

## Forschungsarbeit:

### Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Verfahren zur katalytischen Stickoxidminderung – Einflussfaktoren und Minderungspotentiale

von

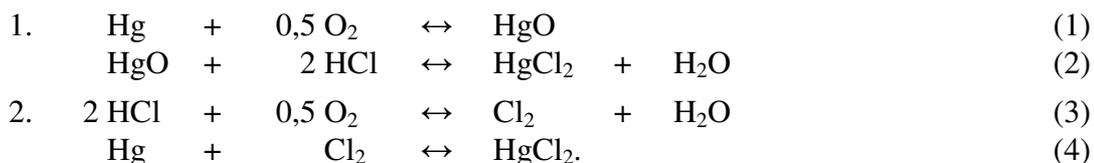
**Dipl.-Ing. Sandra Bierögel und Prof. Dr.-Ing. Heinz Köser**

Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg,  
FB Ingenieurwissenschaften, Institut für Umwelttechnik  
06099 Halle/Saale

#### 1 Einleitung und Zielstellung

Der Luftreinigungstechnik stehen derzeit keine geeigneten Verfahren zur Minderung der Gehalte an metallischem Quecksilber ( $\text{Hg}^{\text{el}}$ ) in großen Feuerungsabgasströmen zur Verfügung.  $\text{Hg}^{\text{el}}$  entzieht sich den gängigen Abgasreinigungstechnologien. Dabei verursachen die durch Feuerungsabgase bedingten Hg-Emissionen in die Atmosphäre erhebliche Umweltwirkungen. So werden die vielerorts überhöhten Hg-Belastungen der Süßwasserfischbestände auf den Hg-Eintrag aus der Atmosphäre und damit den Feuerungsabgasen zurückgeführt. Weltweit wird intensiv nach neuen Lösungen für die Hg-Abscheidung aus Feuerungsabgasen gesucht.

Anfang der 90er Jahre wurde über Messergebnisse an Rohgas-SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlagen berichtet, denen zufolge  $\text{Hg}^{\text{el}}$  in Feuerungsabgasen im Hochtemperaturbereich bei der katalytischen Stickoxidminderung weitgehend zu oxidiertem - und damit gut auswaschbarem - Quecksilber  $\text{Hg}^{\text{ox}}$  umgesetzt wird /Gutberlet et al. 1992/. Bezüglich der Bildung von  $\text{HgCl}_2$  sind die folgenden Wege denkbar:



In Sonderabfallverbrennungsanlagen wurde zudem beobachtet, dass Reingas-DeNO<sub>x</sub>-Anlagen unter bestimmten Betriebsbedingungen in erheblichem Umfang Hg ein- aber auch wieder ausspeichern /Vosteen et al. 2003/. Die diese Vorgänge bestimmenden Parameter konnten bisher nur ansatzweise identifiziert werden. Es wird vermutet, dass die inzwischen nachgewiesene oxidative Brom- und Chlorbildung aus den entsprechenden Halogenwasserstoffen am SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysator /Bierögel et al. 2003/ im Zusammenhang mit dem Oxidations- und Adsorptionsverhalten der Katalysatoren für Quecksilber stehen könnte /Hocquel 2004/.

Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist es, die bestimmenden Parameter dieser weitgehend unbekanntem Vorgänge am SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysator zu identifizieren und durch ein Modell zu beschreiben. Hierbei ist insbesondere das Verhalten von Quecksilber in Reingas-SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlagen von Interesse.

Dementsprechend sollten im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen u.a. Adsorptionsisothermen sowohl für  $\text{Hg}^{\text{el}}$  als auch für  $\text{Hg}^{\text{ox}}$  aufgenommen werden, um so Rückschlüsse auf die Art der Adsorption (Chemi- oder Physisorption) ziehen zu können. Neben der Untersuchung des Einflusses verschiedener Rauchgasbestandteile wie z.B. HCl, SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sollte

weiterhin überprüft werden, wie sich katalysatorseitige Veränderungen (z.B.  $V_2O_5$ -Gehalt) auf das Adsorptionsverhalten auswirken. Außerdem wurde Extraktionsversuche sowie Untersuchungen des thermischen Verhaltens an Hg-beladenen Katalysatorproben vorgenommen, mit dem Ziel, die eingespeicherten Hg-Verbindungen zu identifizieren. In einer weiteren Versuchsreihe erfolgte zudem die Untersuchung der Oxidation des  $Hg^{el}$  am Katalysator in Anwesenheit von verschiedenen Rauchgasbestandteilen.

## 2 Versuchsaufbau- und durchführung

Die Durchführung der Experimente erfolgte in der in Abb.1 schematisch dargestellten Labor-Strömungsapparatur.

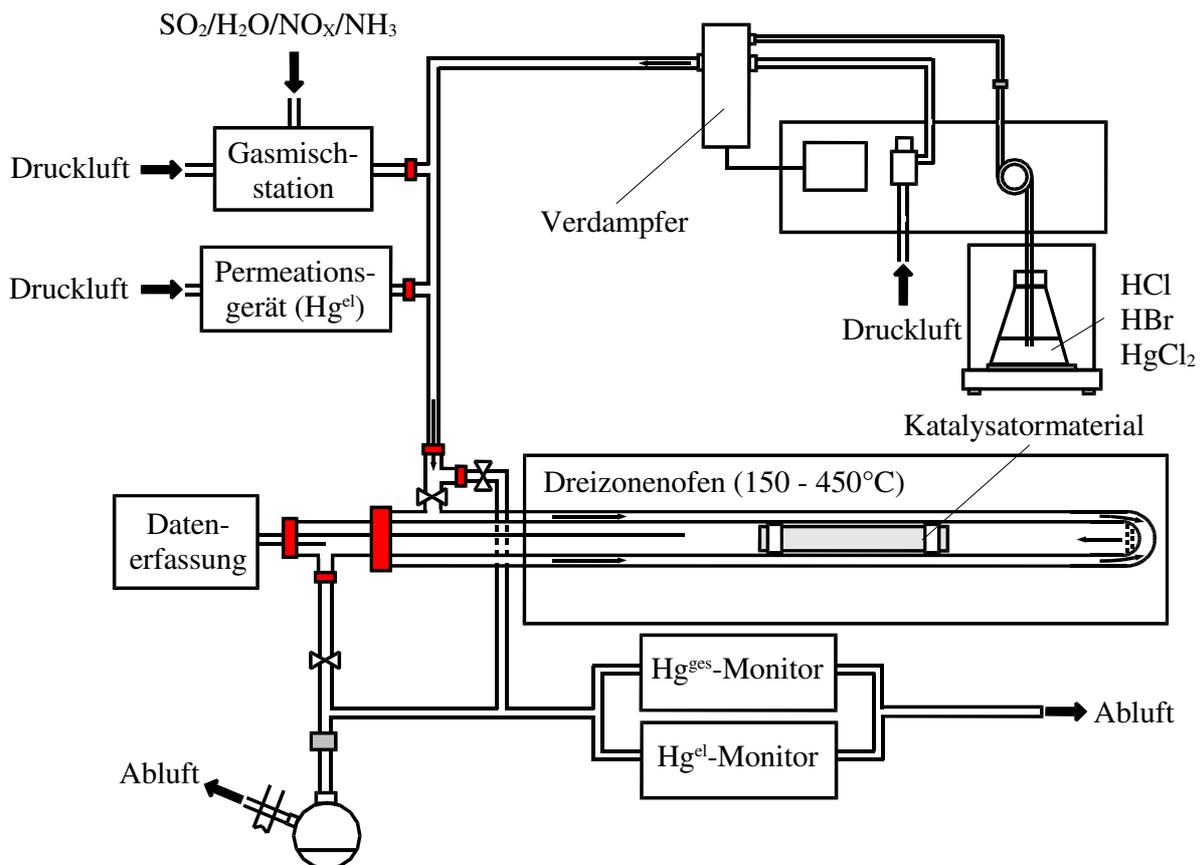


Abb. 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Alle gas- und damit Hg-führenden Anlagenteile sind in Glas oder PFA ausgeführt, um Adsorptions- und Konvertierungseffekte weitgehend zu verhindern. An kritischen Stellen erfolgt eine Kontrolle der Temperatur mittels NiCrNi-Thermoelementen. Der Hg<sup>el</sup>- und Hg<sup>ges</sup>-Gehalt der Abgase vor und hinter Katalysator wird mit Hilfe von kontinuierlichen, nach dem photometrischen Prinzip arbeitenden Analysatoren (Verewa EPM 791.907) ermittelt.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, erfolgte die Einstellung der Hg-Konzentrationen zum einen durch die kontinuierliche Verdampfung einer definierten HgCl<sub>2</sub>-Lösung mittels einer HOVACAL-Flüssigkeitsverdampferinheit der Fa. IAS. Hg liegt in dem auf diese Weise erzeugten Modellgas überwiegend als oxidiertes Quecksilber Hg<sup>ox</sup> vor. Des Weiteren steht zur alleinigen Dosierung von Hg<sup>el</sup> ein Permeationsgerät der Fa. Breitfuss Messtechnik zur Verfügung.

Die Gasnebenbestandteile HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, und NH<sub>3</sub> wurden in dem Konzentrationsbereich variiert, in dem sie in Reingasen hinter Wäschern in Verbrennungsanlagen vorliegen. Die Zudosierung von HCl, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O erfolgt ebenfalls über die Verdampferinheit, während SO<sub>2</sub> durch eine laborinterne Gasmischstation eingespeist wird.

Bei den Versuchen kamen Proben von kommerziellen SCR-DeNOx-Wabekatalysatoren ( $V_2O_5/WO_3-TiO_2$ ) mit einem  $V_2O_5$ -Gehalt zwischen 0 und 4,5 Ma.-% zum Einsatz. Je nach Untersuchungsziel wurden die Katalysatoren für die Oxidationsversuche als Wabe (4 x 4 Waben je Element) bzw. für die Adsorptionsversuche in zerkleinerter Form (2 x 0,5g) eingesetzt. Die im Rahmen der Adsorptionsversuche mit Hg beaufschlagten Katalysatorstücke wurden nach Abschluss der Adsorptionsversuche einem Königswasseraufschluss (KW) unterzogen, um die  $Hg^{ges}$ -Beladung bestimmen zu können

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Untersuchungen zum Einspeicherungsverhalten von $Hg^{el}$ und $Hg^{ox}$

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ergibt sich im untersuchten Konzentrationsbereich (0-2000  $\mu g/Nm^3$ ) ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen  $Hg^{el}$ -Gasphasenkonzentration und  $Hg$ -Beladung des Katalysators (Henry-Isotherme).

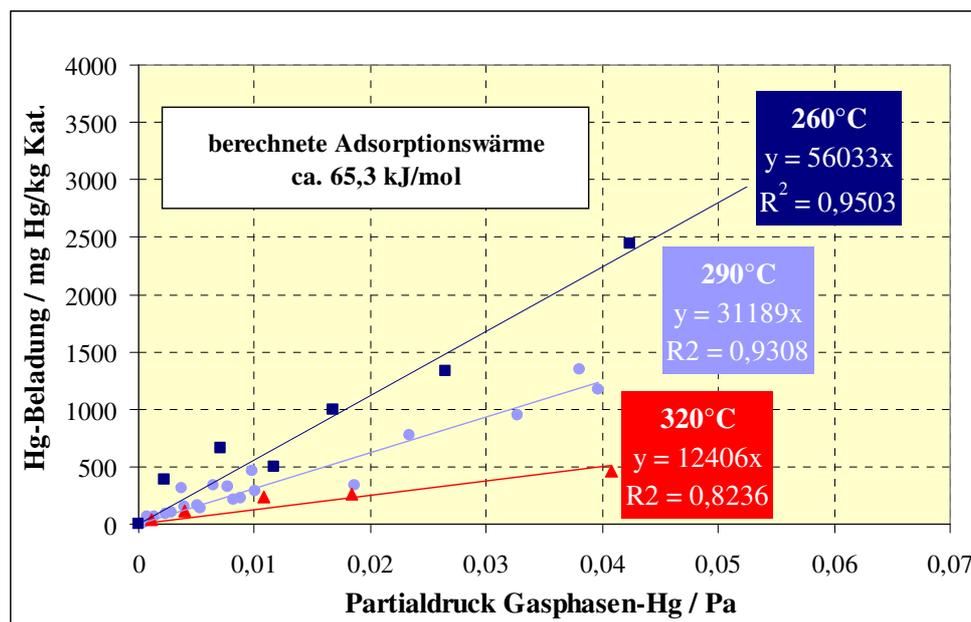


Abb. 2:  $Hg^{el}$ -Adsorptionsisothermen am SCR-DeNOx-Katalysator (2,5 Ma.-%  $V_2O_5$ ) im Temperaturbereich von 260-320°C, 15 Vol.-% Feuchte

Ein ähnliches Bild ergibt sich für  $Hg^{ox}$ -haltige Gase, wobei hier im Vergleich zu  $Hg^{el}$ -haltigen Gasen unter ansonsten identischen Bedingungen ca. die 2,5-3fache Hg-Menge adsorbiert wird. Das durch  $Hg^{ox}$ -Beaufschlagung eingespeicherte Hg ist jedoch der mit 34,5 kJ/mol berechneten Adsorptionswärme zufolge nicht so fest gebunden, wie das bei der Beladung mit  $Hg^{el}$  adsorbierte Hg, dessen ermittelte Adsorptionswärme bei ca. 65,3 kJ/mol liegt.

In Versuchen zur Beeinflussung des  $Hg^{el}$ -Adsorptionsgleichgewichtes durch verschiedene Abgasinhaltsstoffe wie HCl (5 mg/ $Nm^3$ ),  $SO_2$  (700 ppm),  $NH_3$  und NO (je 400 ppm) konnte deutlich gemacht werden, dass in erster Linie die Anwesenheit von HCl (schon in geringen Mengen) ausschlaggebend für eine verminderte  $Hg^{el}$ -Adsorption ist. Die Anwesenheit von HCl im Abgas wirkt sich negativ auf die Einspeicherung von  $Hg^{el}$  aus und führt zu einer Umwandlung des elementaren Quecksilbers in die erwünschte oxidierte Form.

Um den Einfluss der aktiven Katalysatorkomponente  $V_2O_5$  näher zu untersuchen, wurden die Gleichgewichtsbeladungen bei einer Rohgaskonzentration an  $Hg^{el}$  bzw.  $Hg^{ox}$  von 160  $\mu g/Nm^3$  ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass  $Hg^{ox}$  im Gegensatz zu  $Hg^{el}$  auch am  $V_2O_5$ -freien Träger nennenswert adsorbiert wird. Auffällig ist, dass sich die Gleichgewichtsbeladungen der Katalysatoren mit 2,5 und 4,5 Ma.-%  $V_2O_5$  sowohl für  $Hg^{el}$  als auch für  $Hg^{ox}$  nicht nennenswert unterscheiden (vgl. Abb. 3).

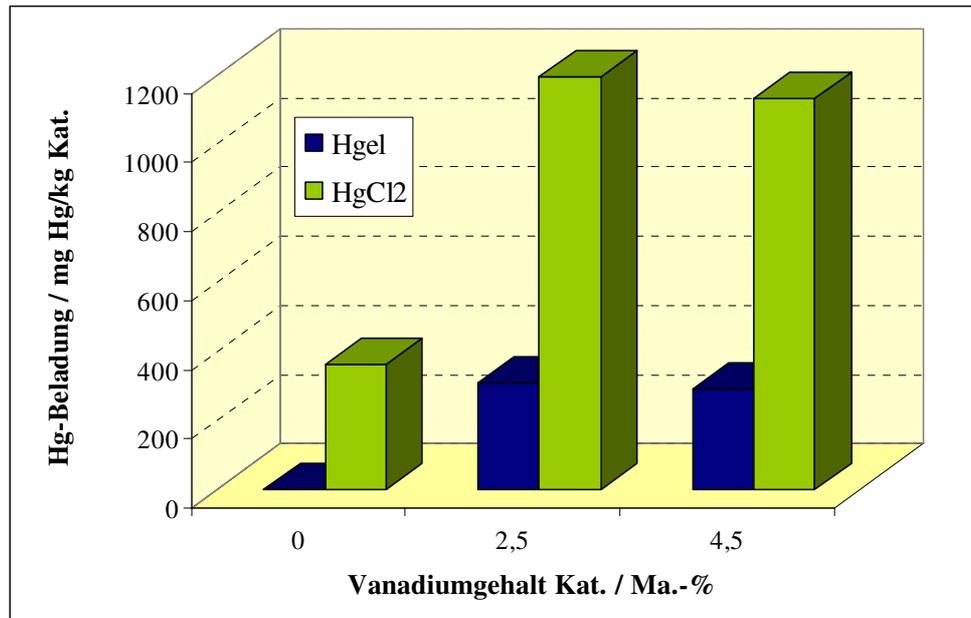


Abb. 3: Abhängigkeit der  $\text{Hg}^{\text{ox}}$  ( $\text{HgCl}_2$ )- und  $\text{Hg}^{\text{el}}$ -Gleichgewichtsbeladung vom  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt des SCR-Modellkatalysators bei einer  $\text{Hg}^{\text{ox}}$ - bzw.  $\text{Hg}^{\text{el}}$ -Gasphasenkonzentration von  $160 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  und  $290^\circ\text{C}$  in feuchter Luft (15 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ )

Zur Untersuchung der Art der eingespeicherten Hg-Spezies wurden zunächst Hg-beladene Katalysatorproben hergestellt, in dem ähnlich wie bei den Adsorptionsversuchen Katalysatorstücken (2,5 Ma.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) bei  $290^\circ\text{C}$  in feuchter Luft ca.  $1000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$   $\text{Hg}^{\text{el}}$  bzw.  $\text{Hg}^{\text{ox}}$  ausgesetzt wurden. Im Anschluss erfolgte die Bestimmung des Hg-Gehaltes nach KW-Aufschluss in der jeweiligen Mischprobe, die dann verschiedenen weiteren Untersuchungen unterzogen wurde.

Die Analyse der durch eine 48-stündige Spülung mit feuchter, Hg-freier Luft bei  $300^\circ\text{C}$  behandelten Katalysatorproben ergab, dass sich im Fall der mit  $\text{Hg}^{\text{el}}$  behandelten Probe noch ca. 17 % des eingespeicherten Hg auf dem Katalysator befanden, während in der mit  $\text{HgCl}_2$  beaufschlagten Probe nur noch ca. 2 % des Hg zu finden waren. Eine weitere Spülung bei  $350^\circ\text{C}$  hatte zur Folge, dass auch der Hg-Gehalt der mit  $\text{Hg}^{\text{el}}$  beaufschlagten Probe auf ca. 3 % der ursprünglich vorhandenen Hg-Beladung reduziert wurde.

Des Weiteren wurden die Hg-beladenen Katalysatorproben einer sequentiellen chemischen Extraktion nach *Bloom et al. (2003)* unterzogen. Dabei handelt es sich um eine Methode zur Identifizierung von verschiedenen Hg-Verbindungen in Sedimenten und Böden. Entsprechend der Vorschrift wurden jeweils 0,4 g Probe nacheinander je 20 Stunden mit fünf verschiedenen Lösungen (F1 – F5, vgl. Abb. 4) extrahiert. Die zentrifugierten Extraktionslösungen wurden anschließend filtriert und bzgl. ihres Hg-Gehaltes analysiert, wobei jede Fraktion Auskunft über die jeweils in Lösung gegangenen Hg-Verbindungen gibt.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, wurde der überwiegende Teil des eingespeicherten Hg sowohl bei der mit  $\text{Hg}^{\text{el}}$  als auch bei der mit  $\text{Hg}^{\text{ox}}$  behandelten Probe in der zweiten Extraktionslösung gefunden, was *Bloom et al. (2003)* zufolge auf das Vorhandensein von  $\text{HgO}$  hinweist.

Zur Bestätigung dieser Analysen erfolgten auch XPS-Analysen, bei denen jedoch aufgrund der geringen Hg-Konzentration der Proben (ca.  $1 \text{ g}/\text{kg}$ ) nur die Anwesenheit von Hg, jedoch keine Bindungsform, nachgewiesen werden konnte. In diesem Zusammenhang ist geplant, EXAFS-Untersuchungen am Synchrotron in Hamburg (HASYLAB) durchzuführen (voraussichtlich Anfang 2006), die auch in diesem Konzentrationsbereich zusätzliche Aussagen über Hg-Bindungsformen liefern können.

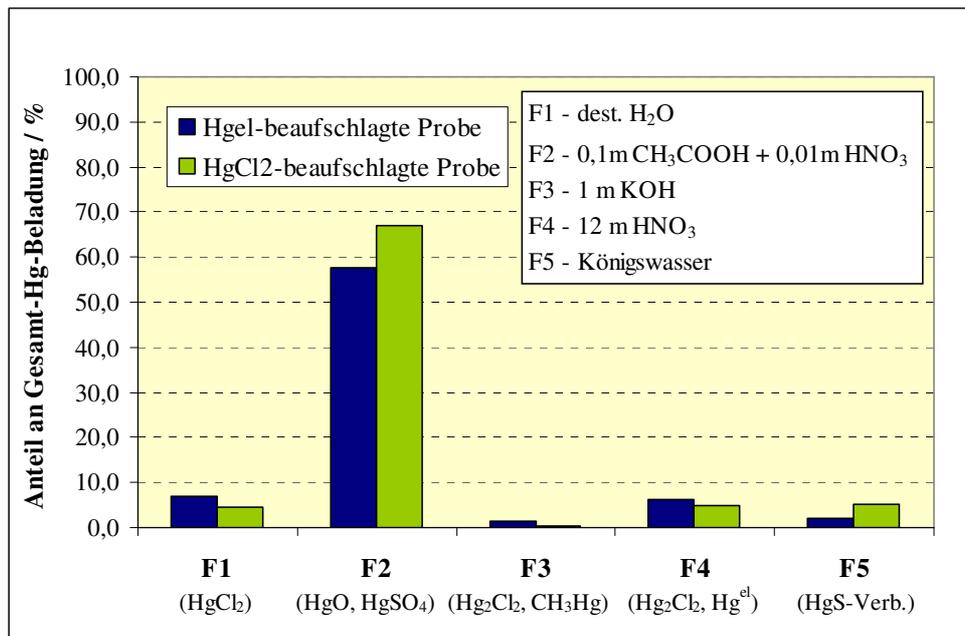


Abb. 4: Hg-Speziesverteilung einer mit Hg<sup>el</sup> bzw. HgCl<sub>2</sub>-beaufschlagten DeNO<sub>x</sub>-Katalysatorprobe mit 2,5 Ma.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (bei 290°C und 15 Vol.-% Feuchte behandelt), bestimmt nach sequentieller chemischer Extraktion [Bloom et al. 2003]

### 3.2 Untersuchungen zum Hg<sup>el</sup>-Oxidationsverhalten des Modellkatalysators

Die Oxidationsversuche erfolgten an einem Katalysatorelement mit 2,5 Ma.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei einer Flächengeschwindigkeit (AV) von 10 m/h im Temperaturbereich 260-320°C und einer konstanten Hg<sup>el</sup>-Konzentration von 160 µg/Nm<sup>3</sup>. In reiner Luft (mit 15 Vol.-% H<sub>2</sub>O) findet keine messbare Oxidation des elementaren Hg am Katalysator statt (vgl. Abb 5). Auch 400 ppm NO haben nur eine schwache Oxidationswirkung, während durch lediglich 0,5 mg/Nm<sup>3</sup> HBr bzw. 5 mg/Nm<sup>3</sup> HCl eine vollständige Oxidation des Hg<sup>el</sup> herbeigeführt werden.

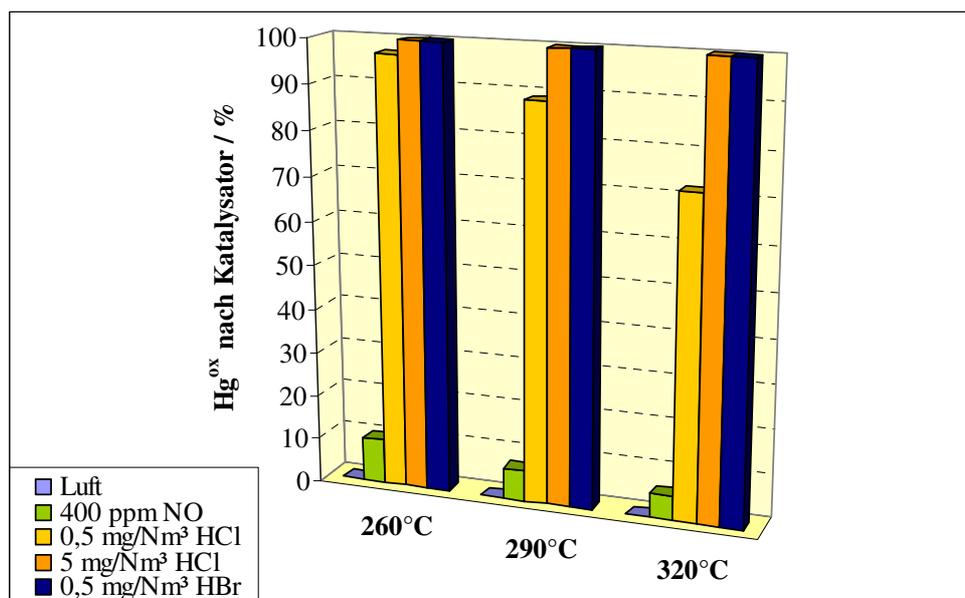


Abb. 5: Oxidation von Hg<sup>el</sup> (160 µg/Nm<sup>3</sup>) am SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysator mit 2,5 Ma.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei AV = 10 m/h in Anwesenheit verschiedener Abgasbestandteile und 15 Vol.-% H<sub>2</sub>O im Temperaturbereich von 260 bis 320°C

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Gleichgewichtsbeladungen von SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren für Hg<sup>ox</sup> (HgCl<sub>2</sub>) in HCl und HBr-freien Abgasen liegen unter vergleichbaren Bedingungen deutlich höher als die für Hg<sup>el</sup>. Dabei ist die Adsorption vom Vanadiumgehalt des Katalysators anhängig. Sie steigt im für Verbrennungsanlagen interessanten Hg-Konzentrationsbereich weitgehend linear mit der Konzentration an Hg<sup>el</sup> bzw. Hg<sup>ox</sup> im Abgas an.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladungen ermittelten Adsorptionswärmern für das HgCl<sub>2</sub> fallen nur ca. halb so hoch aus, als die für das Hg<sup>el</sup>. Eine vergleichbare Erhöhung der Betriebstemperatur führt folglich in HgCl<sub>2</sub>-haltigen Abgasen zu einer deutlich verstärkten Hg-Ausspeicherung. Extraktionsuntersuchungen zufolge, soll das aus HgCl<sub>2</sub> wie auch aus Hg<sup>el</sup>-haltigen Abgasen adsorbierte Hg vor allem in Form von HgO vorliegen.

Die Oxidationsversuche mit Hg<sup>el</sup>-haltigen Abgasen an SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren unter Reingasbedingungen zeigten, dass HCl und insbesondere HBr bereits in Konzentrationen von unter 1 mg/Nm<sup>3</sup> eine weitgehende Oxidation herbeiführen können. Die Oxidationsrate verringert sich mit steigender Temperatur. NO hat vergleichsweise nur einen geringen Einfluss.

#### 5 Literatur

- /Bierögel et al. 2003/ Bierögel, S., Baltin, G., Köser, H.  
Wichtige Nebenreaktionen an SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlagen –  
Untersuchungen zur Halogenbildung  
Chemie Ingenieur Technik (2003), 75(8), S. 1066-1067
- /Bloom et al. 2003/ Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M.  
Selective extractions to assess the biochemically relevant fractionation  
of inorganic mercury in sediments and soils  
Analytica Chimica Acta 489 (2003), S. 233-248
- /Gutberlet et al. 1992/ Gutberlet, H., Spiesberger, A., Kastner, F., Tembrink, J.  
Zum Verhalten des Spurenelements Quecksilber in Steinkohle-  
feuerungen mit Rauchgasreinigungsanlagen  
VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992), Nr. 7, S. 636-641
- /Hocquel 2004/ Hocquel, M.  
The Behaviour and Fate of Mercury in Coal-Fired-Power Plants with  
Downstream Air Pollution Control Devices  
Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15, Nr. 251
- /Vosteen et al. 2003/ Vosteen, B., Beyer, J., Bonkhofer, Th.-G., Pohontsch, A., Wieland, A.  
Hg-Rückhaltung im reingasseitigen Katalysatorbett nach der Rauch-  
gaswäsche einer Sonderabfallverbrennungsanlage  
VGB Powertech 4/2003, S.76-91