



**Max-Buchner-Forschungsstiftung FKZ: 2717**

## **Katalytische Quecksilberoxidation als Vorstufe zur Abscheidung aus Feuerungsabgasen**

### **Abschlussbericht**

Dipl.-Ing. Raik Stolle; Dipl.-Ing. Katharina Zeng, Prof. Dr.-Ing. Heinz Köser

**Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**  
Zentrum für Ingenieurwissenschaften  
Professur Umweltschutztechnik  
06099 Halle/Saale

#### **Kurzfassung:**

Die Quecksilberemissionen von Feuerungsprozessen sind weiter zu mindern. Vor diesem Hintergrund wurden Modelluntersuchungen zum Potential von metalloxid-dotierten SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren zur Erhöhung der Quecksilberoxidation unter Feuerungsrohgas-Prozessbedingungen durchgeführt. Dotierungen mit Kupfer-, Chrom- und Zinkoxid erhöhen die Quecksilberoxidationsaktivität des Katalysators merklich.

#### **Abstract:**

Mercury emissions from incineration processes have to be reduced. Against this background model investigation on the potential of metal oxide impregnation of SCR-DeNO<sub>x</sub>-catalysts on mercury oxidation under raw flue gas conditions have been carried out. Copper, chromium and zinc oxide increase the mercury oxidation activity of the catalyst.

**Einleitung:**

Der anthropogene Eintrag von Quecksilber in die Umwelt ist zu einem wesentlichen Teil durch die Quecksilberemission von Verbrennungsprozessen bedingt. Beim Verbrennungsprozess wird das in fossilen Brennstoffen bzw. in Abfällen gebundene Quecksilber freigesetzt [Pirrone2009]. Das Quecksilber tritt in den Feuerungsabgasen in elementarer ( $\text{Hg}^0$ ), oxidierter ( $\text{Hg}^{\text{ox}}$ ) und partikulär gebundener Form auf.

Infolge von Bioakkumulation wird das in den aquatischen Bereich eingetragene Quecksilber u. a. in Fischen angereichert. Über diesen Pfad gelangt Quecksilber, meist als toxikologisch wirksames Methylquecksilber, in die Nahrungskette des Menschen. Beim Menschen und anderen Säugetierorganismen kann Quecksilber zu neurotoxischen Effekten und zur Nerven- und Nierenzellschädigung führen. Die neurotoxischen Entwicklungsstörungen können sich bei Kleinkindern als kritisch erweisen. Der aktuelle Grenzwert für Quecksilber in Feuerungsabgasen in Deutschland beträgt  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (d) nach TA Luft 2004 [TA2004].

Bestehende Abgasreinigungsverfahren, wie Wäscher und Adsorber, können genutzt werden um oxidiertes Quecksilber ( $\text{Hg}^{\text{ox}}$ ) aus den Feuerungsabgasen zu entfernen, da oxidiertes Quecksilber reaktiv und wasserlöslich ist. Das nullwertige (elementare) Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) hingegen entzieht sich den herkömmlichen Abscheideverfahren. Ziel verschiedener neuer Entwicklungsarbeiten ist es daher, das in Feuerungsabgasen elementar vorkommende Quecksilber in die leichter abscheidbare oxidierte Form zu überführen.

In der Gegenwart von Halogenwasserstoffen kann im Rahmen der selektiven katalytischen Abgasentstickung (SCR-DeNO<sub>x</sub>) elementares Quecksilber in die oxidierte Form überführt werden. Herkömmliche SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren führen jedoch zu keiner vollständigen Quecksilberoxidation.

**Ziel:**

Ziel der Arbeit war es, die Quecksilberoxidationsaktivität eines kommerziellen SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysators durch Dotierung mit Metalloxiden zu erhöhen. Als Metalloxide wurden Chrom-, Kupfer-, Mangan-, Nickel- und Zinkoxid betrachtet.

**Vorgehen:**

In den Untersuchungen auf Laborebene wurden verschiedene Kennwerte zur Katalysatorbeschreibung ermittelt. Die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität,  $k_{DeNO_x}$ , gibt die Aktivität des Katalysators bezüglich der DeNO<sub>x</sub>-Reaktion an. Sie wurde ermittelt nach:

$$k_{DeNO_x} = -AV \cdot \ln(1 - \eta_{DeNO_x})$$

mit  $\eta_{DeNO_x}$  ... Wirkungsgrad der DeNO<sub>x</sub>-Reaktion =

$$\eta_{DeNO_x} = \frac{c_{ein} - c_{aus}}{c_{ein}}$$

$c_{ein}$  ... Eingangskonzentration NO

$c_{aus}$  ... Austrittskonzentration NO

und AV-Wert, auch area velocity [m/h] =

$$AV = \frac{\dot{V}_{Gas(feucht,N)}}{A_{ges}}$$

$\dot{V}_{Gas(feucht,N)}$  ... Gasvolumenstrom feucht

$A_{ges}$  ... verfügbare Oberfläche des Katalysators

Da das Hauptziel des Einsatzes der verwendeten Katalysatoren die Rauchgasentstickung ist, sollte dieser Wert durch die Dotierung nicht gesenkt werden. Der Kennwert der Quecksilberoxidationsaktivität,  $k_{Hg}$ , hingegen charakterisiert die Umsetzung des elementaren zum oxidierten Quecksilber.

$$k_{Hg} = -AV \cdot \ln(1 - \eta_{Hg})$$

mit  $\eta_{Hg}$  ... Wirkungsgrad der Hg-Oxidationsreaktion

Als Standardkatalysator wurde ein kommerzieller V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Wabenkatalysator mit 0,65 Ma-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> genutzt. Der Dotierungsschritt ist im Tauchverfahren mit Metallsalzen flüchtiger Anionen durchgeführt worden. Die dotierten Katalysatoren wiesen homogenisiert einen Masseanteil von 2 - 3 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MnO, NiO bzw. ZnO als Dotierungsmaterial auf.

Die Testbedingungen für die Katalysatoraktivität orientierten sich am Betriebszustand von Rohgas-SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlagen. Die Aktivitätstests wurden bei einer Temperatur von 390 °C und einer Area Velocity von 20 m/h durchgeführt. Der Gasstrom enthielt 7 Vol.-% Feuchte und 4 Vol.-% Sauerstoff. Der HCl-Gehalt betrug 100 mg/m<sup>3</sup>. Außerdem wurden zeitweise 700 ppm (2000 mg/m<sup>3</sup>) SO<sub>2</sub>, 400 ppm NO und NH<sub>3</sub> zudosiert.

### Ergebnisse:

Die Dotierungen mit Kupfer(II)-, Mangan(II)- und Nickel(II)-oxid wirken sich nur geringfügig auf die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität der Katalysatoren aus, siehe Abbildung 1. Lediglich Zink(II)-oxid verringert die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität merklich um ca. 23 %. Der Katalysator 1 mit Chrom(III)-oxiddotierung zeigt ebenfalls eine verringerte DeNO<sub>x</sub>-Aktivität, während der ebenfalls mit Chrom(III)-oxid dotierte Katalysator 1a keine Veränderung der DeNO<sub>x</sub>-Aktivität aufweist.

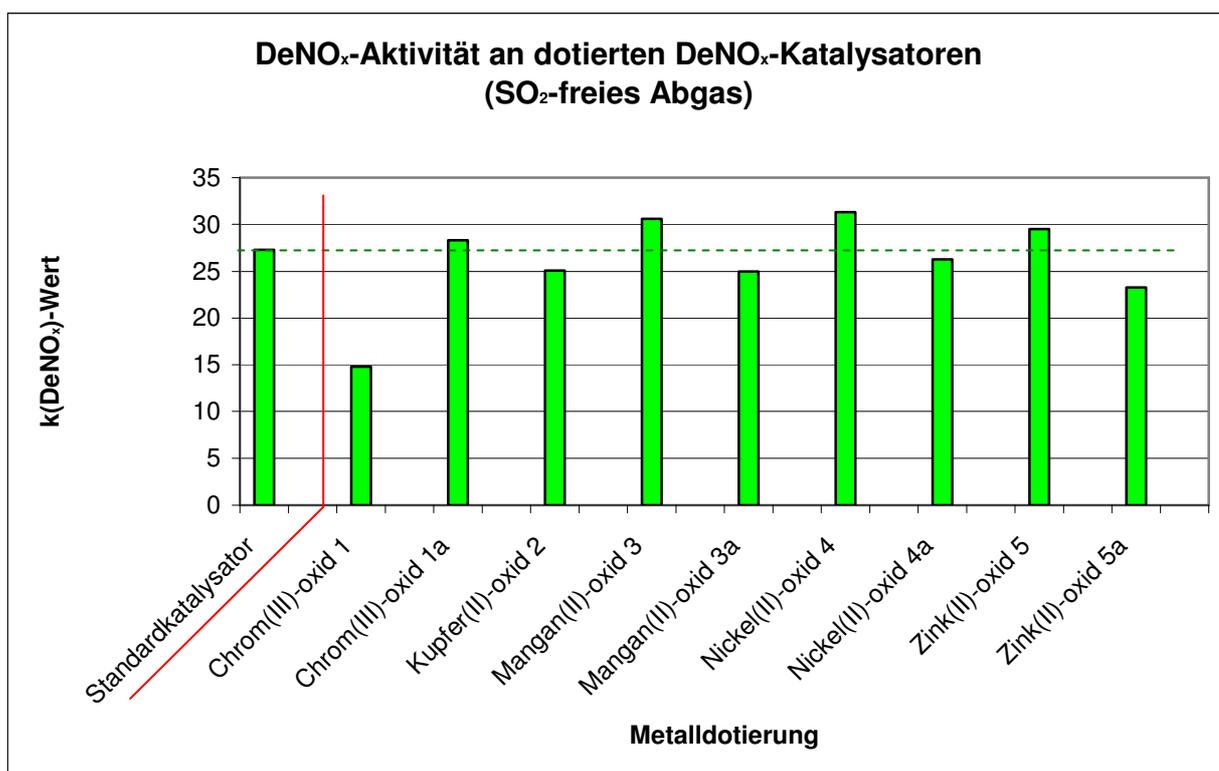


Abbildung 1 Einfluss der Dotierung auf die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität (in Abwesenheit von SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>/NO = 1)

Die Reihenfolge der Erhöhung der Quecksilberoxidationsaktivität durch die Dotierungen im DeNO<sub>x</sub>-inaktiven Zustand und in Abwesenheit von SO<sub>2</sub> kann wie folgt angegeben werden Cu > Cr > Mn, siehe Abbildung 2 hellgrün dargestellte

Quecksilberoxidationsaktivitäten,  $k_{Hg}$ . Jedoch führt die Anwesenheit von  $SO_2$  im Regelfall sowohl beim undotierten als auch beim dotierten Katalysator (als Standardkatalysator bezeichnet) zu einer Verringerung der Quecksilberoxidationsaktivität. Wobei die Quecksilberoxidationsaktivität bei der Chrom(III)-oxid Dotierung durch  $SO_2$  am stärksten und bei der Nickel(II)-oxid dotierung am wenigsten verringert wird. Dagegen wird die Quecksilberoxidationsaktivität am Zink(II)-oxid dotierten Katalysator in Anwesenheit von  $2000 \text{ mg/m}^3_{\text{trocken}}$  ( $=700 \text{ ppm}$ ) erhöht, siehe Abbildung 2.

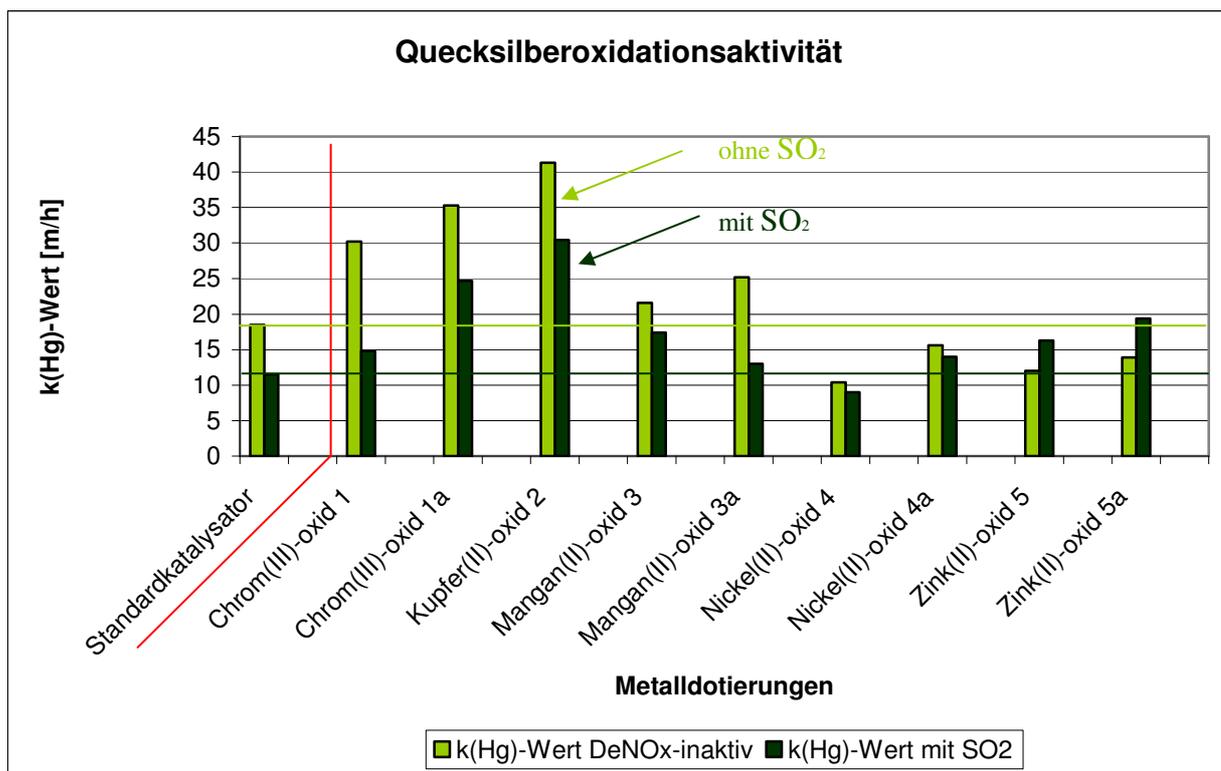


Abbildung 2 Einfluss der Dotierung auf die Quecksilberoxidationsaktivität der DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren (Abwesenheit von  $SO_2$  bzw. mit  $2000 \text{ mg/m}^3_{\text{trocken}}$  ( $=700 \text{ ppm}$ )  $SO_2$ ,  $NH_3/NO = 0$ )

**Zusammenfassung:**

Die untersuchten Metalloxiddotierungen beeinflussen die DeNO<sub>x</sub>-Aktivität des SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysators nur geringfügig.

Die beobachtete Erhöhung der Quecksilberoxidationsaktivität durch die Dotierungen im DeNO<sub>x</sub>-inaktiven Zustand und in Anwesenheit von  $SO_2$  kann wie folgt angegeben

werden  $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn}$ .  $\text{SO}_2$  verringert die Wirkung der Cu, Cr und Mn-Dotierung auf die Quecksilberoxidationsaktivität erheblich.

**Ausblick:**

Die  $\text{SO}_2$ -Resistenz der Quecksilberoxidationsaktivität ist über längere Zeiträume als bisher zu verfolgen. Außerdem ist der Einfluss der Dotierung auf die  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Konvertierung der Katalysatoren zu untersuchen, da diese Größe ebenfalls von erheblicher technischer Bedeutung ist.

**Literatur:**

- [Pirrone2009] Pirrone, N., Manson, R., „Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere-Emissions, Measurements and Models“, Springer-Verlag, Heidelberg, 2009
- [TA2004] Kalmbach, S., „Technisch Anleitung zur Reinhaltung der Luft“, 5. Auflage, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, 2004

**Veröffentlichungen im Rahmen der Arbeit:**

Zeng, K.; Köser, H.:

„Quecksilberoxidation an Metalloxid-dotierten SCR-DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren“

Poster ProcessNet Jahrestagung Mannheim 8. – 10. September 2009