

Abschlussbericht an die Max-Buchner-Forschungstiftung

Kennziffer 2897

Minderung der Quecksilberemissionen der REA-Gips verarbeitenden Industrie

Bearbeitungszeitraum: 01.07.2011 bis 30.06.2012

Dipl.-Ing. Daniel Kunth¹, Prof. Dr.-Ing. H. Köser²

¹ MLU Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Umweltschutztechnik,

² OvGU Magdeburg, Institut für Apparate und Umwelttechnik, Umweltschutztechnik,

Kurzfassung:

In Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) der kohlegefeuerten Kraftwerke fällt als Nebenprodukt so genannter REA-Gips an, der in der Baustoffindustrie genutzt wird. Im REA-Gips wird ein Teil des im Abgas des Kraftwerkes befindlichen Quecksilbers (Hg) eingebunden, das bei der Weiterverarbeitung zu Bauprodukten zum Teil wieder freigesetzt werden kann. Im Rahmen des Vorhabens wurden verschiedene Parameter, Additive und Teilprozesse identifiziert, die die Wiederfreisetzung des Hg bei der Weiterverarbeitung des Gipses zu Baustoffen verringern.

Einleitung:

Die aktuelle Diskussion um Grenzwertverschärfungen für Quecksilberemissionen in der kohlegefeuerten Kraftwerksindustrie in Deutschland (Referentenentwurf für die Umsetzung der IED-Richtlinie), den USA (National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants) und den Niederlanden rücken die Bedeutung des Umweltschadstoffes Quecksilber (Hg) erneut in den Fokus.

Quecksilber gelangt in gebundener Form mit der Kohle in den Verbrennungsprozess und wird, im Gegensatz zu anderen Schwermetallen, bei Temperaturen von 1000°C vollständig als nullwertiges Quecksilber (Hg⁰) mobilisiert und mit den Abgasstrom ausgetragen. In der komplexen Abgasmatrix und den verschiedenen Rauchgasreinigungsprozessstufen im Kraftwerk wird das Hg⁰ teilweise in Quecksilberverbindungen überführt. Diese Verbindungen können dann auf Grund ihrer wasserlöslichen und adsorbierenden Eigenschaften, anders als das Hg⁰, aus den Abgasstrom abgeschieden werden. Der in den Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) entstehende Gips (CaSO₄*2H₂O) ist einer der Kraftwerksnebenproduktströme, in dem sich ein Teil des abgeschiedenen Quecksilbers wiederfindet. Neuere Entwicklungen und

prozesstechnische Maßnahmen (CaBr₂ zur Feuerung, spezielle quecksilberoxidationsaktive DeNO_x-Katalysatoren, die Zugabe von sulfidischen Fällungsmitteln in die REA) forcieren die Quecksilberabscheidung in der REA. Diese erzielte zusätzliche Verringerung der kraftwerksseitigen Hg-Emissionen lässt die Frage offen, in welchem Umfang das Hg bei der weiteren Verarbeitung des REA-Gipses zu Produkten für die Baustoffindustrie wieder freigesetzt wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit waren Untersuchungen zum mobilisierbaren Quecksilbergehalt in Gipsen in Abhängigkeit von der Wäscherchemie (Redoxpotential) der REA. Weiterhin sollte die Frage beantwortet werden, inwieweit die Temperaturstabilität des Hg in Gipsen durch Additiv-Verbindungen erhöht werden kann, zudem wurde die Quecksilberfreisetzung beim Abbindeprozess näher betrachtet.

Durchführung der Experimente und Ergebnisse:

Für die Verarbeitung von Gips zu abbindefähigen Produkten in der Baustoffindustrie wird dem Gips das chemisch gebundene Wasser über einen thermischen Prozess teilweise oder komplett entzogen. Für die Herstellung von Putzgipsen und Wandbauplatten wird ein Gips-Halbhydrat (CaSO₄*0,5H₂O) benötigt, dass bei Temperaturen zwischen 140 und 180 °C erzeugt wird. Für die Produktion von Gips-Estrichen sind deutlich höhere Temperaturen von über 500 °C notwendig, um ein wasserfreies Anhydrit (CaSO₄) herzustellen.

1. Temperaturstabilität von Hg-Additiv-Verbindungen

Neuere Veröffentlichungen und Patente zeigen, dass durch die Zugabe von verschiedenen Additiven zum REA-Wäscher die Quecksilber-Reemissionen, durch die Bildung von unlöslichen Hg-Verbindungen mit geringem Dampfdruck, stark verringert werden können.

Bei der Abtrennung des REA-Gipses von der ausgeschleusten REA-Waschwassersuspension wird ein Teil dieser Hg-Additiv-Verbindungen mit dem Gips ausgetragen und in die Weiterverarbeitungsprozesse eingetragen. Daher wurden im Labor verschiedene Hg-Additiv-Verbindungen hergestellt und auf ihre thermische Stabilität hin untersucht. Zum Einsatz kamen dabei sulfidische Fällmittel (TMT-15[®], Epofloc L1R sowie Na₂S₄), Feststoffadsorbentien (Aktivkohle Nortit GL 50, Chitosan sowie „weiße Aktivkohle“- ein oberflächenreiches Silikat) und Eisenhydroxid. Die Additive wurden mit einer Quecksilberchlorid-Lösung bei einem pH-Wert von 5 in der flüssigen Phase zur Reaktion gebracht, abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Untersucht wurde die thermische Freisetzung mit dem Gesamtquecksilberanalysator DMA 80 der Firma MLS, Leutkirch im Allgäu. Für die thermische Analyse war es teilweise

notwendig eine physikalische Verdünnung mit einem nahezu Hg-freien Gips herzustellen um die maximale Nachweisgrenze des Analysators nicht zu überschreiten. Die Proben wurden bei einer vorgegebene Temperatur ausgeheizt (30 Minuten) und das dabei mobilisierte Hg quantifiziert. Anschließend wurde dieselbe Probe erneut in den Analysator gefahren und auf die nächste zu untersuchende Temperatur gebracht und analysiert. Aus den Ergebnissen ließen sich die in Abbildung 1 dargestellten differentiellen und kumulierten Hg-Freisetzungdiagramme bestimmen.

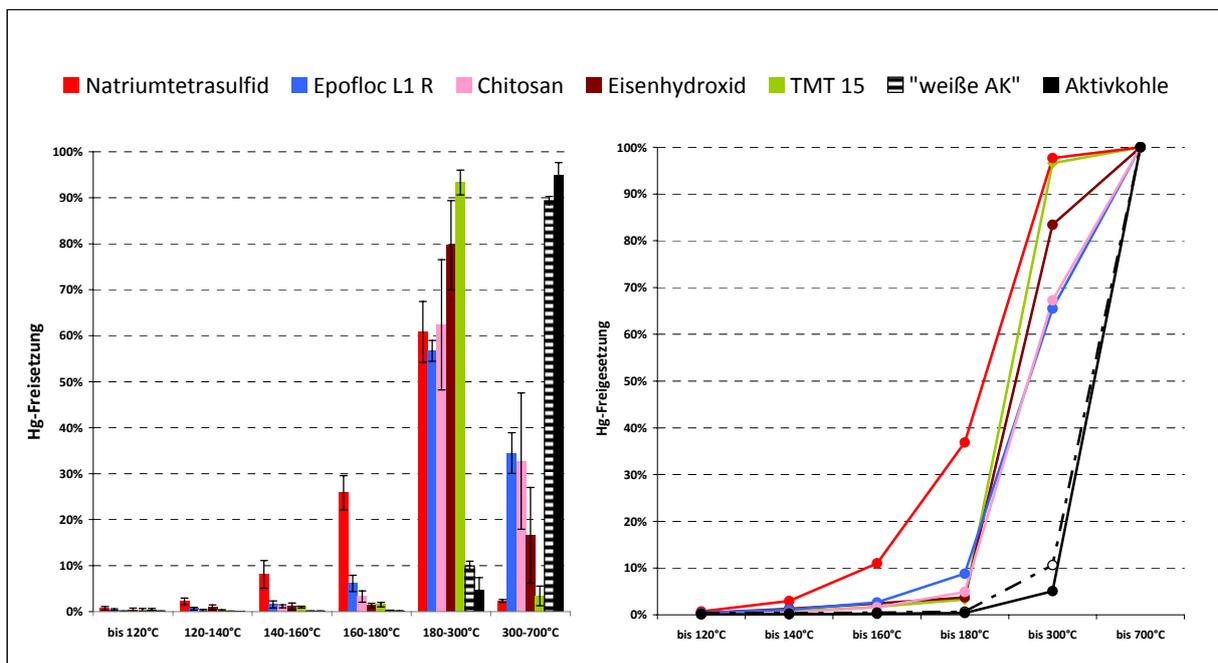


Abbildung 1: Differenzielle (links) und kumulierte (rechts) Hg-Freisetzung aus Hg-Additiv-Verbindungen

Es ist zu erkennen, dass bis zu einer Temperatur von 180 °C, mit Ausnahme des Na_2S_4 (Σ 37%) und Epofloc[®] (Σ 9%), die Additive weniger als 5 % des eingebundenen Quecksilbers freisetzen. Das heißt, dass bei der Verarbeitung des Gipses zum Halbhydrat (140 bis 180 °C) für Wandbauplatten und Putzmörtel ein Eintrag der Hg-Additiv-Verbindungen nur zu einer geringen Remobilisierung des Quecksilbers Anlass geben würde. Zwischen 180°C und 300°C wurde, ausgenommen die „weiße Aktivkohle“ und die Aktivkohle, der Hauptteil des Hg aus den Verbindungen freigesetzt. Am thermisch stabilsten erwiesen sich die „weiße“ und normale Aktivkohle, deren Hg-Freisetzung zu 90 bis 95 % erst im Temperaturintervall von 300 bis 700°C erfolgte.

Zudem zeigten die Untersuchungen, dass die thermische Stabilität des eingebundenen Quecksilbers, durch Zugabe bestimmter Additive zur REA, gezielt erhöht werden könnte.

2. Einfluss des Redoxpotentials im REA-Wäscher auf die Hg-Freisetzung im REA-Gips

Die Untersuchungen in diesem Abschnitt hatten den Einfluss des Redoxpotentials im REA-Wäscher auf die thermische Stabilität des im Gips eingebundenen Quecksilbers zum Gegenstand. Hierzu wurden Versuche an zwei REA-Blöcken in einem deutschen Steinkohlekraftwerk durchgeführt, bei denen durch die Variation der Oxidationsluftmenge das Redoxpotential in weiten Grenzen variiert werden konnte. Beprobt wurden zum einen der Sumpfbereich eines Einkreiswäschers, sowie der Quenschbereich eines Zweikreiswäschers. Die abgezogene REA-Suspension wurde vor Ort unter Luftabschluss mit einer SenTix® ORP Messsonde der Firma WTW auf das Redoxpotential hin vermessen und es wurden Gipsproben für die spätere Laboranalyse entnommen.

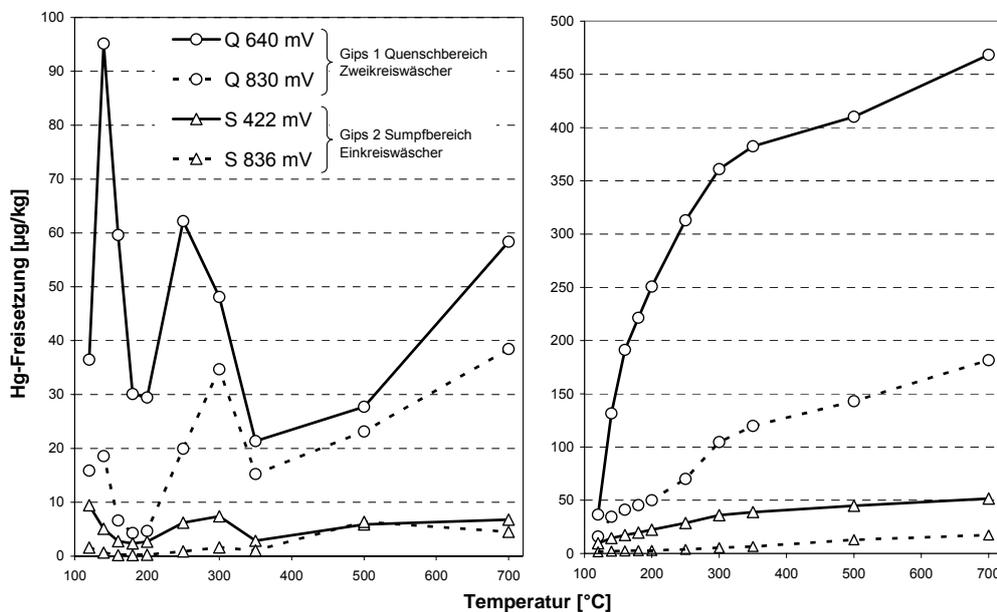


Abbildung 2: Differentielle (links) und kumulierte (rechts) Hg-Freisetzung aus REA-Gipsproben in Abhängigkeit der Temperatur und des Redoxpotentials im REA-Wäscher

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse der thermischen Stabilitätsuntersuchungen der REA-Gipse, die bei unterschiedlichen Redoxpotentials dem REA-Wäscher entnommen wurden, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei beiden Wäschern mit steigendem Redoxpotential der Gesamtquecksilbergehalt der Gipse um 60 % verringert wurde. Diese Minderung findet zum größten Teil im unteren Temperaturbereich bis 300°C statt; d.h. es werden weniger thermisch leicht mobilisierbare Quecksilberspezies in den Gips eingebunden (siehe linke differentielle Kurve von Abbildung 2). Dieses Verhalten wurde im Einkreis- wie auch im Zweikreiswäscher vorgefunden. Für Verarbeitung des REA-Gipses zum Halbhydrat würden bei der somit geringere Hg-Emissionen resultieren.

3. Quecksilberfreisetzung beim Abbindeprozess gebrannter REA-Gipse

Für die Herstellung der Endprodukte (z.B. Wandbauplatten) wird der gebrannte Gips mit Wasser angemischt worauf sich ein neues stabiles Kristallgefüge ausbildet. Dieser exotherme Abbindeprozess dauert nur wenige Minuten, wobei im technischen Prozess anschließend eine Trocknung (ca. 1 h bei 100 °C) nachgeschaltet ist, um überschüssiges Wasser aus dem Produkt zu entfernen.

Es stellte sich die Frage, ob es in diesem Teilprozess ebenfalls zu einer Quecksilberfreisetzung kommt. Um diese Frage experimentell im Labor zu überprüfen wurde eine Versuchsanordnung, wie sie in Abbildung 3 dargestellt ist, gewählt.

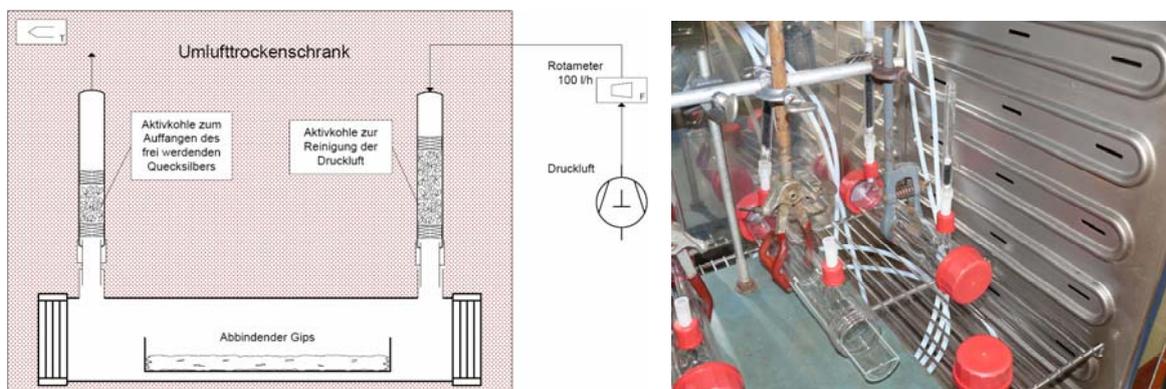


Abbildung 3: Schematischer Aufbau und Foto der Versuchsanlage

Der abbindende Gips befand sich auf einem Glasschiffchen in einem Glaszylinder, durch den ein definierter Volumenstrom an quecksilberfreier Luft geleitet wurde. Quecksilber, welches während des Abbindens frei wurde, sammelte sich auf dem zweiten Aktivkohleröhrchen am Ausgang. Die Versuchsanordnung wurde in einem Umlufttrockenschrank verbaut, so dass über die Abbindezeit die Temperatur (zwischen 20 und 100 °C) konstant gehalten werden konnte. Aus dem Quecksilbergehalt und der Masse des eingesetzten technischen Halbhydrates ließ sich über die Analyse der Hg-Masse auf der Aktivkohle bestimmen, wie hoch der Anteil des freigesetzten Hg nach einer bestimmten Abbindezeit war und ob der Zusatz verschiedener Stoffe die Hg-Freisetzung verringerte.

In Abbildung 4 (links) ist der zeitliche Verlauf der Hg-Freisetzung je eines technischen α - und β -Halbhydrates bei einer Abbinde temperatur von 20 °C dargestellt. Es wird deutlich, dass der Hauptteil der Hg-Freisetzung in den ersten Tagen statt fand und anschließend nur noch geringfügig anstieg. Dies ist sowohl beim α - als auch beim β -Halbhydrat der Fall. Abbildung 4 (rechts) zeigt den Einfluss der Zugabe von TMT-Lösung in verschiedenen molaren Hg:S-

Verhältnissen zum Anmischwasser. Bereits ab einem Verhältnis von 1:1 war eine Minderung von über 80 % im Vergleich zu den Versuchen ohne TMT zu verzeichnen. Eine weitere Erhöhung des Hg:S-Verhältnisses auf 1:20 hatte keinen weiteren signifikanten Effekt. Die TMT-Zugabe hatte in diesen geringen Konzentrationen keinen merklichen Einfluss auf den Geruch der Abbindeprodukte.

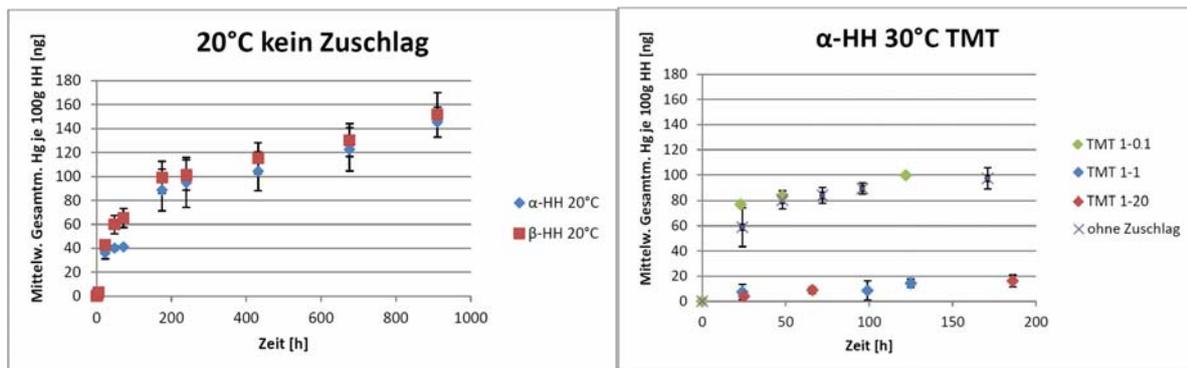


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Hg-Freisetzung aus abbindenden Gips-Halbhydraten bei 20 °C (links, ohne Zuschläge) und 30 °C (rechts, ohne und mit TMT-Zugabe in molaren Hg:S-Verhältnissen).

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden verschiedene Ansätze entwickelt, die die Hg-Emissionen auf der Seite der Gips verarbeitenden Industrie verringern könnten.

- Verschiedene Zusätze zum REA-Wäscher führten zu im Niedertemperaturbereich bis 180 °C thermisch weitgehend stabilen Hg-Verbindungen. Es ist jedoch noch zu untersuchen, welchen Einfluss diese Zusätze auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Gipsbauprodukte haben.
- Wurde der REA-Wäscher mit hohem Redoxpotential betrieben, verringerte sich der Gesamtquecksilbergehalt des Gipses, insbesondere wurden thermisch leichter flüchtige Hg-Spezies in einem geringeren Maße inkorporiert. Es sollte dabei allerdings beachtet werden, dass durch diese Redoxfahrweise auch die SO₂-Minderung und andere chemische Mechanismen in der REA beeinflusst werden.
- Beim Abbindeprozess von gebranntem REA-Gips konnte eine geringe Hg-Freisetzung festgestellt werden, die sich durch den Zusatz von Additiven gemindern ließ. Es muss in Folgeuntersuchung der Einfluss dieser Zusätze auf die mechanischen und andere Eigenschaften der Gipsbauprodukte untersucht werden.