

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Dr. Johannes Mayer
E.ON New Build & Technology GmbH
VGB - Chemie im Kraftwerk 2011

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Übersicht

- Wissenswertes über Quecksilber
- Chemie des Quecksilbers
- Quecksilbermassenströme im Kohlekraftwerk
- Quecksilberabscheidung entlang des Rauchgasweges
- Optimierung der Quecksilberabscheidung

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Wissenswertes über Quecksilber



Name	Quecksilber: von alth. Kwek silabar , (niederl.: Kwik)
	Mercury: benannt nach dem römischen Götterboten Merkur
Chem. Elementsymbol	Hg
	von <u>H</u>yd<u>r</u>arg<u>y</u>rum
	(hydor = Wasser , argyros = Silber
Vorkommen	zu 10^{-5} % in der Erdkruste in Form von 7 stabilen Isotopen (Platz 62 in der Liste der häufigsten Elemente)
Eigenschaften	Einziges Metall und neben Brom einziges Element, das bei Normalbedingungen flüssig ist. (Schmelzpunkt: -38,8 °C, Siedepunkt: 356,7 °C)



Gefahrensymbole



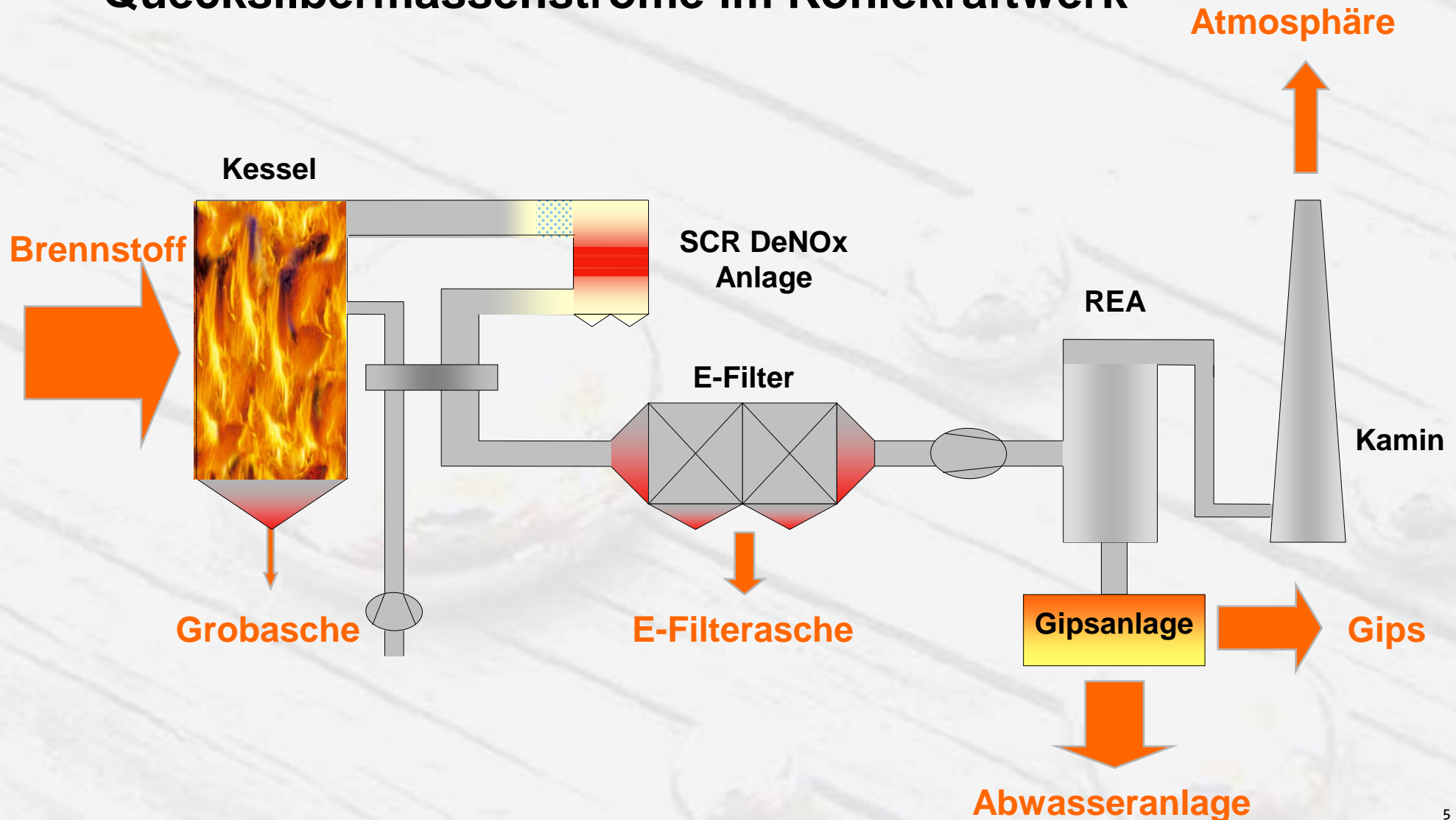
Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Eigenschaften und Chemie des Quecksilbers

- Besitzt einen relativ hohen Dampfdruck (0,16 Pa bei 293 K)
- Kommt in den Oxidationsstufen 0, +I und +II vor.
- Bildet in der Oxidationsstufe (+I) schwerlösliche Verbindungen (Hg₂Cl₂ Kalomel)
- Bildet in der Oxidationsstufe (+II) sowohl sehr leichtlösliche (HgCl₂ Sublimat) als auch sehr schwerlösliche (HgS Zinnober) Verbindungen
- Bildet mit einer Vielzahl von Liganden Komplexe (z.B. [HgCl₄]²⁻, [HgBr₄]²⁻, [HgJ₄]²⁻)
- Bildet organische Verbindungen (z.B. Methylquecksilber H₃C-Hg⁺)

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

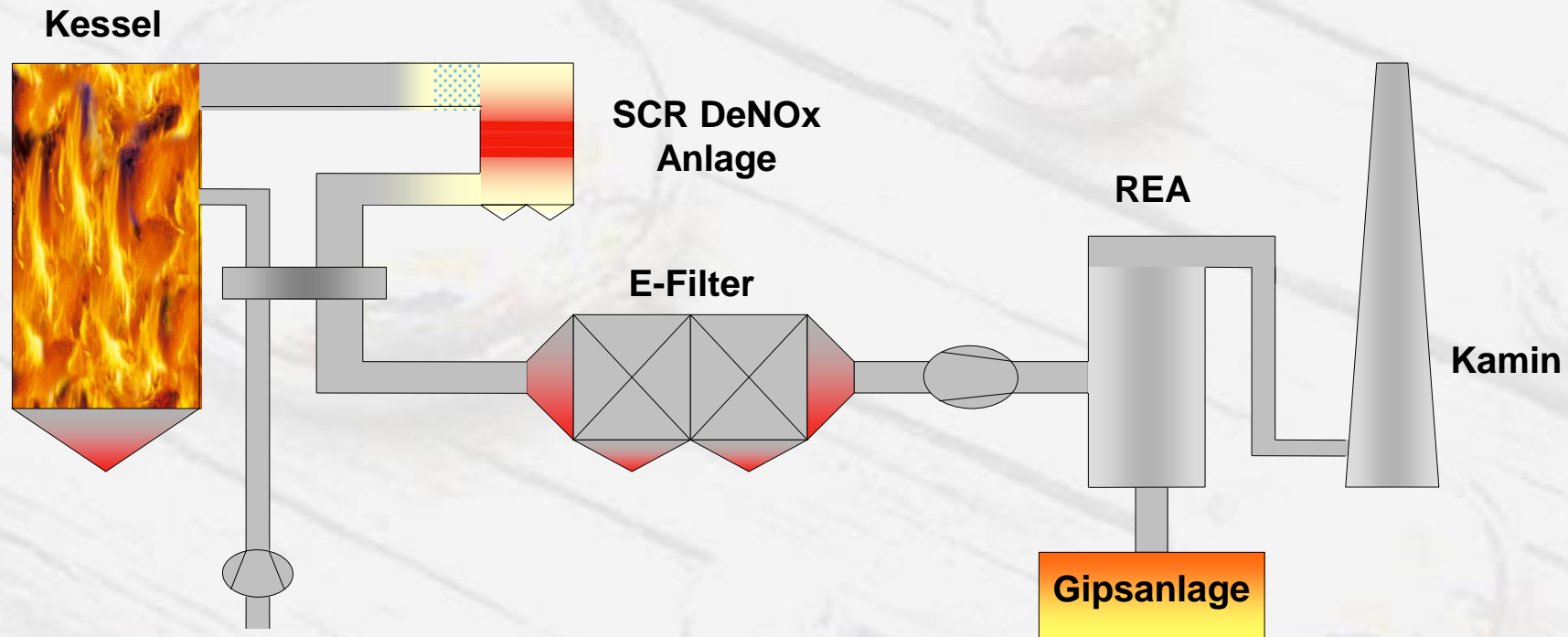
Quecksilbermassenströme im Kohlekraftwerk



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung entlang des Rauchgaswegs

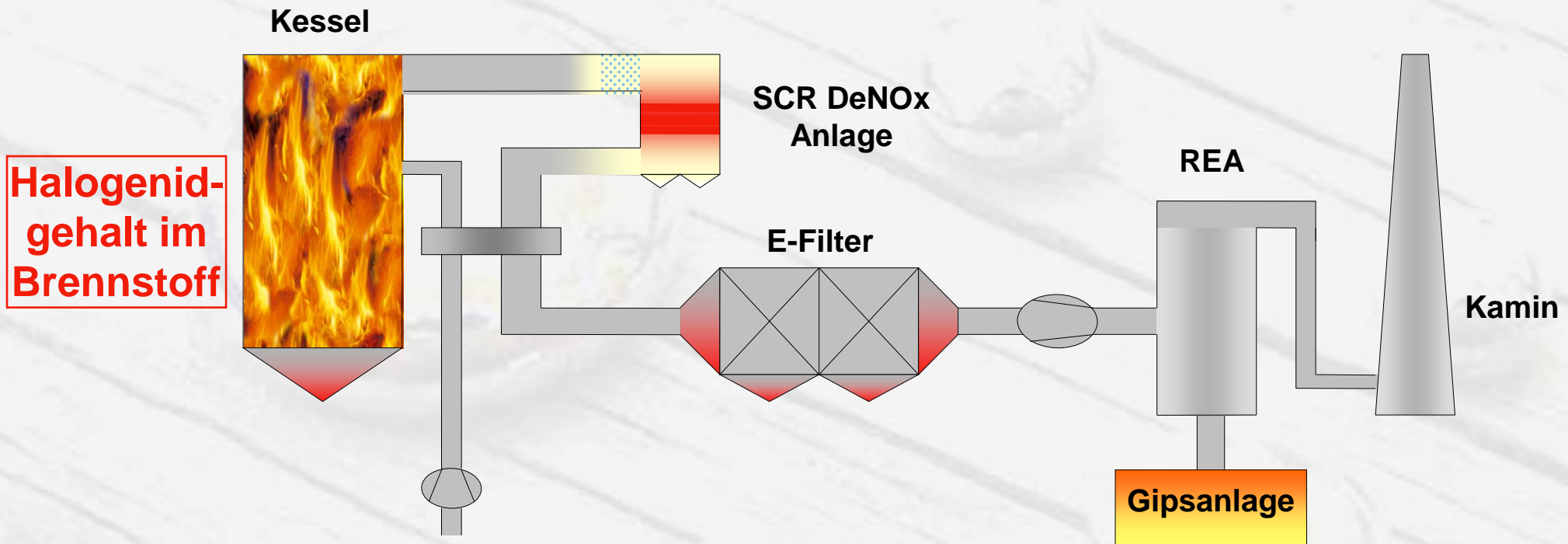
- **Durch die Verbrennung wird Quecksilber vollständig in die Gasphase überführt.**
- **Quecksilber tritt in elementarer und oxidiert Form auf.**
- **Oxidiertes Quecksilber lässt sich im Wäscher leichter abscheiden.**



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberoxidation im Kessel

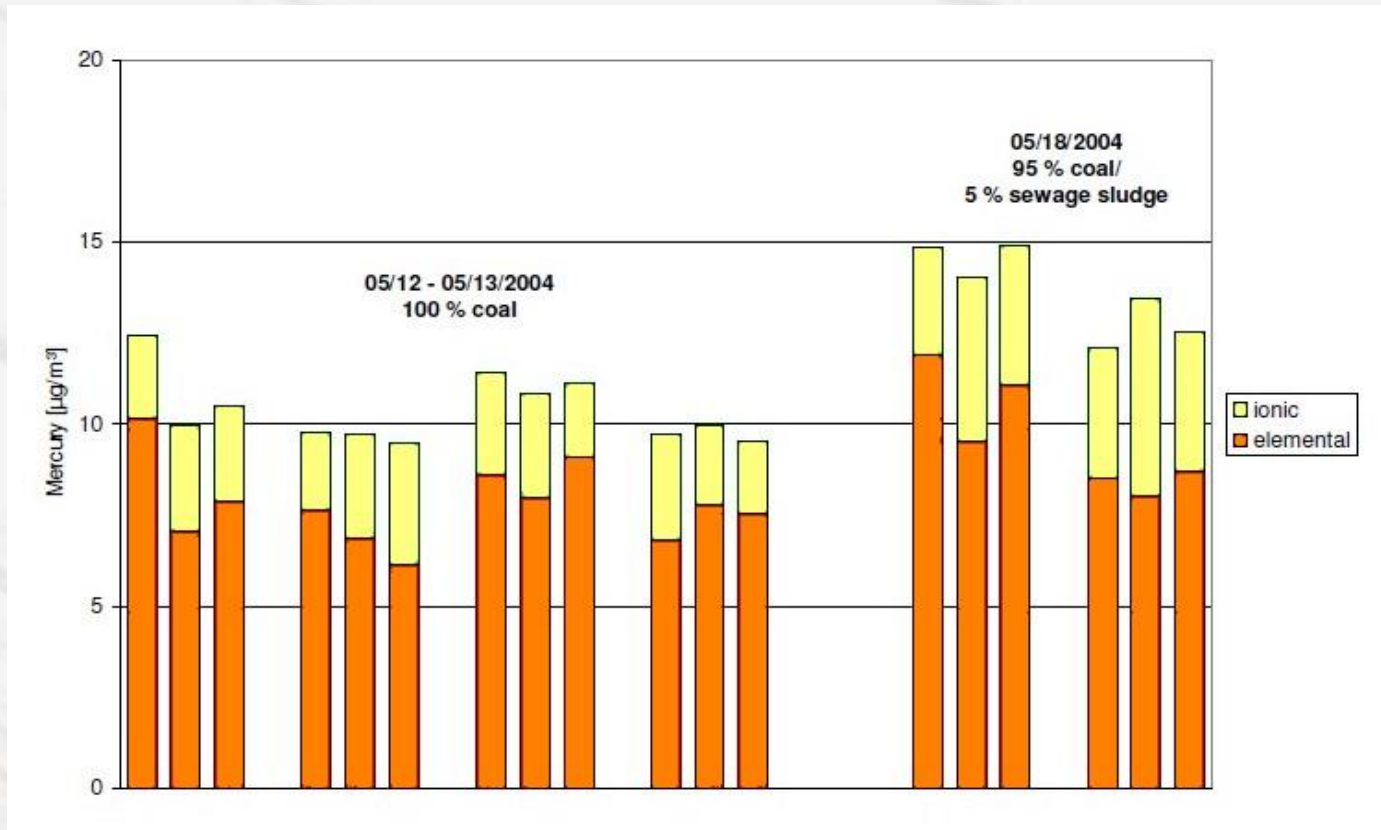
Wichtige Einflussfaktoren



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberoxidation im Kessel

Hinter Kessel liegt Quecksilber überwiegend metallisch vor.



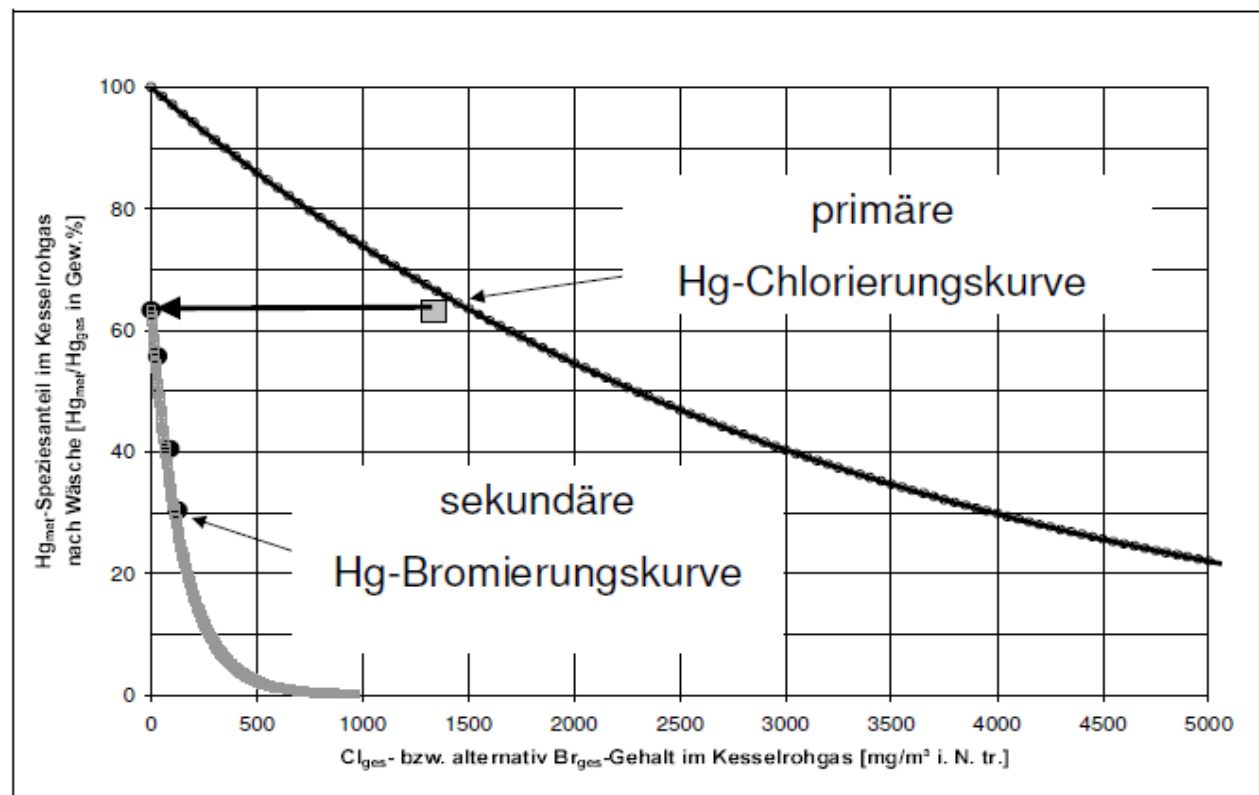
- Sekundärbrennstoffe können zusätzlichen Hg-Input liefern
- Das Verhältnis von elementarem zu ionischem Quecksilber wird durch die Rauchgaszusammensetzung bestimmt

Messungen mittels diskontinuierlichem
Dowex[®] / Jodkohle-Adsorptionsverfahren

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

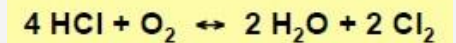
Quecksilberoxidation im Kessel

Patentiertes Verfahren zur bromgestützten Hg-Abscheidung



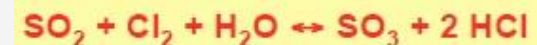
Hg-Halogenierungskurven nach Vosteen und Kanefke

- Die Hg-Oxidation erfolgt hauptsächlich über intermediär auftretendes Chlor und Brom



(Deacon-Reaktion)

- Brom ist dabei um ein Vielfaches wirksamer als Chlor, da Chlor durch SO₂ stärker verbraucht wird



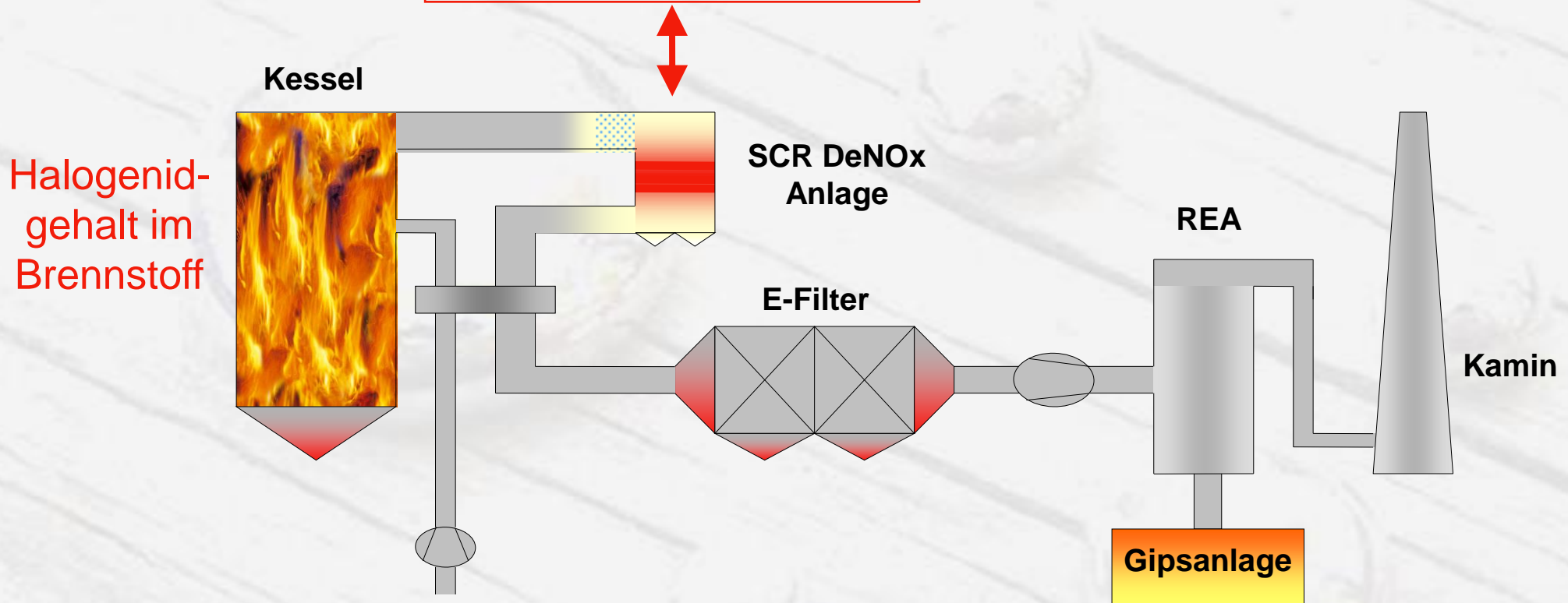
(Griffin-Reaktion)⁹

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberoxidation am Katalysator

Wichtige Einflussfaktoren

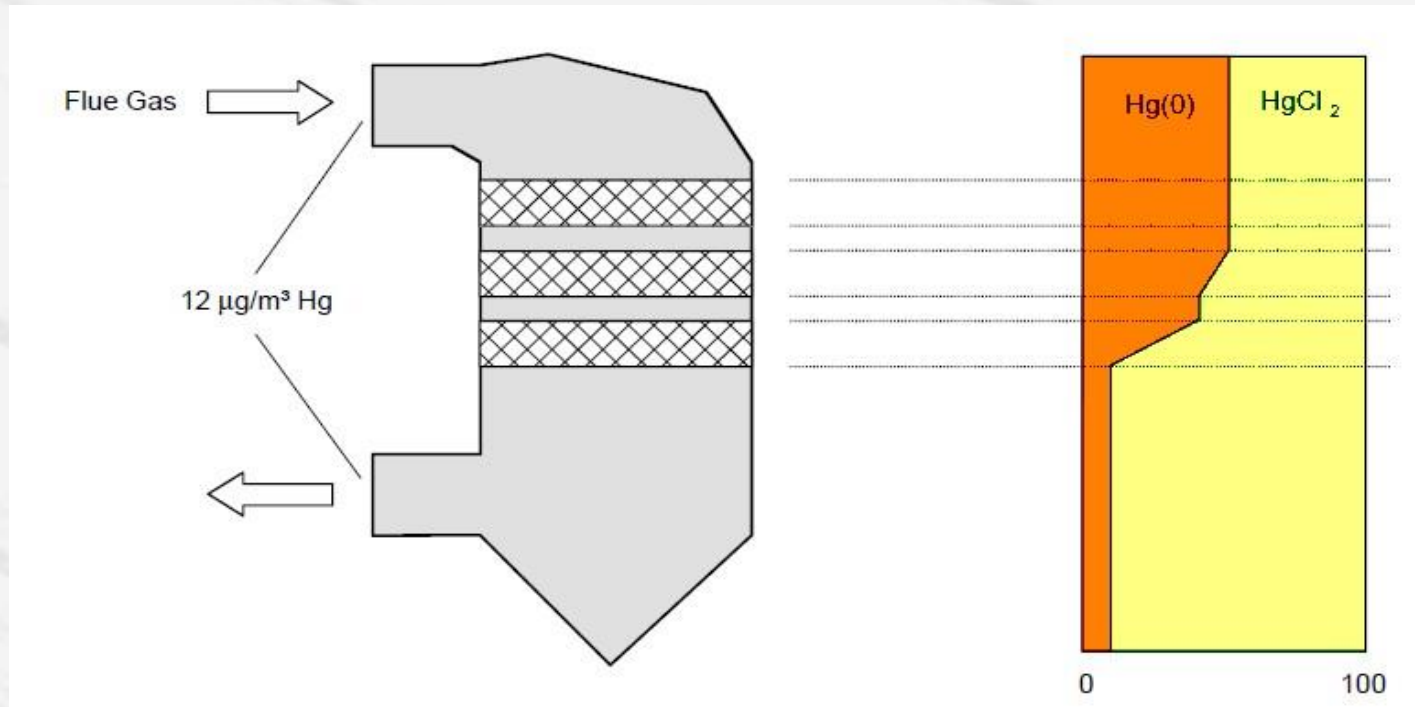
Hg-Oxidationspotential
Halogenidgehalt



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberoxidation am Katalysator

Eine Nebenreaktion zu DeNO_x-Reaktion und SO₂-Konversion



**Oxidiertes Quecksilber lässt sich
in der REA leichter abscheiden.**

- Die Hg-Oxidation findet vorwiegend an der letzten Katalysator-Lage statt.
- Die Anwesenheit von Halogeniden ist erforderlich.
- Eco und LUVO können ebenfalls katalytisch wirksam sein.

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberoxidation am Katalysator

Eine kinetische Reaktion 1. Ordnung

Hg-Oxidationsrate

$$\eta_{\text{Hg}} = \frac{C_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{ein}}} - C_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{aus}}}}{C_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{ein}}}}$$

Hg-Aktivität [m/h]

$$K_{\text{Hg}} = -AV * \ln\left(1 - \frac{C_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{ein}}} - C_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{aus}}}}{C_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{ein}}}}\right)$$

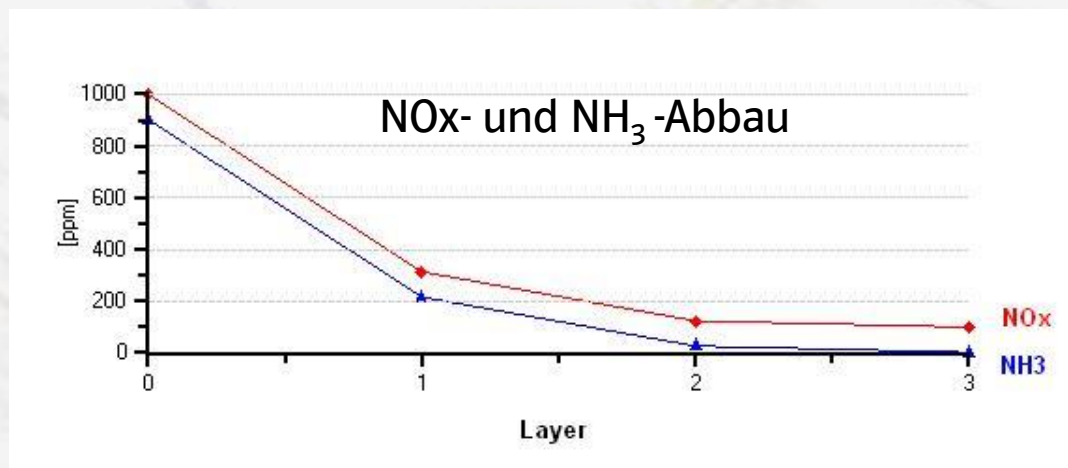
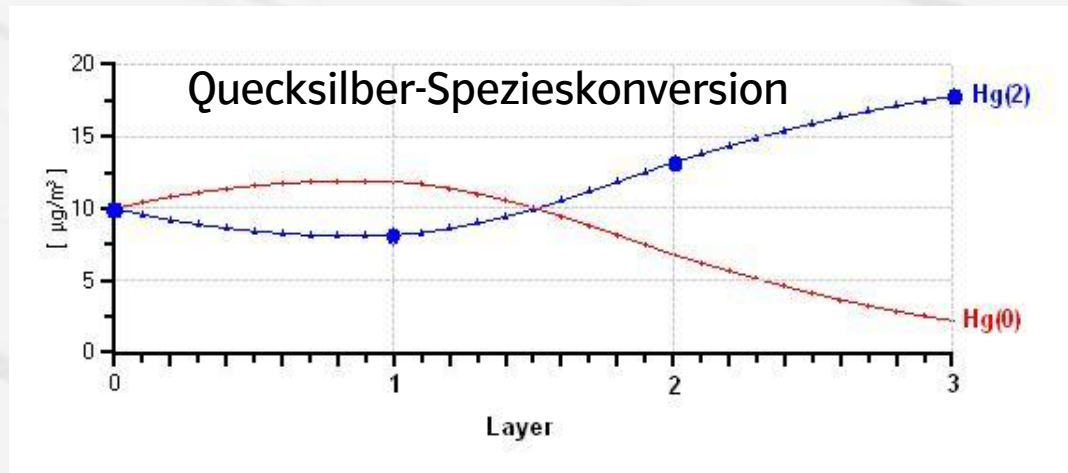
$$K_{\text{Hg}} = -AV * \ln(1 - \eta_{\text{Hg}})$$

- Konzept der Hg-Aktivitätskonstanten bei DeNOx-inaktivem Katalysator.
- Hg-Oxidation und SO₂-Oxidation werden von denselben Faktoren begünstigt.
- Hg-Reduktion ist bei hoher DeNOx-Aktivität ebenfalls möglich.

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberoxidation am Katalysator

Leonid Model Simulation



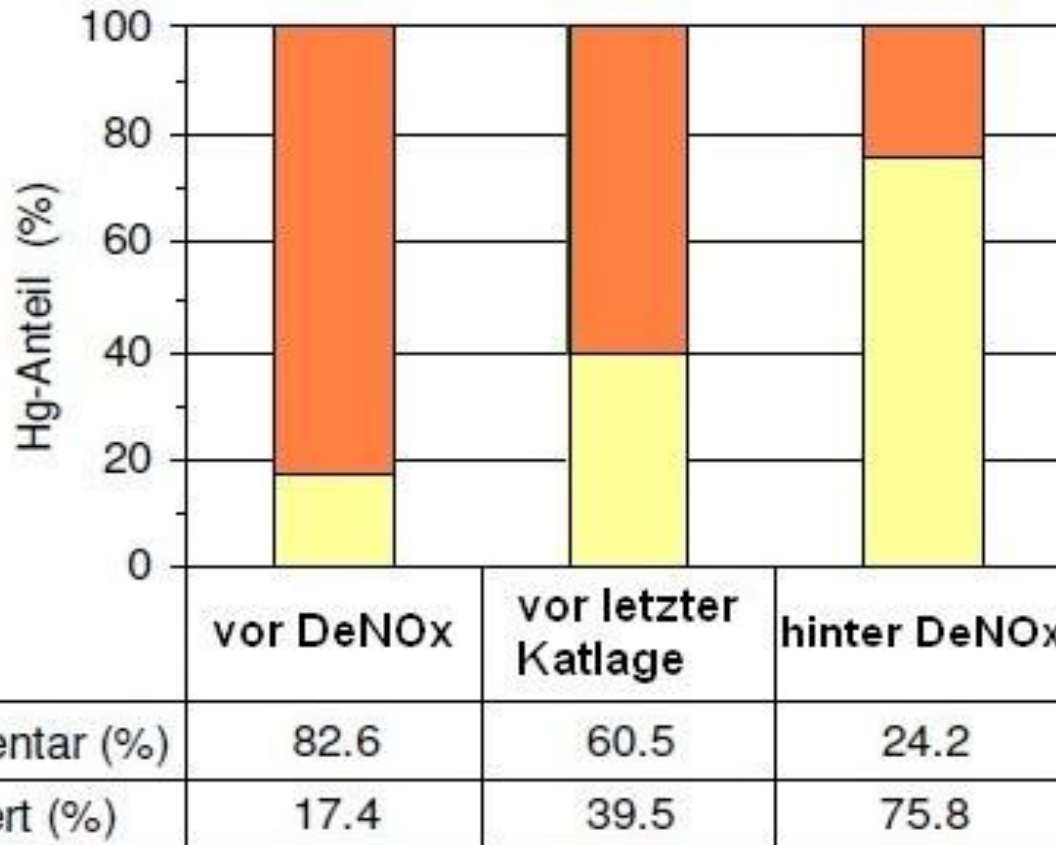
- Bei hohem NO_x- und NH₃-Gehalt tritt Hg-Reduktion ein.
- Weitere Einflussgrößen für die Hg-Oxidation:
 - Katalysatorgeometrie
 - chem. Zusammensetzung, insb. V-Gehalt
 - Temperatur
 - Rauchgaszusammensetzung



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberoxidation am Katalysator

Spezielle Hg-Oxidationskatalysatoren sind kommerziell erhältlich.

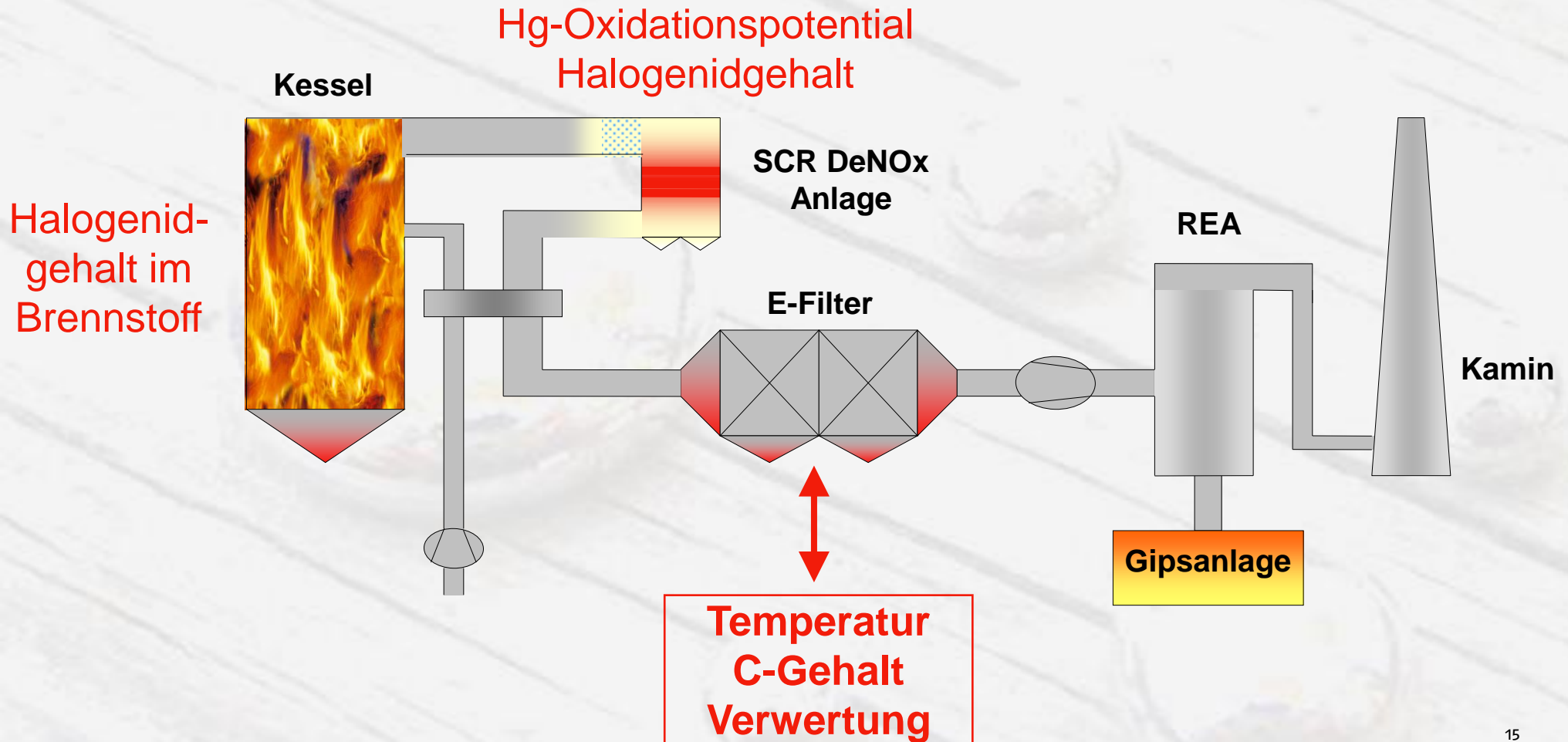


- Geringe Halogengehalte bewirken geringe Anteile an oxidiertem Hg.
- Die Hg-ox-Katalysatoren sind optimiert in Bezug auf:
 - DeNOx-Aktivität
 - Hg-Aktivität
 - SO₂-Konversion.

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung am E-Filter

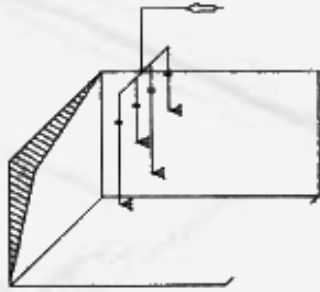
Wichtige Einflussfaktoren



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung am E-Filter

Wirksamkeit von Flugstromabsorbbern

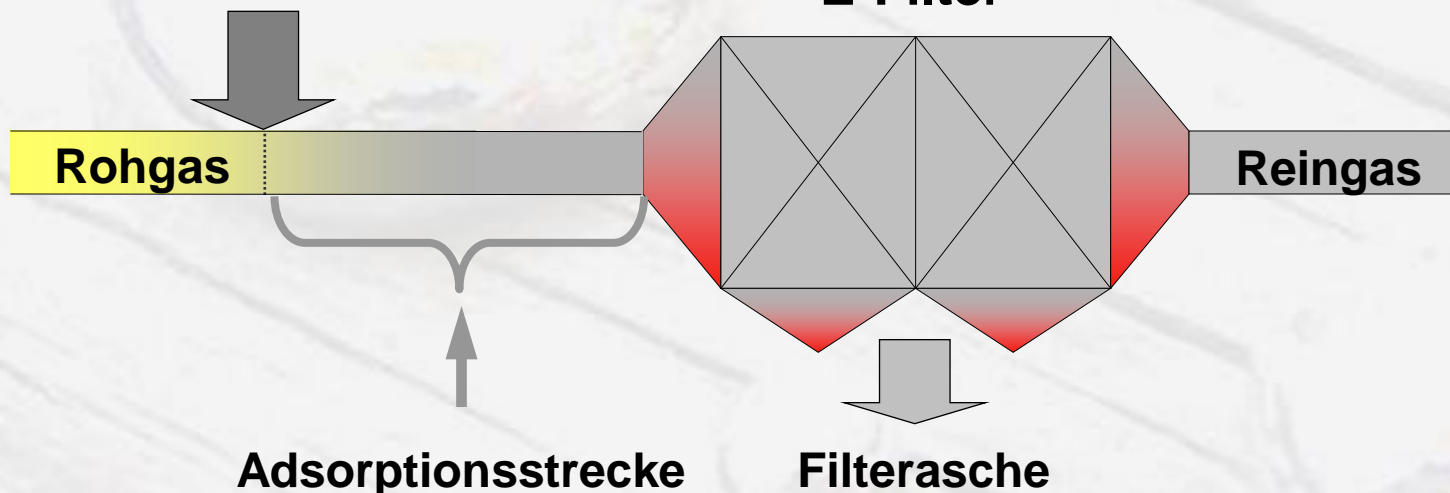


- Mineralische Sorbentien
- A-Kohlehaltige Sorbentien

Ex-Schutz
muss
beachtet werden



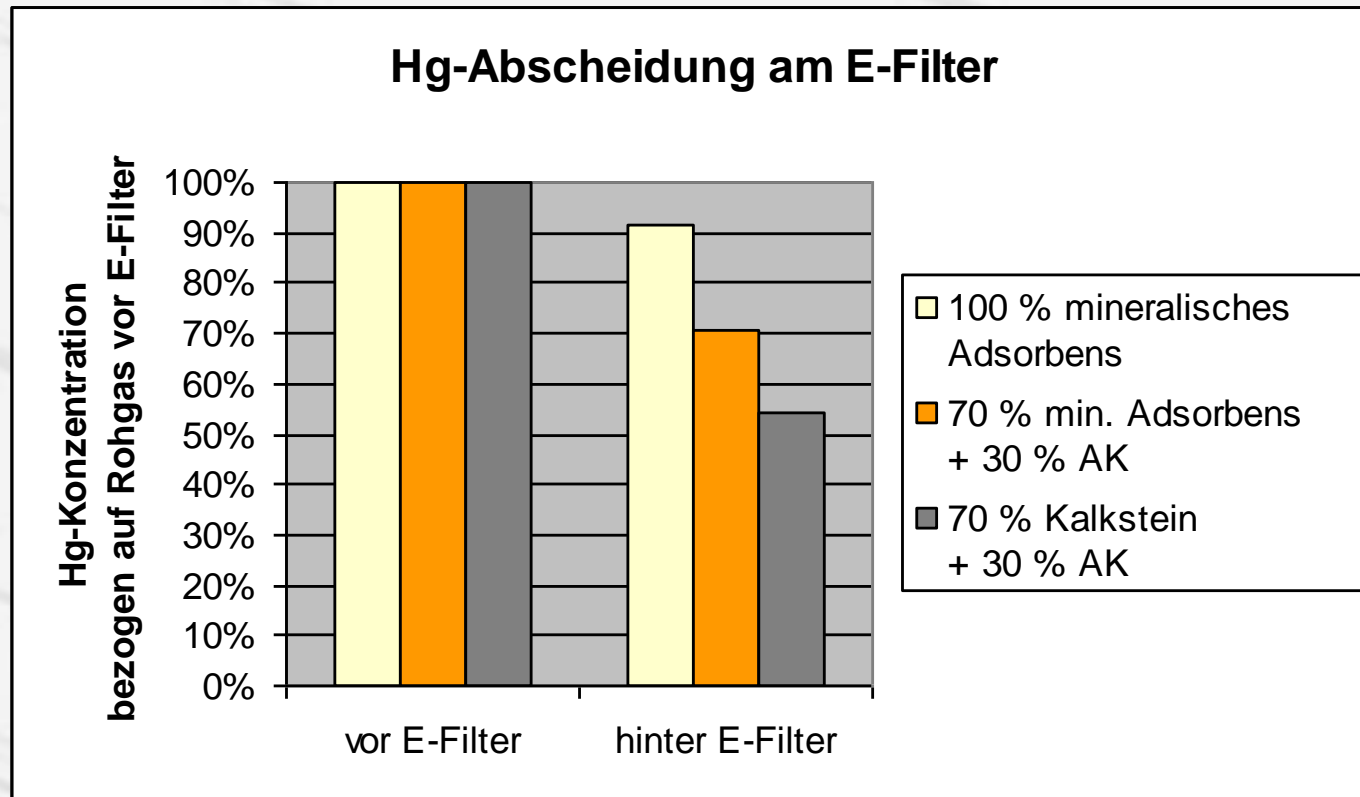
- Filtertemperatur beeinflusst Wahl der Adsorbentien.
- Einfluss auf die Aschequalität ist zu berücksichtigen.



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung am E-Filter

Wirksamkeit von Adsorbentien



- Rein mineralische Adsorbentien zeigen nur geringe Wirkung.
- Die Anwesenheit von Schwefelsäure begünstigt die Abscheidung von Hg.
- Abscheideraten bis 60 % bei Filtertemperaturen von 120 °C wurden berichtet.

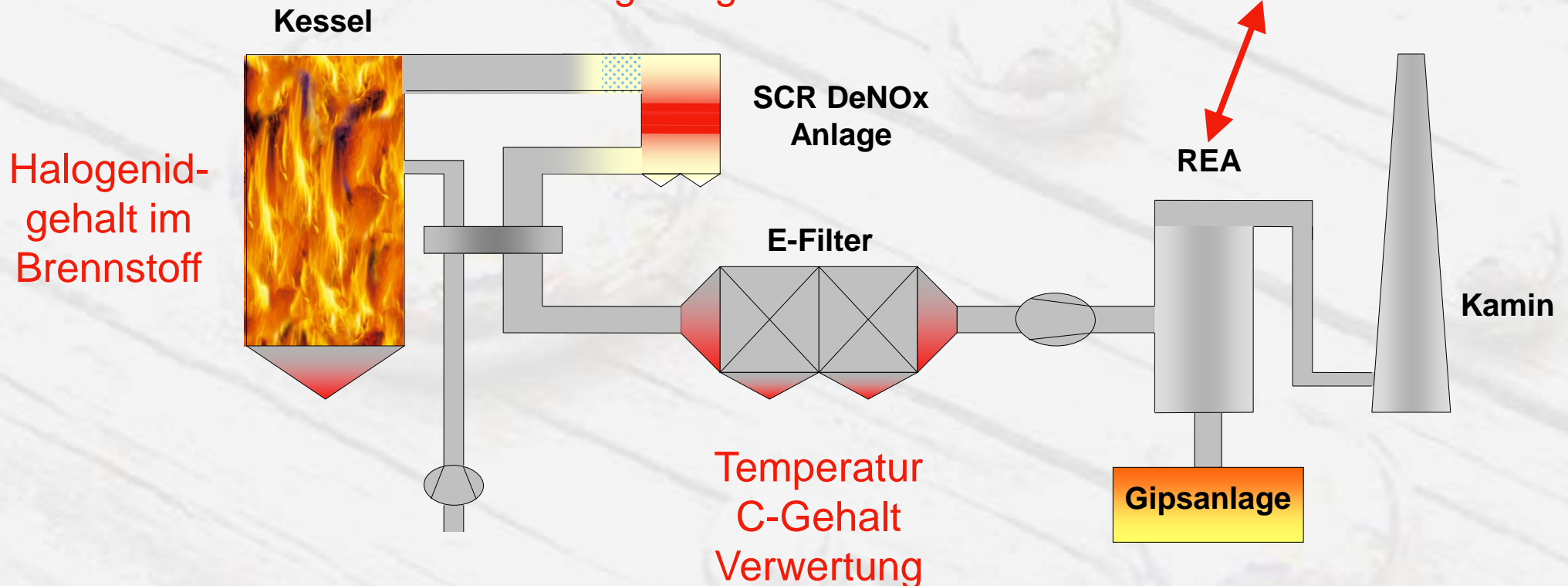
Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung in der REA

Wichtige Einflussfaktoren

Hg-Oxidationspotential
Halogenidgehalt

Hg(0)/Hg(ox)
Halogenidgehalt
Betriebszustandsänderung
Fällungsmittel



Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung in der REA



1 : 1.000.000



- Untersuchungen an Großanlagen und im Labormaßstab
- Differenzierte Messung von Hg(0) und Hg(ox)
- Hohe Reproduzierbarkeit der Messungen
- Niedrige Bestimmungsgrenzen

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung in der REA

Labor-REA der E.ON New Build & Technology



Maßstab:
ca. 1 : 1.000.000

Rauchgasvolumen: 1 m³/h

Temperaturbereich: 40–65 °C

Sumpfvolumen: 1 l

L/G: 10–50

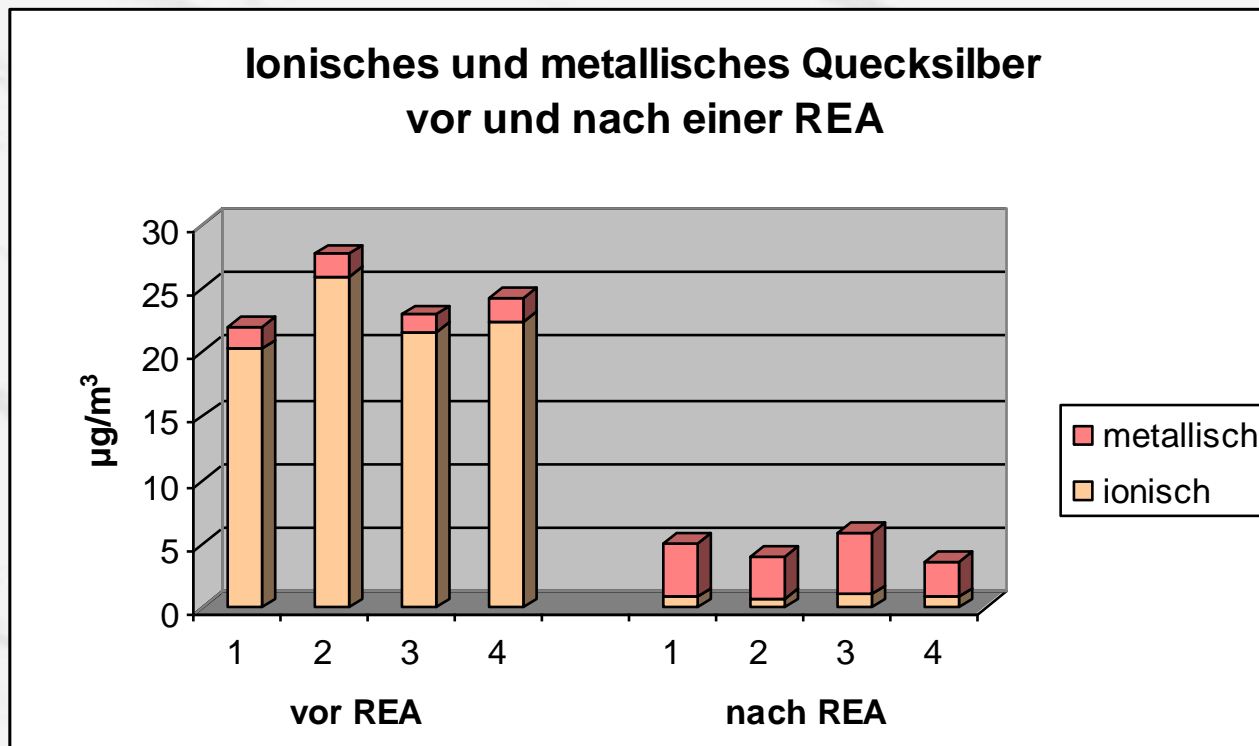
Dosierung von Hg(0) und Hg(ox)

Optimierte Grenzfläche

SO₂-Abscheidegrad >90 %

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung in der REA

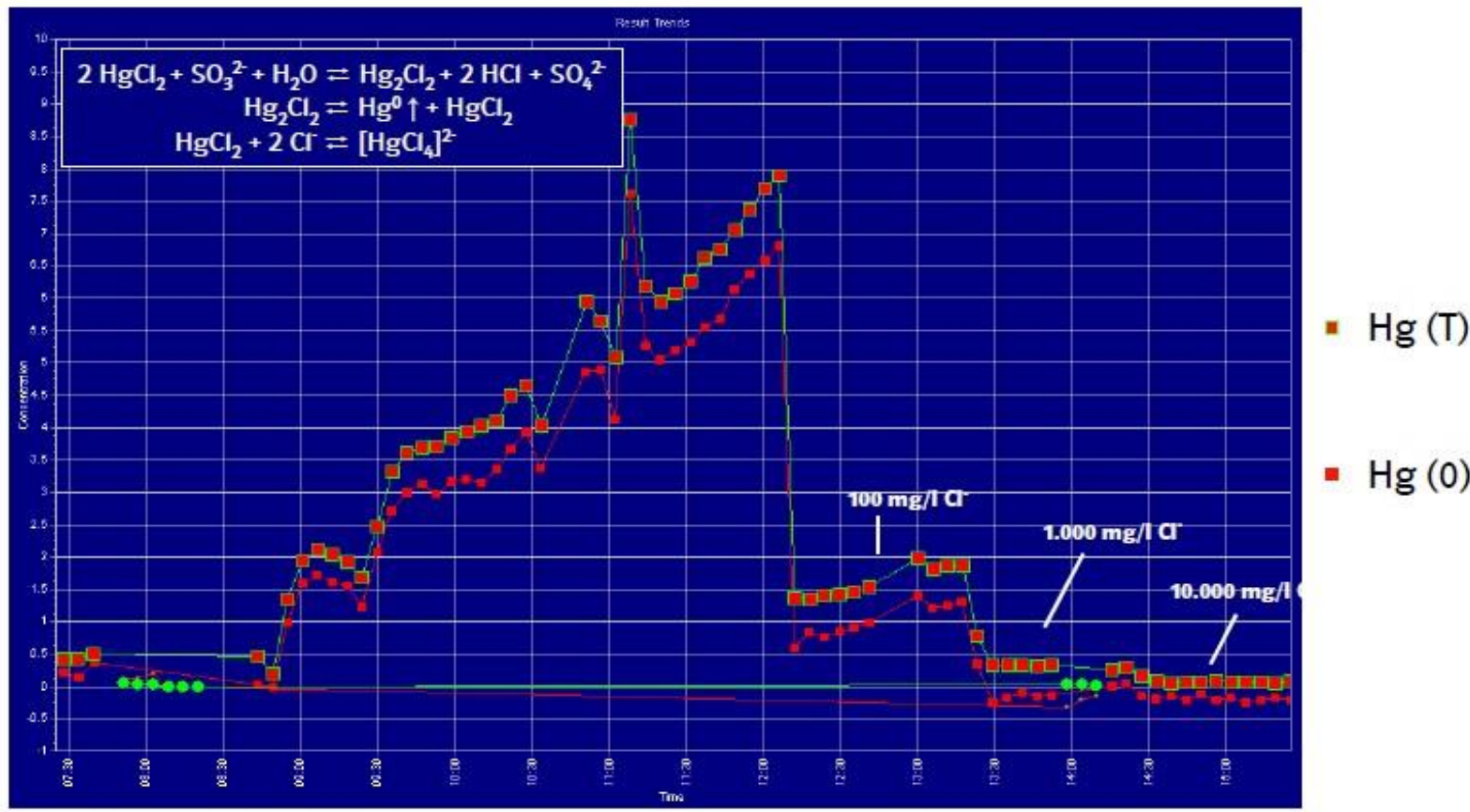


- Oxidiertes Hg ist i.d.R. gut im Nasswäscher abscheidbar
- Elementares Hg passiert den REA-Wäscher i.d.R. vollständig
- Re-Emissionen durch Reduktion von Hg(ox) oder Bildung von flüchtigen Hg-Verbindungen, z.B. HgJ₂ sind möglich.

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung in der REA

Abhängigkeit vom Chloridgehalt



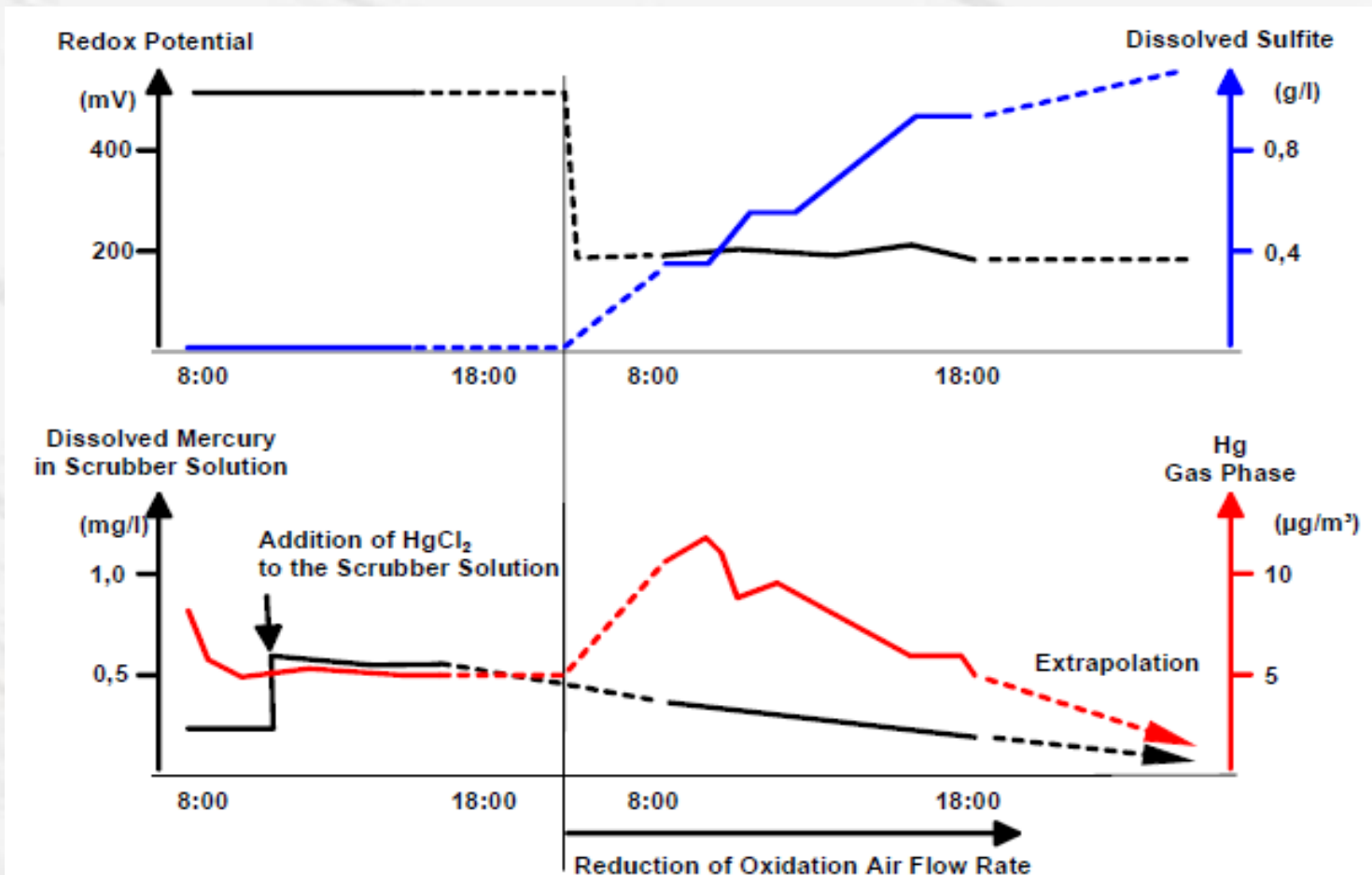
Wirkung von
Bromid
und Jodid ist
um Größen-
ordnungen
stärker

Versuche zur Chloriddosierung in der Labor-REA

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung in der REA

Betriebszustandsänderungen können zu signifikanten Re-Emissionen aus der REA führen.

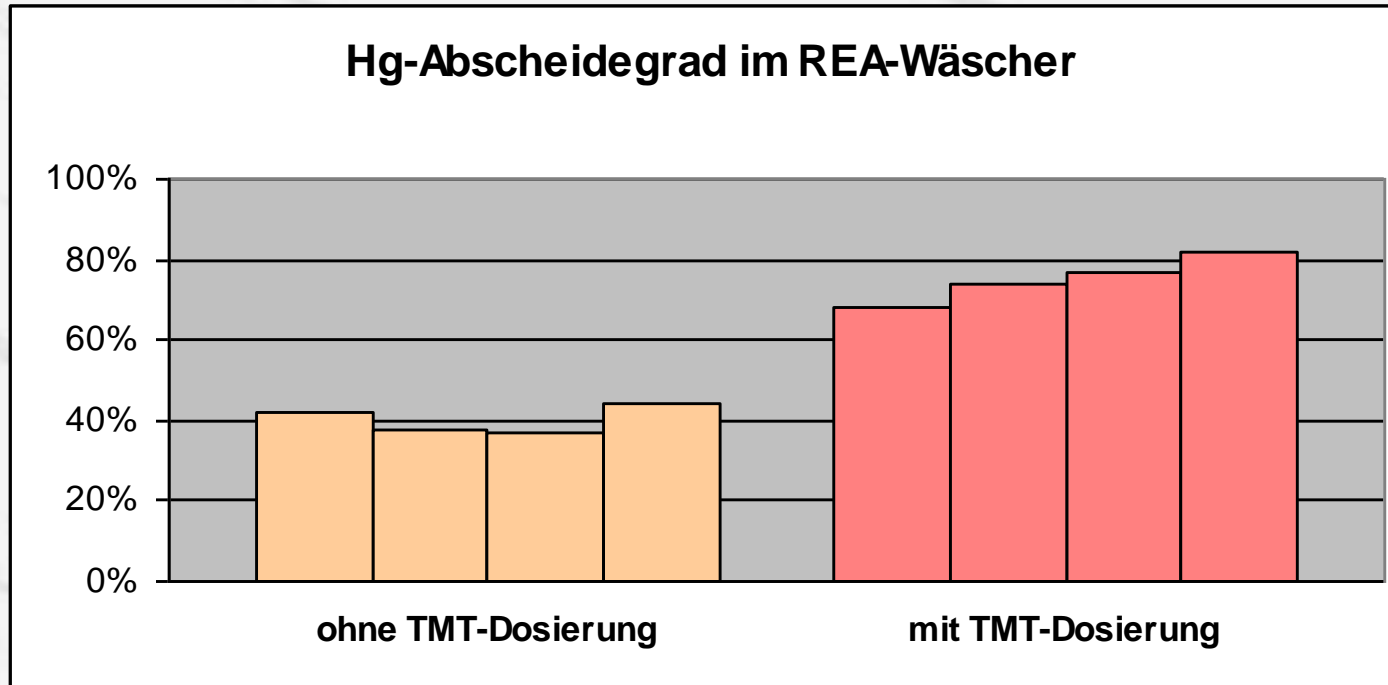


Laborversuch:
Absenkung des Redoxpotentials durch Reduktion der Oxiluft

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Quecksilberabscheidung in der REA

Wirksamkeit von Fällungsmitteln



- Anorganische sulfidische Fällungsmittel und Aktivkohle sind ebenfalls wirksam.
- Einfluss auf die Gipsqualität ist zu berücksichtigen.

Quecksilberabscheidung in Kohlekraftwerken - eine chemische Herausforderung -

Optimierung der Quecksilberabscheidung

- Halogenide verbessern die Hg-Oxidation im Kessel.
- Spezielle Hg-ox-Katalysatoren erhöhen die Oxidationsrate.
- Additivdosierung vor E-Filter ermöglicht verbesserte Abscheidung mit der Filterasche.
Vorsicht! Aschequalität kann beeinträchtigt werden.
- Quecksilberabscheidung in der REA wird durch hohen Chloridgehalt begünstigt.
- Fällungsmittel verbessern die Abscheidung zusätzlich
Vorsicht! Gipsqualität kann beeinträchtigt werden.
- Betriebszustandsänderungen können signifikante Hg-Emissionsspitzen auslösen.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Johannes Mayer
E.ON New Build & Technology GmbH