Bamberg und Essen-Karnap*. Dort wurde unter großem Aufwand 1988 eine Bilanzierung der Schwermetallströme durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt bestand die Rauchgasreinigung jedoch lediglich aus einem Elektrofilter und einer zweistufigen Naßwäsche zur HCl- und SO₂-Abscheidung. Die Bilanzierung ergab im Mittel folgende Emissionspfade für Quecksilber: Input = 2200 mg/t_A; Output: Rostschlacke = 5 %, Filterstaub 28 %; Wäscher = 57 % (Gips = 4,3 %; Schlamm = 52,5 %; Abwasser = 0,2 %); Abgas = 10 % [ANGENEND 1990]. Um die Reingasemissionen u.a. für Quecksilber von 0,02 bis 0,05 mg/m³ weiter zu senken, wurde die Rauchgasreinigung in der Zwischenzeit um einen Aktivkoksadsorber ergänzt. Der Vergleich mit den Zahlen für die Modellanlage „Nass A“ zeigt, dass die Abscheideeffizienz des Elektroabscheider für Hg in Einzelfällen unterschiedlich sein kann, was vermutlich auf unterschiedliche Betriebstemperaturen und unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Flugasche zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 3.5.2).

Anlagentyp „Nass B“

Der Anlagentyp „Nass B“ unterscheidet sich vom Typ „Nass A“ durch den zwischen erstem Elektrofilter und dem HCl-Wäscher eingefügten Sprühtrockner mit nachfolgendem zweiten Elektrofilter, mit dem durch eine anlageninterne Verdampfung der Abwässer aus den Wäschern keine externe Aufarbeitung erforderlich ist (Abbildung 4.2). Es fallen also lediglich feste Rückstände aus Elektrofilter und Adsorber an. Die Hauptabscheidung des Quecksilbers aus der Gasphase erfolgt im HCl-Wäscher. Das mit Quecksilber angereicherte Abwasser gelangt mit den Absalzungen aus den Wäschern in die Neutralisationstufe, in der neben Kalziumhydroxid zur Neutralisation, auch Fällungsmittel (TMT 15) zur Schwermetallfällung zugesetzt wird. Das behandelte Abwasser wird anschließend im

Sprühtrockner verdampft und die Rückstände werden am zweiten Elektrofilter aus der Anlage ausgetragen. Die bei manchen Großanlagen beobachtete Erhöhung der Quecksilberkonzentration nach Sprühtrockner durch thermische Instabilität der Quecksilberkomplexe wird hier nicht berücksichtigt. Nach dem zweiten Wäscher gelangt das Rauchgas, ähnlich wie im Typ „Nass A“ in den Katalysator und die Feinreinigungsstufe. In Deutschland werden an fünf Standorten mit ähnlicher Anlagenkonfiguration jährlich etwa 1,6 Mio t Abfälle verbrannt. Ausgeführte Anlagen sind zum Beispiel die *MVA's Bielefeld-Herford und Mannheim*.

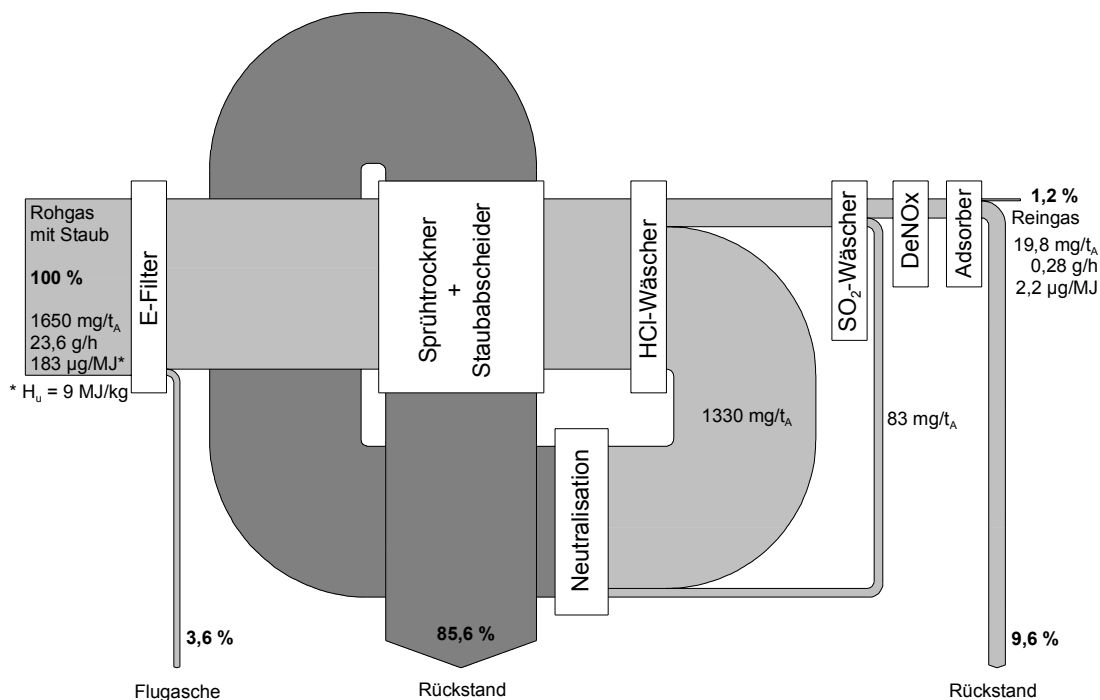


Abbildung 4.2: Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass B“
[Daten aus ACHTERNBOSCH 1999]

Anlagentyp „Nass C“

Im Unterschied zum Typ „Nass B“ besitzt der Anlagentyp „Nass C“ keine Feinreinigungsstufe vor dem Kamin. Wesentliches Aggregat zur Einhaltung der Grenzwerte für Quecksilber nach der 17. BImSchV ist der mit Koks beaufschlagte Gewebefilter (Abbildung 4.3). Das staubhaltige Rohgas gelangt direkt in den Sprühtrockner, wodurch mit dem Flugstaub zusätzlich auch der überwiegende Anteil der eingedampften Rauchgasreinigungsrückstände (RRP) und der eingedüste Koks auf den Gewebefilter gelangt. Durch die Kokszugabe in den Sprühtrockner und die Eindampfung des Waschwassers gelingt eine sehr hohe Quecksilberabscheidung innerhalb einer Reinigungsstufe von etwa 98,8 %. Nach dieser oder einer vergleichbaren Anlagenkonfiguration werden an fünf Standorten die Rauchgase aus der Verbrennung von etwa 1,2 Mio t_A/a gereinigt.

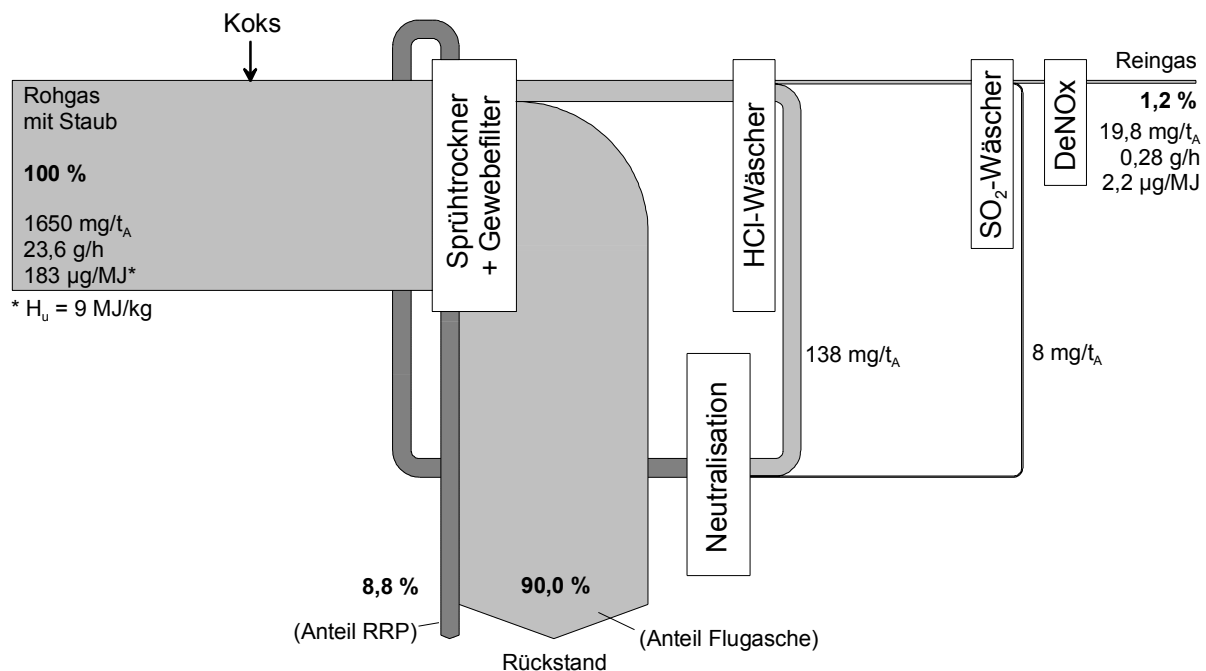


Abbildung 4.3: Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass C“
[Daten aus ACHTERNBOSCH 1999]

Anlagentyp „Nass D“

Im Anlagentyp „Nass D“ wird ähnlich wie in Typ „Nass C“ der Hauptteil des Quecksilbers durch die Kokseindüsung vor Gewebefilter aus der Anlage entfernt (Abbildung 4.4). Eine Entstickung kann direkt nach Kessel durch das SNCR-Verfahren erfolgen. Im Unterschied zu Anlagentyp „Nass C“ werden die Abwässer aus der nassen Rauchgasreinigung extern aufbereitet. Als Beispiel für einen ausgeführte Anlage nach diesem Anlagentyp ist die *MVA Hamburg Borsigstraße* sowie mit leichten Änderungen die Anlage *Hamburg Rugenberger-Damm*, in der allerdings als Nachreinigungsstufe vor Kamin ein Naß-Elektrofilter installiert ist. Allerdings ist eine Nachreinigungswirkung des Naßelektrofilters meßtechnisch nicht nachweisbar [SCHÄFERS 1997]. Mit diesem oder einem ähnlichen Anlagenkonzept sind in Deutschland drei weitere Standorte ausgestattet, an denen insgesamt etwa 0,9 Mio t_A/a verbrannt werden.

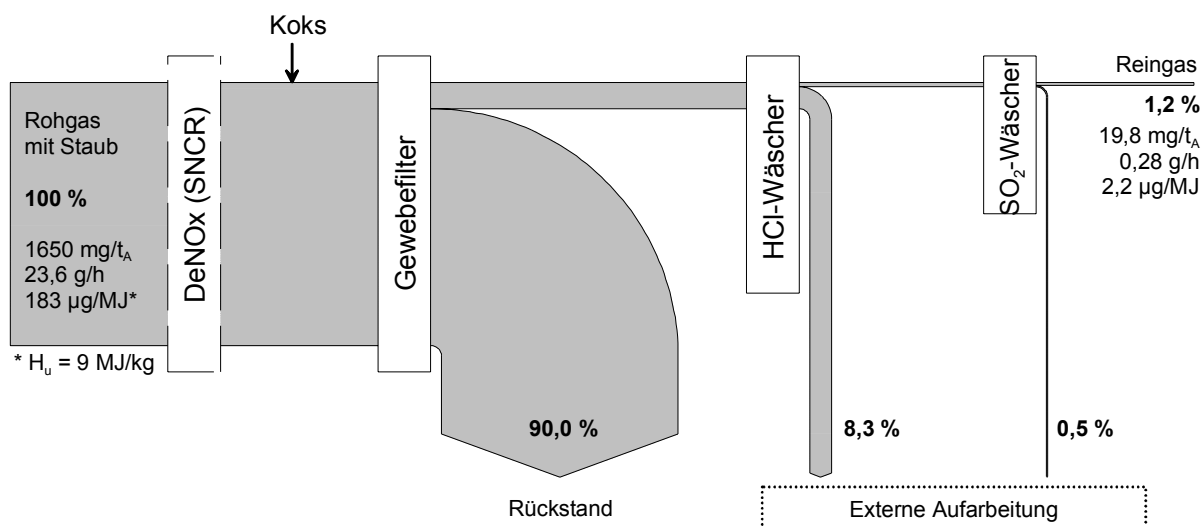


Abbildung 4.4: Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „Nass D“
[Daten aus ACHTERNBOSCH 1999]

Anlagentyp „(Quasi-)Trocken“

In diesem Anlagentyp sind mehrere verschiedene Anlagenkonfigurationen der trockenen und quasitrockenen Rauchgasreinigung zusammengefasst. Eine Entstickung der Rauchgase kann direkt nach Kessel nach dem SNCR-Verfahren erfolgen oder nach dem SCR-Verfahren in tail-end Schaltung. Durch Zugabe von Koks in den Sprühabsorber oder in den Verdampfungskühler wird in Kombination mit einem Gewebefilter eine hohe Quecksilberabscheidung von 98,8 % erreicht.

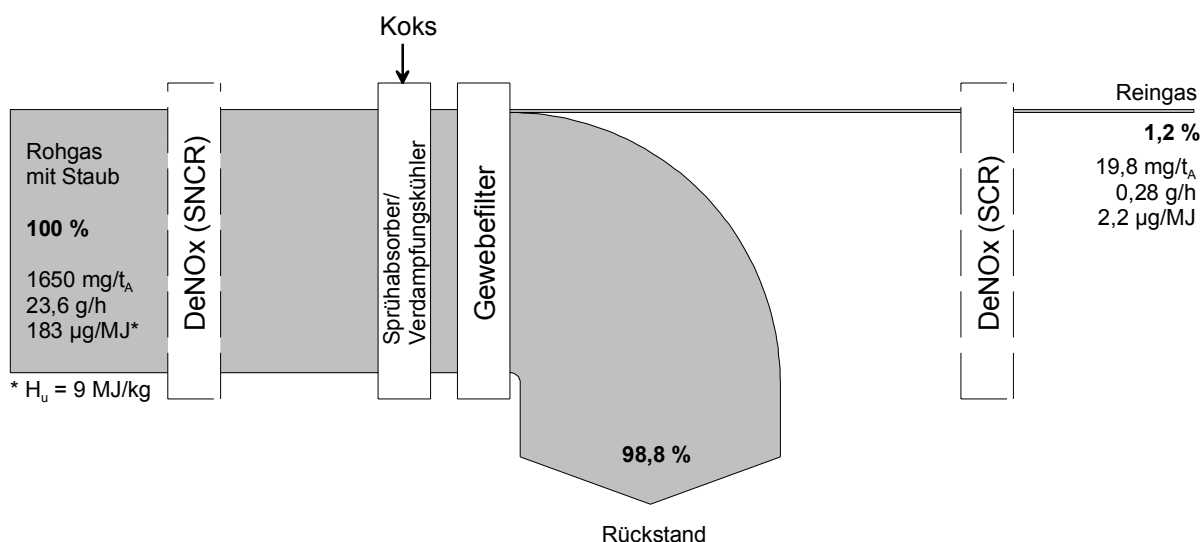


Abbildung 4.5: Emissionspfade für Quecksilber der Modellanlage „(Quasi-)Trocken“
[Daten aus ACHTERNBOSCH 1999]

Klärschlamm-Monoverbrennung

Eine Umfrage der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) unter den Betreibern von Klärschlamm-Verbrennungsanlagen in Deutschland hinsichtlich der Quecksilberabscheidung und der Kontrolle der Quecksilberemissionen aus diesen Anlagen ergibt bei der Klärschlamm-Monoverbrennung bei ähnlichen Rauchgasreinigungskonfigurationen wie bei meist geringere Abscheidegrade für Quecksilber als bei der Abfallverbrennung. Dies kann mit der anderen Rauchgaszusammensetzung bei der Klärschlamm-Monoverbrennung erklärt werden. Ausschlaggebend ist der geringere HCl-Gehalt im Vergleich zum SO₂-Gehalt im Rohgas, der zu einem signifikanten metallischen Hg-Anteil im Rohgas führt. In Einzelfällen kann der metallische Quecksilberanteil bis zu 90 % betragen [SÄNGER 1999].

Der höhere metallische Quecksilberanteil wird im Naßwäscher (W) nicht vollständig abgeschieden und muß durch zusätzliche Maßnahmen im oder vor Wäscher (z.B. oxidative Naßverfahren) oder durch nachgeschaltete Reinigungsstufen (Flugstromadsorber FSA) weiter reduziert werden.

In Abbildung 4.6 sind Gesamtabseidegrade für Quecksilber in Abhängigkeit der Reingasemission und der Quecksilber-Abscheideeinrichtungen angegeben. Fast alle Anlagen haben einen Gesamtabseidegrad von über 90 %.

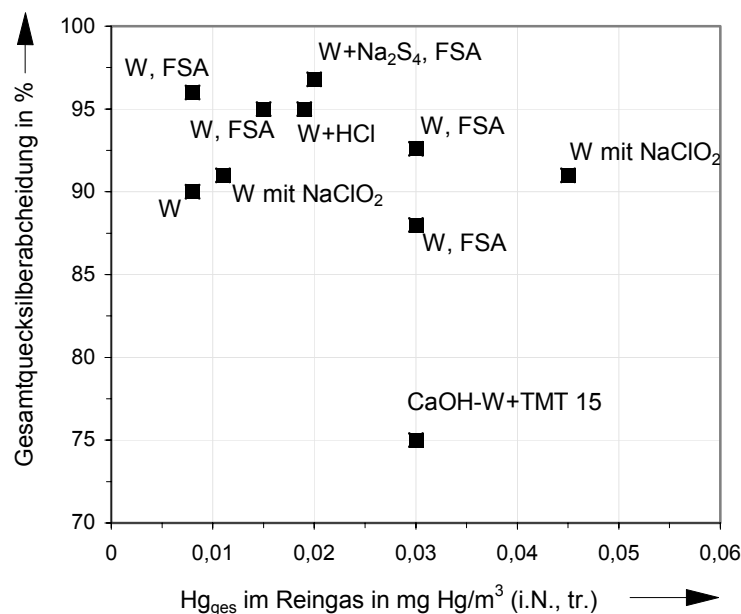


Abbildung 4.6.: Hg-Abscheidegrade für Rauchgasreinigungen bei der Klärschlamm-Monoverbrennung [SÄNGER 1999].

Zusammenfassung Abfallverbrennung

Viele großtechnische Neuanlagen wurden in der Vergangenheit mit einem Naßverfahren ausgerüstet, da hier im Prinzip eine Wertstoffgewinnung der Rauchgasreinigungsprodukte aus den Absalzungen der Wäscher möglich ist. Strengere Emissionsgrenzwerte für Dioxine und Schwermetalle verlangten nach einer Nachrüstung dieser Anlagen mit trockenen Feinreinigungsstufen (Flugstrom- und Filterbettadsorber). Rein trockene Rauchgasreinigungsanlagen sind verfahrenstechnisch einfache Systeme, die über die Einsatzmenge und Art der Hilfchemikalien die Emissionswerte für Quecksilber direkt beeinflussen können. Dies ist bei nassen Verfahren nur mit Veränderungen der Verfahrenstechnik oder durch nachgeschaltete Feinreinigungsstufen möglich. Ein hoher Abscheidegrad einer trockenen oder quasitrockenen Rauchgasreinigung wird jedoch durch hohe Rückstandsmengen erkauft. Die mit Schadstoffen stark angereicherten Rückstände müssen als Sondermüll deponiert oder in Bergwerke verbracht werden.

4.2 Kohleverbrennung

Von Ergebnissen aus Quecksilberbilanzierungen an Stein- und Braunkohlekraftwerken mit und ohne Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen wird in [GUTBERLET 1992], [FAHLKE 1995], [LINDERT 1995] [NECHARWERKE 1996], [MAIER 1990] und [WIRLING 2000] berichtet. GUTBERLET und FAHLKE berichten zusätzlich über Messungen zur Speziesverteilung von Quecksilber entlang des Rauchgasreinigungsweges.

Die Angaben aus den oben genannten Literaturstellen werden für diese Studie herangezogen. Zur Erstellung der Sankey-Diagramme werden die Bilanzierungen auf 100 % Wiederfindung normiert. Dazu wurde das Verhältnis aus Input- und Outputstrom gebildet und die einzelnen Ströme anschließend linear auf 100 % Wiederfindung gerechnet. Im folgenden wird auf die Quecksilberbilanzierungen der einzelnen Kraftwerke im Einzelnen eingegangen. Außerdem soll versucht werden die Besonderheiten der Anlagenkonfigurationen und ihren Einfluß auf die Hg-Emissionspfade herauszustellen.

Steinkohle, Trockenfeuerung

In der *Grosskraftwerk Mannheim AG* wurde von FAHLE im Jahr 1990 bis 1991 eine Spurenelementbilanzierung an einer Trockenfeuerung bei Vollast-Betrieb durchgeführt. Im Bilanzierungszeitraum wurde ausschließlich Steinkohle (SK) einer Zeche verfeuert, um die Elementschwankung im verfeuerten Brennstoff so gering wie möglich zu halten. Neben dem Brennstoff wurde auch der Kalksteinstrom in den Wäscher mitbilanziert (Abbildung 4.7). Die Konfiguration der Reinigungsstufen des untersuchten Blockes stellt für Steinkohlekraftwerke

eine typische Anordnung dar und steht deshalb exemplarisch auch für andere Anlagen. Die Rauchgasreinigung besteht aus einem DeNOx-Katalysator in High-dust-Schaltung, einem Elektrofilter und einem zweistufigen Naßwäscher nach dem Kalkstein-Gips-Verfahren.

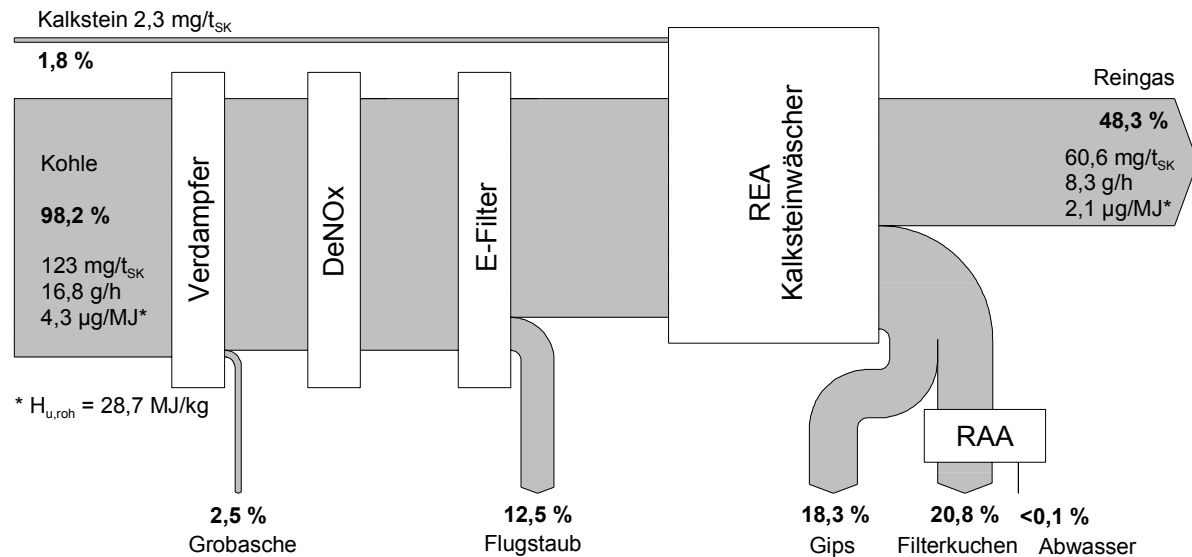


Abbildung 4.7: Hg-Bilanz an Steinkohle-Trockenfeuerung, Daten aus [FAHLKE 1994].

Die Ergebnisse zeigen, dass der größte Teil des Quecksilber (48,3 %) gasförmig emittiert wird. Die Reingaskonzentrationen für Quecksilber betragen zwischen 5 und 7 µg/m³. Auf Reingasparkeln konnte nahezu kein Quecksilber nachgewiesen werden. Für die REA (Kalksteinwäscher) ergibt sich ein Abscheidegrad für gasförmiges Quecksilber von etwa 45 %¹. Davon werden mit dem Gips 18,3 % und mit dem RAA-Filterkuchen 20,8 % der eingebrachten Gesamtfracht ausgetragen. Die Ausgangsfracht im Gips entspricht einer Konzentration von 0,74 mg/kg. In einer späteren Veröffentlichung [FAHLKE 1995] wird von Untersuchungen zur Quecksilberspeziation an der selben Anlage berichtet. Die Ergebnisse zeigen den starken Einfluß des DeNOx-Katalysators auf die Speziation von Hg. Vor Katalysator wird ein metallischer Anteil von 23 % ermittelt. Direkt hinter Katalysator sowie vor und hinter Elektrofilter liegt der metallische Anteil unter 5,5 %. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt eine Quecksilberbilanzierung am *Steinkohlekraftwerk Farge (E.ON)* mit einer ähnlichen Konfiguration der Reinigungsanlage während eines Langzeitversuchs zur Mitverbrennung von 2,5 Gew-% TS Klärschlamm. Etwa 47 % des eingebrachten Hg wird gasförmig emittiert, etwa 26 % wird in der REA ausgewaschen und etwa 16 % wird mit der Flugasche im Elektrofilter ausgetragen. Ein geringer Anteil von etwa 3 % ist in der Grobasche bzw. im Abwasser der RAA zu finden [TAUBER 1995].

¹ Abscheidegrad an REA= In REA abgeschiedenes Hg/REA-Input

Steinkohle , Schmelzfeuerung

In [FAHLKE 1994] wird außerdem über Spurenelementbilanzierungen an einer Schmelzfeuerung (Abbildung 4.8) berichtet. Als Brennstoff wurde Steinkohle aus dem Ruhr- und Saargebiet eingesetzt. Die Messungen wurden an einem Kraftwerksblock durchgeführt, bei der die Rauchgase aus zwei Verdampfern, mit jeweils einem Elektrofilter, gemeinsam auf eine Entschwefelungs- und Entstickungsanlage geleitet werden. Die Schmelzkammern sind als Zyklone ausgeführt. Der Flugstaub aus den Elektrofiltern wird zusammen mit den rauchgasseitigen Belägen, die durch periodisches Rußblasen im zweiten und dritten Zug entfernt, gelöscht und ausgetragen werden, vollständig in die Sekundärbrennkammer der Verdampfer und damit dem Verbrennungsprozeß wieder zurückgeführt.

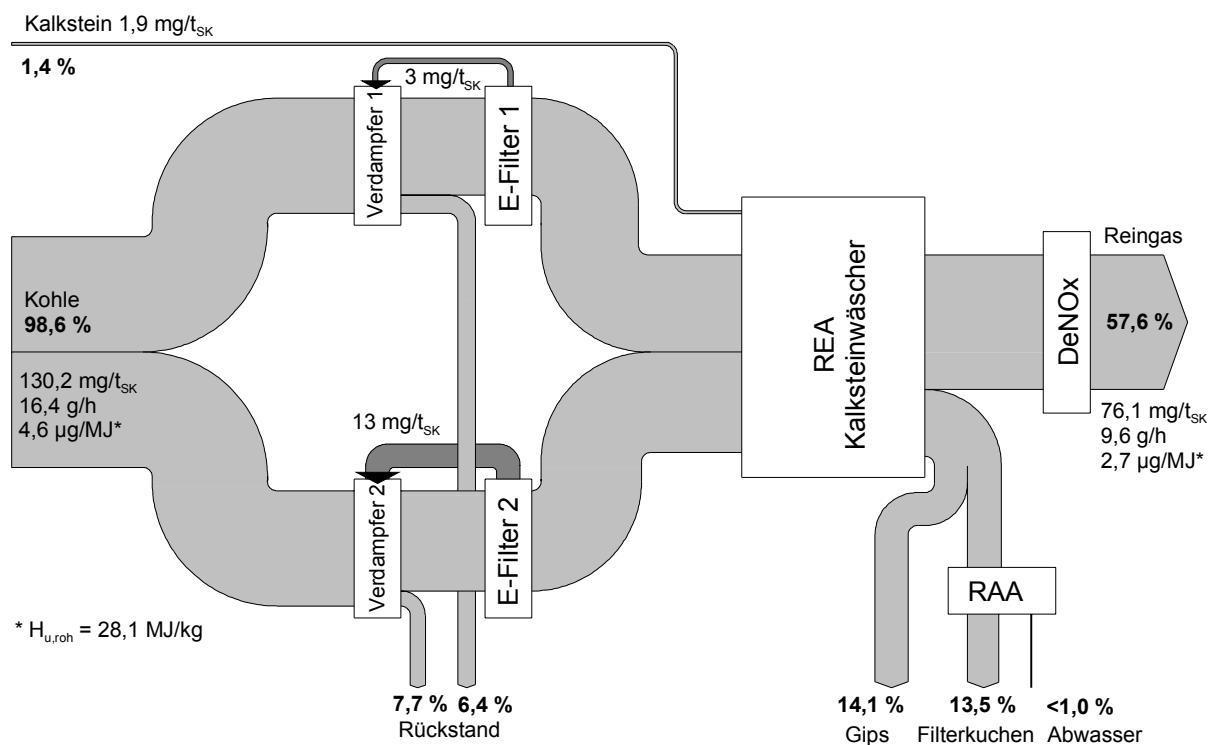


Abbildung 4.8: Hg-Bilanz an Steinkohle-Schmelzfeuerung, Daten aus [FAHLKE 1994].

Etwa 58 % der Eingangsmenge an Quecksilber verlassen die Anlage als gasförmiges Quecksilber. Der partikelgebundene Hg-Anteil im Reingas beträgt etwa 0,6 %. Der Abscheidegrad für gasförmiges Quecksilber liegt für die nasse Rauchgasreinigung der Schmelzfeuerung bei etwa 32 % und damit deutlich unterhalb der trockenen Feuerung. Mit dem Gips und dem RAA-Filterkuchen werden jeweils etwa 14 % der Eingangsmenge wieder ausgetragen.

Steinkohle, Schmelzfeuerung und Klärschlamm-Mitverbrennung

Von den Stadtwerken Düsseldorf wurde am *Kraftwerk Lausward* im Jahr 1993 während des Versuchsbetriebes zur Mitverbrennung von Klärschlamm an einer Schmelzfeuerung eine Bilanzierung für Quecksilber durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse aus diesem Versuchsbetrieb erteilten die Behörden im Oktober 1994 dem Kraftwerk Lausward als erstem Betreiber eine Dauergenehmigung zur Mitverbrennung von kommunalem Klärschlamm.

Der Feuerung wird während der Mitverbrennung ein Mischbrennstoff (MB) aus 76 Gew-% Steinkohle und 24 Gew-% Klärschlamm zugeführt (Abbildung 4.9). Daneben werden aus der Rauchgasreinigung Stäube aus dem Elektrofilter und Koks aus dem Aktivkoksfilter zurückgeführt. Das den Verdampfer verlassende Rauchgas passiert zur Staubabscheidung einen Elektrofilter und tritt dann in eine quasitrockene Rauchgasreinigungsanlage ein. Diese besteht aus einem Sprühabsorber und einem Elektrofilter sowie einem nachgeschalteten Aktivkoksadsorber zur Abscheidung von restlichem Staub, Schwefeldioxid, Schwermetallen und anderen Schadstoffen. Die letzte Reinigungsstufe ist die Stickoxidreduzierung nach dem SCR-Verfahren.

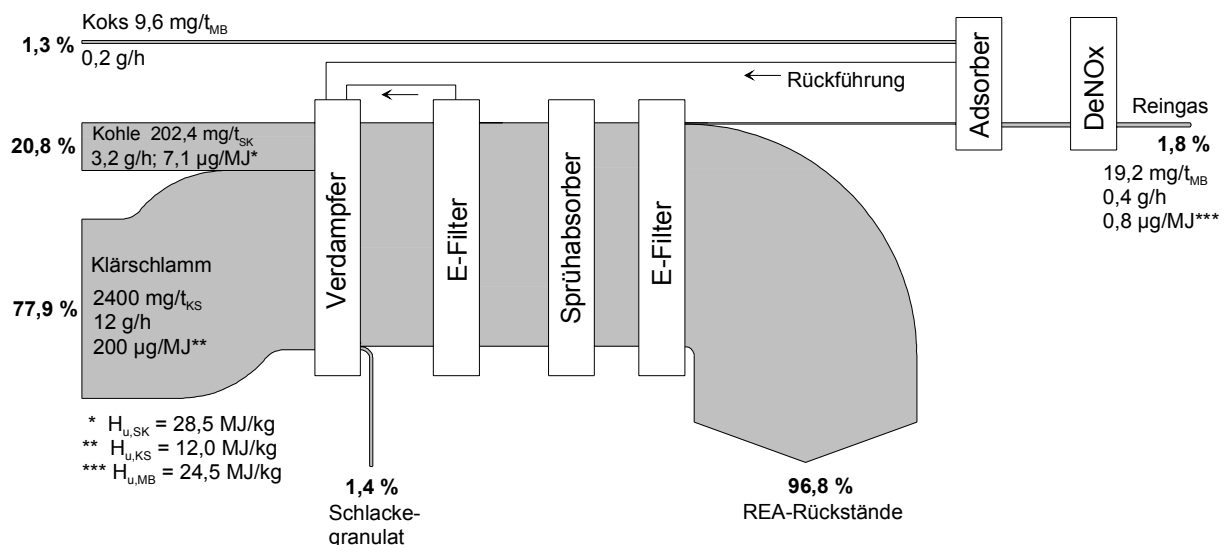


Abbildung 4.9: Hg-Bilanz an Steinkohle-Schmelzfeuerung mit Flugstromadsorber, Daten aus [LINDERT 1995].

Die Daten aus [LINDERT 1995] ergaben eine Wiederfindungsrate für Quecksilber von 140 %. Die lineare Normierung bei der Erstellung des Sankey-Diagramms auf 100 % Wiederfindung der angegebenen Outputströme, führt leider zu einer Ungereimtheit am Adsorber, da der Inputstrom aus der Feuerung in den Adsorber kleiner als der Outputstrom aus dem Adsorber ist (Abbildung 4.9). Der Adsorber müsste dieser Darstellung wegen ein

„Quecksilberdesorber“ sein. Trotz dieser Ungereimtheit lässt sich aus dem Diagramm entnehmen, dass sich der bei der Mitverbrennung von Klärschlamm erhöhte Schwermetalleintrag erwartungsgemäß in den Reststoffen wiederfindet. Quecksilber wird weitestgehend mit den festen REA-Produkten ausgetragen. Die Quecksilberkonzentration in den REA-Rückständen beträgt etwa 10 mg/kg.

Im Steinkohlekraftwerk Wahlheim, Block 2 der Neckarwerke AG sind 1996 die Auswirkungen einer geplanten Mitverbrennung von max. 13 Gew-% Klärschlamm auf das Betriebs- und Emissionsverhalten durch umfangreiche Messungen, insbesondere der Quecksilberkonzentration, ermittelt worden. Die Schmelzfeuerung ist mit einem Elektrofilter mit Flugascherückführung und einem Sprühabsorber mit nachgeschaltetem Gewebefilter ausgestattet. Die Temperatur im Sprühabsorber beträgt etwa 70°C. Es wurde festgestellt, dass sich die Reingasemission bei der Mitverbrennung geringfügig von etwa 8,1 auf 8,6 µg/m³ erhöht, trotzdem sich die Inputfracht von 2,7 auf 5,7 g/h mehr als verdoppelt hat. Die Abscheideleistung des Sprühabsorbers für Hg stieg von 12,4 auf 33,6 % (Abbildung 4.10).

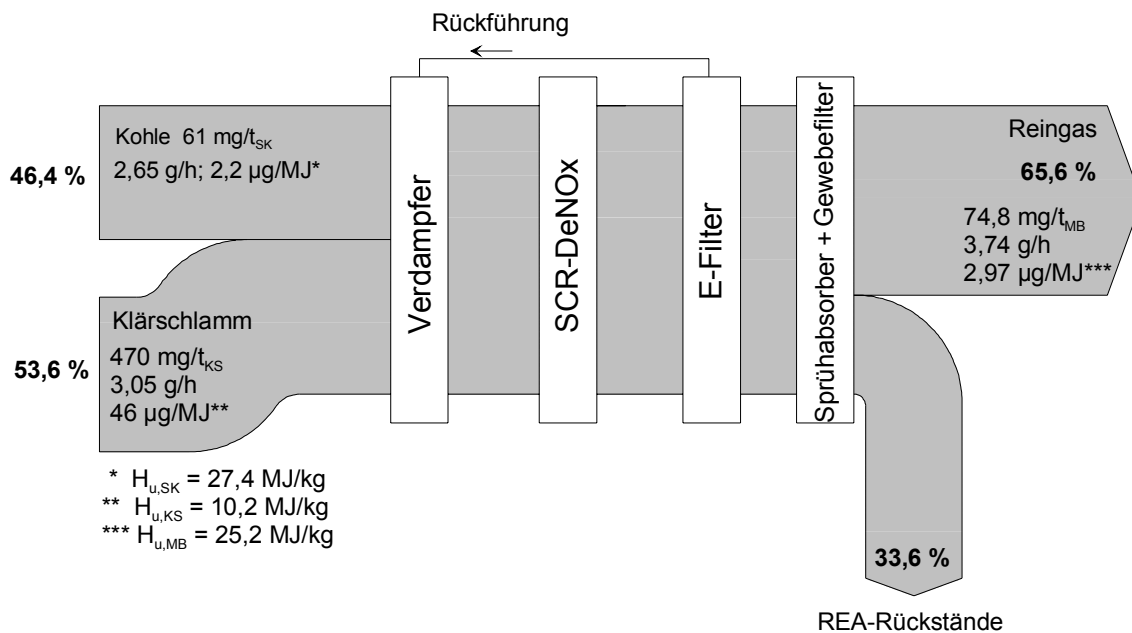


Abbildung 4.10: Hg-Bilanz an Steinkohle-Schmelzfeuerung mit Sprühabsorber, Daten aus [NECKARWERKE 1996].

Trotz des insgesamt positiven Versuchsbetriebs entschied man sich gegen eine Mitverbrennung. Ausschlaggebend waren, nach Aussage der Betreiber, die zur Genehmigung der Mitverbrennung umzusetzenden Anpassungen der Rauchgasreinigung zur Abreinigung von Quecksilber. Die Adaption der vorhandenen Anlage hätte entweder

hohe Investitionen verursacht oder bei kostengünstigen technischen Lösungen die Qualität der Rückstände in Gefahr gebracht.

Braunkohle, Staubfeuerung

Von einer Quecksilberbilanzierung am braunkohlebefeuerten *Kraftwerksblock Voitsberg 3 der Österreichischen Draukraftwerke AG* wird in [MAIER 1990] berichtet (Abbildung 4.11). Die Ergebnisse zeigen, dass ein großer Anteil von 50,3 % des über den Brennstoff eingetragenen Quecksilbers mit dem Flugstaub im Elektrofilter abgeschieden wird. Ein geringerer Anteil von nur 5,0 % wird in der Naßwäsche über den Gips ausgetragen. Der mit dem Reingas emittierte Quecksilberanteil liegt bei 44,7 %.

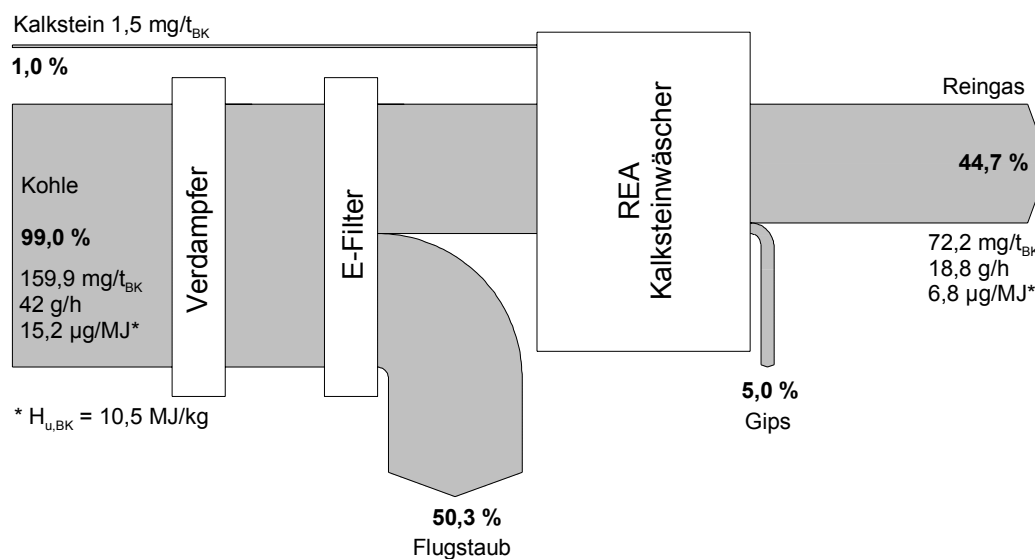


Abbildung 4.11: Hg-Bilanz an Braunkohlefeuerung, Daten aus [MAIER 1990].

Braunkohle, Zirkulierende atmosphärische Wirbelschicht und Klärschlamm-Mitverbrennung

Zu ähnlich hohen partikelgebundenen Hg-Anteilen und damit einem vergleichsweise hohen Abscheidegrade des Elektrofilters kommt eine neuere Untersuchung an einer Braunkohlefeuerung am Standort *Ville-Berrenrath der RWE Rheinbraun AG*. In Voruntersuchungen zur Mitverbrennung von mechanisch entwässertem Klärschlamm in der zirkulierenden Wirbelschicht wurde eine Quecksilberbilanzierung durchgeführt. Der mitverbrannte Klärschlammanteil betrug 24,5 Gew-%. Aufgrund des Feuerungskonzeptes wird als einzige Reinigungsstufe ein Elektrofilter benötigt. Die Entstaubung erfolgt bei einer Temperatur von etwa 160°C. Die bei der Klärschlamm-Mitverbrennung anfallende Flugaschemenge von etwa 5 t/h wird kontinuierlich aus dem Elektrofilter ausgetragen und in den Tagebau verbracht.

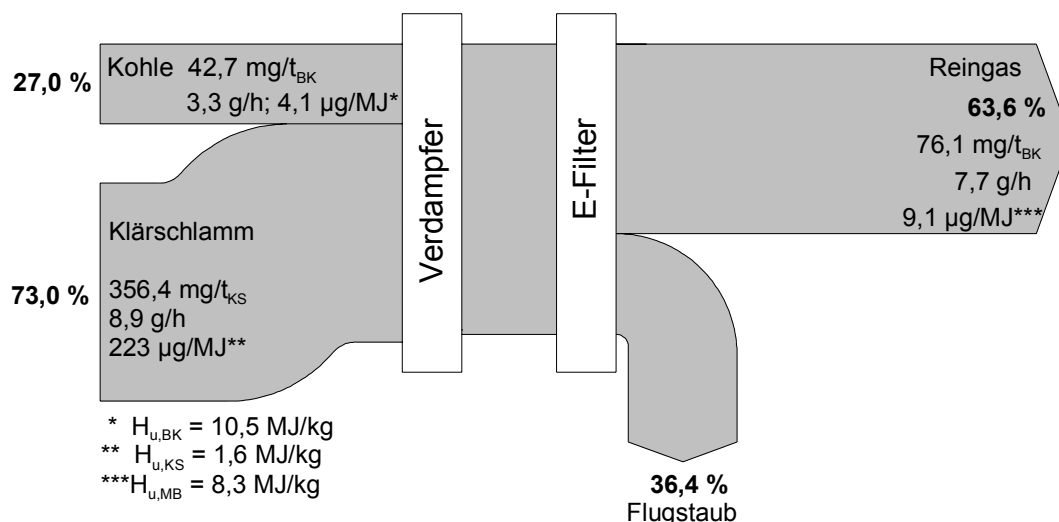


Abbildung 4.12: Hg-Bilanz an Braunkohle-ZWS und Mitverbrennung von Klärschlamm, ohne Koks zugabe, Daten aus [WIRLING 2000].

Abbildung 4.12 zeigt die Hg-Bilanz der Anlage ohne zusätzliche Maßnahmen der Emissionsminderung. Trotz der relativ hohen Temperatur der Staubabscheidung wird ein großer Teil des eingebrachten Quecksilbers mit der Flugasche aus der Anlage ausgetragen. Allerdings verbleiben noch etwa 64 % des Quecksilberinputs im Reingas, was zu einer Reingaskonzentration von etwa $22 \mu\text{g/m}^3$ führt. Zur Absenkung der Reingaskonzentration wird für die Klärschlamm-Mitverbrennung ein neues Verfahren zur Adsorption der leichtflüchtigen Schwermetalle eingesetzt. Durch die Zugabe von Braunkohlekoks direkt in den Rauchgasstrom etwa 20 m vor dem Elektrofilter wird bereits im staubbeladenen Rohgas eine Minderung der gasförmigen Schadstoffe erzielt [WIRLING 2000]. Bereits durch die Zugabe von etwa 50 kg/h Koks wird ein Abscheidegrad von etwa 80 % mit dem Flugstaub erreicht (Abbildung 4.13). Die Reingaskonzentration liegt bei etwa $4 \mu\text{g/m}^3$. Es wurde ein weitestgehend linearer Zusammenhang zwischen der Quecksilberbeladung der im Elektrofilter abgeschiedenen Flugasche und der aus der Koks zugabe resultierenden mittleren Kohlenstoffkonzentration im Filterstaub ermittelt.

Voraussetzung für einen hohen Abscheidegrad ist die Möglichkeit einer Selbstdotierung des Braunkohlekokes durch den Rest-SO₂-Gehalt im Rauchgas von 100 bis 150 mg/m³ und einen hohen Wasserdampfanteil von rund 30 %. Die einwandfreie Funktion des Staubabscheiders zur sicheren Abscheidung des eingetragenen Koksstaubes erfolgt anhand der im Kamin installierten Online-Staubmessung.

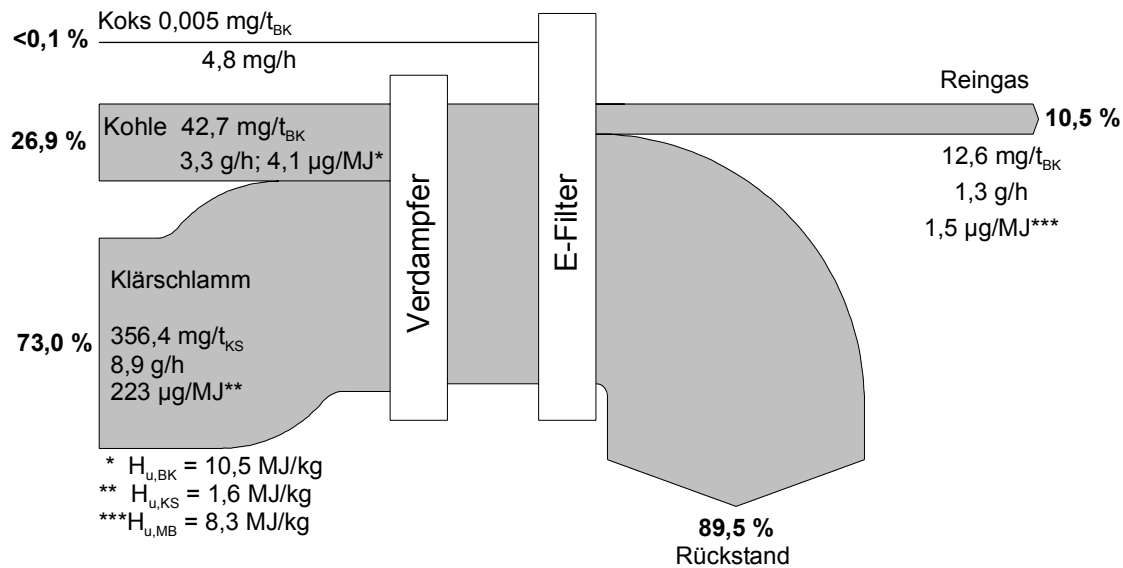


Abbildung 4.13: Hg-Bilanz an Braunkohle-ZWS und Mitverbrennung von Klärschlamm mit Kokszugabe, Daten aus [WIRLING 2000].

Die Verbringung des Flugstaubs in den Braunkohletagebau setzt voraus, dass die durch die Zugabe von Braunkohlenkoks abgeschiedenen Schwermetalle fest am Koks gebunden sind und keine Veränderung der Eluatwerte nachweisbar ist. Dies wurde nach Aussagen der Betreiber in mehreren Eluatversuchen belegt.

Zusammenfassung Kohleverbrennung

Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend, dass die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) mit Kalksteinwäschern im allgemeinen die maßgebliche Quecksilbersenke bei der Kohleverbrennung darstellt. Es wird von Gesamtabseidegraden der REA zwischen 8 und 80 % berichtet. Entscheidenden Einfluß auf den Gesamtabseidegrad der REA für Quecksilber hat das Verhältnis zwischen metallischem und ionischem Quecksilber im Rohgas vor Wäscher. GUTBERLET und FAHLKE berichten bei der Verfeuerung deutscher Steinkohle von elementaren Anteilen zwischen etwa 20 bis 35 % im Rohgas vor DeNOx. Nach DeNOx-Katalysator nimmt der metallische Anteil in beiden Messungen auf Werte unter 10 % ab. In den Bilanzierungen für Steinkohlefeuerungen liegt der Abscheidegrad an Flugstaub zwischen 5 und 10 %. Die Ausschleusung von Hg mit der Schlacke aus der Schmelzfeuerungen liegt ebenfalls überraschend hoch bei etwa 7 %. Flugstaub und Schlackegranulat aus der Steinkohleverbrennung werden in Deutschland in der Baustoffindustrie stofflich verwertet. Für den Einsatz von Flugstaub als Zuschlagstoff in geregelten Bauprodukten nach den Landesbauordnungen, ist der Eintrag des Prüfverfahrens in der Bauregelliste A Teil 1 [DIB 1998] notwendig. Dort ist die DIN EN 450 durch die Anlage 1.6 ergänzt, die besagt, dass in Deutschland bei der Herstellung von

Flugasche bis zu einem Massenanteil von 5 % (bezogen auf trockenen Klärschlamm und Kohle) kommunaler Klärschlamm in Kohlekraftwerken mitverfeuert werden darf.

MAIER berichtet bei einer Braunkohlefeuerung von Gesamtabseidegraden für Hg in der REA von lediglich etwa 8 %, eine Hg-Speziation wurde jedoch leider nicht durchgeführt. Die Bilanzierungen an Braunkohlefeuerungen von WIRLING und MAIER zeigen hohe Hg-Abscheidegrade zwischen 36 und 50 % an Flugstaub im Elektroabscheider. Dies ist vermutlich zum Teil auf die hohen CaO-Gehalte der Flugstäube aus Braunkohlefeuerungen von bis zu 40 % bei gleichzeitig niedrigem HCl-Gehalt im Rohgas zurückzuführen.

Rauchgasreinigungen ohne Naßwäscher müssen mit geeigneten Maßnahmen eine zusätzliche Senke für Quecksilber schaffen. Eine Möglichkeit stellt die Installation eines tail-end Filterbettadsorbers oder die Dosierung von Koksstaub vor Elektrofilter dar (vgl. Abbildung 4.9 und 4.13).

4.3 Zusammenfassung

Ein Vergleich der Emissionspfade für Quecksilber anhand der aufgeführten Sankey-Diagramme für die Abfallverbrennung und die Kohleverbrennung kann hinsichtlich unterschiedlicher Kriterien durchgeführt werden. Während das Ziel für Anlagen der Abfallverbrennung die schadlose Beseitigung von Abfallstoffen ist, steht in Kohlekraftwerken die möglichst effiziente Ausnutzung des Energieinhaltes des Brennstoffes bei minimaler Belastung der Umwelt im Vordergrund. Hinsichtlich einer Schadstoffkonzentrierung in die sicher deponier- oder verwertbaren Rückstände aus der Verbrennung muß die spezifische Schadstoffbelastung der Inputströme und der diffusen Outputströme in $\text{mg}/t_{\text{Brennstoff}}$ verglichen werden. Als diffuser Outputstrom sind die Emissionspfade „Reingas“ und „Abwasser“ zu sehen. Legt man eine effiziente Energieumwandlung als Vergleichskriterium zugrunde, muß die spezifische Schadstoffbelastung für Quecksilber in $\mu\text{g}/\text{MJ}$ der Abfall- bzw. Kohleverbrennung verglichen werden. Die Angaben in g/h dienen als Vergleichswert für die emittierte Schadstofffracht.

Neben der Emission mit dem Reingas müssen auch die Emissionspfade mit den Rückständen betrachtet werden. Anfallende Rückstände aus der Rauchgasreinigung, wie Flugasche und Rückstände aus der Entschwefelung, sind hinsichtlich ihrer Menge und Schädlichkeit auf ein Minimum zu reduzieren. Vor der Festlegung der Entsorgungswege oder einer Verwertbarkeit sind die Rückstände auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu prüfen und das Schadstoffpotential zu ermitteln. Diese umfassen die

gesamte lösliche Fraktion der Rückstände sowie die lösliche Schwermetallfraktion. Für Steinkohlefeuerungen ist die Aufrechterhaltung der Verwertbarkeit ihrer anfallenden Flugaschen in der Baustoffindustrie ein wichtiger ökonomischer Faktor. Im Fall der Braunkohlefeuerung können die anfallenden Reststoffe (Flugasche) im Tagebau als Verfüllmaterial eingesetzt werden. Im Gegensatz dazu müssen nahezu alle festen Rückstände aus der Abfallverbrennung als Sondermüll deponiert werden. Ergänzend ist festzustellen, dass trotz einer vorgeschriebenen Erfassung der Reingaskonzentrationen an Abfallverbrennungsanlagen eine Bilanzierung der Quecksilberströme über Input- und Outputströme aufgrund des sehr inhomogenen Brennstoffs mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Das verfügbare Datenmaterial zu Emissionspfaden für Quecksilber bei der Abfallverbrennung reicht deshalb für eine vergleichende Darstellung nicht aus. Nach Betreiberaussagen von Abfall- aber auch Kohlefeuerungen kommt es bisher noch zum Teil zu Unstimmigkeiten bei der Verwendung von Online-Meßgeräten und zu Diskrepanzen bzw. Schwierigkeiten bei der Interpretation vergleichender Messungen mit DIN-Verfahren während Abnahmemessungen.

5. Praxisorientierte Möglichkeiten der Reduzierung der Hg-Emissionen bei bestehender Anlagenkonfiguration

Auf das Verhalten von Quecksilber in den konventionellen Reinigungsstufen der Abfall- und Kohleverbrennung ist in Kapitel 3 ausführlich eingegangen worden. Im folgenden werden Möglichkeiten der Einflußnahmen auf das Abscheideverhalten in den konventionellen Reinigungsstufen diskutiert. Ausgehend von Möglichkeiten der Einflußnahme auf das Quecksilberverhalten über die Inputströme werden Verbrennungs- und Prozeßparameter diskutiert, die direkt oder indirekt zu einer Verbesserung des Abscheideverhaltens für Quecksilber führen und damit zu einer Absenkung der gasförmigen Quecksilberemission beitragen. Die Einteilung dieser Parameter erfolgt in Primär- und Sekundärmaßnahmen, wobei die Temperaturführung und Abkühlgeschwindigkeit als übergeordneter Parameter zu betrachten ist.

Unter Primärmaßnahmen werden an dieser Stelle Maßnahmen betrachtet, die einen Einfluß auf die Quecksilberkonzentration und auftretende Quecksilberverbindungen im Rohgas haben und damit entweder direkt zu einer Reduzierung der gasförmigen Quecksilberemission beitragen oder indirekt die Abscheideleistung nachgeordneter Reinigungsstufen verbessern.

Als Sekundärmaßnahmen sollen hier alle die Maßnahmen behandelt werden, die Quecksilber und seine Verbindungen mittels zusätzlicher Maßnahmen aus dem Rauchgas entfernen.

Generell ist bei niedrigen Temperaturgradienten bei der Abkühlung der Rauchgase nach der Verbrennung bzw. bei einer Senkung der Rauchgastemperatur in den Rauchgasreinigungsstufen eine Erhöhung der Abscheideleistung für Gesamtquecksilber zu erwarten (vgl. Kapitel 3.4 und 3.4.3). Dies gilt insbesondere für die Staubabscheidung. Bei den heute eingesetzten Staubabscheidern mit hohen Enstaubungsraten ist im Reingas nicht mit einem nennenswerten partikelgebundenen Quecksilberanteil zu rechnen.

5.1 Primärmaßnahmen

Grundsätzlich ist eine Minderung der gasförmigen Quecksilberemission mit einer Verringerung des Quecksilbereintrages mit den Brennstoffen in die Feuerung durch die gezielte Auswahl quecksilberarmer Regelbrennstoffe (z.B.: Pyritabscheidung durch Kohlewaschung) oder einer Vermeidung besonders quecksilberhaltiger Fraktionen der Sekundärbrennstoffe bei sonst unveränderten Anlagen- und Brennstoffparametern zu erreichen.

Eine Erhöhung der Chlorkonzentration, z.B. durch Cl-haltige Brennstoffe, bei gleichbleibendem oder verringertem Schwefeleintrag führt in der Regel zu einer Erhöhung des HgCl_2 -Anteils im Rohgas (vgl. Kapitel 3.4). Liegt die Temperatur der Partikelabscheidung im Bereich von 130-150°C, ist bei höheren HCl-Gehalten im Rohgas mit einem höheren partikelgebundenen Anteil zu rechnen. Außerdem führt ein höherer HgCl_2 -Anteil im Rauchgas zu einem höheren Gesamtabscheidegrad der Naßwäsche für gasförmiges Quecksilber. Andererseits kann in Anwesenheit hoher SO_2 -Konzentrationen bereits gebildetes $\text{HgCl}_2(\text{g})$ zu $\text{Hg}^0(\text{g})$ reduziert werden, mit der Konsequenz eines Anstiegs der gasförmigen Hg-Emission.

Eine Erhöhung des CaO-Gehaltes im Rauchgas durch Additivezugabe oder Brennstoffinhomogenitäten führt bei niedriger Temperatur zur Erhöhung des partikelgebundenen Hg-Anteils und damit zu einer Senkung der gasförmigen Gesamtemission (vgl. Kapitel 3.4.4). Beim Umsatz von Brennstoffen mit hohen CaO-Gehalten treten häufig hohe partikelgebundene Quecksilberanteile im Rauchgas auf. Hochbituminöse Kohlen aus Nordamerika sowie einige deutsche Braunkohlen weisen zum Teil hohe CaO-Gehalte in der Asche von etwa 40 % auf. In der Asche von Klärschlämmen liegt der CaO-Gehalt mitunter bei bis zu 50 %. Zu einer zusätzlichen Erhöhung des

natürlichen CaO-Gehalts im Brennstoff kann es zum Beispiel bei der Mitverbrennung durch eine Konditionierung des Klärschlammes mit Kalk kommen. Findet eine CaO-Zugabe bei hoher Temperatur statt, z.B. im Fall der Direktentschwefelung, ist zu beachten, dass dadurch neben einer Senkung der SO₂- und der HCl-Konzentration auch indirekt die Speziesverteilung von Quecksilber beeinflusst wird (vgl. S. 30). Findet eine CaO-Zugabe bei niedriger Temperatur im Bereich von 150°C < T < 650°C, z.B. beim Niedertemperaturverfahren zur Entfernung von sauren Gaskomponenten, ist mit einer signifikanten Konvertierung von bereits gebildetem HgCl₂(g) zu Hg⁰(g) zu rechnen und damit mit einer Erhöhung des gasförmigen Hg⁰-Anteils (vgl. Kapitel 3.5.7).

Eine signifikante Erhöhung des partikelgebundenen Hg-Anteils durch eine Erhöhung des Rest-C Gehaltes der Flugasche ist erst ab Rest-C/Hg-Massenverhältnissen von etwa 50000 und einem hohen gasförmigen HgCl₂-Anteil zu erwarten (vgl. Kapitel 3.5.2). Rein rechnerisch ergibt dies für 20 µg/m³ zu entfernendes Quecksilber eine zusätzliche Rest-C Konzentration im Rauchgas von 1 g/m³. Der Nutzen einer solchen Maßnahme zur Minderung der gasförmigen Quecksilberemission ist gegen eine Verschlechterung der effizienten Energieausnutzung des Brennstoffs und eine mögliche Gefährdung der Verwertbarkeit der Flugasche (Rest-C-Gehalte < 5 %) abzuwägen.

Direkte Einflüsse des Feuerungskonzeptes oder feuerungsseitiger Maßnahmen der NO_x-Reduzierung, wie z.B. Luftstufung, Brennstoffstufung, auf das Emissionsverhalten von Quecksilber sind nach dem momentanen Stand des Wissens nicht bekannt.

Gasförmiges, metallisches Hg kann an high-dust-DeNO_x- und Hg-spezifischen Katalysatoren oxidiert werden (vgl. Kapitel 3.5.1 und 3.5.9). Die Abscheidung von Gesamtquecksilber in einer nachgeschalteten nassen Rauchgasreinigungsanlagen wird dadurch verbessert. Ein Katalysator zur Oxidation von Hg⁰(g) zu HgCl₂(g) ist nach der obigen Definition als Primärmaßnahme zur Emissionsminderung anzusehen. Mehrfach meßtechnisch belegt ist die oxidative Wirkung von High-dust-DeNO_x-Katalysatoren zur Stickoxidminderung. Auch erste Veröffentlichungen zur Wirksamkeit von speziell für den Einsatz in Kohlekraftwerken und zur Oxidation von Hg entwickelten Katalysatoren sind sehr vielversprechend. Allerdings ist bisher ein grundsätzliches Verständnis der ablaufenden Mechanismen und der beeinflussenden Parameter nicht vorhanden. Der Einsatz von Katalysatoren zur Oxidation von Quecksilber ist deshalb mittelfristig als ein denkbares Mittel einer dauerhaften Verbesserung der Abscheideleistung nachgeschalteter Wäscher und damit einer Minderung der gasförmigen Quecksilberemission zu sehen.

5.2 Sekundärmaßnahmen

Sowohl bei der Abfall- als auch bei der Kohleverbrennung stellen die nassen Rauchgasreinigungsstufen eine bedeutende Quecksilbersenke dar. Die Gesamtabseideeffizienz der nassen Reinigungsverfahren hängt dabei entscheidend vom Anteil der ionischen Quecksilberverbindung HgCl_2 in der Gasphase ab. Um eine hohe Abscheideeffizienz der sauren Waschstufe bei der Abfallverbrennung zu gewährleisten und eine Wiederfreisetzung von bereits gelöstem Quecksilber aus dem Waschwasser zu vermeiden, ist der saure Wäscherkreislauf hinsichtlich RedOx-Potential, pH-Wert, gelöster Hg-Konzentration und Waschwassertemperatur zu kontrollieren. Eine Steigerung der Abscheideeffizienz von sauren Wäschern bei signifikanten $\text{Hg}^0(\text{g})$ -Anteilen kann durch den Einsatz von Oxidationsmitteln (vgl. Kapitel 3.5.3 und 3.5.4) erreicht werden.

Aufgrund der komplexen Vorgänge im Kalksteinwäscher sind bisher nur wenige direkte Einflußparameter auf die Abscheideeffizienz für Quecksilber identifiziert worden (vgl. Kapitel 3.5.5). Insbesondere die Anwesenheit von Schwefelverbindungen im Waschwasser beeinflusst die Löslichkeit von Quecksilber negativ. Bei der Bilanzierung der Input- und Outputströme an Kalksteinwäschern kommt es häufig durch höhere Output- als Inputströme zu Unstimmigkeiten. Diese Diskrepanzen machen eine grundsätzliche Klärung des Löslichkeitsverhaltens von Quecksilber in Kalksteinwäschern notwendig.

Zusätzliche Maßnahmen zur Reduzierung von Quecksilber sind die in der Müllverbrennung weit verbreiteten Verfahren mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien. Dazu zählt die Eindüsung von Koks und Aktivkohle vor einer Partikelabscheidung mit Elektrofilter oder filternden Staubabscheidern sowie die tail-end Anordnung eines Filterbettadsorbers (vgl. Kapitel 3.5.8). Vorteil dieser Verfahren ist ein hoher Abscheidegrad für Gesamtquecksilber. Dies muß einerseits durch hohe Rückstandsmengen erkauft werden, falls keine zusätzliche Quecksilbersenke im Reinigungsprozeß vorhanden ist und eine interne Entsorgung des beladenen Adsorbens nicht möglich ist. Andererseits führt ein Filterbettadsorber durch den Anstieg des Druckverlusts im System zu einem erhöhten Energieverbrauch der Gebläse. Wird das Adsorbens mit der Flugasche abgeschieden, ist die Einhaltung der Verwertungskriterien hinsichtlich der physikalisch/chemischen Eigenschaften sowie das Eluatverhalten des Rückstands zu berücksichtigen. Entscheidend für die Abscheideeffizienz aller eingesetzten kohlenstoffhaltigen Adsorbentien ist eine Dotierung durch saure Komponenten im Rauchgas. Ist eine Selbstdotierung des Adsorbens mit den im Rauchgas befindlichen sauren Komponenten (SO_2 und HCl) nicht möglich, müssen bereits dotierte Adsorbentien eingesetzt werden. Im Fall eines Flugstromadsorbers ist außerdem die Gewährleistung einer genügend langen Verweilzeit und eine möglichst homogene Verteilung des Adsorbens im Rauchgasvolumen zu beachten.

6. Schlußbemerkung

Die Beurteilung des Emissionsverhaltens von Quecksilber in Rauchgasen von Verbrennungsanlagen wird durch auftretende meßtechnische Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Quecksilberkonzentration in der Praxis erschwert. Insbesondere der Vergleich von Meßergebnissen unterschiedlicher Meßmethoden (kontinuierlich/diskontinuierlich) zur Ermittlung der auftretenden Quecksilberformen und -verbindungen ($\text{Hg}(p)$; $\text{Hg}^0(g)$; $\text{HgCl}_2(g)$) führt häufig zu Diskrepanzen und Fehlinterpretationen von Meßergebnissen. Der Vergleich von Meßmethoden zur Quecksilberbestimmung sowie insbesondere eine Überprüfung der Anwendbarkeit einzelner Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung der Quecksilberemission in Rauchgasen aus der Abfall- und Kohleverbrennung wie auch der Zementherstellung ist dringend erforderlich.

Erhebliche Auswirkungen auf die Beurteilung des Emissionsverhaltens von Quecksilber haben die in dieser Studie dargelegten Erkenntnisse zum Zeitverhalten von Quecksilber in Rauchgasreinigungsanlagen. Neue Forschungsergebnisse gehen davon aus, dass, insbesondere bei Vorhandensein von Katalysatoren und Naßwäschern, zum Teil erhebliche Mengen an Quecksilber über längere Zeit in Rauchgasreinigungsanlagen eingespeichert bzw. ausgespeichert werden können. Dies muß bei einer Interpretation von Meßergebnissen grundsätzlich mitberücksichtigt werden.

Aufgrund der Vielzahl an Einflußfaktoren auf die Erscheinungsform von Quecksilber und seinen Verbindungen im Rohgas einer Verbrennungsanlage und die Hg-Abscheideleistung der verschiedenen konventionellen Rauchgasreinigungsverfahren ist nach dem heutigen Stand des Wissens eine vereinfachende direkte Zuordnung von Inputkonzentration und gasförmiger Emission von Quecksilber nicht vorauszusetzen. Dies bedeutet, dass eine Minderung der gasförmigen Hg-Emission durch eine Senkung der Input-Konzentration nur dann mit Sicherheit erwartet werden darf, wenn ansonsten alle anderen Parameter der konventionellen Rauchgasreinigung und insbesondere der Brennstoffzusammensetzung unverändert bleiben.

7. Literaturverzeichnis

[ACHTERNBOSCH 1999]

Achternbosch, M.; Richers, U.

Stoffströme und Investitionskosten bei der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen;
Wissenschaftliche Berichte FZKA 6306, Juli 1999.

[ANGENEND 1990]

Angenend, F.-J.; Trondt, L.

Schadstoffinput - Schadstoffoutput, Bilanzierung bei der Müllverbrennung am Beispiel des MHKW
Essen-Karnap; VGB-Kraftwerkstechnik 1/1990 S. 36-40.

[BGVV 1998]

Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin;

Daten aus Chemikalieninformationssystem zu Verbraucherrelevanten Stoffen (CIVS);

internet: <http://www.bgvv.de/fbs/chem/civs.htm>

[BIERBAUM 1996]

Bierbaum, K.; Greif, H.-G.

Mitverbrennung von Produktionsrückständen und Klärschlämmen in Braunkohlekesselanlagen;
BWK/TÜ/Umwelt 10 (1996) 10 S. 18-26

[BOLIDEN CONTECH 1996]

Firmenschrift

Quecksilber-Adsorption von elementarem Hg mittels Selenfilter bei der Klärschlammverbrennung
sowie kontinuierliche Hg-Meßmöglichkeit

VDI-Seminar 43-36-16: Klärschlamm Entsorgung II; 5./6. Dezember 1996 in Bamberg

[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

[BRAUN 1994]

Braun, H.; Vogg, H.

Unterdrückung der Hg⁰-Emission durch primäre Oxidation;

Vortrag auf dem IUTA-Workshop; 15.10.1994; Duisburg

[DEGUSSA 1995]

Peldszus, R.

TMT 15 / Natriumsulfid zur Quecksilberabscheidung

Vortrag zum VDI-Seminar „Additive in Verbrennungs- und Feuerungsanlagen“;

13.-14. Februar 1995; Düsseldorf

[DIB 1998]

Bauregelliste A - Ausgabe 98/1: Kapitel 1.3.4 Steinkohleflugasche, in Verbindung mit Anlage 1.6.

Mitteilungen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt). 29. Jahrgang, Sonderheft Nr. 18,

04.05.1998. ISSN 0172-3006.

[EG 2000]

Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft vom 28.12.2000; L 332/91

[EPA 2000]

U.S. Environmental Protection Agency

FACT SHEET - EPA to regulate mercury and other air toxics emissions from coal- and oil-fired power plants; Press release: December 14th, 2000.

[EPRI 1999]

Technical Note - Available On-line 199907

Enhanced Control of Mercury by Wet Flue Gas Desulfurization Systems - Site 1 Results;
Document No.: TE-113397

[EPRI 2000]

Rhudy, R.

Presented on Meeting: Air Toxics Control Target Steering Committee, January 31st 2000;
Long Beach, CA.

[EUROPAPARLAMENT 2000]

Kommentar zum Ergebnis der 2. Lesung im Europäischen Parlament am 14./15.3.2000 in Straßburg;
Europäisches Parlament - Informationsbüro für Deutschland

[FAHLENKAMP 1991]

Fahlenkamp, H.

Katalytische Oxidation - Eine Technik zur Verminderung der PCDD-/PCDF-Emission aus
Müllverbrennungsanlagen auf kleiner 0,1 ng TE/m³ (i.N.,tr.);
VGB-Kraftwerkstechnik 71 (1991), Heft 7, S.671-674.

[FAHLKE 1994]

Fahlke, J.

Spurenelementbilanzierungen bei Steinkohlefeuerungen am Beispiel einer Trocken- und einer
Schmelzfeuerung unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen; Dissertation Universität
Stuttgart, IVD 1993.

[FAHLKE 1995]

Fahlke, J.; Bursik, A.

Impact of the State-of-the-Art of Flue Gas Cleaning on Mercury Species Emissions from Coal-Fired
Steam Generators; Water, Air, and Soil Pollution 80 (1995) S. 209-215.

[GBE 1998]

Gesundheitsbericht für Deutschland 1998

Kapitel 4.12 Unerwünschte Stoffe in Nahrung und Trinkwasser (Teil 2)

[GHORISHI 1997]

Ghorishi, S.B.; Gullet, B.K.

Role of Acid Gases and a Comparison Between Carbon-Based, Calcium-Based, and Coal Fly Ash
Sorbents; Proceedings of 1st EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium,
Washington, DC; 1997

[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.

[GLINKA 1995]

Glinka, U.; Keldenich, K.; Kersken, U.

Rauchgasreinigung bei MVA; Entsorgungspraxis 13 (1995) Heft 172, S. 49-54.

[GLINKA 1992]

Glinka, U.; Ruther, G.; Weirich, W.

Simultane Dioxin- und Quecksilberabscheidung im Filterschichtreaktor - Verfahrenskonzepte und Versuchsergebnisse (Deutsche Babcock Anlagen GmbH);
VDI-Seminar „Dioxin- und NOx-Minimierungstechniken“, 17./18. September 1992 in München.

[GRODTEN 1998]

Grodten, T.; Schmidt, D.; Dannecker, W.

Abscheideleistung verschiedener grobkörniger Braunkohlen-Aktivkohle bei der Rauchgasreinigung an Abfallverbrennungsanlagen;
Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft 58 (1998) Nr. 5, S.205-210.

[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 1996]

Gutberlet, H. et al

Bildung von Schwefel- und Schwefel-Stickstoff-Verbindungen in Rauchgasentschwefelungsanlagen und ihr Einfluß auf die Oxidationkinetik von Sulfid; VGB Kraftwerkstechnik 76(1996), Heft 2 S. 139-146

[GUTBERLET 2000]

Gutberlet, H.; Neuhaus, S.; Lutat, A.

Einfluss der Brennstoffqualität und verfahrenstechnischer Parameter auf Nebenreaktionen der Sulfidoxidation in Rauchgasentschwefelungsanlagen; VGB Kraftwerkstechnik 8(2000) S. 75-80

[HAGENMAIER 1989]

Hagenmaier, H.

Katalytische Oxidation halogener Kohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung des Dioxinproblems; VDI-Berichte Nr. 730 (1989), S. 239-254.

[HAGENMAIER 1990]

Hagenmaier, H.; Mittelbach, G.

Versuche zum katalytischen NOx- und Dioxinabbau im Abgas einer Hausmüllverbrennungsanlage;
VGB-Kraftwerkstechnik 70 (1990), Heft 6, S. 491-493.

[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.

[HOCQUEL 1997]

Hocquel, M.

Untersuchung von Schwermetallemissionen in steinkohlebefeuerten Kraftwerksblöcken - Einsatz einer fraktionierenden Staubsammelapparatur im Rahmen von Schwermetallmessungen; Diplomarbeit Nr. 2625, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, Oktober 1997

[HOCQUEL 2000-1]

Hocquel, M. et al

Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen;
VDI Berichte 1540 "Wege des Abfalls", ISBN 3-18-091540-4

[HOCQUEL 2000-2]

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

Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des gasförmigen Anteils;
Schlussbericht zum Forschungsvorhaben PEF 3 98 002, Stuttgart, Februar 2001

[HOCQUEL 2000-3]

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

Mercury Emissions from Coal-Sewage Sludge Co-Combustion
15th and 16th Topic Oriented Technical Meeting, TOTeM16 „Fine Particles and Trace Metals from Combustion Processes“ The International Flame Research Foundation, Copenhagen, DK, 27th and 28th June 2000.

[HOCQUEL 2001]

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

Einfluss von Temperatur und HCl-Konzentration auf die Quecksilberspeziation an CaO;
Chem.-Ing.-Tech 2001, 73, No. 3, S. 217-222.

[ITAD 1999]

Informationsschrift der Interessengemeinschaft der Betreiber Thermischer Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland (ITAD); 10/1999.

[IVD 2000-1]

Brennstoffdatenbank

Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen

[KASSEBOHM 1989]

Kassebohm, B.; Asmuth, P.; Wolfering, G.

Möglichkeiten der weitergehenden Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen;
VGB-Kraftwerkstechnik 69 (1989), Heft 7 S. 88-95.

[KAUTZ 1984]

Kautz, K.

Mineralogical aspects of the combustion of hard coal in power plants - from coal to fly-ash.;
Fortschr. Miner. 62 (1984), S 51-72.

[KEATING 1997]

Keating, M. H. et al

Mercury Study Report to Congress, Volume I: Executive Summary,
EPA-452/R-97-003, December 1997.

[KELLER 1993]

Keller, A.

Sorption von gasförmigem Quecksilber an metallbeschichteten porösen Sorbenzien;
VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 15: Umwelttechnik Nr. 116

[KRIZIKALLA 1993]

Krizikalla, N.

Das Verhalten ausgewählter Spurenelemente in GuD-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung;
Forschungszentrum Jülich GmbH, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung, Angewandte Systemanalyse Nr. 69, 1993

[KUBISA 1996]

Optimierte Konzeption für Abgasreinigungen hinter Müllverbrennungsanlagen unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte und Emissionsanforderungen; VDI Seminar „Vereinfachte Hightech - Verbesserte Additivtech - Dioxin- und Gesamtemissionsminimierungstechniken mit Betriebserfahrungen“; 19./20. September 1996 in München.

[LAUDAL 2000]

Laudal, D.L.; Brown, T.D.; Nott, B.R.
Effects of flue gas constituents on mercury speciation;
Fuel Processing Technology 65-66 (2000) pp. 157-165.

[LINAK 1997]

Linak, W.P.; 4th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon, Portugal, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA/600/A-97/085.

[LINDAU 1983]

Lindau, L.
Mercury sorption to coal fly ash; Staub Reinhaltung Luft 43 (1983), S. 166-167

[LINDERT 1995]

Lindert, M. et al
Klärschlamm Entsorgung der Stadt Düsseldorf - Konzeption der Mitverbrennung im Kraftwerk;
Abwasser Special II, 136 (1995) Nr. 15 S. 40-45.

[LIU 2000]

Liu, K.; Pan, W.-P.; Riley, J.T.
A study of chlorine behaviour in a simulated fluidized bed combustion system;
FUEL 79 (2000) pp. 1115-1124

[LURGI 1993]

Firmenschrift Firma Lurgi
Abscheidung von Quecksilber, September 1993, Verfasser: Herden, H.

[MAIER 1990]

Maier, H.
Emissionen rauchgasflüchtiger und filtergängiger Schwermetalle aus braunkohlebefeuerten Anlagen;
VGB-Kraftwerkstechnik 70 (1990), Heft 10 S. 876-881.

[MARTEL 2000]

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

[MASON 1994]

Mason, R.P.; Fitzgerald, W.F.; Morel, M.M.
The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury: Anthropogenic Influences;
Geochim. Cosmochim. Acta, 58 (15), S. 3191-3198

[MILLER 2000]

Miller, S.J. et al
Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent;
Fuel Processing Technology 65-66 (2000) pp. 343-363.

[MILLER 2000]

Miller, S.M. et al
A Comprehensive Assessment of Toxic Emissions from Coal-Fired Power Plants: Phase I Results from U.S. Department of Energy Study, Energy and Environmental Research Center, University of North Dakota, Final Report Sep. 1996.

[MORUN 1999]

Morun, B.

Neue Ergebnisse bei der Rauchgasreinigung mit hocheffizienten Additiven. BAT und preisorientierte Dioxin/Gesamtemissionsminimierungstechniken;
VDI-Seminar 16./17.09.1999 in Würzburg.

[MUSTER 1997]

Muster, U. et al

Quecksilberfeingasreinigung mittels metall- und salzpartikelbelegter Trägermaterialien, Teil 2;
UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (1), S. 25-32, 1997

[NECKARWERKE 1996]

Zusammenfassung des Versuchsberichts: Kraftwerk Wahlheim, Versuche zur thermischen Verwertung von Klärtrockenprodukt als Zusatzbrennstoff im Block 2, Oktober 1996

[NEUMANN 1993]

Neumann, P.; Schmidt, K.G.

Quecksilber in Verbrennungsanlagen; BWK/TÜ/UMWELT-SPECIAL März 1993 S. 4-10

[NEUMANN 1992]

Neumann, P.; Schmidt, K.G.

Adsorption von gasförmigem Quecksilber(II)-chlorid an Aktivkoks/Aktivkohle;
Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) 10, S. 963-964.

[NRIAGU 1990]

Nriagu, J.O.

Global Metal Pollution: poisoning the biosphere?;
Environment, 32 (7), S. 7-33 (Sep 1990)

[O'NEIL 1999]

Toole-O'Neil, B. et al

Mercury concentration in coal - unraveling the puzzle;
Fuel 78 (1999) S. 47-54

[PAUR 1998]

Paur, H.-R. et al

Minderung der Quecksilberemission einer Klärschlammverbrennungsanlage;
Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998) Heft 3, S. 310-314

[RHEINBRAUN 1995]

Esser-Schmittmann, W.; Boelitz, J.

Sicherheitstechnische Aspekte bei der Anwendung von Aktivkoks und Aktivkohle zur adsorptiven Abgasreinigung; Rheinbraun AG;
VDI-Seminar „Additive in Verbrennungs- und Feuerungsanlagen“, 13./14. Februar 1995 in Düsseldorf.

[RÖSLER 1976]

Rösler, H. J.; Lange, H.

Geochemische Tabellen, 2. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart

[SÄNGER 1999]

Sänger, M. et al

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

[SCHÄFERS 1997]

Schäfers, W.; Schumacher, W.; Zwahr, H.

Die Müllverwertungsanlage Rugenberger Damm in Hamburg;
VGB Kraftwerkstechnik 77 (1997), Heft 9, S. 738-743.

[SCHAGER 1990]

Schager, P.

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

[SCHEURER 1999]

Scheurer, W.; Richers, U.

Untersuchungen zum Stand der Mitverbrennung von Klärschlamm, Hausmüll und Biomasse in Kohlekraftwerken; Schlußbericht, Projektnummer 0326864

[SCHIRMER 2000]

Schirmer, U.

Entsorgungspotentiale in Kraftwerken der öffentlichen und industriellen Energieversorgung; Bericht über eine Untersuchung im Auftrag des VGB, 15. Mai 2000

[SEIGNEUR 1994]

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

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

[SEIFERT]

Seifert, H.

Vorlesungsmanuskript: Thermische Abfallbehandlung

Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart

[SENIOR 2000-1]

Senior, C.L. et al

Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants;

Fuel Processing Technology 63 (2000) pp. 197-213.

[SENIOR 2000-2]

Senior, C.L.; Helble, J.J.; Sarofim, A.F.

Predicting the Speciation of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants; Conference on Air Quality II: Mercury, Trace elements, and Particulate Matter, Virginia, September 19-21, 2000.

[SMITH 1980]

Smith, R.D.

The trace element chemistry of coal during the combustion and the emissions from coal-fired power plants; Prog. Energy Combust. Sci. 6 (1980) 1, S 53-119

[SOLVAY]

Firmenschrift Firma Solvay;

„Neutrec[®]-Verfahren“ -Leistungsdaten und Gewährleistung

[STAPF & DOMSCHKE 1999]

Verbrennung chlorierter Kohlenwasserstoffe - Cl₂-Bildung während der Rauchgasabkühlung;

Chemie Ingenieur Technik (71); 11/99

[STEGEMANN 1992]

Stegemann, B.; Knoche, R.

Emissionsminderung in der thermischen Abfallverwertung;

Staub-Reinhaltung der Luft, 52 (1992) S. 179-185.

[TAUBER 1988]

Tauber, C.

Spurenelemente in Flugaschen - Kohle-Kraftwerk-Umwelt; Verlag TÜV Rheinland;

Umweltschutz-Technik, 1988; ISBN 3-88585-487-2

[TAUBER 1995]

Tauber, C.; Klemm, J.; Schönrok, M.

Mitverbrennung kommunaler Klärschlämme in Steinkohlekraftwerken;

Energiewirtschaftliche Tagesfragen Heft 11/1995 S. 725-733.

[THEVESEN 1995]

Thevesen, R.

Untersuchung zur Adsorption und Desorption von Quecksilber an Herdofenkoks; Forschungszentrum Jülich 1995

[UBA 1997-1]

Umweltbundesamt: Emission von Schwermetallen in Deutschland 1985 bis 1995 (Stand Januar 1996);
veröffentlicht in: „Daten zur Umwelt 1997“ internet: <http://www.umweltbundesamt.de/>

[UBA 1997-2]

UFOPLAN-Bericht 106 01 047

[VIDIC 1996]

Vidic, R.D.; McLaughlin, J.B.
Uptake of Elemental Mercury Vapors by Activated Carbons;
J. Air & Waste Manage. Assoc. 46 (1996) pp. 241-250.

[WASKO 2000]

Wasko, U.; Winkler, H.
Selektiv Quecksilber aus Schlämmen der REA-Abwasseraufbereitung entfernen;
WLB Wasser, Luft und Boden 4(2000) S. 38-39

[WIRLING 2000]

Wirling, J.; Schiffer, H.-P.; Merzbach, F.
Adsorptive Abgasreinigung bei der Mitverbrennung von Klärschlamm in einem braunkohlebefeuerten
Industriekraftwerk; Beitrag auf VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk 1999“ am 27./28. Oktober in
Essen; Abdruck in VGB KraftwerksTechnik 12/2000, S. 88-91.

[XIE 2000]

Xie, Y. et al
The Effect of Sulfur Dioxide on the Formation of Molecular Chlorine during Co-combustion of Fuels;
Energy & Fuels 2000, 14, pp. 597 - 602

[ZINTL 1993]

Zintl, F.M.
Zur Abscheidung von elementarem Quecksilber aus inerten oder reduzierenden Gasgemischen;
VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993), Heft 9, S. 822-831

[ZYGARLICHE 1998]

Zygarlicke, C.J.; Galbreath, K.C.
Flue gas interactions of mercury, chlorine, and ash during coal combustion; Proceedings of the 23rd
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: Eigenschaften und Verwendungsbereich von Quecksilberverbindungen.

Hauptname	Quecksilber	Quecksilber(II)chlorid	Quecksilber(II)oxid	Schwefelsäure Quecksilber(II)-Salz	Diquecksilber(I)dichlorid	
Synonyme	Mercury NCI C60399 Quick silver	Mercuric chloride Mercury chloride NCI C60173 Quecksilberdichlorid Sublimat korrosiv Sulema TL 898	Dikupfersulfid Mercuric oxide C.I. 77760 Mercury oxide Mercury(II) oxide Quecksilberoxid Santar	Mercuric sulfate Mercury sulfate Quecksilber(II)bisulfat Quecksilber(II)sulfat Quecksilberdisulfat Quecksilbersulfat Sulfuric acid mercury(2+) salt (1:1)	C.I. 77764 Calogreen Calomel Cyclosan Kalomel Mercury chloride Quecksilbermonochlorid Quecksilbersubchlorid	
CAS-Nr.:	7439-97-6	7487-94-7	21908-53-2	7783-35-9	10112-91-1	
Erscheinungsbild:	flüchtiges schweres flüssiges Metall	Kristalle, Pulver, Granulat; lichtempfindlich	Kristalle (Rhomben), Pulver; Zersetzung	Kristalle, Pulver, Granulat; lichtempfindlich	Kristalle, Pulver	
Farbe:	silbrig	weiß, durchscheinend	gelb bis rot	weiß	weiß, an Luft dunkel	
Geruch		charakteristisch (unangenehm)				
Summenformel	Hg	HgCl₂	HgO	Hg SO₄	Hg₂Cl₂	Bezugs- zustand
Schmelzpunkt:	-38.42 °C	276.00 °C	500.00 °C	450.00 °C	400 - 500 °C, Sublimation	
Siedepunkt:	356.70 °C	302.00 °C	400.00 °C		383.00 °C	bei 101,3 kPa
Relative Dichte (D _{20/4}):	13.5000	5.4400	11.1000	6.4700	7.1500	(Wasser = 1)
Dampfdruck:	0.00016 kPa	0.00010 kPa	0.10000 kPa	0.10000 kPa	vernachlässigbar	bei 20.0 °C
Wasserlöslichkeit:	6.000 mg/l	69000.000 mg/l	50.000 mg/l	600000.000 mg/l	2.000 mg/l	bei 20.00 °C
Verteilungskoeffizient:	log pow = 4.500	log pow = 0.100	log pow = 3.230	Zersetzung		
Dampfdichte (Luft=1):	6.90	8.70	7.49	10.27		
Kritische Temperatur:	1677.0 °C					
Kritischer Druck:	73200.0 kPa					
Geruchsschwellenwert:	13 ppm					

Metallisches Quecksilber

Verwendungsbereich: Arzneimittel, Lebensmittel/Bedarfsgegenst., techn. Hilfsstoff, Pflanzenschutz/Desinfekt., Zwischenprodukt
In der Meß- und Steuerungstechnik; für Schädlingsbekämpfungsmittel; Katalysator; zur Herstellung von Thermometern, Spiegeln, elektrischen Gleichrichtern; Zwischenprodukt für Arzneimittel.

AUFNAHMEWEGE: Die Substanz kann in den Körper aufgenommen werden durch Inhalation und über die Haut. Auch als Dampf!

WIRKUNGEN BEI KURZZEITEXPOSITION:

Giftig gemäß EU-Einstufung; Inhalation des Dampfes kann zu Lungenentzündung führen; Möglich sind Effekte auf Nieren, Zentralnervensystem; Die Effekte sind u.U. verzögert

WIRKUNGEN NACH WIEDERHOLTER ODER LANGZEITEXPOSITION:

Bildung von Gefühlsschwankungen, psychischer Instabilität, Tremor, Wahrnehmungsstörungen, Sprachstörungen; Gefahr kumulativer Effekte; Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit im Tierversuch.

Quecksilber(II)-chlorid

Verwendungsbereich: Arzneimittel, techn. Hilfsstoff, Pflanzenschutz/Desinfekt.; Katalysator; Verstärker in der Fotografie; Reagenz

AUFNAHMEWEGE: Die Substanz kann in den Körper aufgenommen werden durch Inhalation des Aerosols, über die Haut und durch Verschlucken.

WIRKUNGEN BEI KURZZEITEXPOSITION:

Ätzend; Sehr giftig gemäß EU-Einstufung; Die Substanz ätzt Augen, Haut und Atemwege; Ätzend beim Verschlucken; Inhalation des Aerosols kann zu Lungenödem führen (s. Anm.); Möglich sind Effekte auf die Nieren; Exposition oberhalb des Arbeitsplatzgrenzwertes kann zum Tode führen; Die Effekte sind u.U. verzögert; Ärztliche Beobachtung notwendig.

WIRKUNGEN NACH WIEDERHOLTER ODER LANGZEITEXPOSITION:

Wiederholter oder andauernder Hautkontakt kann zur Sensibilisierung führen; Bildung von Nierenschädigungen.

Quecksilber(II)-oxid

Verwendungsbereich: Arzneimittel, Farben/Lacke, techn. Hilfsstoff, Pflanzenschutz/Desinfekt.; Antiseptikum; Depolarisator in Trockenbatterien; Reagenz

AUFNAHMEWEGE: Die Substanz kann in den Körper aufgenommen werden durch Inhalation des Aerosols, über die Haut und durch Verschlucken.

WIRKUNGEN BEI KURZZEITEXPOSITION: Sehr giftig gemäß EU-Einstufung; Die Substanz reizt Augen, Haut und Atemwege.

WIRKUNGEN NACH WIEDERHOLTER ODER LANGZEITEXPOSITION:

Wiederholter oder andauernder Hautkontakt kann zur Sensibilisierung führen. Möglich sind Effekte auf die Nieren. Bildung von Nierenschäden.

Schwefelsäure Quecksilber(II)-Salz:

Verwendungsbereich: Arzneimittel, techn. Hilfsstoff; Katalysator; Bezugselektroden (Normalelement); galvanische Batterien

WIRKUNGEN BEI KURZZEITEXPOSITION:

Ätzend; Sehr giftig gemäß EU-Einstufung; Die Substanz reizt die Haut und ätzt Augen und Atemwege; Ätzend beim Verschlucken; Inhalation des Aerosols kann zu Lungenödem führen; Möglich sind Effekte auf den Magendarmtrakt; Exposition oberhalb des Arbeitsplatzgrenzwertes kann zum Tode führen; Die Effekte sind u.U. verzögert; Ärztliche Beobachtung notwendig.

WIRKUNGEN NACH WIEDERHOLTER ODER LANGZEITEXPOSITION: Möglich sind Effekte auf die Nieren; Bildung von Nierenschäden.

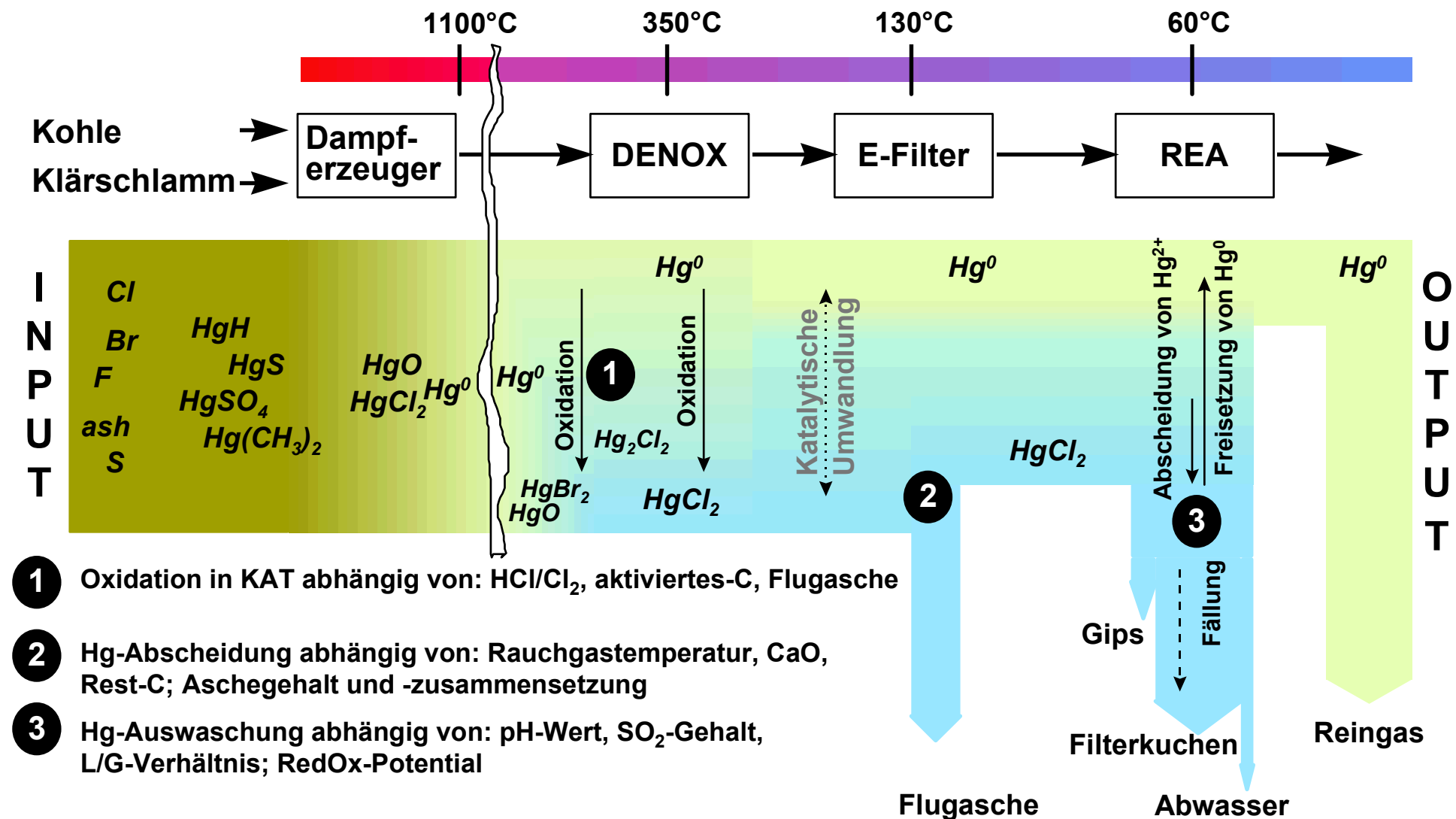
Quecksilber(I)-chlorid

Verwendungsbereich: Arzneimittel, Farben/Lacke, techn. Hilfsstoff, Pflanzenschutz/Desinfekt.

WIRKUNGEN BEI KURZZEITEXPOSITION: Gesundheitsschädlich gemäß EU-Einstufung; Die Substanz reizt die Augen; Ärztliche Beobachtung notwendig.

WIRKUNGEN NACH WIEDERHOLTER ODER LANGZEITEXPOSITION: Möglich sind Effekte auf die Nieren.

Anhang A 2: Einflußfaktoren auf das Verhalten von Quecksilber in der Rauchgasreinigung einer Kohlefeuerung.



Anhang A 3: Übersicht der deutschen Kraftwerke, die quecksilberhaltige Sekundärbrennstoffe mitverbrennen, incl. Rauchgasreinigungstechnik.

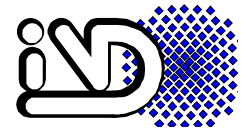
Betreiber	Standort	Feuerungsart	P _{th} [MW]	Regelbrennstoff	Sekundärbrennstoff	Anteile Sekundärbrennstoff	Staubab.	DeNO _x	DeSO _x	sonstige
SW-Düsseldorf	Lausward	Schmelzfeuerung	170	Steinkohle	Klärschlamm	21 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ low-dust	Sprühabsorb	Koksfilter
SaarEnergie AG	Weiher II	Schmelzfeuerung	195	Steinkohle	Klärschlamm	<5 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ low-dust	Wäscher	
RWE-Rheinbraun	Ville-Berrenrath	Zirk. Wirbelsch.	235	Braunkohle	Klärschlamm	24 Gew-%	E-Filter	primär	primär	Flugstr-Ads.
VEAG	Boxberg III	Trockenfeuerung	2x500	Braunkohle	Klärschlamm	3-4 Gew-%	E-Filter/naß	primär	Wäscher	
SW-Duisburg	Hochfeld HKW II	Schmelzfeuerung	565	Steinkohle	Klärschlamm	9 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ low-dust	Wäscher	
E.ON AG	Franken II	Schmelzfeuerung	1047	Steinkohle	Klärschlamm	13*/5** Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ high-dust	Wäscher	
EnBW	Heilbronn Block 7	Trockenfeuerung	1933	Steinkohle	Klärschlamm	4 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ high-dust	Wäscher	
E.ON AG	Bremen/Farge	Trockenfeuerung	805	Steinkohle	Klärschlamm	9 Gew-%	E-Filter/naß	SCR/NH ₃ high-dust	Wäscher	
E.ON AG	Buschhaus	Trockenfeuerung	930	Braunkohle	Klärschlamm	5 Gew-%	E-Filter/naß	primär	Wäscher	
RWE-Rheinbraun	Weisweiler	Trockenfeuerung	460	Braunkohle	Klärschlamm	7,5 Gew-%	E-Filter	primär	Wäscher	
E.ON AG	Zolling	Trockenfeuerung	1080	Steinkohle	Klärschlamm	9,6 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ high-dust	Wäscher	
Mibrag	IKW/Mumsdorf	Trockenfeuerung	k.A.	Braunkohle	Klärschlamm	<5 Gew-%	E-Filter	primär	Wäscher	
EnBW (Badenwerke)	Rheinhafen- Dampfkraftwerk	Trockenfeuerung	1280	Steinkohle	Klärschlamm	1,25 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ high-dust	Wäscher	
LAUBAG	Schw. Pumpe (stillgelegt '98)	Trockenfeuerung	k.A.	Braunkohle	Teerrückstand	<4 Gew-%	E-Filter	primär	primär	
E.ON AG	Schwandorf Bl. D (Stilllegung 2001)	Trockenfeuerung	316	Braunkohle	Holz hackschn. BI und BII	12 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ high-dust	Wäscher	
EnBW (Neckarwerke)	Wahlheim	Schmelzfeuerung	382	Steinkohle	Klärschlamm	12,5 Gew-%	E-Filter	SCR/NH ₃ high-dust	Flugstrom/ Sprühabsorb	

* Klärschlamm TS-Gehalt 30 %; ** Klärschlamm TS-Gehalt 90 %

Institut für Verfahrenstechnik und Dampfesselwesen

Direktor: Prof. Dr.-Ing. Klaus R. G. Hein

Pfaffenwaldring 23 · D-70550 Stuttgart · Tel.: 0711-685-3487 · Fax: 0711-685-3491



Universität Stuttgart

Anhang A 4: Fragebogen zur Ermittlung der Abscheideeffizienz von Kalksteinwäschern

An das
Institut für Verfahrenstechnik
und Dampfesselwesen
Herr Dipl.-Ing. M. Hocquel
Pfaffenwaldring 23

Absender:

70569 Stuttgart

Umfrage zum Betrieb von Rauchgasentschwefelungsanlagen bei Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen in Kraftwerken vor dem Hintergrund einer effizienteren Abscheidung von Quecksilber.

Hinweis: Die Daten werden vertraulich behandelt. Eine Veröffentlichung der Daten erfolgt ohne Nennung der jeweiligen Betreiber und ohne die Möglichkeit einer Rekombination von Daten, Anlage und Betreiber.

Anlagenkonfiguration:

1. Genehmigungsbescheid erlaubt die Mitverbrennung folgender **Abfallarten**:

vorbehandelte Abfälle:.....
 (Qualität, Herkunft, Bezeichnung)

nicht vorbehandelte Abfälle:.....
 (Qualität, Herkunft, Bezeichnung)

2. Genehmigungsbescheid erlaubt die Mitverbrennung folgender **Abfallmengen**:

	Anteil an	Block-	1999 einges.
		Leistung ¹	Brennstoffmenge ²
vorbehandelte Abfälle:.....t/a	%%
nicht vorbehandelte Abfälle:.....t/a	%%

3. Rauchgasreinigung besteht aus folgenden Einzelkomponenten (Schaltungsart),
 z.B. DeNOx (high-dust), E-Filter, Kalksteinwäsche, eingesetztes Wärmetauscherverfahren
 (regenerativ/rekuperativ)

.....

¹ Genehmigungswert

² tatsächlich mitverbrannter Anteil (bezogen auf thermischen Anteil)

4. Rauchgasentschwefelung:

a) eingesetztes Waschverfahren:.....
 (z.B.: Bezeichnung, einstufig/zweistufig, Kalkstein/Branntkalk)

b) Fahrweise/Betrieb/Regelung des Wäschers:

	bei Eintritt in Wäscher:	nach 1. Waschstufe	nach 2. Waschstufe	Sumpf Waschstufe
pH-Wert der Waschlösung
RedOx-Potential:(mV) ¹(mV)(mV)(mV)
Temperatur-Waschwasser:(°C)(°C)(°C)(°C)

Wie wird zugeführte Wassermenge (L/G-Verhältnis), pH-Wert (Kalkzugabe) des zugeführten Waschwassers geregelt: (bitte kurze Beschreibung)

Oxidationsluftzufuhr: ja nein

verwendete Fällungsmittel: ja Typ:
 nein Dosierung:..... (ppm)
 Zugabe(Ort):.....

andere Waschwasserzusätze: ja Typ:
 nein Dosierung:..... (ppm)
 Zugabe(Ort):.....

c) Rauchgaskomponenten (typische Werte bei Mitverbrennung):

	Rohgas vor Wäschereintritt	Reingaswerte
SO ₂ -Gehalt:(mg/m ³) ² (mg/m ³) ⁴
HCl-Gehalt:(mg/m ³) (mg/m ³)
O ₂ -Gehalt:(Vol-%) (Vol-%)
H ₂ O-Gehalt:(Vol-%) (Vol-%)
Temperatur:(°C) (°C)
Hg-ges(µg/m ³)(µg/m ³)
(gasförmig):		
Hg-Grenzwert laut Genehmigungsbescheid:(µg/m ³)	

¹ bezogen auf Potential der Wasserstoffelektrode

² bezogen auf trockenes Rauchgas bei 20°C , bei 6% O₂