

Optimierung der Quecksilberabscheidung in der Rauchgasreinigung von Verbrennungsanlagen durch den Einsatz schwefelhaltiger Zusatzkomponenten

Lutz-Peter Nethe
Texocon Potsdam

1. Einleitung
2. Quecksilberverbindungen in Abfallverbrennungsanlagen
3. Reduktionsmöglichkeiten für Quecksilber
4. Schwefelkomponenten
 - 4.1 Nasswäschersystemen
 - 4.1.1 TMT 15
 - 4.1.2 Aktivkohlesuspension
 - 4.2 Einsatz im Flugstrom
 - 4.2.1 Natriumtetrasulfid
 - 4.2.2 Elementarschwefel
 - 4.2.3 Aktivkohlen
 - 4.2.4 Aktivkohlen schwefelimprägniert
 - 4.2.4.1 Schwefelsäure
 - 4.2.4.2 Elementarschwefel
5. Imprägnierverfahren
 - 5.1 Flüssigverfahren
 - 5.2 Trockenverfahren
6. Zusammenfassung
7. Literatur

1. Einleitung

Die Einhaltung des derzeit geltenden Emissionsgrenzwertes für Quecksilber der 17. Bundes Immissionsschutz Verordnung von 30 mg/Nm³ stellt eine Vielzahl von Betreibern vor erhebliche Schwierigkeiten. Durch die Auflage der Installation und des Betriebes eines kontinuierlichen Quecksilber-Messgerätes konnte zu dem nachgewiesen werden, dass immer wieder im laufenden Betrieb erhebliche Hg-Spitzen zu Grenzwertüberschreitungen führen.

Deshalb ist es notwendig, Rauchgasreinigungsanlagen zur Einhaltung der Grenzwerte durch Optimierungen der Verfahrenstechnik oder dem Einsatz neuer Adsorbentien nachzurüsten.

Ein Weg in diese Richtung ist der Einsatz unterschiedlicher schwefelhaltiger Komponenten, um eine deutlich verbesserte Chemisorption und die Adsorption der unterschiedlichen Quecksilbermodifikationen zu ermöglichen.

2. Quecksilberverbindungen in Abfallverbrennungsanlagen

Die Optimierung der Abscheidung von Quecksilber und dessen Verbindungen setzt neben der genauen Kenntnis der vorliegenden Quecksilberspezies, auch deren Verhalten im Rauchgaspfad und in den eingesetzten Abscheidetechnologien voraus. Dabei müssen auch die vorliegenden möglichen Reaktionspartner und deren Konzentrationen berücksichtigt werden.

Während das überwiegend beständige HgCl₂ (Quecksilber(II)-chlorid) wegen seiner guten Wasserlöslichkeit in Nasswäschern abgetrennt werden kann, lässt sich das wasserunlösliche Hg₂Cl₂ (Quecksilber(I)-chlorid) sowie das metallische Quecksilber (Hg⁰) nur durch chemisorptive Prozesse entfernen. [1]

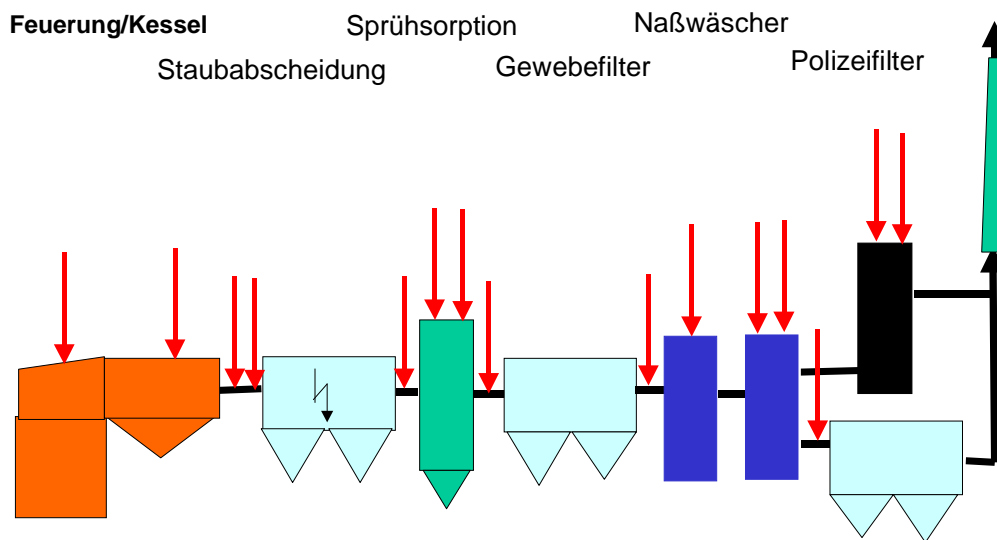
Die folgende Tabelle [2] zeigt die chemischen und physikalischen Daten der Quecksilberverbindungen:

	Quecksilber	Quecksilber(I)-chlorid	Quecksilber(II)-chlorid
Formel	Hg ⁰	Hg ₂ Cl ₂	HgCl ₂
Molare Masse	200,59	472,09	271,5
Festpunkt (°C)	-38,84	543	277
Siedepunkt (°C)	356,58	-----	304
Dichte (g/cm³ 20 °C)	13,55	7,15	5,44 (25 °C)
Dampfdruck /mbar)			
bei 30 °C	0,00373	1 x 10 ⁻⁷	0,0003
bei 50 °C	0,01396	3 x 10 ⁻⁶	0,00025
Sättig. Konz. (g/m³)			
bei 20 °C	0,013	1 x 10 ⁻⁷	0,0011
bei 30 °C	0,030	2 x 10 ⁻⁶	0,0032
bei 50 °C	0,13	5 x 10 ⁻⁵	0,025
Wasserlöslichkeit	schwer löslich	2 mg/l	74.000 mg/l

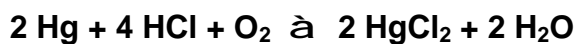
3. Reduktionsmöglichkeiten für Quecksilber

In den unterschiedlichen Stufen der Verbrennung und der Rauchgasreinigung sind primäre und sekundäre Maßnahmen in den Anlagenteilen möglich. [3]

Abfallverbrennungsanlage mehrstufige Rauchgasreinigung



Primärseitige Maßnahmen beziehen sich auf den Bereich der Feuerung und Verbrennung bis zum Kessel, wobei hier das Quecksilber bzw. dessen Verbindungen in eine für die nachfolgende Abscheidetechnologie notwendige Form umgewandelt werden muss. Dabei sind im wesentlichen die Reaktionen mit dem Rauchgasbestandteil HCl (Cl_2) von Bedeutung. [4]



Sekundäre Maßnahmen sind auf den Bereich der Rauchgasreinigung beschränkt und müssen durch chemische Hilfsreaktionen unterstützt werden.

4. Schwefelkomponenten

Eine Möglichkeit chemische Hilfsreaktionen anzuregen bzw. zu beschleunigen ist die Zugabe von Schwefelkomponenten in unterschiedlichen Stufen der Rauchgasreinigung.

Dabei können verschiedene schwefelhaltige Komponenten zum Einsatz kommen:

- Anorganische Sulfide - Na_2S , Na_2S_4 , Na_2S_x
- Fällungsmittel - TMT 15, Nalmet A 1
- schwefelhaltige Adsorbentien - Schwefelblüte, Mischungen, Trass
- Schwefelimpregnierte Aktivkohlen - Elementarschwefel, H_2SO_4

4.1 Nasswäschersysteme

Sind in einer Rauchgasreinigungsanlage Nasswäschersysteme integriert, erfolgt in diesen die überwiegende Quecksilberabscheidung, primär in der sauren Waschstufe und sekundär in der basischen Waschstufe.

In der sauren Waschstufe wird durch den niedrigen pH-Wert das Quecksilber als stabiler Quecksilber-Chlorokomplex abgeschieden (HgCl_2)⁴⁻ der durch die im Waschwasser in großer Zahl gelöster Chloridionen ausgelöst wird.

Da die Abscheidung von Quecksilber in der sauren Stufe jedoch nicht zu 100 % erfolgt, kann durch SO_2 in der nachfolgenden basischen Stufe das HgCl_2 zu metallischem Quecksilber Hg^0 reduziert werden, welches in die nachfolgenden Abgasreinigungsstufen bzw. ins Reingas emittiert wird.



Durch Einsatz eines Fällungsmittels kann die Abscheideleistung in der sauren Stufe erhöht werden und damit diese unerwünschte Reaktion in der basischen Stufe verhindert werden. [5]

4.1.1 TMT 15

Das Fällungsmittel TMT 15 (Trimercapto-S-triazin-trinatriumsalz) ist als 15%ige wässrige Lösung auf dem Markt erhältlich.

Summenformel	$\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{Na}_3$
Molare masse	243,22 g/mol
Dichte	ca. 1,12 g/cm ³
pH-Wert	ca. 12,5
Farbe	leicht gelb
Geruch	geruchlos

Die Reaktion von TMT 15 mit den Schwermetallen beruht darauf, dass das gut wasserlösliche Trinatriumsalz über die Schwefelgruppen die Schwermetalle bindet. Dabei bilden sich makropolare Verbindungen, die sehr schwer löslich sind und deshalb im Waschwasser als Feststoffe ausfallen und abgetrennt werden können. [6]

Fällung von Hg mit TMT 15:



Durch die direkte Zugabe von anorganischen Sulfiden kann HgCl_2 mit einer Effizienz von mehr als 98 % abgetrennt werden.
Eine Reaktion von TMT 15 mit metallischem Quecksilber ist nicht möglich.

4.1.2 Aktivkohlesuspension

Durch Eindüsung einer Aktivkohlesuspension in die erste Wäscherstufe wird die hohe Adsorptionskapazität von Aktivkohle für die Abscheidung von Quecksilber genutzt. Die AK-Suspension wird in einem Ansetzbehälter (Suspendierbehälter mit Rührwerk) angesetzt. Die Konzentration der AK beträgt ca. 20g/l. Die Eindüsung der Aktivkohlesuspension erfolgt meist in Kombination mit der TMT 15 Dosierung. (Adsorptionsvorgänge siehe 4.2.3)

4.2 Einsatz im Flugstrom

In der trockenen und quasitrockenen Rauchgasreinigung muss ein Stoff in den Rauchgasstrom oder in einen Stoffaustauschapparat eingedüst werden, der die Fähigkeit besitzt, Quecksilber und dessen Verbindungen effektiv durch Adsorption und/oder Absorption zu fixieren.

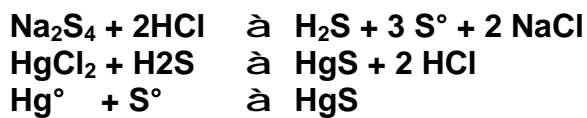
Für eine verbesserte Abscheideeffizienz können beispielsweise folgende Produkte eingesetzt werden. [1]

- Aktivkohle
- Aktivkoks
- Mischprodukte (Sorbalit®)
- Anorganische Verbindungen mit großen äußeren und inneren Oberflächen
- Flugaschen mit Restkohlenstoff
- Schwefel elementar, pulverförmig oder als Suspension
- Molekularsiebe

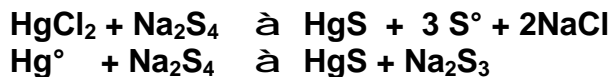
4.2.1 Natriumtetrasulfid

Natriumtetrasulfid ist in der Lage, metallisches und ionisches Quecksilber aus dem Rauchgas in Quecksilbersulfid zu überführen, welches als Feststoff in einem nachfolgenden Wäschersystem oder einem Gewebefilter abgeschieden werden kann. Es genügt dabei die einfache Eindüsung von Natriumtetrasulfid in den Rauchgaskanal, die auch nachträglich leicht in eine bestehende Rauchgasreinigungsanlage integriert werden kann. Die Umsetzung des Quecksilbers erfolgt entsprechend der folgender Reaktionsmechanismen [7].

Reaktion in der Flüssigphase



Reaktion am Feststoff / in Gasphase



In diesem Verfahren liegt die Abscheidung von metallischem Quecksilber bei ca. 80 %. Das abgeschiedene Quecksilber findet sich als ungiftiges HgS im Reststoff wieder.

4.2.2 Elementarschwefel

Eine weitere Möglichkeit des Einbringens schwefelhaltiger Komponenten in den Rauchgasstrom ist das Eindüsen pulverförmigen Elementarschwefels in Form von Schwefelblüte oder in Mischungen mit Kalk (Sorbalit® S).

Die folgende Tabelle zeigt die wesentlichen Produktdaten von Elementarschwefel:

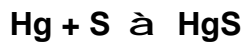
Schwefel	S
Atomnummer	16
Atomgewicht	32,06
Struktur	krümeliges oder pulverförmiges gelbes Material
stabile Form	Cyclooctan
Eigenschaften	unlöslich in Wasser schlechte elektrische- und Wärmeleitung im Falle von Wandreibung negativ geladen Zündpunkt mit Sauerstoff 250 °C

Elementarschwefel (Schwefelblüte) hat allerdings den Nachteil, bei einer Temperatur oberhalb von 123 °C zu schmelzen und damit nicht mehr für den Chemisorptionsprozess zur Verfügung zu stehen.

Temperaturabhängigkeiten von Elementarschwefel [8]:

<u>Temperatur</u>	<u>Konsistenz</u>
Umgebungstemperatur	stabiles gelbes Pulver
110 °C - 119°C	Zerfall vor der Schmelze
160 °C /	zähe Schmelze
200 °C	zähflüssige Schmelze wie Harz
oberhalb 250 °C	Verstärkung der Zähflüssigkeit
ca. 400 °C	flüssig

Folgende Reaktion findet im Rauchgas statt:



Das so gebundene Quecksilber wird über einen filternden Abscheider als Feststoff aus dem Rauchgas entfernt findet sich als ungiftiges HgS im Reststoff wieder.[5]

Versuche in der Pyrolyseanlage Burgau ergaben folgende Ergebnisse [9]:

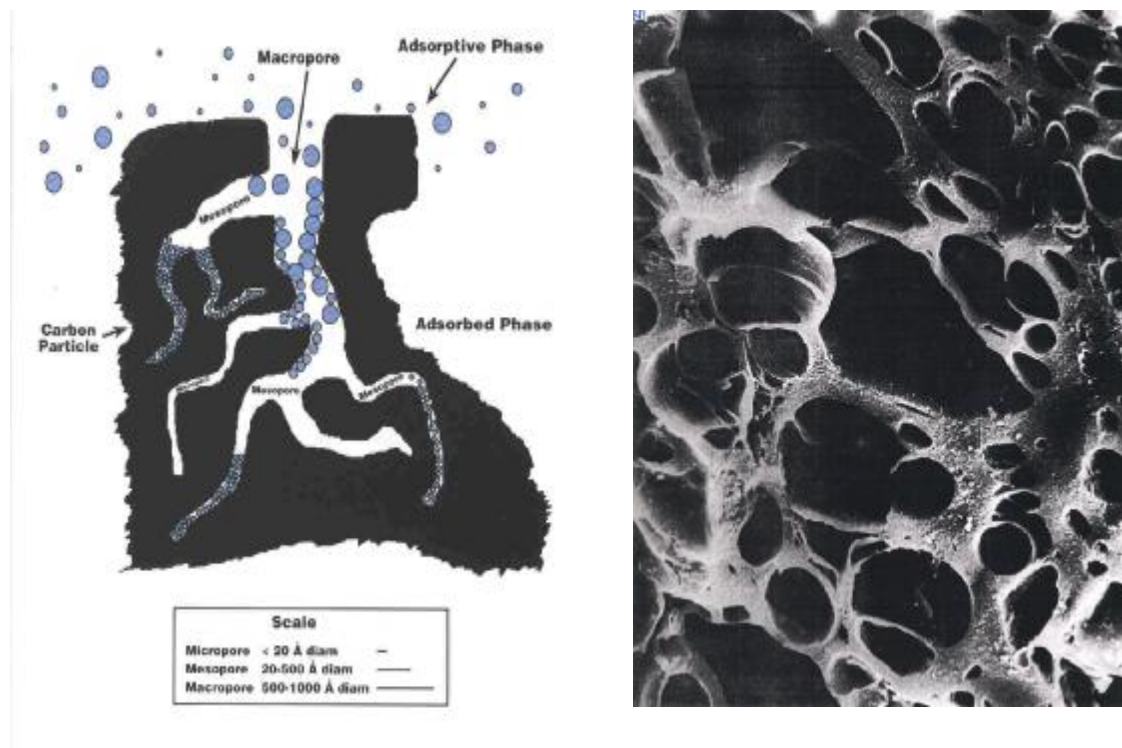
System	Mischadsorbens	Hg Rohgas	Hg Reingas
		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
Gewebefilter	96% Kalk / 4% Aktivkoks	140	50
	95% Kalk / 3% Schwefel	210	25
	93% Kalk / 4% Aktivkoks 3% Schwefel	312	14

Den Vorteil einer zusätzlichen Schwefelkomponente zeigen auch Versuche in der Müllverbrennungsanlage Coburg. [9]

Adsorbens	Temperatur °C	Hg Rohgas		Hg Reingas		Hg Abscheidegrad %
		ion. / metall. $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	ion. / metall. $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	ion. / metall. $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	ion. / metall. $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	
Kalkhydrat (K) 100%	115	300	60	150	60	42
K / Aktivkohle (AK) 97% / 3%	115	300	65	55	61	68
K / AK/ Schwefel 97% / 2% / 1%	115	300	62	0,0005	4	99

4.2.3 Aktivkohle

Zur Nachreinigung der Rauchgasen von Quecksilber nach einem Wäschersystem oder als Hauptabscheidung im Flugstromverfahren wird pulverförmige Aktivkohle in den Abgasstrom (oder auch in den Nasswäscher siehe 4.1.2) dosiert. [10] Die Adsorptionseigenschaften basieren dabei auf der hochporösen Struktur der Aktivkohlepartikel. Die Wandungen der Poren erzeugen eine große aktive innere Oberfläche, an die die zu adsorbierenden Moleküle angelagert werden. Die Porengrößen sind entscheidend dafür, welche Arten von Molekülen in die innere Porenstruktur aufgenommen und adsorbiert werden.



Die verschiedenen Porengrößen werden in 3 Kategorien unterteilt:

- Mikroporen (Durchmesser kleiner 2 nm)
- Mesoporen (Durchmesser zwischen 2 und 50 nm)
- Makroporen (Durchmesser größer als 50 nm)

Die Beladung mit Quecksilber an Aktivkohle bei der Adsorption kann gesteigert werden, indem angesäuerte, dotierte oder imprägnierte Aktivkohlen verwendet werden.

Die Dotierung kann bei Rauchgasen von Verbrennungsanlagen durch die Inhaltsstoffe SO_2 und H_2O von selbst erfolgen. Durch das Rauchgas SO_2 bildet sich in den Poren des Adsorbens zusammen mit der Feuchtigkeit des Rauchgases Schwefelsäure, die mit dem Quecksilber Quecksilbersulfate bildet, die nur noch einen geringen Dampfdruck aufweisen und daher gut adsorbiert werden können.

Diese Eigendotierung ist in vielen Fällen aber nicht ausreichend zur Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben. Daher werden pulverförmige Aktivkohlen mit deutlich höheren Wirkungsgrad gefordert.

4.2.4 Aktivkohle schwefelimpregniert

Für eine effektivere Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen werden speziell dafür entwickelte mit Schwefel imprägnierte Aktivkohlen eingesetzt. Hierbei erfolgt die Entfernung des Quecksilbers über die Chemisorption, aber auch über die Physisorption.

4.2.4.1 Schwefelsäure

Beim Einsatz von mit Säure imprägnierten Aktivkohlen wird das Quecksilber nicht mehr physikalisch adsorbiert sondern an der Oberfläche durch die Säure chemisorbiert. [5]

Folgende Reaktionen laufen dabei ab [11]:



bei Säureüberschuss



Eine Schwefelbeladung der Aktivkohle von bis zu 20 Gew. % ist möglich.

Die mit Schwefelsäure imprägnierten Aktivkohlen sind nicht als Suspension im Nasswäscher einsetzbar.

4.2.2 Elementarschwefel

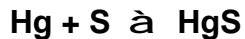
Elementarschwefel auf Aktivkohle verbindet die Vorteile einer hohen Speicherkapazität, eines niedrigen Preises, relativ leichter Imprägnierbarkeit und geringer Korrosivität. [2]

Auch hier erfolgt die Entfernung des Quecksilbers über die Chemisorption und die Physisorption.

Es sind Beladungen von 8 – 10 Gew. % mit Schwefel möglich.

Die Reaktionen von Quecksilber mit dem imprägnierten Schwefel sind identisch mit den Reaktionen beim Einsatz von Elementarschwefel durch direktes Eindüsen in den Rauchgasstrom. Jedoch ist die Abscheidewirkung deutlich besser, da die Schwefelkomponente über das Trägermaterial Aktivkohle deutlich länger als Wirksubstanz zur Chemisorption im Rauchgas verfügbar ist, als der mit dem Rauchgasstrom ausgetragenen pulverförmige Elementarschwefel.

Folgende Reaktion findet im Rauchgas statt:



Das so gebundene Quecksilber wird über einen filternden Abscheider als Feststoff aus dem Rauchgas entfernt findet sich als ungiftiges HgS im Reststoff wieder.

Die mit Elementarschwefel imprägnierten Aktivkohlen können auch im Nasswäscher als Suspension eingesetzt werden. Der Schwefel bleibt an der Aktivkohle gebunden und ist nicht im Waschwasser löslich. Das HgS wird über den Wäscherschlamm ausgetragen. [5]

5. Imprägnierverfahren [12]

Die Imprägnierung von Aktivkohle stellt einen Kompromiss zwischen Verlust an innerer Oberfläche und Aktivitätsvergrößerung infolge Chemisorption dar. Da ein ausreichendes Porenvolumen in der Aktivkohle erhalten bleiben muss, ist für die Herstellung von imprägnierten Aktivkohlen ein Ausgangsmaterial mit inneren Oberflächen von ca. 1000 m²/g und mehr einzusetzen.

Die Aktivität des imprägnierten Adsorbens wird von der Art der eingesetzten Aktivkohle (Korn- oder Formkohle) beeinflusst. Die Anlagerung der Imprägnierungsbestandteile erfolgt hauptsächlich in den Mesoporen und teilweise in den Makroporen der Aktivkohle. (siehe 4.2.3)

5.1 Flüssigverfahren

Die Imprägnierung von Aktivkohle mit Schwefelsäure erfolgt durch das Eintauchen oder Tränken der Aktivkohle in eine wässrige Schwefelsäure mit einer Konzentration von 30 –80 Gew. %. Am Markt durchgesetzt hat sich eine Konzentration von 70 Gew. %.

Ein Besprühen von Aktivkohle mit wässriger Schwefelsäurelösung ist ebenfalls möglich.

Anschließend erfolgt die Trocknung der Aktivkohle ca. 2 Stunden im Luftstrom bei 150 °C.

Eine Schwefelbeladung der Aktivkohle von bis zu 20 Gew. % ist im Tauchverfahren realisierbar.

Imprägnierschritte der Nassimprägnierung:

- Aktivkohle (Korn- oder Formkohle) in Behälter
- Säuredosierung in einen Tauchbehälter
- Fest/Flüssig Trennung

- Nachwäsche mit destilliertem Wasser
- Trocknung

Imprägnierschritte des Besprühverfahrens:

- Aktivkohle (Korn- oder Formkohle) in Mischer
- Säurelösung über Pumpen und Düsen in Mischer
- Mischerauführung als Trommelmischer oder als Mischschnecke
- Trocknung in Trommel-, Band – oder Drehrohtrockner

Die jeweiligen Endprodukte werden konfektioniert, d. h. gesiebt, gemahlen und verpackt, nach Kundenanforderung.

5.2 Trockenverfahren

Es gibt mehrere Möglichkeiten, Elementarschwefel auf Aktivkohle aufzubringen. Am meisten verbreitet ist eine direkte thermische Imprägnierung unter Einsatz von feinkörnigem Schwefel. Durch Einhaltung der optimierten Verfahrensparameter wird eine gleichmäßige Schwefelverteilung im Porensystem der Aktivkohle und eine stabile Bindung des Schwefels an die Aktivkohleoberfläche erreicht. Der Schwefelverlust durch langsames Abdampfen ist minimal. Die Höhe der Schwefel Imprägnierung liegt je nach Anwendung bei 5 –20 Gew. % und kann entsprechend der Kundenanforderung eingestellt werden.

Imprägnierschritte des Trockenverfahrens:

- Aktivkohle (Korn- oder Formkohle) in Produktvorlage
- Schwefeleinbringung in den Eintragstrichter gemeinsam mit der Aktivkohle
- Drehrohrvorheizung
- Gemischaufgabe in Drehrohr
- Temperatur max. 110 °C
- Austrag über Kühlschnecke

Die jeweiligen Endprodukte werden konfektioniert, d. h. gesiebt, gemahlen und verpackt, nach Kundenanforderung.

6. Zusammenfassung

Der Einsatz schwefelhaltiger Komponenten führt zu einer signifikanten Verbesserung der Quecksilberabscheidung in der Rauchgasreinigung von Verbrennungsanlagen.

Damit sind Möglichkeiten gegeben, den derzeit geltenden Grenzwert sicher einzuhalten. Aber auch für zukünftige Grenzwertverschärfungen ist ein Sicherheitspotential mit dieser Technologie vorhanden.

Für jede Verbrennungsanlage, auch aus dem so genannten „Nichtmüllsektor“ ist eine einfache und vergleichsweise preiswerte Nachrüstung zur Quecksilberminimierung ohne Investition nur mit Adsorbenswechsel realisierbar.

7. Literatur

- [1] U. Muster, G. Pichler, R. Marr, J. Draxler
Verfahren zur Abtrennung von gasförmigen Quecksilberverbindungen
VDI Berichte Nr. 1241, 1996
- [2] Produktinformationen Donau Carbon
Frankfurt am Main, 2002
- [3] L.-P. Nethe
Der Einsatz von Sorbentien im gesamten Betrieb von Abgasreinigungsanlagen
Optimierungspotential der Abfallverbrennung, TK Verlag Neuruppin, 2003
- [4] H. Braun, H. Vogg
Unterdrückung der Hg⁰-Emission durch primäre Oxidation
IUTA Workshop, 25.10.1994, Duisburg
- [5] B. Perabo, R. Wradatsch
Optimierung der Quecksilberabscheidung in der Rauchgasreinigung des
MHKW Ludwigshafen
VDI Bildungswerk 43-59-10 München 1998
- [6] Firmeninformation Degussa, 1995
- [7] W. Schüttenhelm, R. Holste, J. Seipenbusch
Neue Emissionsminderungstechniken für Quecksilber, CO und Dioxine/Furane
VDI Bildungswerk 43-59-09 München 1997
- [8] A. Licata, J. W. Mckee, L.-P. Nethe
An Economic Approach To Controlling Acid Gases, Mercury and Dioxin From
MWCs
1994 National Waste Processing Conference
Boston, MA Juni 1994
- [9] Informationen Märker Umwelttechnik Harburg
- [10] L.-P. Nethe, S. Schmitz
Aktivkohle, Zeolithe und Mischadsorbentien in der Rauchgasreinigung
VDI Bildungswerk 43-59-13 München 2001
- [11] P. Neumann, G.K. Schmidt
Erdöl und Kohle, Erdgas
Petrochemie 46:110, Heft 3 1993

[12] H.-J. Mann
Nachbehandlung von Aktivkohle - Imprägnieren