



Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Zentrum für Ingenieurwissenschaften

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Quecksilberabscheidung in der nassen Rauchgasentschwefelung von Kohlekraftwerken

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jan Schütze
geboren am 30.08.1981 in Markranstädt

Gutachter:
Prof. Dr.-Ing. Heinz Köser
Prof. Dr., techn. Günter Scheffknecht

Tag der öffentlichen Verteidigung:
20.02.2013

Beiträge zum Umweltschutz

Band 6/2013

Jan Schütze

**Quecksilberabscheidung in der nassen Rauchgas-
entschwefelung von Kohlekraftwerken**

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Halle, Univ., Diss., 2013

Copyright Shaker Verlag 2013

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1897-4

ISSN 1611-8057

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bzw. Otto von Guericke Universität Magdeburg im Zeitraum 2007-2012. Während dieser Zeit bearbeitete ich die VGB geförderten Projekte:

- VGB-Nr. 293 “Einfluss der Mitverbrennung quecksilberhaltiger Sekundärbrennstoffe auf die Rauchgasreinigung” und
- VGB-Nr. 313 “Optimierung der nassen Hg-Abscheidung aus Rauchgasen von Kohlekraftwerken im Fall der Co-Verbrennung quecksilberreicher Sekundärbrennstoffe”

sowie mehrere weitere Projekte in kohlegefeuerten Kraftwerken.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei der VGB-Forschungsstiftung für die finanzielle Förderung und den Mitgliedern des VGB-Arbeitskreises Abgasreinigung für die hilfreichen Diskussionen danken. Ein ebensolcher Dank gebührt den zahlreichen Unterstützern im Kraftwerk, deren Mithilfe wesentlich zum Gelingen der betrieblichen Versuche beigetragen hat.

Meinen Diplomanden und Projektstudenten Sebastian Hopf, Daniel Kunth, Steffen Neumann, Paula Rieche und Sven Weißbach danke ich für die tatkräftige Unterstützung v. a. in Punkto Laborarbeit. Für die wissenschaftlichen Gespräche und Entwicklung von Theorien möchte ich neben diesen Personen speziell Prof. Dr. Heinz Köser für zahlreiche Anregungen sowie für die fachliche Betreuung dieser Arbeit einen großen Dank aussprechen.

Das kollegiale Ambiente durch die ehemaligen sowie aktuellen Mitarbeiter des Institutes für Umweltschutztechnik und die Hilfe durch die technische Werkstatt sowie Glasbläserei haben ebenso wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, die mich zur Promotionszeit stets unterstützt haben.

“Des Menschen Herz ist gleich wie Quecksilber,
das jetzt da, bald anderswo ist,
heute so, morgen anders gesinnt.”

Martin Luther

Kurzfassung

Ein wesentlicher Beitrag zur Minderung der Quecksilber-Emissionen aus kohlegefeuerten Kraftwerken kann im Verfahrensschritt der Rauchgasentschwefelung (REA) erfolgen. In der nassen Gaswäsche wird vorwiegend die oxidierte Quecksilberspezies (Hg^{ox}) gebunden. Gleichzeitig stellt das abgeschiedene, gelöste Quecksilber (Hg_{aq}) eine Quelle für Re-Emissionen dar. Die Ursachen hierfür wurden näher untersucht. Einerseits besitzen die in Lösung befindlichen Hg-Salze einen Dampfdruck, welcher in Form der Hg^{ox} -Re-Emission unter Laborbedingungen quantifiziert und mit den technischen Gegebenheiten verglichen wurde. Andererseits wurden Nebenbestandteile der Waschsuspension als Ursache für Reduktionsreaktionen und die damit verbundene Re-Emission an elementarem Quecksilber (Hg^{el}) identifiziert.

Weitere Untersuchungen befassten sich im Labor- und Betriebsmaßstab zielgerichtet mit der Minderung der Hg-Re-Emission. Getestet wurden zunächst die Einflüsse von Betriebsparametern auf die Hg-Chemie der REA-Suspension. Konkret wurden die Parameter pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential betrachtet. In fortführenden Versuchen wurden Additive (Komplexierungs-, Adsorptions- und sulfidische Fällmittel) zur Hg-Emissionsminderung eingesetzt. Da die sulfidische Fällung, wie auch die Adsorption, das gelöste Hg in die Feststoffphase überführt, wurden Maßnahmen zur Minimierung der Hg-Konzentration im Gips erprobt.

Abstract

The essential contribution for lowering mercury emissions from coal-fired power stations ensues in process step of flue gas desulphurization (FGD). In the wet scrubber mainly the oxidized mercury species (Hg^{ox}) is bound. At the same time the removed dissolved mercury (Hg_{aq}) is a source for re-emissions. The reasons for these purposes were checked experimentally. On the one hand dissolved Hg-salts have a vapor pressure, which got quantified as Hg^{ox} -re-emission in laboratory and compared to technical conditions. On the other hand the constituencies of scrubbing suspension were identified as a reason for reduction reactions combined with re-emissions of elemental mercury (Hg^{el}).

Additional experiments in lab and technical scale concerned the lowering of the Hg-re-emission. First tests contained effects of process parameters to Hg-chemistry in FGD-suspensions. In detail, the parameters pH-level, temperature and oxidation reduction potential were considered. At continious experiments additives (for complexation, adsorption and sulfidic precipitation) were used for lowering Hg-emission. Because sulfidic precipitation and adsorption convey dissolved Hg into the solid state, methods were proved to minimize Hg-concentration of the gypsum.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen zum Quecksilber	4
2.1 Stoffeigenschaften	4
2.2 Toxizität	5
2.3 Gesetzgebung zur Hg-Emission	7
2.4 Nutzung und Vorkommen	8
2.5 Globale Hg-Emissionssituation	9
2.6 Hg-Abscheidung im Kohlekraftwerk	10
3 Versuchsdurchführung	14
3.1 Kurzzeit-Wäscherversuche	14
3.2 Versuche zur Stabilität von sulfidischen Fällmitteln	19
3.3 Versuche zur Hg_g^{el} -Minderung	20
3.4 Simulation der Gipswäsche und REA-Waschwasseraufbereitung	20
3.5 Atlaszelltest zur Hg-Einspeicherung in Gummierungen	21
4 Emissionsphänomenologie unterschiedlicher Hg-Spezies	23
5 Rolle der REA-Prozessparameter für Hg-Emissionen	29
5.1 REA-Wäschertemperatur	29
5.2 Bestimmung von technischen Henry-Koeffizienten im REA-Absorber	33
5.3 pH-Wert bedingte Hg-Re-Emissionen	34
5.4 Einfluss des Redoxpotentials auf Hg-Emissionen	39
6 Wirkung von REA-Nebenbestandteilen auf die Hg-Emission	45
6.1 Metalle	45
6.2 Selendioxid	50
6.3 Ammonium	52
6.4 SO-Verbindungen	52
6.4.1 Sulfit	52
6.4.2 Thiosulfat	54
6.4.3 Dithionit	55
6.4.4 Peroxodisulfat	57
6.5 SN-Verbindungen	57
6.6 Oxidationsmittel	59
6.7 Organische Säuren	60
6.8 Antischaummittel	61

7	Hg-Minderung mittels Komplexierung	63
7.1	Untersuchungen an Modellsuspensionen	64
7.2	Untersuchungen an technischen Suspensionen	66
8	Hg-Minderung mittels sulfidischer Fällmittel	70
8.1	Untersuchungen an Modellsuspensionen	70
8.2	Untersuchungen an technischen Suspensionen	74
8.3	Untersuchungen zur Stabilität der Fällmittel	76
9	Hg-Minderung mittels Adsorption	79
9.1	Untersuchungen zur Adsorption an Modellsuspensionen	81
9.2	Untersuchungen zur Adsorption an technischen Suspensionen	82
9.3	Alternative Sorptionsmittel	84
9.3.1	Chitin und Chitosan	84
9.3.2	natürliche und synthetische Zeolithe	86
9.3.3	Trockenasche als Sorptionsmittel	87
10	Betriebsversuche in der REA	90
10.1	Beeinflussung von Hg-Chemie und Redoxpotential	90
10.1.1	Regelung von Oxidationsluftmenge und L/G-Verhältnis	91
10.1.2	Halogeniddosierung zur Steuerung des Redoxpotentials und der Hg-Emission	96
10.2	Einfluss von pH-Wert und Lastzustand	105
10.2.1	pH-bedingte Re-Emission in der Zweikreis-REA	105
10.2.2	Abhängigkeit der Hg-Emission vom Lastzustand	106
10.3	Erfahrungen zur Minderung von Hg-Emissionen in Kraftwerk-REAs	107
11	Hg-Minderung von Gips in der REA-Abwasser-Aufbereitung	112
11.1	Hg-Emissionsminderung in der RAA	115
11.2	Hg-Stabilität im Gips	115
11.3	Optimierung der RAA nach Hg-Minderung in der REA	119
12	Hg^{el}-Minderung in REA-Suspensionen	128
13	Hg-Einspeicherung in REA-Gummierungen	134
13.1	Modellexperimente zur Hg-Einspeicherung	135
13.2	Hg-Gehalte technischer Gummiprüben	139
14	Zusammenfassung	142
15	Anhang	146
15.1	Entschwefelung im Kraftwerk	146
15.2	Fehlerbetrachtung	148
15.2.1	Fehler bei der Dampfdruckmessung	148
15.2.2	Minderbefunde bei der Hg _{aq} -Bestimmung mittels SnCl ₂ -Aufschluss .	151
15.2.3	Fehler bei der Redoxpotentialbestimmung	151
15.3	Hg-Rücklösung in der RAA	153
15.3.1	H ₂ O ₂ , OCl ⁻ und ClO ₂ ⁻ als Oxidationsmittel	153
15.3.2	Oxidation mittels Ozon	155
15.4	sonstige Abbildungen	157

15.5 Tabellen	158
Literaturverzeichnis	178

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prozentuale Verteilung der weltweiten Primärenergiebereitstellung (2010) nach [BP, 2011] sowie der Stromerzeugung in der BRD (2011) nach [BDEW, 2012]	1
2.1	Verschiebung und Abscheidung verschiedener Hg-Spezies im Prozess der Abgasreinigung	11
3.1	Aufbau der Versuchsanordnung zur Hg-Dampfdruck-Bestimmung über REA-Modellwaschsuspensionen	14
3.2	Abhängigkeit des mittleren Korndurchmesser (d_{50}) und der Hg-Feststoffkonzentration von der Belüftung mittels Fritte (Porosität G2)	17
3.3	Einfluss des Volumenstroms auf die Hg_g^{ges} -Konzentration in Abhängigkeit von pH-Wert und Gipszusatz	19
3.4	Aufbau der Atlaszelle für Adsorptionsversuche der REA-Gummierung	21
4.1	Hg_{aq} -Aufstockung mit verschiedenen Hg-Spezies in die technische Suspension KW B und KW F	24
4.2	Auswirkung der sukzessiven Zugabe von Halogenid-Liganden auf den Hg-Dampfdruck im deionisierten Wasser ($T=66^\circ\text{C}$)	24
4.3	Aufstockungsverhalten von Hg-Verbindungen im deionisierten Wasser	25
4.4	Henry-Koeffizient in Abhängigkeit der Hg_{aq} -Konzentration unterschiedlicher Hg-Verbindungen	26
4.5	Wirkung des $nI:nHg_{aq}$ -Verhältnisses auf den Henry-Koeffizienten bei Zugabe von Hg_{aq}	27
4.6	Wirkung des $nI:nHg_{aq}$ -Verhältnisses auf den Henry-Koeffizienten bei Zugabe von Iodid	27
5.1	Hg-Gaskonzentration in Abhängigkeit von der Wäschertemperatur	29
5.2	Henry-Koeffizient im HgX_2-H_2O -System in Abhängigkeit von der Temperatur	31
5.3	Henry-Koeffizient in Abhängigkeit von der Wäschertemperatur in verschiedenen technischen Suspensionen	32
5.4	Henry-Koeffizienten verschiedener REA-Absorber in Abhängigkeit des Komplexierungsverhältnisses $nI:nHg_{aq}$	33
5.5	Berechnetes Stabilitätsdiagramm von Hg-Spezies bei 25°C und 1 atm in Abhängigkeit von pH-Wert und O_2 -Konzentration aus [Kim, 2004a]	34
5.6	Einfluss pH-Wert auf die Hg_g -Konzentration sowie pH-bedingter Hg_g^{el} -Anteil in Modellsuspensionen mit Gips D	35
5.7	Einfluss von verschiedenen Gipsqualitäten und des pH-Wertes auf den Hg_g -Re-Emission sowie Hg_g^{el} -Emissionsanteil	36
5.8	pH-Abhängigkeit der Hg_g -Konzentration und des Hg_g^{el} -Anteils an der Emission in technischen Suspensionen des KW F	37

5.9	pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials und der Hg_{aq} -Konzentration in technischen Suspensionen des KW F	38
5.10	Hg-Löslichkeit in technischen Suspensionen in Abhängigkeit vom Redoxpotential	41
5.11	Hg-Emission in Abhängigkeit von Hg_{aq} und Redoxpotential bei technischen Suspensionen des KW F	42
5.12	Nachbildung des “abknickenden” Aufstockungsverhaltens durch HgI_2 und $HgCl_2$ -Dosierung zu deionisiertem Wasser	43
6.1	Stabilitätsdiagramm des Eisen-Wasser-Systems (1 M bei 25 °C) nach [Stumm, 1992]	46
6.2	Stabilitätsdiagramm des Mangan-Wasser-Systems (1M bei 25 °C) nach [WOU, 2011] sowie des Kupfer-Wasser-Systems (1 mM bei 25 °C) nach [FactSage, 2007]	47
6.3	Wirkung von Eisen-, Kupfer- und Mangan-Ionen auf die Hg_g^{ges} -Emission in RSL 1	47
6.4	Einfluss des pH-Wertes auf die metallversetzten RSL-Suspensionen	48
6.5	Wirkung von Eisen (Fe^{2+} und Fe^{3+}) auf die Hg-Emission und Hg_{aq} -Gehalte in RSL1	48
6.6	Hg-Bilanzierung des Versuchs mit 500 mg/l $Fe(II)$ in der Modellsuspension bei pH 6 sowie partikelgrößenabhängige Hg-Verteilung nach [Blythe, 2011]	49
6.7	Wirkung von SeO_2 in den Modellsuspensionen RSL1/2 bei 60 °C, pH 3-8	51
6.8	Stabilitätsdiagramm für das Se- O_2 - H_2O -System bei 25 °C, 1 atm	51
6.9	Auswirkungen von Sulfit auf Hg im deionisierten Wasser	52
6.10	Wirkung von Thiosulfat in Modellsuspensionen RSL1/2	54
6.11	Wirkung von Dithionit auf die Hg-Emission und Hg_{aq} -Konzentration in Modellsuspensionen RSL1/2	55
6.12	Wirkung von Peroxodisulfat in der Modellsuspension RSL1	57
6.13	Chemische Umwandlungsprozesse von SN-Verbindungen nach [Gutberlet, 1996]	58
6.14	Auswirkungen von HATS, HADS und IDS auf die Hg_g^{ges} -Konzentration in den Modellsuspensionen RSL1/2	59
6.15	Wirkung der Oxidationsmittel auf die Hg-Re-Emission in der RSL1-Modellsuspension	60
6.16	Wirkung von Humin-, Adipin- oder Ameisensäure auf die Hg_g -Konzentration in RSL1	61
7.1	Minderung der Hg_g -Konzentration mittels Komplexierung durch EDTA oder Halogenide in RSL1	64
7.2	Minderung der Hg_g -Konzentration unter Einsatz von Cyanid-haltigen Komplexierungsmitteln in RSL1	65
7.3	Minderung der Hg_g -Konzentration mittels Komplexierung unter Einsatz von gelben Blutlaugensalz, Bromid und Iodid in technischen Suspensionen	66
7.4	Nach Gleichung 7.7 und 7.8 berechnete molare Verhältnisse $nX:nHg$ [mol:mol] sowie abgeleitete Wirkverhältnisse der Halogenide	68
8.1	Hg-Minderung in der RSL1-Suspension mittels Pravo1, Pravo2 und Pravo3	71
8.2	Hg-Minderung in der RSL1-Suspension mittels Nalco71281 und Nalco8702	72
8.3	Hg-Minderung in der RSL1-Suspension mittels Natriumdimethyldithiocarbamat ($NaDMDTC$), EpoflocL1R und TMT15	72

8.4	Bilanzierung der Fällungsversuche mittels TMT15 ($nS : nHg = 20 \text{ mol/mol}$) in Abhängigkeit vom pH-Wert sowie Hg-Gehalte der Feinteile und deren Verdünnung durch Gips in RSL1	73
8.5	Hg-Minderung mittels EpoflocL1R in technischen Suspensionen	74
8.6	Hg-Minderung mittels Nalco 8702 in den technischen Suspensionen KW B, KW G und KW F	75
8.7	Hg-Minderung mittels TMT15 in den technischen Suspensionen KW N und KW F	75
8.8	Reduktionsstabilität der Hg-S-Bindung unter Stickstoffbegasung	77
9.1	Hg_g^{ges} - und Hg_{aq} -Minderung in Abhängigkeit von der Dosierate mittels Norit GL50 sowie Lhoist MinsorbAS in RSL1	82
9.2	Minderung der Hg_g - und Hg_{aq} -Konzentration mittels NoritGL50 und Minsorb AS in technischen Suspensionen	82
9.3	Minderung der Hg_g - und Hg_{aq} -Konzentration mittels Filterasche des KW N in technischer Suspension	88
10.1	Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials E_H , der Hg_g^{ges} - (Betriebsmessung) und Hg_{aq} -Konzentration am Kraftwerk F	90
10.2	Wirkung des L/G-Verhältnisses (Variation der Sprühebenen und Oxidationsluftmenge) auf das Redoxpotential sowie Überblick über die Suspensionsbeprobungen am Wäscher F1	92
10.3	Aufstockungsverhalten in Abhängigkeit vom Redoxpotential der Suspensionen KW F1	94
10.4	Vorversuch zur Stabilität des Redoxpotentials bei Abschaltung des Oxidationsluftgebläses am KW F2	95
10.5	Verlauf des Redoxpotentials, der SO_2 -Roh- und -Reingaskonzentration, des Kohlemassenstromes sowie des Sauerstoff-Reingas- und -Suspensionsgehaltes während der Iodid-Dosierung zur Suspension KW F2	97
10.6	Ergebnisse der Hg-Aufstockung in Suspensionsproben (rechts) und Verlauf der Hg-Suspensions-Gehalte sowie des Gipsweißgrades (links) während der Iodid-Dosierung an der REA F2	99
10.7	Wechselwirkung zwischen Redoxpotential E_H und Halogenidkonzentration	100
10.8	Zeitlicher Verlauf von Redoxpotential, SO_2 -Konzentrationen, Lastzustand (Kohle), O_2 -Konzentration sowie Hg-Emission bei Bromid- und Iodiddosierung	102
10.9	Zeitlicher Verlauf der Br^- , I^- , Hg_{aq} , SO_3^{2-} - und $O_{2,aq}$ -Konzentration sowie des Redoxpotentials E_H während der Bromid- und Iodid-Dosierversuche	103
10.10	Vergleich der Hg-Betriebsmessung (Durag HM 1400) mit der Hg-Speziesbestimmung (Dowex/Aktivkohle-Methode)	104
10.11	Einfluss des Lastzustandes und des L/G-Verhältnisses auf die Hg-Re-Emission am Wäscher KW M	106
11.1	Schaltungsvergleich RAA-Aufbau einstufig nach Stand der Technik, Steag mit nachgeschalteter Hg-Ausschleusung und E.On mit vorgeschalteter Hg-Ausschleusung	114
11.2	Hg-Emissionen bei unterschiedlichen Schaltungsvarianten der RAA - A) Stand der Technik-Schaltung mit Hydroxidfällung vor TMT-Dosierung B) emissionsarme Schaltung mit TMT-Dosierung vor Hydroxidfällung	115

11.3	Optimierte Schaltungsvariante der REA-Abwasseraufbereitung zur Hg-Ausschleusung	116
11.4	Temperaturabhängige Hg-Freisetzung am Beispiel der Gipsfraktion (Hydrozyklonunterlauf) des KW F2 in unterschiedlichen Betriebsphasen der Redoxfahrweise	117
11.5	Temperaturabhängige Hg-Freisetzung am Beispiel der Absorberfeststoffe des KW F2 in unterschiedlichen Betriebsphasen	117
11.6	Temperaturabhängige Hg-Freisetzung am Beispiel der Absorberfeststoffe des KW M in unterschiedlichen Betriebsphasen mit(x)/ohne (-) Feinteilausschleusung (FTA) und mit (x) / ohne (-) TMT15-Dosierung	118
11.7	Literaturangaben zu Temperaturbereichen der Verflüchtigung unterschiedlicher Hg-Verbindungen	119
11.8	Einfluss der Waschzyklen auf den Hg_s -Gehalt, den d_{10} -Korndurchmesser und den Weißgrad von Gips	121
11.9	Hg_g -Konzentration bei der Hg_{aq} -Rücklösung in Abhängigkeit von der ClO^- -Dosiermenge	124
11.10	Eignung des Redoxpotentials als Indikator zur Hg-Rücklösung an zwei technischen Suspensionen	124
11.11	Einfluss der Suspensionsmatrix auf die Hg-Rücklösung am Beispiel des durch TMT 15 gefälltem Hg_{aq}	125
11.12	Beispiel zur Optimierung der Hg-Abscheidung in der REA-Abwasseraufbereitungsanlage nach Stand der Technik	126
12.1	Hg_g^{el} -Abscheidung in technischen REA-Suspensionen des KW F bei normalen und erhöhten Redoxpotential	130
12.2	Speziesbetrachtung bei der Hg_g^{el} -Abscheidung in sauren technischen REA-Suspensionen des KW F1a	131
12.3	Hg_g^{el} -Abscheidung mittels pH-bedingter Eisenfällung anhand der technischen Suspension des KW G	131
13.1	Möglichkeiten des Korrosionsschutzes im Kraftwerk	134
13.2	pH-Abhängigkeit der Hg-Einspeicherung in Gummierung mit Kontakt zur Flüssigphase sowie Hg-Frachtabnahme nach 21 d in der Modellsuspension RSL2	136
13.3	Tiefenprofil der Hg-Adsorption in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur und Kontaktphase nach 21 d in RSL2 bei 10 mg/l Hg_{aq}	137
13.4	Spezifische Adsorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Modellsuspension, Temperatur und Kontaktphase über die Versuchsdauer	139
15.1	Übersicht über SO_2 -Abscheideverfahren	146
15.2	Häufigkeitsverteilung der Hg_{aq} -Konzentrationsbestimmung (vor Additivzusatz) der RSL1/2 Suspensionen	149
15.3	Messfehlerermittlung bei der Dampfdruckbestimmung des Ausgangszustandes (vor Additivzusatz) der RSL1 Suspension, n=217	150
15.4	Messfehlerermittlung bei der Dampfdruckbestimmung des Ausgangszustandes (vor Additivzusatz) der RSL2 Suspension, n=28	150
15.5	Einfluss von Hg-Komplexbildnern auf die Hg_{aq} -Bestimmung mit $SnCl_2$ -Aufschluss (2,5 Ma% $SnCl_2$, 1,2 M HCl als Reduktionsvorlage)	151
15.6	Simulation des CO_2 -Einflusses auf den pH-Wert am Beispiel der REA-Waschsuspensionen aus dem KW D sowie der RSL1-Suspension	152

15.7 Vergleich unterschiedlicher Redoxsonden während des Transportzeitraums von Probenahme bis Versuchsbeginn im Labor	153
15.8 Rücklösung von gefällttem Hg mittels H_2O_2 (links pH 7,8, rechts pH<2) . .	153
15.9 Rücklösung des abgeschiedenem Hg am Unterlauf des Hydrozyklons im KW F4 mittels H_2O_2 -Zugabe	153
15.10 Rücklösung des gefällttem Hg im Oberlauf des Hydrozyklons mittels $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	154
15.11 Rücklösung des abgeschiedenem Hg mittels ClO^- in technischen Suspen- sionen	154
15.12 Rücklösung des abgeschiedenem Hg mittels $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in Suspension des Hydrozyklonoberlaufs im KW E	154
15.13 Rücklösung des abgeschiedenem Hg mittels gestufter NaClO_2 -Zugabe in der sauren Gipswaschlösung (pH 3) des KW F	155
15.14 Hg-Rücklösung sowie Redoxspannung in Abhängigkeit des Ozoneintrags in die Suspension des KW N	156
15.15 Aufbau und Schaltung der REA samt Nebenanlagen (ohne DeNOx-Kataly- sator) nach [Kneissel, 1989]	157
15.16 Stabilitätsdiagramme des Hg-OH-Cl-Systems in der Flüssigphase (0,5 mM = 100 mg/l Hg_{aq}) aus [Kim, 2004b]	157
15.17 Stabilitätsdiagramme des Hg- SO_4 -Systems in der Flüssigphase (0,5 = 100 mg/l mM Hg_{aq}) aus [Kim, 2004b]	158

Tabellenverzeichnis

2.1	Kristalline Eigenschaften nach [Clever, 1985] und Wasserlöslichkeiten verschiedener Quecksilberverbindungen bei 25°C	4
2.2	Nach B3PW91- [Donald, 2009], HF- und MP2-Methode [Tossel, 1999] berechnete und nach EXAFS-Analyse gemessene [Kim, 2004a] Bindungsabstände für Hg-Verbindungen in [Å]	5
2.3	Übersicht von quecksilberspezifischen Grenz- und Richtwerten	8
2.4	Geschätzter, europäischer Hg-Verbrauch im Jahr 2007 nach [Europa, 2008]	9
2.5	Weltweiter jährlicher Hg-Abbau in [t/a]	9
2.6	Weltweite natürliche und anthropogene Hg-Emissionen [t/a]	10
2.7	Hg-Bilanzierung der Ausgangsströme in kohlegefeuerten Kraftwerken . . .	11
3.1	Chemische Zusammensetzung der Modellsuspension sowie bedeutende Parameter technischer Rohsuspensionen	15
3.2	Physikalische Parameter und Eluierbarkeit der unterschiedlichen Gipsqualitäten (Cl, Br, I, SO ₄ ²⁻ -Bestimmung mittels Ionenchromatographie / Elementbestimmung Al-Zn mittels ICP-Analyse am Perkin Elmer Optima 3300 DV)	16
3.3	Aus Abbildung 3.3 abgeleitete Formeln zur Ermittlung des Hg-Konzentrations-Gleichgewichtes, errechnete Hg-Konzentrationen an den Betriebspunkten $\dot{V}=1$ l/h und $\dot{V}=200$ l/h sowie deren Quotient $K_{eq}=\text{Hg}_{\dot{V}=1\text{l/h}}^{\text{ges}}/\text{Hg}_{\dot{V}=200\text{l/h}}^{\text{total}}$.	19
4.1	mittlere Henry-Koeffizienten unterschiedlicher Hg-Verbindungen bei 60°C (333 K) aus den Versuchen der Abbildung 4.4	26
5.1	Konstanten zur Ermittlung des temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten unter Einbeziehung der Komplexierung nach [Kanefke, 2008]	30
5.2	Konstanten zur Berechnung des Henry-Koeffizienten nach Abbildung 5.2 und Gleichung 5.3	31
5.3	Gegenüberstellung der berechneten und gemittelten experimentellen Henry-Koeffizienten aus Abbildung 4.4 sowie Literaturdaten für 60°C	32
5.4	Konstanten zur Berechnung der Henry-Koeffizienten (nach Gleichung 5.3 für die Suspensionen KW N aus Abbildung 5.3) sowie der berechnete Henry-Koeffizient für 60°C	32
5.5	Kennlinien für die maximale Hg _{aq} -Konzentration der Abbildung 5.10	41
6.1	Wirkung von nullwertigem Eisen und Kupfer auf Hg _g - und Hg _{aq} -Gehalte in RSL1	50
6.2	Hg-Belastung von Gips und Feinteilen samt Standardabweichung nach Zusatz von SeO ₂ und 480 mg/l Disulfit bei einer Hg _{aq} -Startkonzentration von 10 mg/l	52
6.3	Disulfitdosierung (480 mg/l) zu den RSL-Suspensionen unterschiedlicher pH-Bereiche	53

6.4	Hg-Bilanzierung der Experimente mit Thiosulfat und Dithionit-Zusätzen zu Modellsuspensionen	56
6.5	Hg _g ^{ges} - und Hg _{aq} -Quotienten für die Versuche mit Antischaummittel Antimussol FN200 in der technischen Suspension KW F	62
7.1	Stabilitätskonstanten ausgewählter Hg-Verbindungen nach [Lidin, 1995] bei 25°C	63
7.2	Konstanten zur Berechnung der Hg-Minderung durch Komplexierung nach Gleichung 7.7 und 7.8	67
7.3	Vergleich des nach Gleichung 7.10 ermittelten Komplexierungsgrades mit der Hg-Minderung nach Gleichung 7.7	68
8.1	pH-Abhängigkeit der Hg-Minderung in RSL1 am Beispiel von Pravo2 mit nS : nHg = 6 mol/mol (36 mg/l Pravo2)	71
8.2	Oxidations- (nS:nHg=20, RSL1-Suspension) und pH-Wert-Stabilität (für reversible Flockung in RSL2-Lösung) von an-/organischen sulfidischen Fällmitteln	76
9.1	Eigenschaften der eingesetzten Sorbentien [Norit, 2007]	80
9.2	Vergleich der prozentualen Hg-Minderung unterschiedlicher Aktivkohlequalitäten bzw. Herdofenkoks (HOK) in der Modellsuspension (jeweils 250 mg/l Kohle; RSL1, Gips C, 10 mg/l Hg _{aq} , 60°C)	81
9.3	Hg-Feststoffbelastung durch die Sorbentien MinsorbAS und Norit GL50 in den KW F REA-Suspensionen	83
9.4	Übersicht maximale Hg-Beladung alternativer Sorptionsmittel	85
9.5	Hg _{aq} -Minderung und Adsorptionskapazität während des Langzeitversuches mit RSL1-Suspension (2 g/l Adsorptionsmittel, pH 6, 20°C, 150 g/l Gips C)	85
9.6	Übersicht über Eigenschaften und Wirkung der untersuchten natürlichen (nat.) und synthetischen (syn.) Zeolithe	86
9.7	Hg _{aq} -Abscheidung im Langzeitversuch (RSL1, 10 mg/l Hg _{aq} , 20°C, 2 g/l Zeolith) und die daraus ermittelte Adsorptionskapazität (AK)	87
9.8	Hg _{aq} -Minderung mittels 1 g/l Asche unterschiedlicher Kraftwerke in der Suspension KW N (T=30°C, Hg _{aq} -Startkonzentration 0,5 mg/l)	88
10.1	Absorberkenndaten der REA F1 mit 0,65 Mio.Nm ³ /h tr. Abgas	91
10.2	Reinigungsleistung der REA F1	91
10.3	Analyseergebnisse der Suspensionsproben des Hauptwäschers F1 zum Großversuch Redoxpotential	93
10.4	Analyseergebnisse der Suspensionsproben aus dem Vorwäscher der REA F1	94
10.5	Analyseergebnisse der Suspensionsproben hinsichtlich AOX-, Dithionat-, Peroxodisulfat sowie Halogenid-Konzentrationen während des Iodid-Dosierversuches an der REA F2	98
10.6	Übersicht zum Verlauf der Halogeniddosierung und Umfang der Probenahme	101
10.7	AOX, Halogenid-, Dithionat- und Peroxodisulfatkonzentrationen während/ nach der Bromid- und Iodiddosierung an der REA F2	104
10.8	Hg-Gehalte in den Tagesmischproben von Kohle und Flugasche	105
10.9	Hg-Gehalte in den Gipsproben verschiedener Gipshydrozyklonunterläufe (vor Gipsband; nicht gewaschener Gips)	105
10.10	Vergleich der Wäscherkenndaten von zwei Zwei-Kreis-Wäschern inklusive Standardabweichung	106

10.11	Verbrauchskosten für die sulfidische Fällung in der REA und das Flugstromverfahren mit Aktivkohle	109
10.12	Kostenübersicht für sulfidische Fällmittel- und Aktivkohledosierung zur Steinkohle-REA auf Basis von [van Dijen, 2008]	110
10.13	Kostenvergleich in Mio. €/a der 90 %igen Hg-Abscheidung mit unterschiedlichen Flugstromverfahren am Beispiel eines 500 MW Blockes nach [Machalek, 2011]	110
10.14	Vor- und Nachteile der beiden Redoxfahrweisen des REA-Wäschers	111
11.1	Kriterien der Gipsqualität nach [Demmich, 2010]	112
11.2	Übersicht der relevanten Grenzwerte für den Betrieb der Abwasseraufbereitung nach [AbwV, 1997]	113
11.3	Bilanzierung der Hg-Frachten in % der Rauchgasentschwefelung und Wasseraufbereitung aus neun Messkampagnen von [Meij, 2006]	119
11.4	Hg-Gips- und Schlammkonzentration nach Zugabe von 1 mg/l Hg_{aq} und unterschiedlichen Additiven zur Suspension KW F7 (Gipswäsche mit 8,3l Wasser/kg Gips)	120
11.5	Hg-Rücklösung [%] aus mit Additiven vorbehandelten, technischen Suspensionen durch Oxidationsmittel	122
11.6	Gipsbelastung nach zweistufiger Rücklösung (85,8 mg/l $\text{Ca}(\text{OCl})_2$) von zuvor in RSL 2 mit KruseTN gefälltem 1 mg/l Hg_{aq}	123
11.7	Kenndaten der Hg-Rücklösung durch Oxidationsmittel	127
12.1	Maximale Hg_g^{el} -Minderung in Vorversuchen zum Einfluss des pH-Wertes und der Suspensionsmatrix	128
12.2	Einsatz von Additiven zur Hg_g^{el} -Minderung	129
13.1	Übersicht zu Desorptionsversuchen der RSL 1, 1 mg/l Hg_{aq} , pH 3 mittels Gips C-haltiger RSL1-Suspension	138
13.2	Hg-Gehalte technischer Gummierungen	140
15.1	Standardabweichungen und Detektionsgrenzen für einzelne Komponenten der Versuchsanlage bzw. zugehörige Analysen	148
15.2	Mittlerer Standardfehler in Abhängigkeit vom Probetyp am Lumex RA 915+/Pyro-System	149
15.3	Physikalische, chemische und toxikologische Eigenschaften der eingesetzten Additive zur Hg-Minderung - Teil 1	159
15.4	Physikalische, chemische und toxikologische Eigenschaften der eingesetzten Additive zur Hg-Minderung - Teil 2	160
15.5	Physikalische, chemische und toxikologische Eigenschaften der eingesetzten Additive zur Hg-Minderung - Teil 3	161

Abkürzungs-, Formel- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen:

ACGIH	Industrial Hygiene, Environmental, Occupational Health
AK	Aktivkohle
B3PW91	Strukturberechnungsmethode nach Perdew/Wang
BAT	Best Available Technique
BAT	Biologischer Arbeitsplatz Toleranzwert
ber.	berechnet
BIIR	Bromine-Isobutylene-Isoprene-Rubber
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
BK	Braunkohle
BRef	BAT Reference
BW	Blindwert
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
ENBT	E.ON New Build & Technology
EQ	Equilibrium (Gleichgewicht)
FHM	Flockungshilfsmittel
FTA	Feinteilausschleusung
FT-HZ	Feinteil-Hydrozyklon
Gips-HZ	Gips-Hydrozyklon
HD-SCR	High Dust Selective Catalytic Reduction
HOK	Herdofenkoks
HW	Hauptwäscher
HZ-UL	Hydrozyklon-Unterlauf
K	Kompressorluft
KaSu	Kalksteinsuspension
KG	Komplexierungsgrad
KW	Kraftwerk
LCP	Large Combustion Plants
LD-SCR	Low Dust Selective Catalytic Reduction
LUVO	Luftvorwärmer
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MATS	Mercury Air Toxic Standards
n.a.	nicht angegeben
nat.	natürlich
NDS	Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
O	Oxidationsluft
oL	ohne Oxidationsluft
OM	Oxidationsmittel
org.	organisch
oSCR	ohne SCR-Katalysator
p.A.	per Analysis (reinste Qualität)
PEL	Permissible Exposure Limit
PTWI	Provisional Tolerable Weekly Intake
REL	Recommended Exposure Limit

RSL	REA-Standard-Lösung
RWA	=RAA Rauchgasentschwefelungs- Waschwasser- Aufbereitungsanlage
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEG	Schwefeldioxid-Emissions-Gradient
SK	Steinkohle
syn.	synthetisch
TA	Technische Anleitung
TDI	Tolerable Daily Intake
TLV	Threshold Limit Value
UNEP	United Nations Environment Programme
WHO	World Health Organisation
VW	Vorwäscher
WV	Wirkverhältnis

chemische Verbindungen:

Br^-	Bromid
Cl^-	Chlorid
ClO^-	Hypochlorit
ClO_2^-	Chlorit
CN^-	Cyanid
CO_3^{2-}	Carbonat
Fe	Eisen
H^+	Wasserstoff-Ion
HADS	Hydroxylamindisulfonsäure
HATS	Hydroxylamintrisulfonsäure
Hg	Quecksilber
Hg_{aq}	gelöstes Quecksilber
Hg_g^{el}	gasförmiges, elementares Quecksilber
Hg_g^{ox}	gasförmiges, oxidiertes Quecksilber
Hg_s	feststoffgebundenes Quecksilber
Hg_{sus}	in Suspension vorliegendes Quecksilber (inklusive Hg_{aq})
$HO_2\cdot$	Hydrogenperoxid-Radikal
HO_2^-	Hydrogenperoxid-Ion
$HO_3\cdot$	Hydrogenozonid-Radikal
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
I^-	Iodid
IDS	Immidodisulfonsäure
IO_3^-	Iodat
$K_4(Fe(CN)_6)$	Kaliumhexacyanoferrat(II)
Mn	Mangan
O_2	Sauerstoff
$\cdot O_2^-$	Superoxid-Ion-Radikal
O_3	Ozon
$\cdot O_3^-$	Ozonid-Ion-Radikal
OH^-	Hydroxid-Ion
$\cdot OH$	Hydroxyl-Radikal

SCN^-	Thiocyanat
Se	Selen
SO_3^{2-}	Sulfit
SO_4^{2-}	Sulfat
SO_5^{2-}	Peroxomonosulfat
$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfat
$S_2O_4^{2-}$	Dithionit
$S_2O_5^{2-}$	Disulfit
$S_2O_6^{2-}$	Dithionat
$S_2O_8^{2-}$	Peroxodisulfat
TMT	Tri-mercapto-S-triazin, Trinatriumsalz $C_3N_3S_3Na_3$

Symbole und Formelzeichen:

c	Konzentration [mg/m ³]
c_{X-}	Halogenidkonzentration [g/l]
d_N	Nenndurchmesser [m]
E_H	Redoxpotential bezogen auf Wasserstoffnormalelektrode
$k_{H,cp}$	Henry-Koeffizient [/]
K_{eq}	Konstante zur Bestimmung des Konzentrationsgleichgewichtes [/]
n	Anzahl
KG	Komplexierungsgrad [%]
p_d	Sättigungsdampfdruck [Pa]
p_u	Umgebungsdruck = 101 325 [Pa]
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_d	Gaskonstante Wasserdampf = 461 [J/(kg·°C)]
R_f	Gaskonstante feuchte Luft [J/(kg·K)]
R_g	Gaskonstante trockene Luft = 287,058 [J/(kg·K)]
T	Temperatur [K]
$\dot{V}$	Volumenstrom [l/h]
WV	Wirkverhältnis [/]
x_i	Messwert
$\bar{x}$	Mittelwert
ϑ	Temperatur [°C]
φ_{rel}	relative Luftfeuchte
ϱ_g	spezifische Dichte Gas [kg/l]
ϱ_L	spezifische Dichte Flüssigkeit [kg/l]
σ	Standardabweichung
σ_{sp}	Oberflächenspannung