

# Hg-Rückhaltung im reingasseitigen SCR-Katalysatorbett hinter der Rauchgaswäsche einer Sonderabfall-Verbrennungsanlage<sup>1</sup>

## Abstract

### Mercury Retention by the Catalyst Bed of a Tail-end-SCR behind the Wet Flue Gas Cleaning of a Hazardous Waste Incineration Plant

In the year 2000 extensive plant test runs on mercury chlorination by co-combustion of highly chlorinated wastes were conducted in the Waste Management Centre of BAYER AG in Leverkusen-Bürrig (Germany) at two neighbouring hazardous waste incineration plants (total capacity 80,000 t/a). The plant test runs were aiming at complete mercury chlorination (within the waste heat boilers) and consequently complete wet mercury elimination within the acidic scrubber stage of the plants' flue gas cleaning systems. In the meantime, i.e. over more than two years of continuous plant operation, it has been demonstrated that complete mercury chlorination (within the boiler) and consequently complete mercury elimination can be achieved indeed, mainly by co-combustion of sufficient amounts of highly chlorinated wastes. The multistage scrubbing systems of the two units are followed by one common DENOX-SCR, comprising a recuperative heat exchanger (low temperature part: PTFE, high temperature part: iron, in total ca. 20,000 m<sup>2</sup> for heating up/cooling down the flue gases) and two catalyst beds in series at 300 °C working temperature (in total 19,242 kg

for the NH<sub>3</sub>-based denoxation as well as for oxidative PCDD/F-destroying). Ionic mercury Hg<sub>ion</sub> is completely washed out of the boiler exit gas, while any residual metallic mercury Hg<sub>met</sub> will be passing the scrubber system within less than one minute and immediately transferred to the tail-end-SCR. There the transferred Hg<sub>met</sub> will be first adsorbed in/at the catalyst bed (mercury retention) and by the time – exponentially decreasing – released to the stack (mercury elution), at comparatively low gas phase concentrations and – normally – over a long time.

Both observed "side effects" of the performed plant test runs, i.e. a) the adsorption of metallic mercury in/at the catalyst beds and b) the Cl<sub>2</sub>-based elution of ionic mercury out of the catalyst beds, were studied in great detail, applying in June 2000 up to six continuously measuring mercury monitors around and within the Tail-end-SCR.

The "mercury sorption isotherm" of the ca. 20 t catalyst (at 300 °C) was established first time. The mercury is leaving the catalyst beds as ionic mercury Hg<sub>ion</sub> only.

The main catalysed reactions within the boiler (Deacon-reaction concerning HCl/Cl<sub>2</sub>-conversion, Griffin-reaction concerning the SO<sub>2</sub>-based Cl<sub>2</sub>-suppression, direct Hg-chlorination by Cl<sub>2</sub>) as well as within the catalyst beds, which are governing the mercury elution, were identified and evaluated, based on a one day plant test run under "continuously oscillating SO<sub>2</sub>-freight", as will be shown in a paper on "mercury related chemistry in boiler flue gases", following later.

Kesselrohrgas vor der Rauchgasreinigung (RGR), mitgeführten Quecksilbers Hg<sub>ges</sub>. Die Hg-Abscheidung kann z.B. in einer nachfolgenden mehrstufigen nassen Rauchgaswäsche (RGW) erfolgen. Voraussetzung für eine 100%ige Hg-Abscheidung wäre eine vollständige Hg-Oxidation (z. B. Hg-Halogenierung), d. h. ein möglichst hoher Spezies-Anteil Hg<sub>ion</sub>/Hg<sub>ges</sub> des auswaschbaren ionischen Quecksilbers Hg<sub>ion</sub> (vorliegend z. B. als HgCl<sub>2</sub> oder HgBr<sub>2</sub>) bzw. ein möglichst niedriger Spezies-Anteil Hg<sub>met</sub>/Hg<sub>ges</sub> des nahezu wasserunlöslichen metallischen Quecksilbers Hg<sub>met</sub>. Hoch temperierte Verbrennungsrauchgase enthalten im/hinter Feuer-raum kein organisch gebundenes Quecksilber mehr. Daher ist Hg<sub>ges</sub> = Hg<sub>ion</sub> + Hg<sub>met</sub> bzw. Hg<sub>ion</sub>/Hg<sub>ges</sub> = 1 – Hg<sub>met</sub>/Hg<sub>ges</sub>. Das mit dem Kesselrohrgas in die RGW eingetragene wasserlösliche Hg<sub>ion</sub> kann in einer stark sauren Quenche (pCl<sup>-</sup> = pH → Null) vollständig absorbiert sowie durch die vielen Chloridionen stabilisierend umhüllt (komplexiert) und demzufolge nahezu vollständig „eingefangen“ und mit dem stark sauren Abwasser zur Schwermetallfällung ausgetragen werden. Dagegen schlägt das nicht halogenierte Hg<sub>met</sub> in weniger als einer Minute durch alle Stufen der Wäsche hindurch.

Ein hoher Hg<sub>ion</sub>-Spezies-Anteil erleichtert im Übrigen meist auch die Hg-Adsorption bzw. die Hg-Chemisorption an Flugstäuben und anderen Sorbenzien, wie z. B. mit A-Kohle oder Herdofenkoks (HOK) versetzte Trockensorbenzien, und nützt somit einem jeden trockenen oder quasi-trockenen Rauchgasreinigungsverfahren ebenfalls [2].

Im Frühjahr und Sommer 2000 wurden an zwei benachbarten Drehrohr-SVA im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig erste Versuchsreihen zur Hg<sub>met</sub>-Chlorierung durchgeführt. Dabei ist beobachtet worden (gewissermaßen aber nur als hochinteressantes Nebenergebnis der primär auf vollständige Hg-Chlorierung und somit vollständige Hg-Abscheidung abzielenden Betriebsversuche), dass durch die mehrstufige Nasswäsche (nahezu) nur Hg<sub>met</sub> durchschlug und dass dieses Hg<sub>met</sub> anschließend am Katalysatorbett der reingasseitigen DENOX-SCR-Entstickungsanlage (Selective Catalytic Reduction als Tail-end-SCR) adsorbiert wird. Zugleich wurde beobachtet, dass das adsorbierte Hg<sub>met</sub> mit dem entstickten SCR-Rein-gas nach und nach wieder ausgetragen wird,

<sup>1</sup> Vortrag gehalten anlässlich des VDI-Wissensforum-Seminars 41 801 über „Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken“ am 26./27. September 2002 in Düsseldorf

## Einführung

Im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig erfolgten an zwei benachbarten Sonderabfall-Verbrennungsanlagen (SVA) ab 1997 umfangreiche Betriebsversuche zur emissionsfreien Verbrennung hoch chlorierter (1997 bis 1999), hoch bromierter (2000/2001) und hoch iodierter (2001/2002) Flüssigabfälle. Ab Januar 2000 kamen weitere umfangreiche Betriebsversuche zur verbesserten Hg-Abscheidung hinzu, zunächst mittels Hg-Chlorierung (2000) und anschließend mittels Hg-Bromierung (2001/2002). Das bei der Verbrennung hoch halogenerter Flüssigabfälle erworbene Wissen um die Reaktionsvorgänge im Kesselrauchgas (Kesselchemie) erleichterte das Verständnis der Hg-Halogenierung im Kessel wie am Katalysator einer DENOX-SCR [1].

Angestrebt wird eine möglichst 100%ige Abscheidung des am Kesselende, d. h. im

### Autoren

**Professor Dr.-Ing. B. Vosteen**  
(ehemals BAYER AG)  
Vosteen Consulting GmbH,  
Köln/Deutschland.

**Dipl.-Ing. J. Beyer**  
BAYER AG, Leverkusen/Deutschland.

**Dipl.-Phys. Th.-G. Bonkhofer**  
BAYER AG, Leverkusen/Deutschland.

**Dipl.-Ing. A. Pohontsch**  
(ehemaliger Diplomand bei BAYER AG).

**Dipl.-Ing. Andrea Wieland**  
(ehemalige Diplomandin bei BAYER AG).

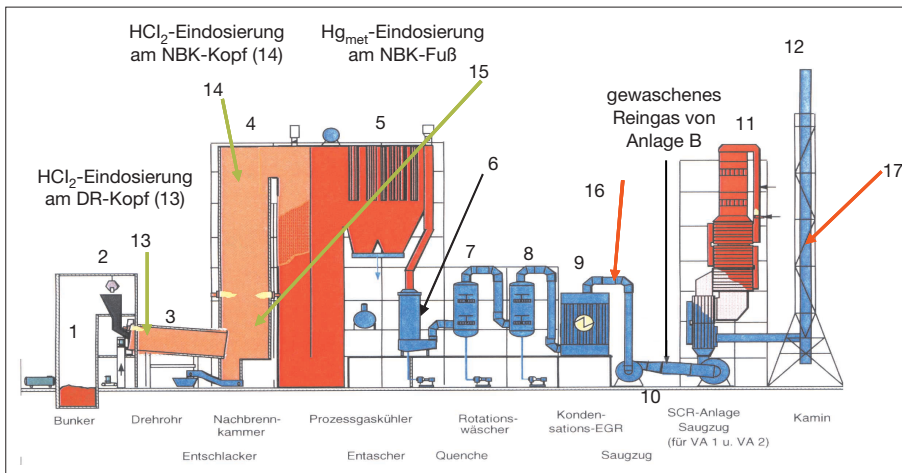


Bild 1. Drehrohr-SVA A im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig mit den Hg-Dosierstellen und den Hg-Messstellen.

- |  |   |
|--|---|
| (1) Bunker für Festabfälle   | (9) Kondensations-EGR (KEGR)                |
| (2) Krangreifer sowie sonstige Aufgabevorrichtungen für Flüssigabfälle und Gebindeabfälle (Fassaufzug) | (10) SVA-Saugzug und SCR-Saugzug            |
| (3) Drehrohr   | (11) nachgeschaltete SCR-Entstickungsanlage |
| (4) Nachbrennkammer  | (12) Kamin                                  |
| (5) Abhitzekeessel   | (13) Drehrohrkopf                           |
| (6) stark saure Quenche  | (14) NBK-Decke                              |
| (7) saurer Rotationszerstäuberwäscher  | (15) Dosierkopf                             |
| (8) schwach alkalischer Rotationszerstäuberwäscher   | (16) Hg-Messstelle                          |
|  | (17) Hg-Messstelle                          |

und zwar (nahezu) nur als  $Hg_{ion}$  ( $Hg_{ion}$ -Eluation auf vergleichsweise niedrigem Konzentrationsniveau und über entsprechend lange Zeit) [3]. Die ausgeprägte  $Hg_{met}$ -Adsorption am Katalysatorbett einer Tail-end-SCR mit einer Betriebstemperatur von immerhin 300 bis 320 °C wie auch die Hg-Desorption als  $Hg_{ion}$ -Eluation war zunächst sehr überraschend.

Im Jahre 2001 kam es an einer Hausmüllverbrennungsanlage (MVA Weisweiler) infolge eines „versteckten Hg-Eintrags“ zu einem besonderen Hg-Ereignis, das die gesamte Anlage und, wie schließlich entdeckt wurde, auch den Katalysator der Tail-end-SCR mit Quecksilber kontaminiert hatte. Nach umfangreichen Reinigungsmaßnahmen der gesamten Anlage bis hin zur Rauchgaswäsche trat ganz zuletzt auch die Einspeicherung erheblicher Quecksilbermengen am SCR-Katalysatorbett zu Tage [4, 5]

Über Untersuchungen zur Ein- und Ausspeicherung von Hg am SCR-Katalysatorbett einer anderen Tail-end-SCR wurde im Jahre 2001 von [6, 7] berichtet.

[8, 9] berichteten schon in 2000 über die Ein- und Ausspeicherung von Quecksilber an SCR-Katalysatoren von High- bzw. Low-dust-SCR, wie man sie bevorzugt in Kohlekraftwerken, z. B. im Rohgas vor bzw. nach elektrostatischem Gasreiniger (EGR), vor einer nassen Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) anwendet. Die Labor- und Technikkversuche von [8, 9] beschränkten sich auf – gegenüber SVA (und gelegentlich wohl

auch MVA) – vergleichsweise Hg-arme Rohgase, abzielend auf die Monoverbrennung von Kohle bzw. die entsprechende Mitverbrennung von kommunalen Klärschlämmen (mit begrenzten Hg-Gehalten). In diesen Arbeiten kam man zu ähnlichen Beobachtungen bezüglich der Ad- und Desorption von Quecksilber an solchen heiß gehenden SCR-DENOX-Katalysatoren im Kraftwerksrohgas.

Seit 1998 besteht eine niederländische Katalysator-Anwendung zur Nachreinigung (Entquickung und PCDD/F-Zerstörung usw.) von vorentstaubten Reingasströmen hinter Kleinanlagen wie Krematorien [10]. Dabei arbeitet man bei deutlich tieferen Temperaturen (rund 120 bis 150 °C) im weitgehend staubfreien Reingas. Der verwendete Niedertemperatur-Katalysator, vermutlich eine Entwicklung aus dem Umfeld der ebenfalls Hg-trächtigen Erdgasbehandlung [11], besteht aus  $TiO_2$ - und  $V_2O_5$ -reichen Katalysator-Pellets in gepackten, quer durchströmten zylindrischen Schüttungen (Patronen von 37,5 kg). Die Hg-Adsorption führt zur allmählichen Beladung des Katalysator-Patronensatzes, der nach Patronenwechsel bei > 500 °C extern entquickt wird (Hg-Rückgewinnung). Zu erwähnen sind auch einige ebenfalls auf tiefere Temperaturen beschränkte Grundlagen-Untersuchungen zur Hg-Sorption an sonstigen metalloxidischen Keramikmassen [12, 13].

Über die Verbesserung der  $Hg_{met}$ -Chlorierung in Kraftwerksrohgasen beim Durchströmen einer heiß gehenden High-dust-SCR wurde von [14] schon 1992 ausführlich be-

richtet. Weil man sich bei diesen interessanten Betriebsversuchen auf den quasi-stationären Kohle-Normalbetrieb beschränkte, traten SCR-bedingte Hg-Speichereffekte damals offenbar nicht zu Tage.

Das Verhalten von  $Cl_2$  und HCl in einer Tail-end-SCR (Katalyse der Chlor-Deacon-Reaktion  $4 HCl + O_2 \leftrightarrow 2 Cl_2 + 2 H_2O$ ), das die  $Hg_{ion}$ -Eluation wesentlich mitbestimmt, wurde 1999 von [15] dargestellt. Berichtet wurde über in 1997 durchgeführte Betriebsversuche und die daraus gewonnenen Erkenntnisse sowie seit 1998 erfolgende Betriebsanwendungen an zwei Drehrohr-SVA (BAYER-Werke Leverkusen und Dormagen) bei unterschiedlicher Last der Tail-end-SCR. Das führte zu Einsichten in das Verhalten von  $Cl_2$  und HCl im die Tail-end-SCR passierenden SVA-Reingas und machte zugleich den enormen Unterschied zwischen einer Tail-end-SCR (Retro-Deacon-Reaktion bei geringer  $Cl_{ges}$ -Fracht) und einer High-dust-SCR (Deacon-Reaktion im Fall hoher  $Cl_{ges}$ -Fracht) deutlich.

#### Anmerkung

Unter  $Cl_{ges}$  wird die Summe aus dem so genannten Chlorid  $Cl$ - (Chlorwasserstoff HCl) und aus dem freien Chlor  $Cl_2$  verstanden.

Nachfolgend soll über die Beobachtungen vom Frühjahr und Sommer 2000 und die daraus im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig gewonnenen Erkenntnisse zur Ad- und Desorption von Quecksilber am Katalysatorbett der dortigen Tail-end-SCR (19 242 kg Katalysatormasse bei rund 300 °C) erstmals im Einzelnen berichtet werden.

### Untersuchte Verbrennungsanlagen, Hg-Zudosierung und Hg-Messstellen

BAYER AG betreibt an den Standorten Leverkusen, Dormagen und Uerdingen vier Drehrohröfen zur Sonderabfallverbrennung. Die vier Anlagen haben einen gleichartigen BAYER-typischen Aufbau (Bild 1). Zwei Anlagen befinden sich im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig; sie verfügen über eine gemeinsame reingasseitige SCR (Tail-end-SCR). Die Verbrennungskapazität dieser benachbarten Drehrohr-SVA A und B beträgt in Summe knapp 80 000 t/a, entsprechend einem (bei rund 60 bis 70 °C wasserdampf-gesättigten) Reingasstrom von in Summe rund 75 000 m<sup>3</sup> (i. N., tr.)/h.

Das Reingas der benachbarten Drehrohr-SVA B wird dem Reingas der Drehrohr-SVA A vor dem SCR-Saugzug zugemischt. Bild 1 zeigt zugleich die genutzten Hg-Dosierstellen und zwei Hg-Messstellen.

Die Dosierstellen 13 (Drehrohrkopf) und 14 (NBK-Decke) dienen bei systematischen

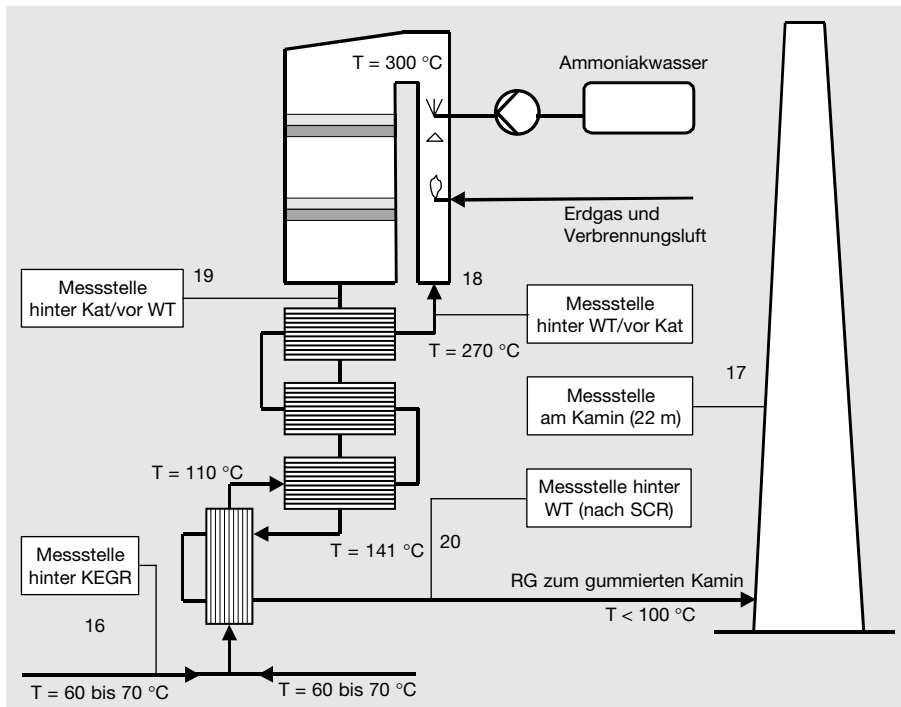


Bild 2. Hg-Messstellen im Umfeld und innerhalb der Tail-end-SCR.

Versuchen mit kontinuierlicher Hg-Einspeisung (Simulation kleiner bis großer Hg-Frachten, entsprechend Hg-Konzentrationen im Kesselrohgas zwischen 50 und 18000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , i. N., tr., zur Eindüsung von  $\text{HgCl}_2$ -Dosierlösung). In beiden Fällen, d. h. sowohl bei Einspeisung an der Dosierstelle 13 (Drehrohrkopf) als auch 14 (NBK-Decke), zersetzt sich das in wässriger, HCl-stabilisierter Lösung eingespeiste  $\text{HgCl}_2$  sofort – im primären wie auch im sekundären Feuerraum. Das dabei abgespaltene Chlor hydrolysiert sofort zu HCl; die durch Zudosierung von  $\text{HgCl}_2$  bewirkte Erhöhung der  $\text{Cl}_{\text{ges}}$ -Fracht bleibt stets vernachlässigbar gering. Das Quecksilber liegt im hoch temperierten Rauchgas hinter NBK/vor Kessel zunächst als  $\text{Hg}_{\text{met}}$  vor. Der Dosierpunkt 15 diente bei einigen, ebenfalls genehmigten systematischen Versuchen mit diskontinuierlicher Hg-Einspeisung (Simulation kleiner bis größerer Einzeleinträge von verstecktem Quecksilber) zum Einwurf kleiner „Hg-Bomben“. Deren Einwurf erfolgte durch eine NBK-Schau Luke am NBK-Fuß. Die unter kontrollierten Rauchgasbedingungen eingeworfenen Hg-Bomben waren Plastikfläschchen mit definierten  $\text{Hg}_{\text{met}}$ -Mengen. Bei Mitverbrennung hoch chlorierter Flüssigabfälle beschränkte sich die Bombengröße auf 20 bis 30 g Quecksilber (mit erkennbarer SCR-Belastung). Bei der späteren Mitverbrennung von hoch bromierten Flüssigabfällen lag die Bombengröße zwischen 5 und immerhin 340 g mit dennoch 100%iger Hg-Abscheidung (d. h. ohne erkennbare SCR-Belastung).

Bild 1 zeigt schließlich auch zwei fest installierte Hg-Messstellen. An der Hg-Mess-

stelle 16 im gewaschenen Reingas hinter KEGR (vor SCR) handelt es sich um einen (erst in jüngerer Zeit fest installierten) kontinuierlich messenden  $\text{Hg}_{\text{met}}$ -Monitor (differenzierendes UV-Absorptionsphotometer), an der Hg-Messstelle 17 im emittierten Reingas am Kamin um ein (freiwillig schon im Dezember 1999 fest installiertes) quasi-kontinuierlich messendes  $\text{Hg}_{\text{ges}}$ -Messgerät. Das Gerät arbeitet mit wechselnder Hg-Amalgamierung an einer Goldfolie und Hg-Ausheizung sowie dem zugehörigen  $\text{Hg}_{\text{met}}$ -Monitor.

Zwischenzeitlich kamen an der Messstelle 16 über mehrere Wochen auch zwei mobile Messgeräte gleichzeitig zum Einsatz, nämlich zur simultanen Messung von  $\text{Hg}_{\text{ges}}$  und  $\text{Hg}_{\text{met}}$  ( $\text{Hg}_{\text{ion}} = \text{Hg}_{\text{ges}} - \text{Hg}_{\text{met}}$ ) hinter KEGR/vor SCR.

Die Aufheizung des gewaschenen Reingases (vor den beiden SCR-Katalysatorbetten) und die entsprechende Abkühlung des entstickten Reingases (nach den beiden SCR-Katalysatorbetten) erfolgt im unteren Teil des SCR-Turms (11) in einem mehrteiligen rekuperativen Gegen-/Kreuzstrom-Wärmetauscher von insgesamt rund 20000  $\text{m}^2$  Austauschfläche. Der mehrteilige Wärmetauscher besteht je zur Hälfte aus PTFE-Rohren (im anströmseitigen, durch Säurekorrosion gefährdeten Niedertemperaturbereich) bzw. aus Stahlrohren. Eine große Austauschfläche wurde gewählt, um für die Endaufheizung des gewaschenen Reingases auf die SCR-Betriebstemperatur ( $> 300\text{ °C}$ ) nur wenig Erdgas (Flächenbrenner) zu verbrauchen. Kernstück der SCR sind jedoch die beiden nacheinander durchströmten Wabekatalysatorbetten von in Summe 19242 kg Katalysatormasse. Das

erste Bett dient (nominell) der selektiven katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  mittels Ammoniak, das zweite dem oxidativen Abbau von PCDD/F-Spuren.

#### Anmerkung

zu den Daten der untersuchten Tail-end-SCR hinter den beiden Drehrohr-SVA A und B: Katalysator-Gesamtmasse: 19242 kg als Mischverbindung aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Glasfaser; Größe der durchströmten Wabenöffnungen 3,1 mm bei einer Stegdicke von 0,64 mm; geometrische Gesamtoberfläche der Wabenkanäle 37538  $\text{m}^2$ ; Rauchgas-Verweilzeit bei 300 °C insgesamt etwa 0,5 s (unter Volllast).

Während der Betriebsversuche im Frühjahr und Sommer 2000 kamen zwischenzeitlich vier mobile Hg-Messgeräte zur kontinuierlichen Messung von  $\text{Hg}_{\text{ges}}$  und/oder von  $\text{Hg}_{\text{met}}$  (nach Umstellung der Gasaufbereitung) an verschiedenen, d. h. nach Bedarf wechselnden Messstellen zusätzlich zum Einsatz. Die mobilen Hg-Messgeräte wurden sowohl im Umfeld als auch innerhalb der Tail-end-SCR (11) verwendet, und zwar an den in Bild 2 angegebenen Messstellen 18 (zu strömseitig hinter den SCR-Wärmetauschern, d. h. vor den Katalysatorbetten), 19 (ab strömseitig hinter den Katalysatorbetten) und 20 (ab strömseitig hinter den SCR-Wärmetauschern, d. h. unmittelbar hinter der SCR).

Kontrollmessungen von  $\text{Hg}_{\text{ges}}$  und zugleich  $\text{Hg}_{\text{met}}$  an der Messstelle 16 hinter KEGR zeigten, dass normalerweise (d. h. bei stark saurer Quenche) im gewaschenen Reingas kein  $\text{Hg}_{\text{ion}}$  mehr zu finden ist, entsprechend einer nahezu 100%igen  $\text{Hg}_{\text{ion}}$ -Auswaschung im sauren Wäscherbereich und ohne nennenswerte  $\text{Hg}_{\text{ion}}$ -Verschleppung durch Tropfenflug zum alkalischen Wäscher. Hinter KEGR war normalerweise also  $\text{Hg}_{\text{ges}} = \text{Hg}_{\text{met}}$  (weil  $\text{Hg}_{\text{ion}} = \text{etwa Null}$  ist).

### Vollständige bzw. unvollständige Hg-Abscheidung

Im Jahre 2000 erfolgten rund 20 Betriebsversuche mit kontinuierlicher  $\text{HgCl}_2$ -Eindosierung unter Mitverbrennung hoch chlorierter Flüssigabfälle. Dabei zeigte sich, dass ein hinreichendes  $\text{Cl}_{\text{ges}}$ -Angebot – unter angemessener  $\text{SO}_2$ -Fracht (Unterdrückung von  $\text{Cl}_2$ -Durchschlägen [15 bis 17]) – zu einer nahezu 100%igen  $\text{Hg}_{\text{met}}$ -Chlorierung noch im SVA-Kessel führt (Bild 3). Dem entspricht dann eine nahezu 100%ige Hg-Abscheidung im stark sauren Wäscherbereich (stark saure Quenche und saurer Rotationszerstäuber-Wäscher).

Bild 3 zeigt den vor Quenche erzielten  $\text{Hg}_{\text{met}}$ -Spezies-Anteil im Kesselrohgas in Abhän-

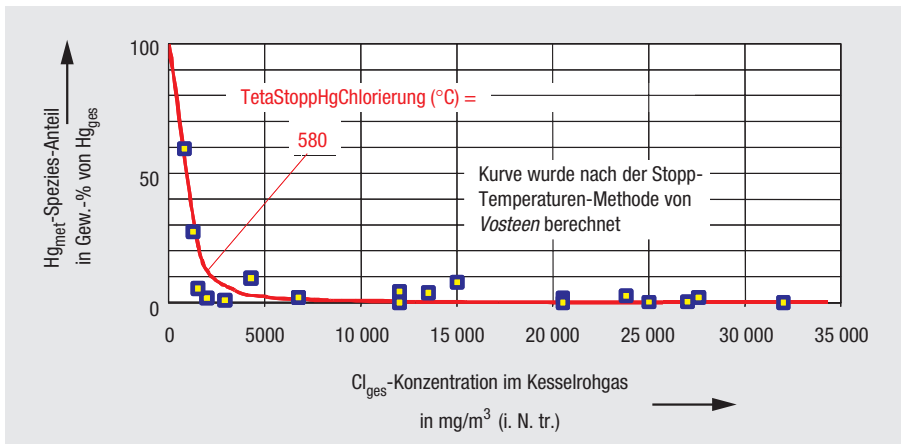


Bild 3.  $Hg_{met}$ -Speziesanteil im SVA-Kesselrohgas vor Quenche [1, 17].

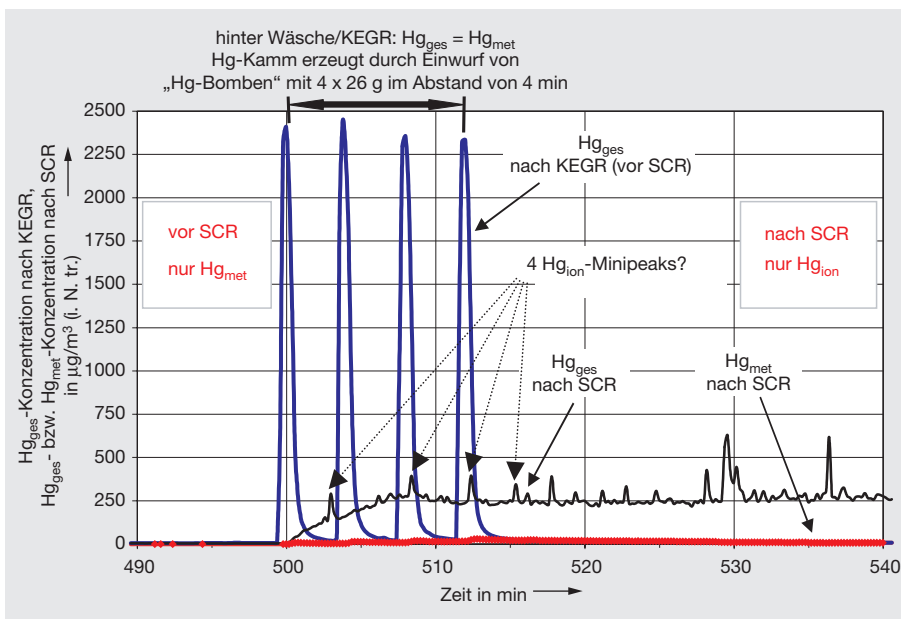


Bild 4. Versuch an Anlage A (Anlage B außer Betrieb) mit einem gezielt erzeugten Hg-Bomben-Kamm zum anschaulichen Nachweis der Hg-Retention in der Tail-end-SCR (Abszisse: laufende Tageszeit  $t$  ab 00.00 Uhr am 15. Juni 2000, vormittags).

gigkeit von dessen  $Cl_{ges}$ -Konzentration. Das Diagramm basiert auf den genannten rund 20 Conti-Versuchen unterschiedlicher  $Cl_{ges}$ -Fracht bei  $Hg_{ges}$ -Konzentrationen von etwa  $10 \mu g/m^3$  (i. N., tr.) bis  $10000 \mu g/m^3$  (i. N., tr.).

#### Anmerkung

Im Jahre 2001 wurden weitergehende Versuche mit quasi-konstanten  $Hg_{ges}$ -Konzentrationen bis  $18000 \mu g/m^3$  (i. N., tr.) im Kesselrohgas (erzeugt durch kontinuierliche Eindosierung von  $HgCl_2$ ) wie aber auch mit  $Hg_{ges}$ -Konzentrationspeaks  $> 130000 \mu g/m^3$  (i. N., tr.), erzeugt durch instationäre Eindosierung, d. h. Einwurf von  $Hg_{met}$ -Bomben, durchgeführt. Wie diese weiterführenden Versuche zeigten, ist ein Brom $_{(ges)}$ -Angebot – unter dem für eine emissionsfreie Bromierten-Verbrennung erforderlichen  $SO_2$ -Angebot [16] – ungleich wirkungsvoller für die Rauchgas-Entwicklung als ein vergleichbares  $Cl_{(ges)}$ -Angebot [1]. Ein demgemäß auf „Brom“ basier-

tes, inzwischen betrieblich erprobtes Verfahren zur vollständigen Hg-Halogenierung wurde von BAYER im Jahre 2002 zum Patent angemeldet [20].

Wir bleiben hier bei der  $Hg_{met}$ -Chlorierung, d. h. bei jenen Betriebsversuchen aus 2000 und 2001 unter Mitverbrennung hoch chlorierter Flüssigabfälle.

Der am Kesselende erzielte  $Hg_{met}$ -Spezies-Anteil hängt nicht nur von der  $Cl_{ges}$ -Konzentration, sondern auch von der  $SO_2$ -Konzentration ab: Schwefeldioxid unterdrückt nämlich (tendenziell) das via Chlor-Deacon-Reaktion im abkühlenden Rauchgas nachgebildete, für die „direkte  $Hg_{met}$ -Chlorierung“ erforderliche freie Chlor, den eigentlichen Reaktionspartner des metallischen Quecksilbers. Eine Erhöhung der  $SO_2$ -Konzentration verringert also das zwischenzeitliche  $Cl_2$ -Angebot und umgekehrt (Chlor-Griffin-Reaktion:  $Cl_2 + SO_2 + H_2O \leftrightarrow 2 HCl + SO_3$ ).

Der am Kesselende einer SVA oder eines Kohlekraftwerks erzielte  $Hg_{met}$ -Spezies-Anteil lässt sich anhand einer neuartigen thermodynamisch-kinetischen Modellierung (Stopp-Temperaturen-Methode nach [17], siehe auch [1]), recht genau berechnen, vgl. berechnete Kurve in Bild 3. Diese SVA-typische Kurve wurde mit einer auf die hier untersuchten Drehrohr-SVA zugeschnittenen „Stoptemperatur der direkten Hg-Chlorierung“ von  $580^\circ C$  berechnet. Dabei wird angenommen, dass diese Reaktion oberhalb  $580^\circ C$  bis ins thermodynamische Gleichgewicht läuft, darunter aber völlig einfriert.

Bei einem ausreichenden  $Cl_{ges}$ -Angebot  $\gg 5000 \mu g/m^3$  (i. N., tr.) findet man im gewaschenen Reingas hinter KEGR/vor SCR weder  $Hg_{ion}$  (vollständige Auswaschung von  $Hg_{ion}$  im stark sauren Wäscherbereich mit  $pCl^-$ -Werten um Null) noch  $Hg_{met}$ . Nur bei beschränktem  $Cl_{ges}$ -Angebot  $\ll 5000 \mu g/m^3$  (i. N., tr.) und gegebenenfalls überhöhter  $SO_2$ -Fracht im Kesselrauchgas kommt es zu merklichen  $Hg_{met}$ -Konzentrationen im Kesselrohgas vor Quenche wie damit auch im gewaschenen Reingas hinter KEGR/vor SCR. In den beiden untersuchten SVA wird durch Mitverbrennung von hoch chlorierten Flüssigabfällen ein  $Hg_{met}$ -Durchschlag normalerweise durchweg verhindert. Bei den damaligen Versuchen zur offenen Frage einer Quecksilber-Einspeicherung in die Tail-end-SCR mussten aber definierte  $Hg_{met}$ -Durchschläge bewusst herbeigeführt werden, denn nur so war das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quecksilber aufzudecken.

#### Ad- und Desorption von Quecksilber am reingasseitigen SCR-Katalysator hinter SVA

Schon in den ersten Versuchen zur rauchgasseitigen Hg-Chlorierung unter – aus Sicht der Hochchlorierten-Verbrennung – relativ niedriger  $Cl_{ges}$ -Fracht von  $3000$  bis  $4000 \mu g/m^3$  (i. N., tr.) und zugleich einer für die emissionsfreie Verbrennung dieser  $Cl_{ges}$ -Fracht noch ausreichenden  $SO_2$ -Fracht von  $500$  bis  $1200 \mu g/m^3$  (i. N., tr.) zeigte sich, dass das durch die Wäsche durchschlagende  $Hg_{met}$  teilweise in die SCR-Katalysatorbetten eingespeichert und allmählich wieder freigegeben wird, dabei dann aber als  $Hg_{ion}$ .

Besonders gut erkennbar wird das Adsorptions- und Desorptionsverhalten anhand von jenen Versuchen mit instationärer Hg-Einspeisung, d. h. bei Einwurf von mehreren Hg-Bomben in Folge (unter Wahl solcher vergleichsweise chlorarmen Betriebsbedingungen, die überhaupt einen  $Hg_{met}$ -Durchschlag durch die Wäsche zulassen). Man erkennt anhand von Bild 4, wie  $Hg_{met}$ -Peaks im gewaschenen Reingas beim Passieren der SCR

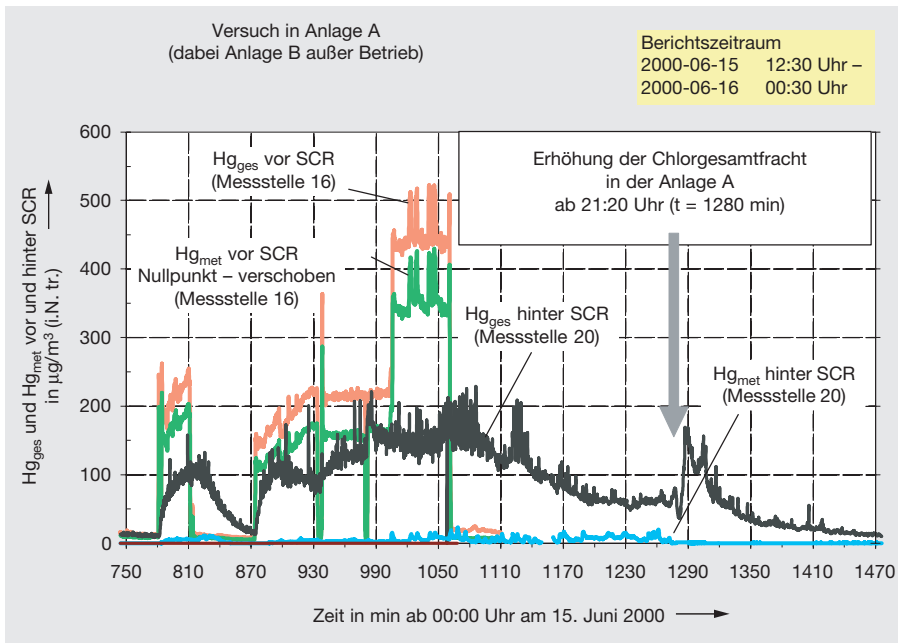


Bild 5.  $Hg_{ges}$  und  $Hg_{met}$  vor und nach SCR beim Versuch am 15. Juni 2000 (Nullpunkt der  $Hg_{met}$ -Kurve nach KEGR/vor SCR nach unten verschoben).

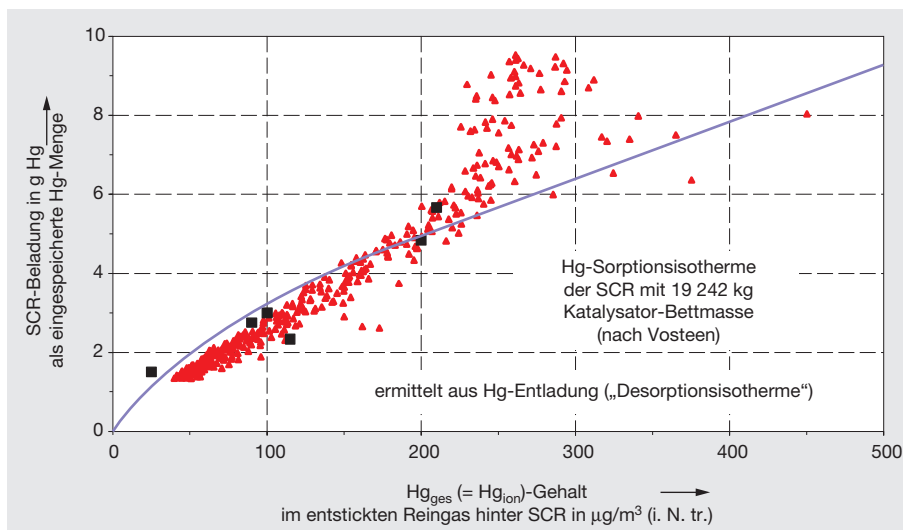


Bild 6. Hg-Desorptionsisotherme der Tail-end-SCR bei 305 °C (19 242 kg Katalysatormasse) beim Versuch am 15. Juni 2000, früher Nachmittag.

verschwinden und der Hg-Austrag mit dem entstickten Reingas als langzeitige  $Hg_{ion}$ -Eluation auf niedrigem Konzentrationsniveau erfolgt.

Es lohnt sich, Bild 4 mit den vier  $Hg_{met}$ -Frachtspitzen hinter KEGR/vor SCR genauer anzusehen. Man sieht, wie der Bombenkamm quasi in der SCR verschwindet, denn hinter SCR sind die Eintragspeaks praktisch nicht mehr sichtbar, d. h., die SCR adsorbiert das eingetragene metallische Quecksilber. Wie Bild 4 weiterhin zeigt, findet man im Reingas nach SCR erstaunlicherweise überhaupt kein  $Hg_{met}$  (vgl.  $Hg_{met}$ -Kurve des entstickten Reingases mit Werten bei Null), obwohl in die SCR fast nur  $Hg_{met}$  eingetragen wurde. Offensichtlich erfolgt der Quecksilber-Austrag aus der SCR (Desorption) – trotz alleinigem  $Hg_{met}$ -Eintrag – im Wesentlichen

als  $Hg_{ion}$ -Eluation auf vergleichsweise niedrigem Konzentrationsniveau und demzufolge über lange Zeit; eine vollständige Eluation war erst bei  $t = 750$  min erreicht.

*Anmerkung zu den fragwürdigen  $Hg_{ges}$ -Minipeaks im entstickten Reingas: Wir wissen inzwischen aus anderweitigen Messungen an einer Tail-end-SCR hinter schwach saurer Kraftwerks-REA, dass in die SCR eingetragenes  $Hg_{ion}$  – im Wesentlichen – durch die Tail-end-SCR durchschlägt. Die in Bild 4 – allerdings nur mit gutem Willen erkennbaren – um rund 3 bis 4 min verzögerten  $Hg_{ges}$ -Minipeaks im ausgetragenen entstickten Reingas mögen daher auf in den vier aufgeprägten Eintragspeaks vielleicht doch noch enthaltene minimale Mengen an  $Hg_{ion}$  zurückgehen.*

Ebenfalls wichtig, wenn auch in Bild 4 nicht gesondert dargestellt, ist nicht zuletzt auch Folgendes: Anhand von zwischenzeitlichen zu- und abströmseitigen Hg-Messungen an den Messstellen 16, 18, 19 und 20 im Sommer 2000 wurde im Rahmen der Versuchsreihen belegt, dass an den rekuperativen Wärmetauscherflächen keine erkennbare  $Hg_{met}$ -Sorption erfolgt, weder an den PTFE-Rohren noch an den Stahlrohren, weder zuströmseitig (bei der Aufwärmung vor Katalysator) noch abströmseitig (bei der Abkühlung nach Katalysator), d. h., die beobachtete  $Hg_{met}$ -Sorption beschränkte sich eindeutig auf die durchströmten metalloxidreichen Wabenkatalysator-Betten.

### Hg-Sorptionsisotherme einer Tail-end-SCR bei 305 °C Betriebstemperatur

Von besonderem Interesse war am 15. Juni 2000 auch der weitere Versuchsverlauf mit gestufter Konti-Eindosierung von  $HgCl_2$  am NBK-Kopf der Anlage A (Anlage B außer Betrieb), siehe Bild 5 mit der laufenden Tageszeit  $t$  in min ab 00:00 Uhr als Abszisse:

Während des gesamten Versuchs wurde die SCR allein mit den gewaschenen Reingasen der Anlage A beaufschlagt (SCR-Teillast).

Auch bei diesem Versuch erfolgte an der Messstelle 16 eine Parallelmessung von  $Hg_{ges}$  und  $Hg_{met}$ . Es zeigte sich auch hier wieder, dass durch die Wäsche praktisch nur  $Hg_{met}$  durchschlägt, d. h.  $Hg_{ges} = Hg_{met}$  und  $Hg_{ion} = \text{Null}$  (hinter KEGR/vor SCR). Man beachte deshalb in Bild 5, dass der Nullpunkt der  $Hg_{met}$ -Messung hinter KEGR/vor SCR der besseren Sichtbarkeit halber verschoben wurde, um die beiden (eigentlich deckungsgleichen) Verläufe auseinander zu halten.

Die im Kesselrohgas eingestellten  $Hg_{ges}$ -Konzentrationen betragen während des ersten Hg-Kurzzeit-Inputs (15. Juni 2000, früher Nachmittag) wie auch während des folgenden Hg-Langzeit-Inputs (15. Juni 2000, später Nachmittag) rund  $1240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (i. N., tr.) und während des angehobenen dritten Dosierrschritts (15. Juni 2000, abends)  $2300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (i. N., tr.). Um einen merklichen Erkenntnisfortschritt erzielen zu können, war nämlich die  $Cl_{ges}$ -Fracht bewusst niedrig gehalten (Verbrennung niedrig chlorierter Flüssigabfälle) und zugleich die  $SO_2$ -Fracht (mittels Schwefelzudosierung) überhöht worden (Unterdrückung des freien Chlors und damit verringerte Hg-Halogenierung noch im Kessel). So kam es zu dem in Bild 5 sichtbaren gezielten  $Hg_{met}$ -Durchschlag durch die Nasswäsche, entsprechend einem  $Hg_{met}$ -Spezies-Anteil an der  $Hg_{ges}$ -Fracht im Kesselrohgas von knapp 20%.

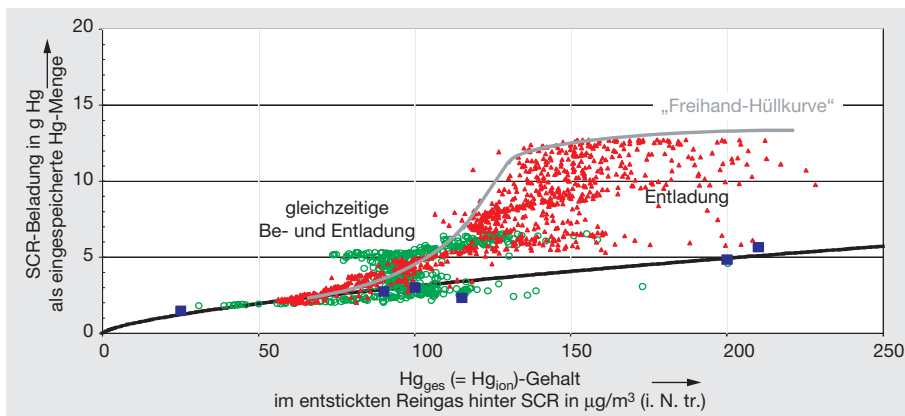


Bild 7. Hg-Sorptionsisotherme der SCR (19 242 kg Katalysatormasse bei 305 °C) beim Versuch mit hoher Beladung am 15. Juni 2000, später Nachmittag und Abend.

Wie zuvor Bild 4, lässt auch Bild 5 die Hg-Retention in der SCR deutlich erkennen. Auch hier wird nur  $Hg_{ion}$  ausgetragen ( $Hg_{met} = \text{Null}$ ). Man sieht nicht nur, wie der Hg-Durchbruch durch die SCR infolge der  $Hg_{met}$ -Adsorption verzögert wird, sondern man sieht auch wieder, wie es – bei der höheren  $Hg_{met}$ -Beladung der SCR – zwar nicht rund 30 min, aber immerhin noch einige Minuten nach Ende der Hg-Eindosierung bei einem konstanten Hg-Konzentrationsniveau im entstickten Reingas hinter SCR bleibt. Dann aber klingt die Hg-Konzentration im ausgetragenen Reingas ( $Hg_{ges} = Hg_{ion}$ ) auch hier mit der Zeit mehr und mehr ab (exponentielle Abklingkurve).

Die Auswertung der Abklingkurve in der Zeit  $t = 810$  bis  $870$  min (nach dem ersten Konti-Dosierschritt, Bild 5) führte auf die zugehörige Hg-Desorptionsisotherme der untersuchten Tail-end-SCR bei 305 °C, Bild 6.

Diese Sorptionsisotherme wurde also am 15. Juni 2000, früher Nachmittag, als Desorptionsisotherme (dreieckige Punkte) ermittelt. Die nach oben ausscherende Punktewolke bezieht sich auf den Beginn der Hg-Desorption, kurz nach Beendigung der  $HgCl_2$ -Eindosierung an der NBK-Decke. Es scheint hier so zu sein, dass – trotz der sehr hohen Hg-Beladung der SCR mit nahezu  $10 \text{ g } Hg_{met}$  – die  $Hg_{ion}$ -Eluation begrenzt bleibt. Wir vermuten, dass das an einem begrenzten  $Cl_2$ -Angebot in der SCR liegt. Ansonsten hat die Hg-Sorptionsisotherme in Bild 6 im unteren Beladungsbereich eine Gestalt, wie man sie von der Trocknungstechnik bzw. von der Kapillar-Chromatographie her kennt (mono- bis multimolekulare Belegung nach Freundlich [18]).

#### Anmerkung

Bei der Analyse des Desorptionsverhaltens (Bild 9) wird von Interesse sein, dass – nach offiziellem Versuchsende – um 21:40 Uhr (laufende Tageszeit  $t = 1240$  min) die Hg-Konzentration nach SCR schlagartig ansteigt, weil die untersuchte Anlage A genau

zu diesem Zeitpunkt auf die Verbrennung Hochchlorierter umgestellt wurde.

Die zusätzlichen quadratischen Punkte in Bild 6 gehen auf verschiedene, schon im Februar bis Mai 2000 durchgeführte Be- und Entladungsversuche zurück. Hierbei standen aber die zusätzlichen mobilen Hg-Messgeräte noch nicht zur Verfügung, d. h., es wurden nur die verfügbaren Konti-Messwerte hinter KEGR/vor SCR (Messstelle 16) und am Kamin (Messstelle 17) verwertet.

Die Akkumulation des fortlaufend ermittelten In- und Outputs führte auf die momentan in der SCR eingespeicherte Hg-Menge (Ordinatenwerte, hier Hg-Beladung [g] genannt); diese Werte können in eine entsprechende spezifische Hg-Beladung der Katalysatormasse umgerechnet werden, indem man durch diese teilt. Man beachte, dass maximal nur rund  $2 \text{ g } Hg_{met}$  eingespeichert werden dürften (entsprechend einer spezifischen Beladung von im Mittel etwa  $0,1 \text{ mg/kg}$ ), um im entstickten Reingas hinter SCR eine  $Hg_{ges}$ -Konzentration von  $50 \mu\text{g/m}^3$  (i. N., tr.) nicht zu überschreiten ( $Hg_{ges} = Hg_{ion}$ , weil  $Hg_{met}$  hinter SCR gleich Null ist).

Aus den Ein- und Austrägen an Hg wurden im Rahmen der verschiedenen Versuche neben Desorptionsisothermen gelegentlich auch Adsorptionsisothermen ermittelt: Eine nennenswerte Hysterese zwischen den Adsorptions- und Desorptionsisothermen, wie sie bei einigen Trockengütern hinsichtlich der Wasserdampf- oder Lösemittelsorption bekannt ist [18], war hier bisher nicht zu beobachten, aber:

Bei wechselndem  $Cl_2$ -Restspuren-Angebot im SCR-Reingas sind Unterschiede im Desorptionsverhalten durchaus zu erwarten. Mit Rücksicht auf die Beteiligung von  $Cl_2$ -Restspuren kann man unseres Erachtens keine genaue Lage der Sorptionsisotherme „fixieren“. Die Sorptionsisotherme einer SCR beschreibt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen  $Hg_{met}$ -Adsorption und vom  $Cl_2$ -Angebot be-

günstiger  $Hg_{ion}$ -Desorption. Die Sorptionsisotherme erscheint somit veränderlich, z. B. durch Unterschiede im gaseitigen Angebot an  $Cl_2$ - und/oder HCl-Restspuren. Man darf also die Analogie zur rein physikalisch bedingten Sorption nicht überziehen, denn im Gegensatz dazu geht es hier nicht nur um physikalische Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, sondern auch um chemisorptive Vorgänge, die mit diversen Oberflächenreaktionen wie der  $Hg_{met}$ -Einbindung an der SCR-Katalysatoroberfläche wie auch mit dort katalysierten Reaktionen (Deacon-Reaktion bzw. Retro-Deacon-Reaktion und  $Hg_{met}$ -Chlorierung) einhergehen und so den Wettstreit zwischen Adsorption und Desorption mitbestimmen.

#### Anmerkung

Dabei hat man sich vor Augen zu halten, dass die Hg-Konzentrationen im die SCR passierenden Reingas normalerweise im unteren  $\mu\text{g/m}^3$ -Bereich liegen, in diesem genehmigten Versuch mit  $HgCl_2$ -Eindosierung aber ausnahmsweise im  $100\text{-}\mu\text{g/m}^3$ -Bereich, und dass sich dagegen die HCl-Restspuren im unteren  $\text{mg/m}^3$ -Bereich bewegen (Faktor: rund  $10^3$ ) und schließlich die  $SO_2$ -Restspuren im unteren  $10\text{-mg/m}^3$ -Bereich. Eine aus Sicht der 17. BImSchV geringfügige Erhöhung von  $Cl_2$ -Restspuren (im  $0,1\text{-mg/m}^3$ -Bereich  $< 2 \text{ mg/m}^3$ , i. N., tr.) und/oder von HCl-Restspuren (im  $1\text{-mg}$ -Bereich) bedeutet also aus Sicht des Quecksilbers eine geradezu drastische Vergrößerung des Chlorierungspotentials.

Bild 7 zeigt nun eine weitere, aus den anschließenden Entladungsvorgängen am 15. Juni 2002, später Nachmittag und Abend, ermittelte „Sorptionsisotherme“.

Wahrscheinlich wird die wiederum beobachtete, hier noch deutlicher nach oben ausscherende Punktewolke – bei einer anfänglich noch höheren  $Hg_{met}$ -Beladung bis etwa  $13 \text{ g } Hg_{met}$  – wiederum dadurch mit bedingt, dass das zur Hg-Desorption notwendige „Spülmittel“  $Cl_2$  nur in minimalen Mengen zur Verfügung steht und so die  $Hg_{ion}$ -Konzentration im abgehenden entstickten Reingas begrenzt (Bild 9). Eine direkte Korrelation mit den sehr niedrigen  $Cl_2$ -Konzentrationen hinter KEGR (Messstelle 16) bzw. mit den HCl-Konzentrationen am Kamin (Messstelle 17) war allerdings nicht erkennbar.

### Erste Analyse des Desorptionsverhaltens

Man verfolge zunächst das in Bild 5 erkennbare Abklingen der  $Hg_{ges}$ -Konzentration nach Ende des ersten Hg-Kurzzeit-Inputs (ab dem Zeitpunkt  $t_0 = 820$  min). Die mit fortschreitender SCR-Entladung exponentiell abfallende Konzentration  $c_{Hg}(t)$  im entstickten

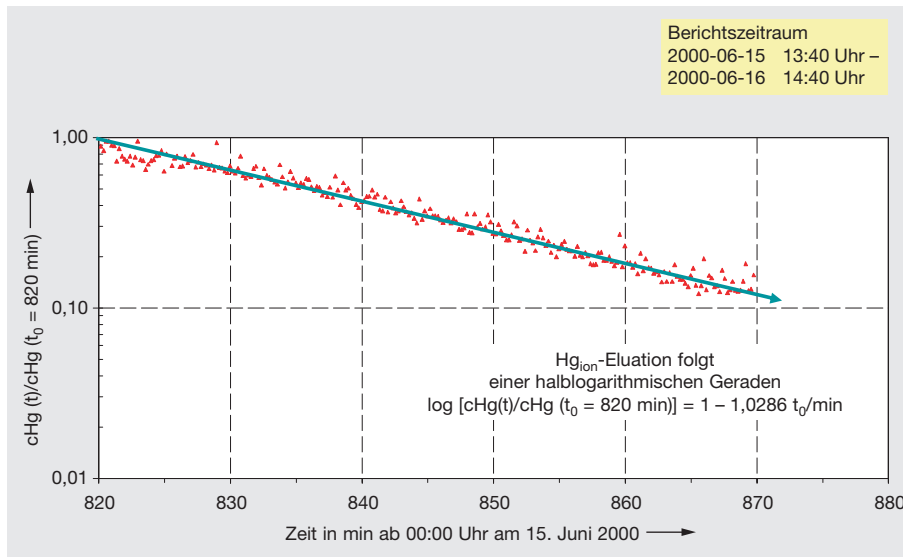


Bild 8. Verlauf der Hg-Desorption, ausgehend von einer mittlerer Beladung beim Versuch am 15. Juni 2000, früher Nachmittag (vgl. Bild 9).

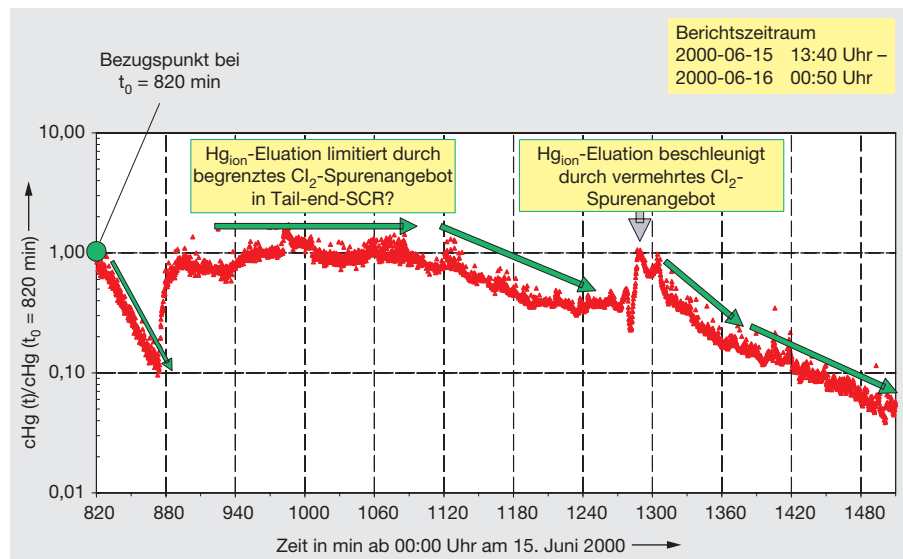


Bild 9. Verlauf der Hg-Desorption, ausgehend von einer höheren Beladung beim Versuch am 15. Juni 2000, später Nachmittag und Abend.

Reingas hinter SCR sollte, wenn man gedanklich von rein physikalischer Desorption, also von einem Sättigungsdampfdruck über dem Sorbat ausgeht, bei halblogarithmischer Darstellung von  $c_{Hg}(t)/c_{Hg}(t_0)$  über der Zeit  $t$  eine Gerade ergeben. Das ist, wie Bild 8 zeigt, durchaus der Fall. Die Neigung  $\Delta \ln[c_{Hg}(t)/c_{Hg}(t_0)]/\Delta t = 1,0286/\text{min}$  der halb-logarithmischen Geraden entspricht qualitativ einer Desorptionsgeschwindigkeit (Verringerung der Konzentration um den Faktor 10 in – hier – nur knapp einer Stunde): Je steiler die Gerade geneigt ist, desto größer erscheint die Desorptionsgeschwindigkeit.

Verfolgt man dann auch den weiteren Eluationsverlauf am späten Nachmittag und Abend auf gleiche Weise (Bild 9), beobachtet man zunächst eine verringerte und später eine wieder angehobene Desorptionsgeschwindigkeit. Insbesondere stellt man fest,

dass exakt mit der Umstellung der Anlage auf Hochchlorierten-Verbrennung am Abend des 15. Juni 2002 um 21:20 Uhr ( $t = 1280$  min) die Desorptionsgeschwindigkeit zunimmt.

Wie anhand von früheren Versuchen zu Hochchlorierten-Verbrennung (Betriebsversuche in 1997 und 1998) dargestellt worden ist [15], wird in einer Tail-end-SCR auch die Chlor-Deacon-Reaktion ( $4 \text{ HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) katalysiert.

Bei den sehr niedrigen  $\text{Cl}_{\text{ges}}$ -Restfrachten im gewaschenen Reingas (rund 11 Vol.-%  $\text{O}_2$ , i.N., tr., hohe Wasserdampfdruck nach RGW) liegt das Deacon-Gleichgewicht in einer hochtemperierten Tail-end-SCR ( $300^\circ\text{C}$ ) auf der Seite des HCl. Die katalysierte Chlor-Deacon-Reaktion führt, je nach SCR-Raumbelastung, zu einer mehr oder we-

niger weitgehenden Rückumwandlung von  $\text{Cl}_2$  zu HCl (Retro-Deacon-Reaktion [15]). Diese Rückumwandlung von  $\text{Cl}_2$  zu HCl wurde von uns erstmals im Jahre 1997 anhand von nasschemischen Einzelmessungen nachgewiesen und im Jahre 1998 anhand fest installierter, kontinuierlich messender Messgeräte – (a) elektrochemische  $\text{Cl}_2$ -Messzelle der Firma Dräger an der Messstelle 16, b) HCl-Spektrometer an der Kamin-Messstelle 17) – auch betrieblich belegt.

Anmerkung

Mit dieser Untersuchung [15] wurden einige, zuvor rätselhafte „HCl-Exkursionen“ am Kamin verständlich. Nicht das gut auswaschbare HCl, sondern in der alkalischen Wäsche nicht ausreichend eingebundenes freies Chlor schlägt gelegentlich durch die Rauchgaswäsche hindurch, eben dann, wenn es im NaOH-beaufschlagten alkalischen Wäscher einmal zu einer mangelhaften Reduktion von Hypochlorid kommt ( $\text{Cl}_2$ -Dampfdruck im gewaschenen Reingas wächst mit der im alkalischen Wäscher gehaltenen NaOCl-Konzentration). Das dann durchschlagende freie Chlor wird anschließend in der Tail-end-SCR nahezu vollständig (SCR-Teillast) bzw. unvollständig (SCR-Volllast) zu HCl rückkonvertiert.

Bild 10 zeigt hierzu eine damalige thermodynamische Vorausberechnung des Deacon-Gleichgewichts in der SCR und weiter stromab (bis Kamin) bzw. stromauf (bis KEGR). Dabei handelt es sich nur um ein Rechenbeispiel für einen enorm überhöhten Eintrag von  $47 \text{ mg Cl}_2/\text{m}^3$  (i. N., tr.) im – gegenüber dem Kesselrohgas sonst vergleichsweise – chlorarmen, gewaschenen Reingas vor SCR. Hiernach erwarteten wir, falls die Reaktion in der SCR hinreichend katalysiert wird, dass das freie Chlor in der SCR weitgehend zum HCl rückkonvertiert wird.

Diese theoretisch begründete Hypothese wurde durch Betriebsversuche im Jahre 1997 bestätigt (Bild 11) mit in zwei Großversuchen ermittelten „Konversions-Linien gleichen  $\text{Cl}_{\text{ges}}$ -Gehalts“ vor/hinter SCR. Die damaligen Versuche erfolgten an zwei verschiedenen Tail-end-SCR, nämlich an der SCR hinter der Drehrohr-SVA B (quadratische Punkte: Teillast, weil Anlage A nicht in Betrieb) bzw. an der SCR hinter der größeren Drehrohr-SVA C im BAYER-Werk Dormagen (kreisförmige Punkte: Volllast).

Man beachte in Bild 12 die Retention des konvertierenden  $\text{Cl}_2$  in der Größenordnung von etwa 15 min, die vermutlich aber nicht durch Retention in der SCR, sondern in der damaligen Messgasleitung vom Kamin zum Emissionsmessstand bedingt waren (Flugstaubnester, inzwischen beseitigt), möglicherweise aber auch durch eine gewisse  $\text{Cl}_2$ -Sorption am SCR-Katalysator.

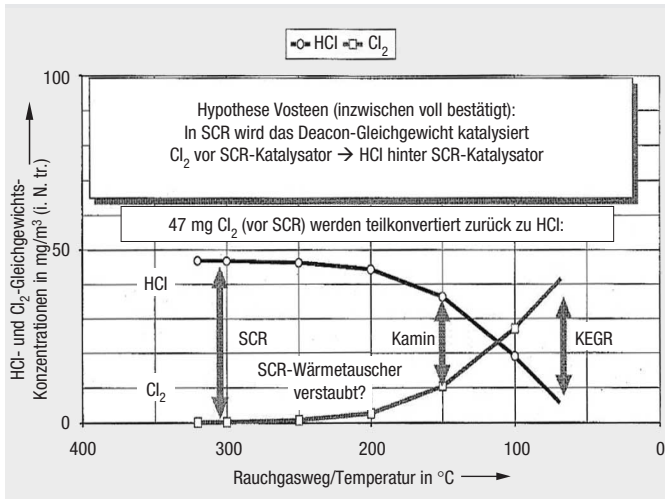


Bild 10. Thermodynamische Vorausberechnung des Chlor-Deacon-Gleichgewichts im SCR-Reingas (und weiter stromab) für den Bereich < 320 °C, vgl. [15].

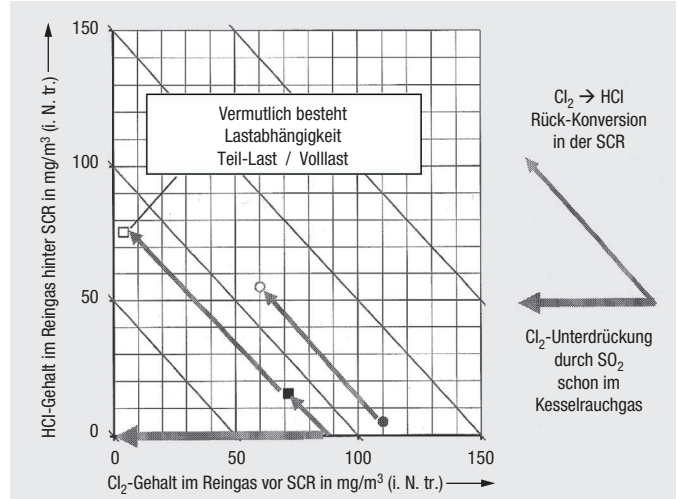


Bild 11. Nachweis der Rück-Konversion von Cl<sub>2</sub> zu HCl durch einzelne Messungen von Cl<sub>2</sub> vor SCR bzw. HCl hinter SCR in 1997, vgl. [15].

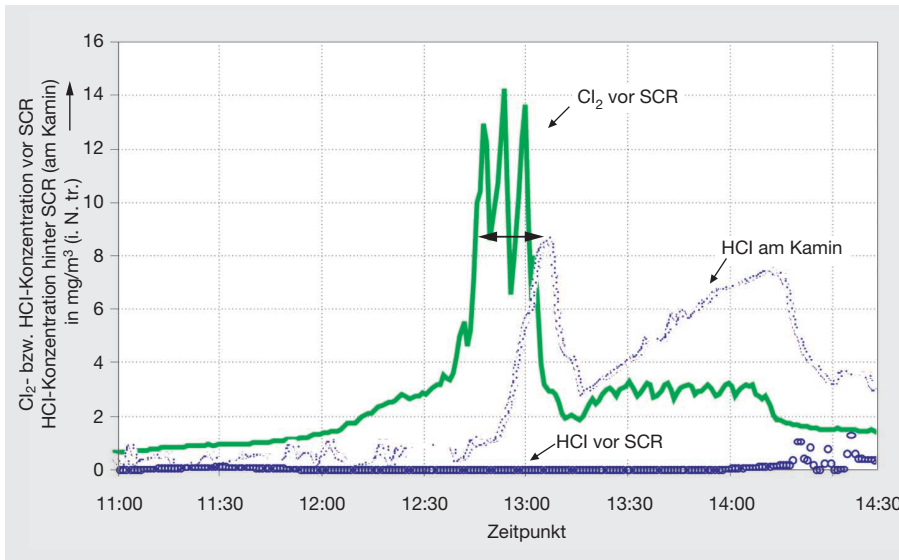


Bild 12. Nachweis der Rück-Konversion durch einen Betriebsversuch im Jahre 1999 mit inzwischen fest installierten Konti-Messgeräten [16]

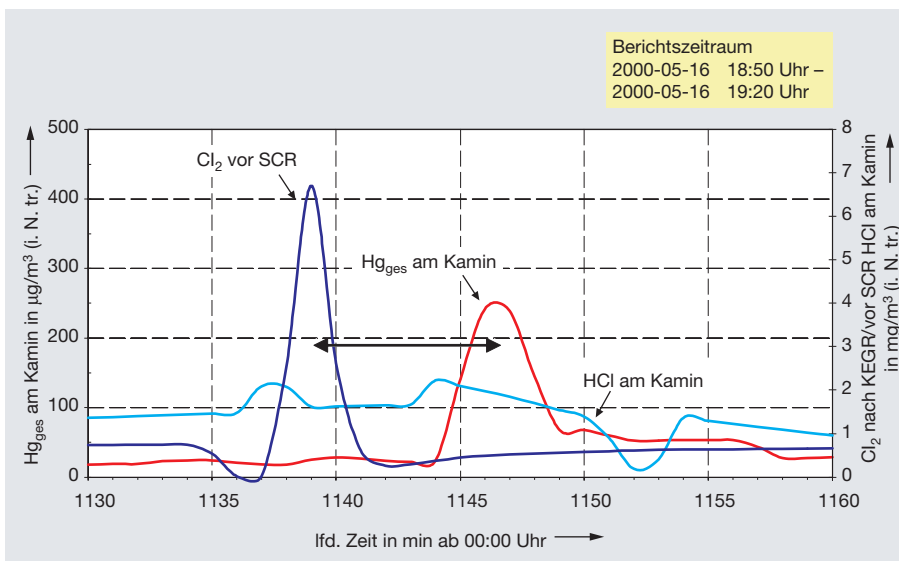


Bild 13. Nachweis für die Beschleunigung der Hg-Desorption durch freies Chlor. Cl<sub>2</sub>-Peak hinter Rauchgaswäsche der Drehrohr-SVA B/vor SCR führt zu einem Hg<sub>ges</sub>-Peak am Kamin (Hg<sub>ges</sub> = Hg<sub>ion</sub>, da Hg<sub>met</sub> = Null).

Anmerkung

Man beachte in Bild 12 im Übrigen die Konzentrationsabsenkung infolge Verdünnung durch die (bei Betrieb beider Anlagen A und B) erfolgende Zumischung von gewaschenem Reingas aus der benachbarten Drehrohr-SVA.

Ob nun mit dem gewaschenen Reingas vermehrt etwas an (normalerweise weitgehend unterdrücktem) Cl<sub>2</sub> in die Tail-End-SCR gelangt (Cl<sub>2</sub>-Restspuren), oder ob etwas an (nicht voll ausgewaschenem) HCl ankommt – die in der SCR katalysierte Chlor-Deacon-Reaktion stellt stets Spuren an freiem Chlor bereit, womit das sorbierte Hg<sub>met</sub> zum leichter flüchtigen HgCl<sub>2</sub> oxidiert und somit „abgetrieben“ wird.

Abschließend liefert Bild 13 auch den unmittelbaren Nachweis für die schon aus Bild 9 ersichtliche Beschleunigung der Hg-Eluation infolge direkter Chlorierung. Man sieht einen vorausgehenden kleinen Cl<sub>2</sub>-Peak vor SCR (gemessen hinter KEGR der Anlage A) und einen dadurch bewirkten nacheilenden Hg<sub>ion</sub>-Eluationspeak im Reingasmisch am Kamin – auch hier ist die oben angesprochene Verdünnung zu beachten.

Auf ähnliche Weise wurde nachgewiesen, dass – ähnlich wie das SO<sub>2</sub> im Kesselrauchgas – auch SO<sub>2</sub>-Restspuren im gewaschenen Reingas das freie Chlor in einer SCR unterdrücken, und zwar infolge der dort ebenfalls katalysierten Chlor-Griffin-Reaktion (Cl<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ 2 HCl + SO<sub>3</sub>). Durch erhöhte SO<sub>2</sub>-Restspuren kommt es zu einer Minderung der Cl<sub>2</sub>-Restspuren. Und mit einer SO<sub>2</sub>-bedingten Absenkung des Cl<sub>2</sub>-Angebots kommt es dann zu einer Verringerung der direkten Chlorierung des sorbierten Hg<sub>met</sub> und damit zu einer Absenkung der Desortionsgeschwindigkeit; dieser die Hg<sub>ion</sub>-Eluation „bremsende“ Rest-SO<sub>2</sub>-Einfluss wird durch betriebliche Erfahrungen bestätigt.



Das Brom-Deacon-Gleichgewicht und noch mehr das Iod-Deacon-Gleichgewicht liegen bei 300 °C auf der Seite der freien Halogene. Eine Beschleunigung der Hg-Desorption aus einer Tail-end-SCR durch freie Halogene war daher auch im Falle von Brom oder Iod zu erwarten, wie inzwischen am Beispiel Brom an einer Tail-end-SCR hinter Kraftwerks-REA bestätigt werden konnte. Das Fazit lautet also: Man sollte möglichst überhaupt kein Hg<sub>met</sub> durchschlagen lassen, das später auf die eine oder die andere Weise doch (als Hg<sub>ion</sub>) eluiert würde.

#### Anmerkung

*Einige Drehrohr-SVA arbeiten mit einer im teilentstaubten Kesselrohgas heiß gehenden SCR (hier nicht untersucht). Unter den vergleichsweise chlorreichen Bedingungen einer solchen High-dust-SCR dürfte es zu einer erheblichen Nachbildung von freiem Chlor kommen. Das würde zugleich eine starke Beschleunigung der Hg<sub>ion</sub>-Eluation bewirken. Demzufolge muss die Hg-Retention in einer High-dust-SCR (direkt hinter SVA-Kessel oder SVA-EGR) eine deutlich geringere Rolle spielen als in einer reingasseitigen Tail-end-SCR.*

Das Ad- und Desorptionsverhalten von Quecksilber weist Analogien zu den Be- und Entladungsvorgängen (Retention und Eluation) bei der Gas-Flüssig- bzw. Gas-Fest-Chromatographie auf, siehe Anmerkung in [10]. [18] als ein Lehrbuch zur Frontal-, Verdrängungs- und Eluationschromatographie (Verwendung von Einzelimpulsen) enthält interessante Hinweise sowohl zu Adsorptions- und Desorptionsisothermen (Gleichgewicht) als auch zur Dynamik der Be- und Entladung von Trennsäulen, beispielsweise Hinweise zu den von der Höhe eines aufgeprägten Konzentrationsprungs abhängigen Formen der Durchbruch- oder Eluationsprofile. So findet man bei wachsendem Konzentrationshub zunehmend steilere Durchbruchprofile. Ähnliche (plausible) Beobachtungen macht man bei der Hg-Retention in einer Tail-end-SCR: Je geringer die in der SCR sorbierbare Hg-Menge gegenüber dem gasseitig eingetragenen Hg-Mengenstrom ist, desto steiler ist natürlich nach SCR die Front des Hg-Durchbruchprofils.

Abschließend sei noch angemerkt, dass sich bei den Betriebsversuchen erwartungsgemäß kein Einfluss von NO<sub>x</sub>, d. h. von NO<sub>2</sub> und NO, und/oder von NH<sub>3</sub>, also dem vor DE-NOX-Katalysator in wässriger Lösung zugespeisten Reduktionsmittel, erkennen ließ, vgl. ähnliche Feststellungen in [19].

### Zusammenfassung und Ausblick

Die im Frühjahr und Sommer 2000 anhand von Betriebsversuchen und von betrieblichen

Untersuchungen gewonnenen, in mancher Hinsicht neuartigen Erkenntnisse zur Hg<sub>met</sub>-Adsorption wie auch zur Hg<sub>ion</sub>-Desorption am Katalysatorbett einer Tail-end-SCR (19 242 kg Katalysatormasse bei rund 300 °C Betriebstemperatur) führten zu einem tiefen Einblick in das nicht allein physikalisch, sondern auch chemisch-kinetisch bedingte Ad- und Desorptionsverhalten von Quecksilber. [19] berichtete jüngst über die Hg<sub>met</sub>-Oxidation an einem SCR-DENOX-Katalysator, also das gleiche Phänomen, das [14] schon im Jahre 1992 qualitativ beschrieb und das wir in 2000 mittels der beschriebenen Betriebsversuche im Einzelnen belegten. Das Sorptionsverhalten lässt aber immer noch Fragen offen und gibt reichlich Spielraum für weitere Forschungsarbeit [21].

Das „Verhalten von Quecksilber in Rauchgasen von Verbrennungsanlagen“ wird Gegenstand einer später folgenden Veröffentlichung sein. Die globalen Hauptreaktionen im Kesselrauchgas (Deacon-Reaktion, Griffin-Reaktion, direkte Hg-Chlorierung mittels Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Konversion) sind auch in der SCR maßgebend. Das wird durch einen eintägigen Betriebsversuch unter „harmonisch oszillierender SO<sub>2</sub>-Fracht“ bestätigt werden [1].

In manchen SVA wie auch MVA bestehen schon heute verfahrenstechnische Möglichkeiten (oder könnten zumindest geschaffen werden) für einen wirkungsvollen Eingriff zugunsten einer vollständigen Hg-Halogenierung noch im Kessel, d. h. vor der RGR, um einen Durchschlag von metallischem Quecksilber nahezu vollständig zu unterbinden, wie es das von BAYER AG zum Patent angemeldete Verfahren ermöglicht [20]. Wenn auf diese oder ähnliche Weise wirkungsvoll eingegriffen werden kann, sei es an Feuerung und/oder am Kessel oder sei es an der Rauchgasreinigung selbst, empfiehlt es sich dringend, im Reingas vor Tail-end-SCR zusätzlich einen kontinuierlich messenden Hg-Monitor fest zu installieren, der, z. B. infolge von „verstecktem Quecksilber“, unerwartet einsetzende Hg-Durchbrüche unverzüglich erfasst, meldet und automatisch ein schnelles Eingreifen herbeiführt, noch bevor mehr Quecksilber in die Tail-end-SCR gelangt, dort eingespeichert und später daraus wieder eluiert wird, d. h. letztlich über den Kamin in die Umwelt gelangt. Das kann durch rechtzeitigen Eingriff zuverlässig verhindert werden [20].

#### Danksagung

Die Autoren danken allen Kollegen und dem Anlagenpersonal des BAYER-Entsorgungszentrums Leverkusen-Bürrig, die bei den Untersuchungen mitgeholfen haben. Ein besonderer Dank für ihr Engagement und wertvolle Beiträge gilt auch *Dipl.-Ing. Maria Fayos-Galan* als frühere postgraduate-Praktikantin sowie *Dipl.-Ing. Marko Hübner, Dipl.-Ing.*

*Rico Kanefke* und *Dipl.-Ing. Ewa Standau* als frühere Diplomanden bei der BAYER AG unter Betreuung durch *Professor Vosteen*. Schließlich ist auch *Herrn Rosenthal* von (früher) *Babcock Borsig Power Environment*, Gummersbach, für seine kontinuierlichen Hg-Spezies-Messungen im Sommer 2000 zu danken.

### Literatur

- [1] *Vosteen, B.*: Verhalten von Quecksilber in Rauchgasen von Verbrennungsanlagen. VDI-Wissensforum-Seminar Nr. 431 801 „Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken“, 26./27. September 2002, Düsseldorf.
- [2] *Vosteen, B.*: Rauchgasreinigung mittels Trockensorption nach einer Klärschlamm-Verbrennungsanlage im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig. Industrie-Seminar: „Stand der Technik – Rauchgasreinigung in Verbrennungsanlagen und Thermischen Prozessen“, Stuttgart (1998).
- [3] *Vosteen, B., Pohontsch, A., Wieland, A., et al.*: Sorption von Quecksilber am Entstickungskatalysator einer Tail-end-SCR hinter Rauchgaswäsche/vor KAYER. GVC-Fachausschuss „Hochtemperaturtechnik“ am 25. Februar 2002, Aachen, und VGB-Arbeitskreis „Thermische Abfallbehandlung“ am 19. März 2002, Nürnberg.
- [4] *Fries, A.*: Beobachtungen zum Vorkommen von Quecksilber in der MVA Weisweiler. VGB-Arbeitskreis „Thermische Abfallbehandlung“, 19. März 2002, Nürnberg.
- [5] *Schröder, K.-D.*: Messtechnische Begleitung einer zeitweisen Betriebsstörung einer MVA durch erhöhten Quecksilbereintrag über den Müll. VDI-Wissensforum-Seminar Nr. 431 801: „Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken“, 26./27. September 2002, Düsseldorf.
- [6] *Appl, H.*: Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Hg-Monitoren – Betriebserfahrungen der MVA Geiselbullach. BAT- und preisorientierte Dioxin-Rauchgasreinigungstechniken 2001 für Verbrennungs- und Feuerungsanlagen, 20./21. September 2001, München.
- [7] *Appl, H., et al.*: Dynamisches Verhalten von Hg an SCR-DENOX-Katalysatoren. VGB-Fachtagung „Thermische Abfallbehandlung“, 20. März 2002, Nürnberg
- [8] *Hocquel, M., et al.*: Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlamm in Kohlenstaubfeuerungen. VDI-Berichte 1540 „Wege des Abfalls“, Mai 2000.
- [9] *Hocquel, M., et al.*: Influence of HCl, SO<sub>2</sub>, CaO and Catalytic Material on the Speciation of Mercury. Proceedings of The Mega Symposium – The A&WMA Speciality Conference on Mercury Emissions: Fate, Effects and Control. August 21 – 23, 2001, Chicago/USA.
- [10] *Vermeulen, T., und Kaiser, G.*: Katalysatoren in Verbrennungsanlagen – Rauchgasreinigung vereinfacht. Umwelt (2001) H. 7/8, S. 41 bis 43.

- [11] *Zettlitzer, M., et al.*: Determination of Elemental, Inorganic and Organic Mercury in North German Gas Condensates and Formation Brines. Society of Petroleum Engineers SPE 37260 (1997).
- [12] *Muster, U.*: Abtrennung von Quecksilber mittels Keramikreaktoren. Müll und Abfall (1995), H. 7, S. 499 ff.
- [13] *Granite, E. J., et al.*: Novel Sorbents for Mercury Removal from Flue Gases", Industrial & Engineering Chemistry Research 39 (2000), pp. 1020 ff.
- [14] *Gutberlet, H., et al.*: Zum Verhalten des Spurenelementes Quecksilber in Steinkohlefeuerungen mit Rauchgasreinigungsanlagen. VGB-Kraftwerkstechnik 72(1992), H. 7, S. 636 ff.
- [15] *Vosteen, B., et al.*: Verhalten von freiem Chlor in einer Reingas-SCR hinter Nasswäschern (Katalyse des Deacon-Gleichgewichts). GVC-Fachausschüsse „Energieverfahrenstechnik“ und „Gasreinigung“, 19. bis 21. April 1999, Würzburg
- [16] *Vosteen, B., Beyer, J., et al.*: Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hoch halogener Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen. Patentanmeldung BAYER AG (2001).
- [17] *Vosteen, B., Wieland, A., Pohontsch, A., et al.*: Verhalten von Quecksilber im Kesselrauchgas von Kraftwerken und Sonderabfallverbrennungsanlagen GVC-Fachausschuss „Abfallbehandlung“, 2. bis 8. Mai 2001, Freiberg.
- [18] *Schay, G.*: Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1961).
- [19] *Hocquel, M., et al.*: Behavior of Mercury in Different Gas Cleaning Stages. Proceedings of the Air Quality III Conference: Mercury, Trace Elements and Particulate Matter, September 9 to 12, 2002, Arlington/USA.
- [20] *Vosteen, B., Beyer, J., Bonkofer, T., et al.*: Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen. Patentanmeldung BAYER AG (2002).
- [21] *Köser, H., Vosteen, B., Kanefke, R., und Ziegler, M.*: Neue Forschungsarbeiten am Institut für Umwelttechnik im FB Ingenieurwissenschaften der MLU Halle-Wittenberg (Institutsleiter: *Professor Dr.-Ing. habil. Heinz Köser*).