Korrelation von CO- und Hg-Emissionen bei Verbrennungsprozessen sowie die Einflussnahme auf deren Emissionsminderung

Dipl.-Ing. Rudi Karpf, Dipl.-Ing. Volker Dütge
ete.a Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH, Lich
Dipl.-Ing. Rolf Wradatsch
Technische Werke Ludwigshafen AG

VDI-Seminar 431804

Messung und Minderung von Quecksilberemissionen
Düsseldorf, 28. - 29.03.2006

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 3

2. Quecksilber-Input ..... 4 - 7

3. Eigenschaften von Quecksilber und seinen Verbindungen ..... 8 - 10

4. Quecksilber in der Rauchgasreinigung ..... 11 - 18

4.1 Feuerung und Kessel ..... 11 - 12

4.2 Elektrofilter 12

4.3 Rauchgaswäscher ..... 13 - 14

Reaktionen in der sauren Rauchgaswäscherstufe 13

Reaktionen in der basischen Rauchgaswäscherstufe ..... 13 - 14

4.4 Flugstromadsorber und Gewebefilter ..... 15 - 17

5. Korrelation von CO- und Hg-Emissionen ..... 19 - 21

6. Literatur ..... 22 - 23

7. Anhang ..... 24 - 29

Korrelation von CO- und Hg-Emissionen bei Verbrennungsprozessen sowie die Einflussnahme auf deren Emissionsminderung

1. Einleitung

Abfall ist ein heterogener Brennstoff, der sich aus einzelnen, weiter differenzierbaren Abfallfraktionen (z.B. Papier, Kunststoffe, Glas, Metalle usw.) zusammensetzt. Durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der einzelnen Müllfraktionen und deren Anteil am Gesamtmüll wird die Schadstoffbelastung der Rauchgase aus der Abfallverbrennung maßgeblich beeinflusst.

Rauchgase aus der Abfall- bzw. Müllverbrennung enthalten neben den gasförmigen Schadstoffen Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF), Schwefeldioxid (SO_2), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxid (NO_x) u.a. auch Dämpfe flüchtiger Schwermetalle bzw. Schwermetallverbindungen sowie Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF).

Unter den flüchtigen Schwermetallen besitzt Quecksilber (Hg) eine Sonderstellung in der Rauchgasreinigung, da die Abscheidung seiner elementaren Form (Hg^0) teilweise problematisch ist.

Quecksilber tritt in drei Oxidationsstufen auf:

1.) als metallisches Quecksilber in seiner elementaren Form: Hg^0

2.) als ionisches Quecksilber mit der Oxidationsstufe +1: Hg_2^{2+}

3.) als ionisches Quecksilber mit der Oxidationsstufe +2: Hg^{2+}

Betriebserfahrungen und Emissionsmessungen haben gezeigt, dass das Quecksilber in Rauchgasen aus Müllverbrennungsanlagen aufgrund der hohen Chlorwasserstoffkonzentrationen überwiegend oxidiert als Quecksilber-(II)-chlorid ($HgCl_2$) vorliegt. Bei der Kohleverbrennung ist der Anteil an elementarem Quecksilber im Rauchgas deutlich höher, da durch den hohen Schwefelgehalt des Brennstoffes die Schwefeldioxidkonzentration im Rauchgas ansteigt und SO_2 aufgrund seiner reduzierenden Wirkung die Oxidation des Quecksilbers zu $HgCl_2$ behindert.

Ein Anstieg des Hg^0-Anteiles an den gesamten Quecksilberemissionen ist auch bei hohen Kohlenmonoxidkonzentrationen im Rauchgas beobachtet worden. Im Rahmen dieses Beitrages werden mögliche Ursachen für eine Korrelation von CO- und Hg-Emissionen benannt und zur Diskusion gestellt.

2. Quecksilber-Input

Tab.1 Anthropogener Eintrag von Schwermetallen in die Umwelt und in den Restabfall (Quelle: [1] S.54)

Schwermetall	Eintrag über anthropogene Belastungen in die Umwelt	Eintrag über Produkte in den Restabfall [1]
Cadmium	Mineraldünger, Herstellung von Farben und Korrosionsschutzmitteln, PVC-Stabilisatoren, Elektrotechnik, Klärschlamm, Straßenkehricht	**Akkumulatoren, PVC-Produkte (Fensterrahmen),** Pigmente[2] , Batterien, Druckerschwärze, elektronische Bauteile, Glühlampen, Korrosionsschutzmittel
Blei	verbleite Kraftstoffe, Verkehrsabgase, Verbrennung von fossilen Brennstoffen, Lötmetalle, Lacke, Bleileitungen, Pestizide	**Flaschenkapseln, Tuben, Akkumulatoren, Batterien, Pigmente[2], PVC-Stabilisatoren, Elektroschrott,** Bleigußkleingegenstände, Lametta, Lötzinn, Papier (Füllstoff Kaolin), Druckerschwärze, Textilien, Zusatzstoffe in Brennstoffen und Schmiermitteln
Chrom	Gerbereien, Herstellung von Farben und Holzschutzmitteln, Galvanik, Klärschlamm	**Holzschutzmittel, verchromte Haushaltsgegenstände, Pigmente[2], Leder,** Textilien, Stahl und Edelstahl
Kupfer	Messingherstellung, Algizid, Elektrotechnik	**Elektro-, Kabelschrott, Rohre,** Blech, Pigmente [2], Textilien, Kupfer- und Messingkleingegenstände (Zahnräder, Schrauben, Muttern, Draht, Reißverschlußglieder)
Quecksilber	Kohleverbrennung, Müllverbrennung, Chloralkaliprozess, Kunststoffproduktion, Papierherstellung, Schädlingsbekämpfungsmittel, Klärschlamm	**Batterien, Leuchtstoffröhren, Thermo-, Mano-, Barometer,** medizinische Präparate, Akkumulatoren

[1] Fettdruck kennzeichnet Hauptquellen des jeweiligen Schwermetalls

[2] Pigmente finden Verwendung in Anstrichstoffen, Kunststoffen, Emaille, Glas, Keramik

In Deutschland wurde der Quecksilbergehalt bei Alkali-Mangan-Batterien von ca. 1% (1983) auf 0% (1992) und bei Zink-Braunstein-Batterien von 0,012% (1983) auf 0% (1990) durch die Verwendung von sehr reinem Zink bei der Herstellung von Batterien reduziert. Quecksilberoxid-Zink-Batterien enthalten jedoch weiterhin einen Anteil von 25 bis 30 Ma.-% Quecksilber (Quelle: [2] S.204 bis S.206).

Tab.2 Schwermetallgehalte verschiedener Müllfraktionen (Quelle: [1] S.52)

	Cd	Pb	Cr	Cu	Hg
	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
Heizwertreiche Verbrauchsgüter (Verpackungen, graphische Papiere)					
Papiere, Pappen, Karton (PPK)	0,13	14	28	60	0,56
Kunststoff-Verpackungen	1,75	150	91	30	0
Verbund-Verpackungen	0,27	33	15	40	0,14
Heizwertreiche Konsumgüter					
Sonstige Kunststoffe	35,6	427	30	150	0,23
Sonstige Verbunde	22	19.140	118	15.200	1,7
Schuhe/Leder/Gummi	6,2	155	2.255	27	0,42
Textilien	0,52	16,5	350	68	0
Holz	0,50	36	31	36	0,07
Hygieneprodukte	0,80	160	28	35	0
Nichtbrennbare Bestandteile					
Fe-Metalle	4,0	50	1.000	8.000	0,50
NE-Metalle	2,0	11.500	850	140.000	0,06
Glas	1,0	200	163	20	0,02
Mineralstoffe	1,0	2.000	100	120	0,03
Feinanteil	0,25	39	92,1	51	0,31
Bioabfälle	0,53	64	45	110	0,20
Problemstoffe	0,36	17.000	3.230	1.700	100

Tab.3 Durchschnittliche Zusammensetzung von Hausmüll in Deutschland (Quelle: [3] S.14)

Abfallkomponente	Einheit	Wert
Organik	%	26,0
Holz	%	3,3
Windeln	%	8,0
Textilien	%	3,0
Leder	%	0,5
Papier	%	10,2
Kunststoffe	%	7,3
Verpackungsverbunde	%	0,7
Verbundstoffe	%	5,0
Mittelmüll	%	10,9
Feinmüll	%	11,0
Glas	%	4,0
Eisen	%	4,0
Aluminium	%	0,4
Inerstoffe	%	5,1
Problemstoffe	%	0,6
Summe	%	100,0

Quelle: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Siedlungsabfallentsorgung 2005
In: Umwelt (2004), Nr. 7-8, Sonderabfallentsorgung, S. III

Die beiden Müllfraktionen *Problemstoffe* und *Sonstige Verbunde* (darin vor allem die Unterfraktion *Elektronikschrott*) enthalten einen überdurchschnittlich hohen Anteil an Quecksilber. Hierbei zählen besonders Batterien zu den quecksilberhaltigen Komponenten der betreffenden Fraktionen.

Tab.4 Schwermetallbelastung von Batterien und Elektronikschrott (Quelle: [4] S.A19)

Batterien	c Pb	+/-	c Cd	+/-	c Hg	+/-	c Zn	+/-
	mg/kg_{TS}		mg/kg_{TS}		mg/kg_{TS}		mg/kg_{TS}	
Zink-Kohle Hg frei	143,8	94,6	4,8	0,9	0,1	0,0	189228	72680
andere Batterien	59,7	24,8	23,0	12,9	2865,5	2237,7	63628	26337
Batteriegemisch (gewichteter Mittelwert) [1)]	135,4	87,6	6,6	2,1	286,6	223,8	176668	68045

[1)] Annahme: 90% schadstoffarme Batterien, 10% sonstige Batterien

Elektronikschrott		c Pb	+/-	c Cd	+/-	c Hg	+/-	c Zn	+/-
Zusammensetzung	Gew.-%	mg/kgTS		mg/kgTS		mg/kgTS		mg/kgTS	
Kabel	27,1%	5354	1108	9,3	10,7	0,97	0,26	930	993
Kunststoffgehäuse	17,6%	1755	1304	189	65	0,03	0,02	5601	2277
Leiterplatten	6,0%	53031	13356	4852	5137	0	0	21877	5701
Fe-Metalle	18,1%	8,6	3,2	3,1	3,3			214	118
NE-Metalle	1,6%	59,9	30,1	3,8	1,9			30446	12038
sonst. el. Bauteile	28,6%	34		3,5	2,6			15330	6078
Batterien	0,9%	135	88	7	2	287	224	176668	68045
Summe	***100%***	***4949***	***1332***	***328***	***323***	***3***	***2***	***9113***	***3601***

Je größer der Massenanteil der oben genannten Müllfraktionen an der Gesamtmüllmenge ist, desto größer ist auch die Quecksilberbelastung. So kann es gerade bei Sonderabfallverbrennungsanlagen zu Quecksilberspitzenbelastungen durch spezielle Sonderabfälle wie z.B. Leuchtstoffröhren, Elektronikschrott oder Batterien kommen.
Berücksichtigt man die durchschnittliche elementare Zusammensetzung von Haus- bzw. Restmüll (siehe Anhang 1), so ist Quecksilber mit einem Massenanteil von etwa 0,23 bis 5,0 mg/kg im Hausabfall enthalten (Quelle: [5] S.57).

Bei der Abfallverbrennung geht der größte Teil des Quecksilberinputs in das Rauchgas über. Ein geringer Anteil wird mineralisch in der Schlacke gebunden bzw. eingeschlossen. Das in das Rauchgas transferierte Quecksilber wird zu einem kleinen Teil an dem Restkohlenstoff in der Flugasche gebunden und zusammen mit dem Kesselstaub bzw. dem Elektrofilterstaub abgeschieden.

Anhand der sogenannten Transferkoeffizienten lässt sich der Verbleib des Quecksilberinputs in der Rauchgasreinigungsanlage anschaulich darstellen:

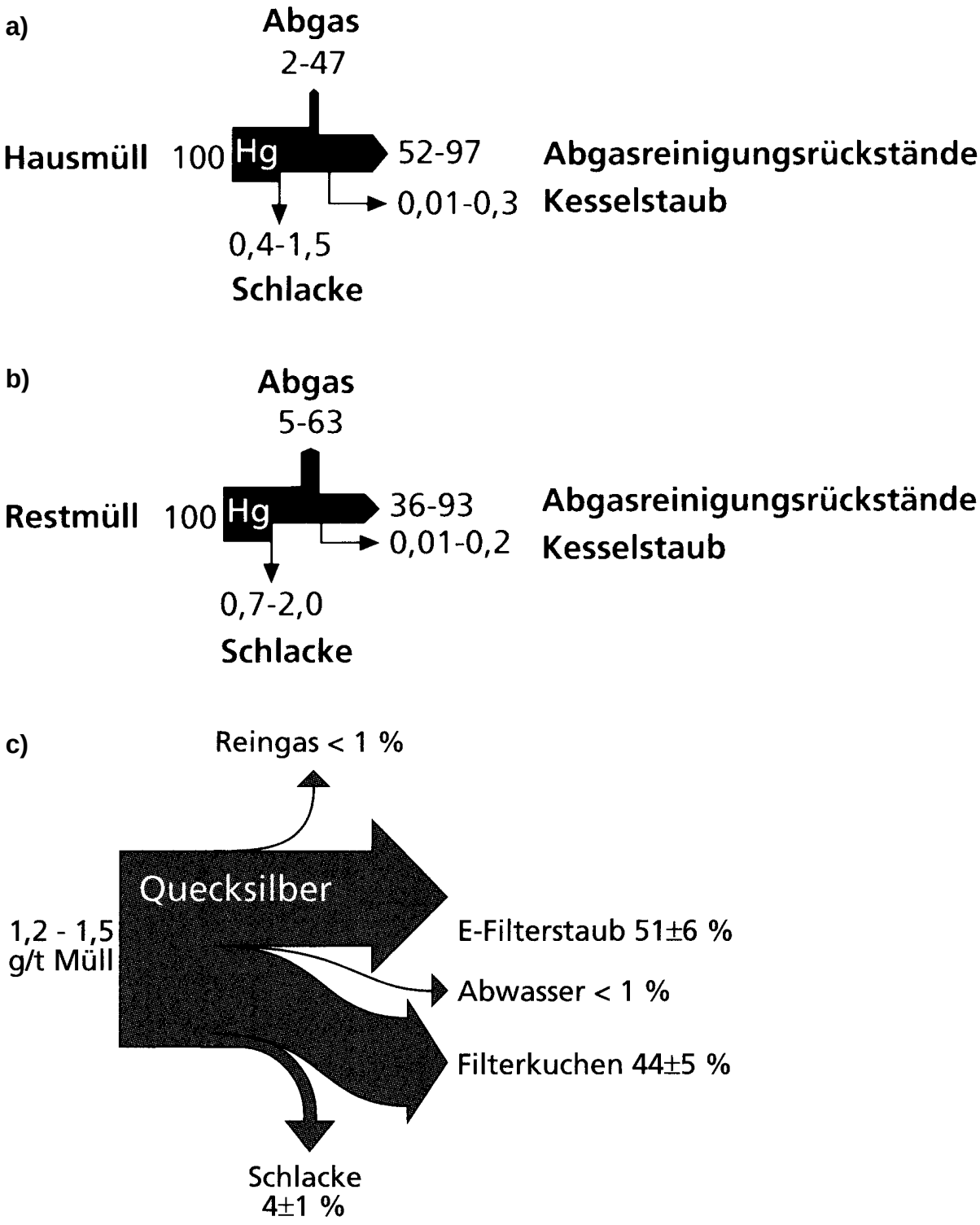


Abb.1 Transferkoeffizienten für Quecksilber bei der Verbrennung von a) Hausmüll, b) Restmüll und c) Restmüll in der MVA Spittelau (Quellen: [3] S.540 und S.541, [6] S.388; siehe auch Anhang 2 bis 4)

3. Eigenschaften von Quecksilber und seinen Verbindungen

Quecksilber besitzt ein positives Spannungspotential und zählt dadurch quasi zu den Edelmetallen ($Hg \leftrightarrow Hg^{2+} + 2\ e^-$, $E^0 = +0{,}854$ V).
An Quecksilber tritt eine Wasserstoffüberspannung auf, die eine H_2-Bildung nach den Reaktionen 3.1 und 3.2 verhindert. Quecksilber wurde daher vor 1990 als Zusatzstoff in Zink-Braunstein- und Alkali-Mangan-Batterien verwendet (Quelle: [2] S.204):

(3.1) $Zn + 2\ H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_2 + 2\ H_2O$ (im sauren Bereich: pH < 7)

(3.2) $Zn + 2\ OH^-_{(aq)} + 2\ H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)} + H_2$ (im basischen Bereich: pH > 7)

Hg bildet mit vielen Metallen (außer Eisen) Amalgame (d.h. Quecksilberlegierungen). Diese Eigenschaften nutzt man bei dem *Quecksilberamalgamverfahren* in der Chlor-Alkalielektrolyse durch die Verwendung einer Quecksilberkathode, um die Bildung eines Chlorknallgasgemisches ($H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl + 184{,}74$ kJ/mol) zu verhindern.
Die Herstellung des Quecksilbers erfolgt durch Rösten des wichtigsten Quecksilbermineralsz *Zinnober* (rotes α-HgS) bei t > 400°C im Luftstrom und anschließender Kondensation des Hg^0-Dampfes:

(3.3) $HgS + O_2 \xrightarrow{>400°C} Hg^0_{(g)} + SO_2$

Flüssiges $Hg^0_{(l)}$ neigt dazu, sich mit Hg-(II)-Salzen unter Bildung von Hg-(I)-Salzen zu verbinden. Bei dieser als *Komproportionierung* bezeichneten Reaktion liegt das dabei gebildete einwertige Quecksilber als Doppelion bzw. Hg_2^{2+} vor:

(3.4) $Hg^0 + Hg^{2+} \leftrightarrow Hg_2^{2+}$

Die Rückreaktion wird *Disproportionierung* genannt. Sie tritt bei einigen Quecksilber-(I)-Verbindungen in der Gasphase bei Temperaturen über 400°C auf (siehe Tab.5).
Quecksilber besitzt einen hohen Dampfdruck, sodass sich bereits bei Raumtemperatur (20°C) ein Sättigungsgehalt von 15 mg Hg/m^3_N trockene Luft einstellt (siehe Anhang 5 und 6). Quecksilber-(II)-chlorid besitzt eine ähnlich hohe Flüchtigkeit.

Metallisches Quecksilber (Hg^0) wird in seiner flüssigen Form in Thermometern, Barometern, Gleichrichtern, als Sperrflüssigkeit, als Amalgam in der Zahnmedizin und in großem Umfang als Flüssig-Elektrode bei der Chlor-Alkalielektrolyse verwendet. Das dampfförmige Quecksilber wird in Leuchtstoffröhren eingesetzt, da es unter dem Einfluss elektrischer Entladungen zu einer Aussendung intensiven UV-Lichtes angeregt werden kann.

Quecksilber-(II)-oxid (HgO) wird in Quecksilberoxid-Zink-Batterien, als Farbpigment, als Ausgangsstoff für andere Hg-Verbindungen und als Katalysator verwendet. Rotes HgO bildet sich beim Erhitzen von Hg auf ca. 350°C. Bei Temperaturen über 400°C zerfällt es wieder in die Elemente. Bei Temperaturen unter 400°C ist HgO stabil und kann mit Chlorwasserstoff aus dem Rauchgas zu $HgCl_2$ reagieren:

(3.5) $Hg + ½\ O_2 \xrightarrow{350°C} HgO$

(3.6) $HgO \xrightarrow{>400°C} Hg^0_{(g)} + ½\ O_2$

(3.7) $HgO + 2\ HCl \rightarrow HgCl_2 + H_2O$

Quecksilber-(I)-chlorid (*Kalomel*, Hg_2Cl_2) wird in der Schädlingsbekämpfung, der Pyrotechnik, als Katalysator und als Elektrodenmaterial (Kalomelelektrode) eingesetzt.

Quecksilber-(II)-chlorid (*Sublimat*, $HgCl_2$) wurde zur Desinfektion sowie als Beizmittel für Tierhaare (Filzherstellung) und für Saatgut gebraucht. Seine Verwendung ist aber aufgrund seiner Toxizität weitgehend eingestellt worden.

Quecksilber-(II)-sulfid (*Zinnober*, HgS) wird neben der Herstellung von Quecksilber (siehe Reaktion 3.3) als scharlachrotes Pigment und als Bestandteil von Leuchtstoffen eingesetzt.

Metallisches Quecksilber hat in seiner flüssigen Form nur ein geringes toxisches Potential. Eine orale Aufnahme selbst größerer Mengen ist nicht gefährlich. Wesentlich gefährlicher ist die Exposition gegenüber gasförmigem Quecksilber. Inhaliertes $Hg^0_{(g)}$ gelangt wegen seiner hohen Lipophilie über die kurze alveolare Diffusionsstrecke ins Blut. Hochgiftig sind außerdem Hg^{2+}-Salze (außer HgS, wegen seiner geringen Löslichkeit) und vor allem die fettlöslichen organischen Hg-(II)-Verbindungen.

Der zulässige Grenzwert der Maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) beträgt für Quecksilber und anorganische Quecksilberverbindungen 0,1 mg/m³ und für organische Quecksilberverbindungen 0,01 mg/m³ (Quelle: [7] S.47 ff.).

Tab.5 Eigenschaften von Quecksilber und seinen Verbindungen (Auswahl)

	Einheit	Hg^0	HgO	Hg_2Cl_2	$HgCl_2$	Hg_2SO_4	$HgSO_4$	HgS	Bemerkungen
M	[kg/kmol]	200,59	216,59	472,09	271,50	497,24	296,65	232,66	
t_F	[°C]	-38,89	z 400	–	277	z	z 450	s 446 (β)	
t_B	[°C]	356,58	–	s 383	304	–	–	s 583 (α)	
$\rho_{(s),(l)}$	[kg/m³]	13.534	11.140	7.160	5.440 (s)	7.560	6.470	8.170 (α)	
$\rho_{(g)}$	[kg/m³$_N$]	9,021	9,684	ca. 10,6	12,204	(ca. 11,2)	13,278	(10,4) [1)]	
ΔH^0	[kJ/mol]	0,0 (l) 61,4 (g)	-90,8	-265,4	-230,1 (s) -213,2 (l) -146,3 (g)	-743,1	-707,5	-58,2 (α) -54 (β)	
ΔG^0	[kJ/mol]	0,0 (l) 31,8 (g)	-58,5	-210,7	-184,0 (s) -173,1 (l) -145,0 (g)	-625,8	-594,8	-50,6 (α) -49 (β)	
S^0	[J/(mol·K)]	75,9 (l) 175,0 (g)	70,3	191,6	144,5 (s) 164,5 (l) 294,8 (g)	200,7	140,2	82,4 (α) 88 (β)	
c_p^0	[J/(mol·K)]	28,0 (l) 20,8 (g)	44,1	101,7	76,9 (s) 102,1 (l) 58,1 (g)	132,0	102,2	48,4 (α) 49 (β)	
Bemerkungen		Komproportionierung: $Hg^0 + Hg^{2+} \leftrightarrow Hg_2^{2+}$ (Umkehrreaktion zur Disproportionierung)	Zersetzung ab 400 bis 500°C in die Elemente: $HgO \leftrightarrow Hg^0 + ½ O_2$	Disproportionierung ab ca. 400°C: $Hg_2Cl_2 \leftrightarrow Hg^0 + HgCl_2$; Dampfdichte entspricht M = 236 kg/kmol → HgCl	Zersetzung ab 550 bis 700°C in die Elemente: $HgCl_2 \leftrightarrow Hg^0 + Cl_2$; $\rho_{(l)}$ = 4.365 kg/m³ (bei t_F)	Disproportionierung: $Hg_2SO_4 \leftrightarrow Hg^0 + HgSO_4$; Zersetzung siehe $HgSO_4$; (Dampfdichte geschätzt für $Hg^0/HgSO_4$-Gemisch)	Zersetzung: $HgSO_4 \rightarrow Hg^0 + SO_2 + O_2$	schwarzes β-HgS wandelt sich bei der Sublimation in rotes α-HgS um ; β-HgS: $\rho_{(s)}$ = 7.700 kg/m³	

Aggregatzustand: (g) = gaseous (gasförmig), (l) = liquid (flüssig), (s) = solid (fest);
Phasenumwandlung: s = Sublimation, z = Zersetzung; [1)] Dampfdichte für den idealen Gaszustand

4. Quecksilber in der Rauchgasreinigung

4.1 Feuerung und Kessel

Da Quecksilber und seine Verbindungen bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C entweder verdampfen, sublimieren, disproportionieren und / oder sich zersetzen, liegt Quecksilber in der Feuerung bei etwa 1.100°C vollständig als elementares $Hg^0_{(g)}$ vor. In oxidierender Atmosphäre bilden sich bei der Abkühlung der Rauchgase entlang des Rauchgasweges geringe Anteile von $HgO_{(g)}$ und ab 700°C auch $HgCl_{2\,(g)}$. Unterhalb von 550°C ist $HgCl_2$ die bestimmende Quecksilberverbindung (Quelle: [8] S.17).

(4.1) $Hg^0_{(g)} + ½\ O_2 \leftrightarrow HgO_{(g)}$

(4.2) $HgO_{(g)} + 2\ HCl \leftrightarrow HgCl_{2\,(g)} + H_2O$

(4.3) $Hg^0_{(g)} + Cl_2 \leftrightarrow HgCl_{2\,(g)}$

Die Reaktionsrate für die Reaktion von elementarem $Hg^0_{(g)}$ und Cl_2 ist im Vergleich zu der Reaktion mit HCl um ein Vielfaches höher, sodass das Quecksilber mit freiem Chlor wesentlich schneller reagiert als mit HCl. Chlor wird bei der Oxidation von HCl durch O_2 nach der sogenannten DEACON-Reaktion gebildet:

(4.4) $2\ HCl + ½\ O_2 \leftrightarrow Cl_2 + H_2O$

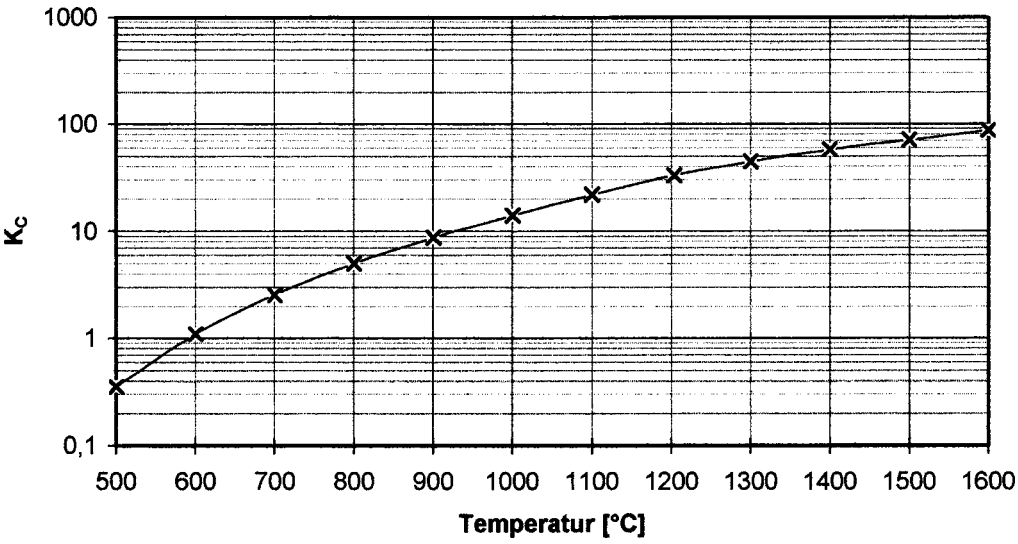


Abb.2 Temperaturabhängigkeit des DEACON-Gleichgewichts (Quelle: [8] S.21)

Die DEACON-Reaktion setzt unterhalb von 500°C eine katalysierte Reaktion voraus, da der homogene Mechanismus des DEACON-Gleichgewichts in diesem Temperaturbereich kinetisch gehemmt ist. Als katalytische Phase kommen grenzflächenaktive Substanzen wie Metallsalze (z.B. $CuCl_2$), Metalloxide (z.B. Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2) und aktivierter Kohlenstoff in Frage. Deshalb kommt es vor allem bei SCR-Katalysatoren zu einer Oxidation von $Hg^0_{(g)}$ zu $HgCl_{2\,(g)}$.

(4.5) $CuCl_2 + ½\ O_2 \leftrightarrow CuO + Cl_2$

(4.6) $CuO + 2\ HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$

(4.7) $2\ HCl + ½\ O_2 \xleftrightarrow{CuCl_2} Cl_2 + H_2O$

Die Bildung von Chlor durch die Oxidation von Chlorwasserstoff kann durch die Anwesenheit von Schwefeldioxid (SO_2) unterdrückt werden. Reaktion nach GRIFFIN:

(4.8) $Cl_2 + SO_2 + H_2O \leftrightarrow SO_3 + 2\ HCl$

Hierdurch erklären sich die höheren $Hg^0_{(g)}$-Anteile an den Hg-Gesamtemissionen bei Brennstoffen mit hohem Schwefelgehalt wie z.B. bei Kohle.

4.2 Elektrofilter

Beim Eintritt in die Rauchgasreinigungsanlage besitzt das Rauchgas eine Temperatur von etwa 350°C. Eine Adsorption von Quecksilber an Flugaschen, Aktivkohle und Herdofenkoks erfolgt erst bei Temperaturen < 300°C.
Entsprechende Versuche mit Filterstäuben bzw. Flugaschen haben gezeigt, dass sich Schwermetalle auf Partikeln mit relativ großen Oberflächen anreichern. Hierbei hat vor allem der Kohlenstoffgehalt in der Flugasche einen großen Einfluss auf die Abscheidung von Hg^0 und $HgCl_2$. Diese Eigenschaft von Kohlenstoff wird auch bei der adsorptiven Abscheidung von Schwermetallen, Schwermetallverbindungen sowie Dioxinen und Furanen an Aktivkohle (AK) oder Herdofenkoks (HOK) genutzt.
Während elementares $Hg^0_{(g)}$ ungehindert den Elektrofilter passiert, werden die mit Hg beladenen Filterstäube und Flugaschen überwiegend im Elektrofilter abgeschieden.

4.3 Rauchgaswäscher

Reaktionen in der sauren Rauchgaswäscherstufe

Bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff im Rauchgas liegt das leicht flüchtige Quecksilber (Hg) zum größten Teil als ionogenes Quecksilber in Form von Quecksilber-(II)-chlorid ($HgCl_2$) vor. Aufrund der hervorragenden Löslichkeit der Chlorokomplexe des $HgCl_2$ (siehe Reaktion 4.12) erfolgt die Quecksilberabscheidung hauptsächlich in der sauren Rauchgaswäscherstufe. Da nicht alles Quecksilberchlorid in der sauren Stufe abgeschieden wird, gelangt auch ein Teil in die basische Rauchgaswäscherstufe. Bei hohen Schwefeldioxidkonzentrationen im Rohgas kann es zu einer Reduzierung des ionogenen Quecksilbers (Hg^{2+}) zu elementarem bzw. metallischem Quecksilber (Hg^0) kommen, das nicht durch die Rauchgaswäsche abgeschieden werden kann.

(4.9) $HCl_{(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

(4.10) $HF_{(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$

(4.11) $HgCl_{2\,(g)} \xrightarrow{H_2O} HgCl_{2\,(aq)}\ (99\%) \leftrightarrow Hg^{2+}_{(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)}\ (1\%)$

(4.12) $HgCl_{2\,(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)} \leftrightarrow [HgCl_3]^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \leftrightarrow [HgCl_4]^{2-}_{(aq)}$

Reaktionen in der basischen Rauchgaswäscherstufe

Die Absorption von Schwefeldioxid (SO_2) erfolgt in einem pH-Wertbereich zwischen 5,5 bis 5,9 unter Zufuhr von Luftsauerstoff (O_2) für die Oxidation von Sulfit (SO_3^{2-}) zu Sulfat (SO_4^{2-}), da bei höherem pH-Wert die Oxidationsrate abnimmt.

(4.13) $SO_{2\,(aq)} + 3\ H_2O \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + HSO_3^-{}_{(aq)} + H_2O \leftrightarrow 2\ H_3O^+_{(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)}$

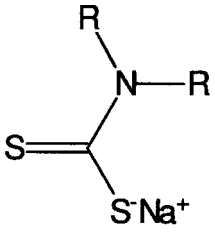
(4.14) $2\ HgCl_{2\,(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} + 3\ H_2O \rightarrow Hg_2Cl_{2\,(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)}$

(4.15) $Hg_2Cl_{2\,(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Hg^0_{(g)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)}$

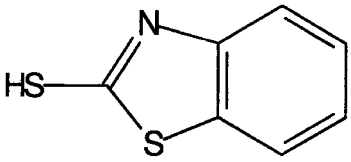
(4.16) $Hg_2Cl_{2\,(aq)} \leftrightarrow Hg^0_{(g)} + HgCl_{2\,(aq)}$ (Disproportionierung)

Das bei der Disproportionierung entstandene $Hg^0_{(g)}$ geht in das Rauchgas über, so dass sich das Gleichgewicht der Reaktion 4.16 auf die rechte Seite verlagert.

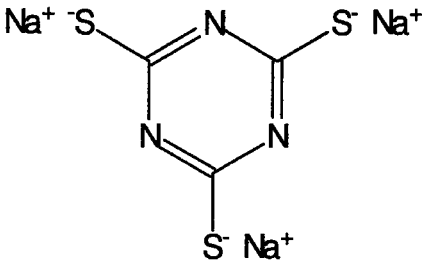
Für die Abscheidung der Quecksilbersalze aus dem Abwasser werden Organosulfidverbindungen eingesetzt, die mit dem Quecksilber zu schwerlöslichen Verbindungen reagieren. Dadurch wird eine Reduzierung von $Hg^{2+}_{(aq)}$ zu $Hg^{0}_{(g)}$ verhindert.



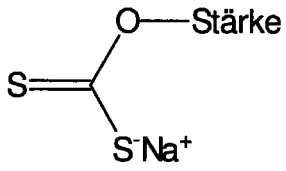
Dialkyldithiocarbamat



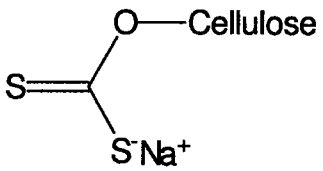
Mercaptobenzothiazol



Trimercaptotriazin TMT



Stärkexanthogenat



Cellulosexanthogenat

Abb.3 Organosulfidverbindungen, die für die Hg-Abscheidung eingesetzt werden können

Hiervon haben sich vor allem zwei Verbindungen bewährt:

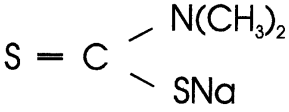
a) *Dimethyldithiocarbamat*, das mit abnehmendem pH-Wert schneller zerfällt und

b) *Trimercaptotriazin*, das als 15%ige Lösung bevorzugt eingesetzt wird.

Dimethyldithiocarbamat (NALMET A1®)

Kenndaten:

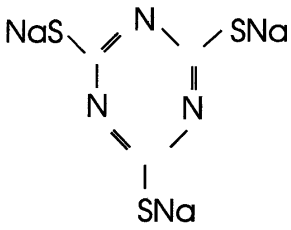
- Dichte (20 °C): 1,18 g/cm³
- Molare Masse: 143,20 g/mol
- vollständig wasserlöslich
- Farbe: gelblich - hellbraun
- Geruch: aminartig
- pH-Wert (20 °C): 9 - 12
- CAS Nr. 128-04-1



Trimercaptotriazin (TMT 15®)

Kenndaten:

- Dichte (20°C): ca. 1,12 g/cm³
- Molare Masse: 243,22 g/mol
- Aussehen: gelb
- Geruch: leicht stechend
- pH-Wert: 12,5
- CAS-Nr.: 17766-26-6



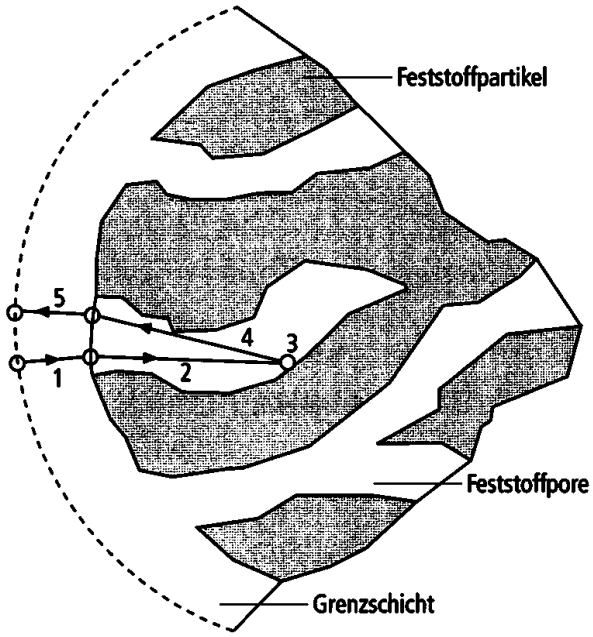
(4.17) $2\ NaS_2CN(CH_3)_{2\,(aq)} \rightarrow Na_2S_{\,(aq)} + CS_{2\,(aq)} + SC(N(CH_3)_2)_{2\,(aq)}$

(4.18) $Na_2S_{\,(aq)} + HgCl_{2\,(aq)} \rightarrow HgS_{\,(aq)} + 2\ Na^+_{(aq)} + 2\ Cl^-_{(aq)}$

(4.19) $2\ Na_3S_3C_3N_{3\,(aq)} + 3\ HgCl_{2\,(aq)} \rightarrow Hg_3S_6C_6N_{6\,(aq)} + 6\ Na^+_{(aq)} + 6\ Cl^-_{(aq)}$

4.4 Flugstromadsorber und Gewebefilter

Die Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen mit oberflächenaktiven, kohlenstoffhaltigen Adsorbentien gehört inzwischen zum Stand der Technik.



1. **Äußere Diffusion des Adsorptivs durch die hydrodynamische Grenzschicht**
2. **Porendiffusion von der äußeren Oberfläche zu den aktiven Zentren der inneren Oberfläche**
3. **Adsoption/Desorption des Adsorptivs**
4. **Porendfiffusion zur äußeren Oberfläche**
5. **Äußere Diffusion durch die hydrodynamische Grenzschicht**

Adsorbens: der Stoff, der andere Teilchen bzw. Stoffe adsorbiert

Adsorptiv: der Stoff, der von dem Adsorbens adsorbiert wird

Adsorpt: das Adsorptiv in adsorbiertem Zustand

Adsorbat: das mit Adsorpt beladene Adsorbens

Abb.4 Teilschritte der Adsorption (Quelle: [9] S.504)

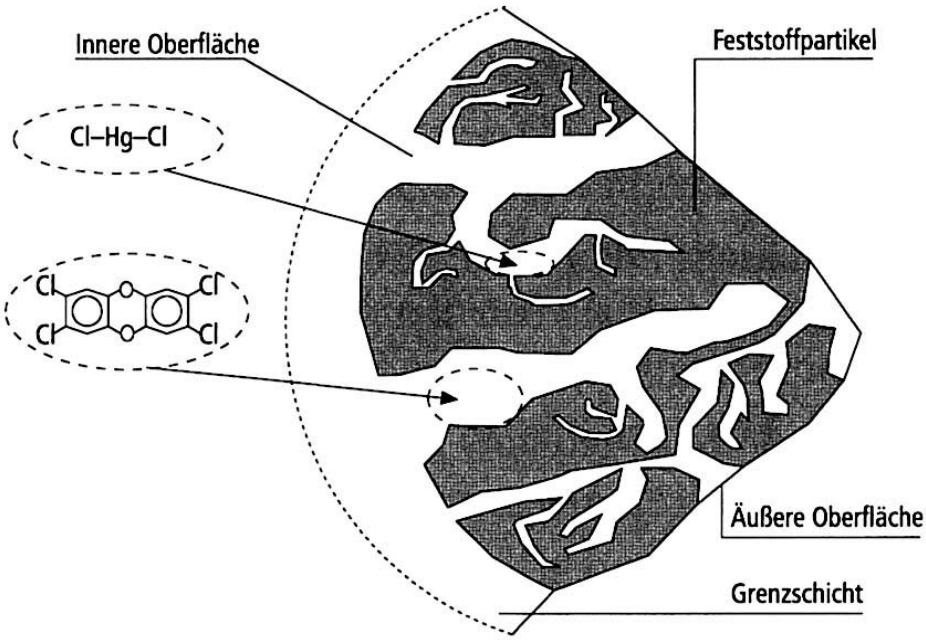


Abb.5 Porenstruktur von Herdofenkoks im Vergleich zur Molekülgröße des Adsorptivs (Quelle: [9] S.504)

Tab.6 Eigenschaften von Aktivkohle bzw. Herdofenkoks (Quelle: RHEINBRAUN, zitiert in [8] S.26)

Kenngröße	**Herdofen-feinkoks**	**Herdofen-koksstaub**	**Aktivkohle Norit GL 50**
Körnung	Granulat	Pulver	
Korngröße	1 - 5 mm	0 - 0,4 mm	0 - 0,2 mm
Mikroporen bis 10 Å [cm^3/g] Übergangsp. 10 - 500 Å [cm^3/g]	0,16 0,33	0,16 0,33	0,25 0,23
Gesamtporenvolumen [cm^3/g]	0,62	0,62	0,75
BET-Oberfläche [m^2/g]	300	300	700 (bis 1500)
Schüttgewicht [g/cm3]	0,45	0,55	0,49
Wassergehalt [%]	0,5	0,5	2
Aschegehalt [%]	9	9	6
pH-Wert [Suspension in Wasser]	12,8	12,8	9 – 11

Die oberflächenaktiven Stoffe werden häufig durch ihre Porenverteilung charakterisiert. Man unterscheidet nach der Größe des Porendurchmessers d_{pr}:

– Makroporen: $d_{pr} > 50$ nm
– Mesoporen: $50 \text{ nm} > d_{pr} > 2$ nm
– Mikroporen: $2 \text{ nm} > d_{pr} > 0{,}4$ nm
– Submikroporen: $d_{pr} < 0{,}4$ nm

Die Adsorption wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

– Struktur der Oberfläche des Adsorbens
– chemische Natur des Adsorbens und des Adsorptivs
– Konzentration bzw. Partialdruck des Adsorptivs
– Temperatur
– Gegenwart anderer Adsorptive

Temperatureinfluss:

Messungen an Aktivkohle im Bereich von 100°C bis 480°C haben ergeben, dass die adsorbierte Hg-Menge a mit ansteigender Temperatur ab- bzw. zunimmt, wenn der Dampfdruck konstant bzw. auf dem jeweiligen Sättigungsdruck p_s gehalten wird.

Tab.7 Maximal adsorbierbare Hg-Menge a an Kohle bei Sättigungsdruck p_s (Quelle: [10] S.324)

t in [°C]	20	60	100	140	180	220	260	300	360
p_s in [Torr]	0,0013	0,03	0,28	1,85	9,2	33,7	98	246	790
a in [mg/g]	0,3	1,2	2,5	5,3	10	16	24	34	69

Vergleicht man den exponentiellen Anstieg des Sättigungsgehaltes (siehe Anhang 6) mit dem Anstieg der maximal adsorbierbaren Hg-Menge in Tab.7, so ist insgesamt eine deutliche Reduzierung der maximal adsorbierbaren Hg-Menge mit ansteigender Temperatur bei konstanter Hg-Konzentration zu erwarten.

Einfluss der Gegenwart anderer Adsorptive:
Betriebserfahrungen und Untersuchungen haben gezeigt, dass das Abscheideverhalten von Aktivkohle gegenüber Hg^0 und $HgCl_2$ deutlich verbessert werden kann, wenn die Aktivkohle mit Schwefel bzw. SO_2 beladen ist. Ursache hierfür ist die Bildung von Schwefelsäure, die adsorbiertes $Hg^0_{(ads)}$ zu $Hg_2SO_{4\ (ads)}$ bzw. $HgSO_{4\ (ads)}$ oxidiert und $HgCl_{2\ (ads)}$ als $HgCl_{2\ (solv)}$ löst und somit die Abscheidung entscheidend verbessert:

(4.20) $SO_{2\ (ads)} + ½\ O_{2\ (ads)} + H_2O_{\ (ads)} \rightarrow H_2SO_{4\ (ads)}$

(4.21) $2\ Hg^0_{(ads)} + 2\ H_2SO_{4\ (ads)} \rightarrow Hg_2SO_{4\ (ads)} + SO_{2\ (ads)} + 2\ H_2O_{\ (ads)}$

(4.22) $Hg_2SO_{4\ (ads)} + 2\ H_2SO_{4\ (ads)} \rightarrow 2\ HgSO_{4\ (ads)} + SO_{2\ (ads)} + 2\ H_2O_{\ (ads)}$

(4.23) $HgCl_{2\ (ads)} \xrightarrow{H_2SO_{4(ads)}} HgCl_{2\ (solv)}$

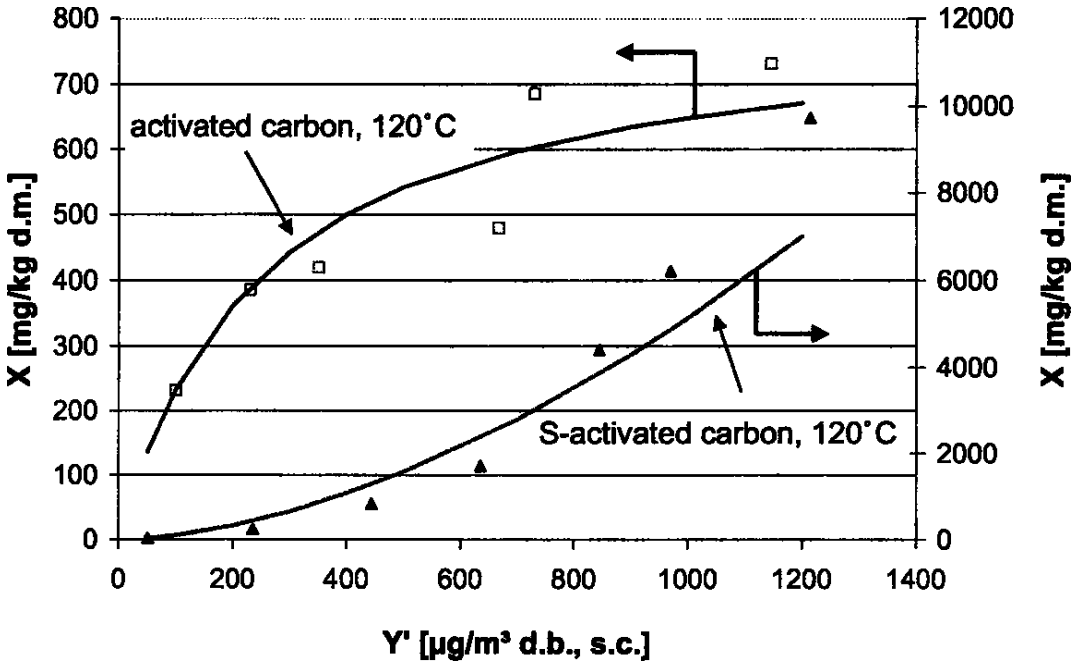


Abb.6 Adsorptionsisothermen für Aktivkohle (Schüttdichte: 590 kg/m³, spezifische Oberfläche (BET): 800 m²/g, $d_{50,3}$: 25 µm) und schwefelbeladene Aktivkohle (Schüttdichte: 530 kg/m³, spezifische Oberfläche (BET): 1.000 m²/g, $d_{50,3}$: 25 µm, Schwefelgehalt: 10 Ma.-%); X = Hg-Beladung des Adsorbats, Y' = Hg-Gehalt des Rohgases (Quelle: [11] S.201)

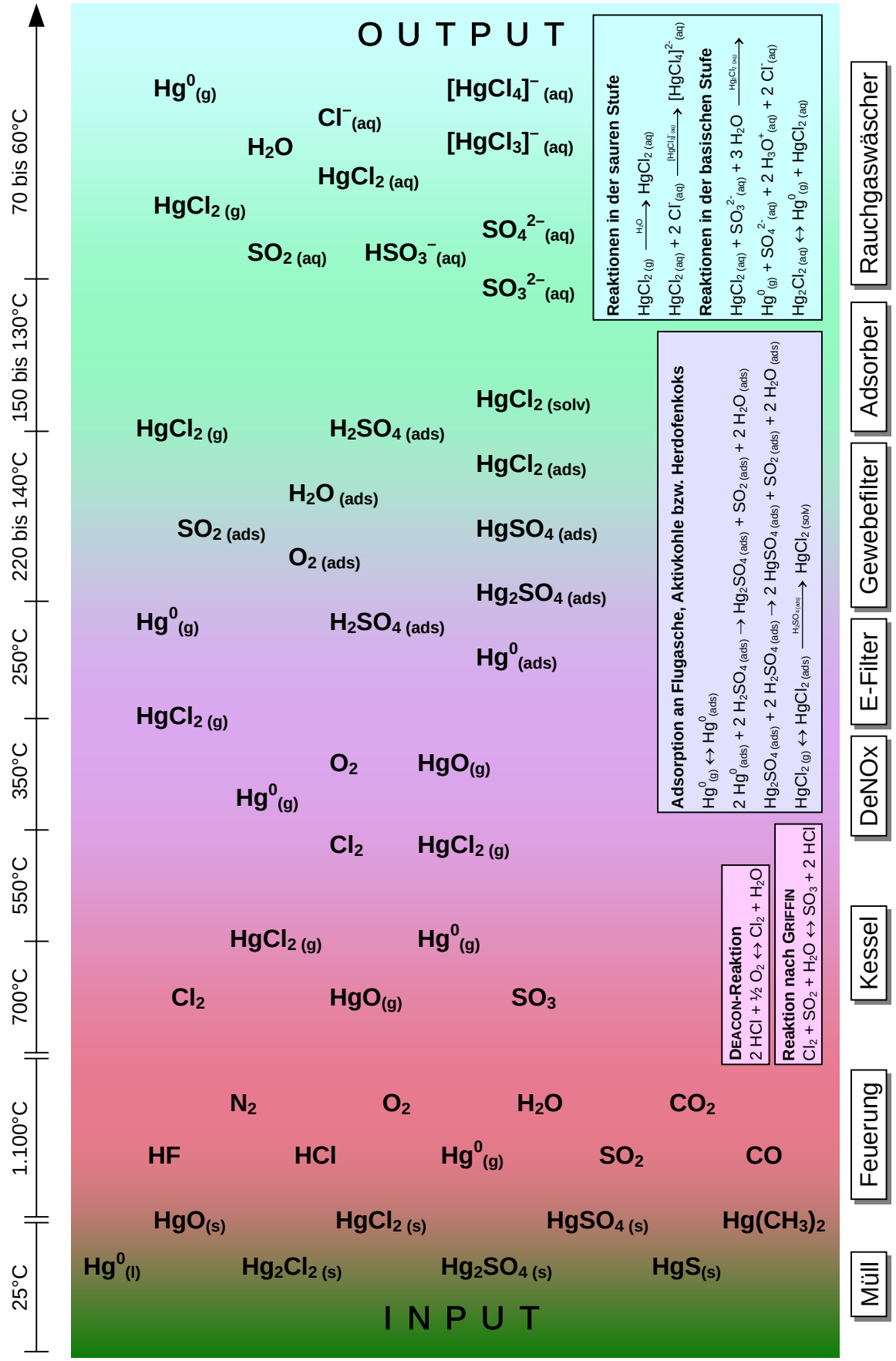


Abb.7 Reaktionen der Quecksilberspezies in der Rauchgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage

5. Korrelation von CO- und Hg-Emissionen

Bei hohen Quecksilber-Emissionswerten infolge eines ansteigenden Hg^0-Anteiles ist häufig eine Korrelation mit erhöhten CO-Emissionswerten beobachtet worden. Aufzeichnungen von Messwertprotokollen der Rauchgasreinigungslinie 3 des MHKW Ludwigshafen (siehe Abb.8) bestätigen diese Aussage auf den ersten Blick:

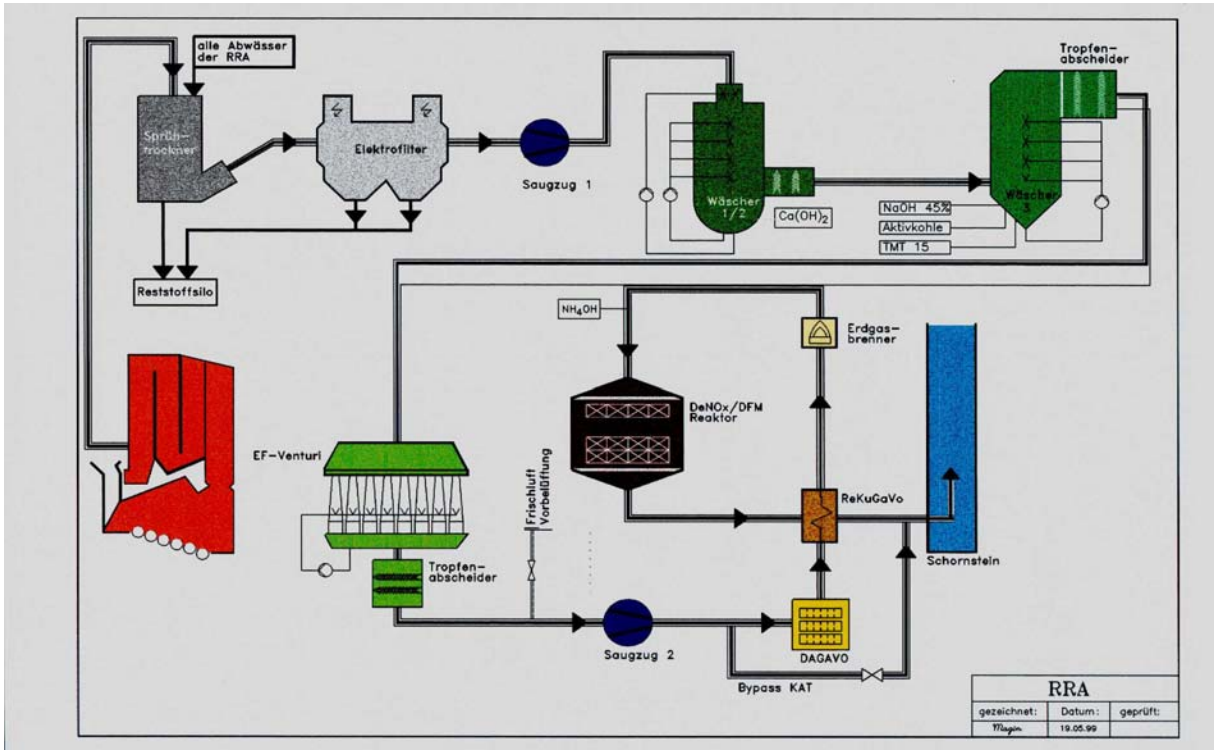


Abb.8 Schaltbild der RGR-Linie3 des MHKW Ludwigshafen

In Abb.9 kann man zwei deutliche Peaks für Hg erkennen:

1.) 15.15 Uhr bis 15.40 Uhr → Hier sind sowohl für die Temperatur ϑ als auch für die Emissionen von CO, SO_2 und Hg deutliche Peaks erkennbar.
2.) 17.45 Uhr bis 18.00 Uhr → Hier ist ebenfalls ein deutlicher Anstieg bei der Temperatur ϑ und den CO- bzw. Hg-Emissionen sowie ein schwacher Anstieg bei den SO_2-Emissionen zu verzeichnen.

Bei einem dritten CO-Peak um ca. 16.05 Uhr ist lediglich ein Anstieg der Temperatur ϑ und eine leichte Erhöhung der Hg-Emissionen zu erkennen. Die SO_2-Emissionen zeigen keinen Ausschlag.

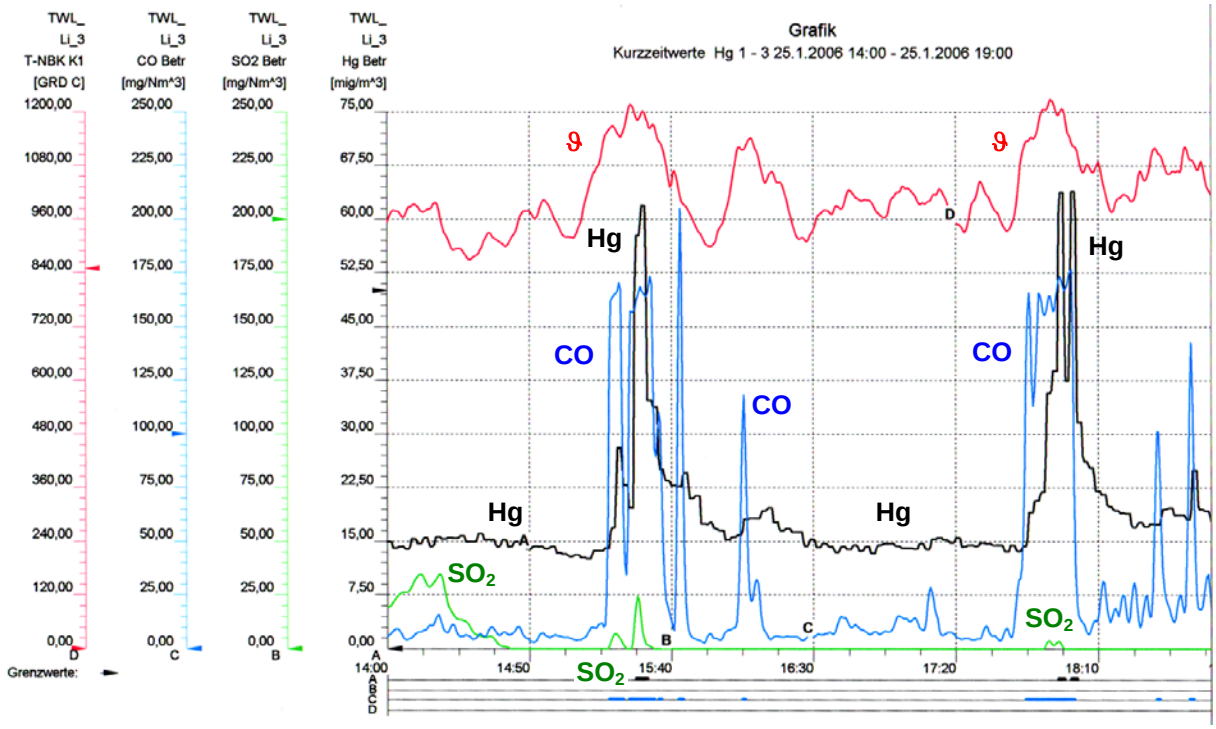


Abb.9 Aufzeichnung der Messwertprotokolle für die Temperatur in der Nachbrennkammer und für die CO-, SO_2- und Hg-Emissionen im Reingas der RGR-Linie 3 des MHKW Ludwigshafen vom 25.01.06 zwischen 14.00 Uhr und ca. 18.40 Uhr (Quelle: TWL, Technische Werke Ludwigshafen AG)

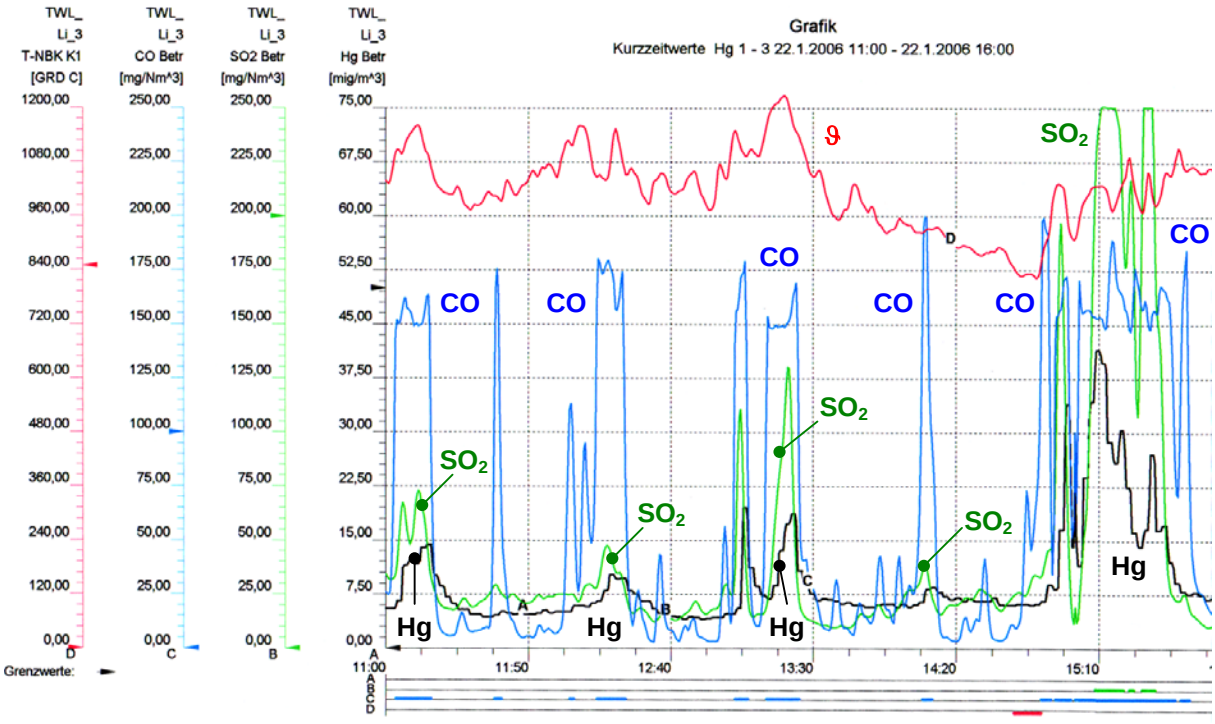


Abb.10 Aufzeichnung der Messwertprotokolle für die Temperatur in der Nachbrennkammer und für die CO-, SO_2- und Hg-Emissionen im Reingas der RGR-Linie 3 des MHKW Ludwigshafen vom 22.01.06 zwischen 11.00 Uhr und ca. 15.40 Uhr (Quelle: TWL, Technische Werke Ludwigshafen AG)

In Abb.10 kann man wie in Abb.9 zusammen auftretende Peaks für die Temperatur ϑ sowie für die Emissionswerte von CO, SO_2 und Hg erkennen. Dagegen bleibt bei vereinzelten CO-Spitzen (um 11.40 Uhr bzw. 14.10 Uhr) der erwartete Emissionsanstieg für Hg aus. Ein Anstieg der CO-Emissionen bedeutet also nicht zwingend eine Erhöhung der Hg-Emissionswerte. Dafür ist ein Temperaturanstieg verbunden mit einer Erhöhung der CO- und SO_2-Emissionen ein sicheres Indiz für einen nachfolgenden Anstieg der Hg-Emissionen.
Der Einfluss der SO_2-Rohgaskonzentration auf die Hg-Emissionen ist sowohl in der Gasphase durch eine Unterdrückung der Chlorbildung als auch in der Flüssigphase des Rauchgaswäschers durch die Reduzierung von $HgCl_{2\,(aq)}$ zu $Hg^0_{(g)}$ vorhanden.
Für CO kann ein ähnlicher Reaktionsmechanismus in Bezug auf eine Unterdrückung der Chlorbildung in der Gasphase formuliert werden:

(5.1) $CO + Cl_2 + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2\,HCl$

Eine Reaktion von CO in der Flüssigphase ist aufgrund der geringen Löslichkeit von CO in Wasser jedoch nicht bekannt.
Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionen in der Feuerung ist groß. Zunächst wird der Transfer des Quecksilbers und seiner Verbindungen in die Gasphase durch hohe Temperaturen gesteigert. Durch einen Temperaturanstieg erhöht sich auch der Anteil an mineralisch gebundenem Schwefel (z.B. aus Gipskartonplatten), der infolge der thermischen Zersetzung ins Rauchgas übergeht. Zusätzlich verschiebt sich das Gleichgewicht der BOUDOUARD-Reaktion auf die Seite der CO-Bildung:

(5.2) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O \xrightarrow{\Delta\vartheta} CaO + SO_2 + ½\,O_2 + 2\,H_2O$

(5.3) $C + CO_2 + 172{,}45\ kJ/mol \leftrightarrow 2\,CO$

Zusammenfassend kann man also einen Einfluss von CO auf die Hg-Emissionen bestätigen. Er ist jedoch deutlich kleiner als der Einfluss von SO_2, weil im Unterschied zum CO bei SO_2 auch in der Flüssigphase des Rauchgaswäschers Reaktionen ablaufen, die sich auf die Hg-Emissionen auswirken.
Offensichtlich überlagern sich die Effekte von Temperaturanstieg und Erhöhung der CO- bzw. SO_2-Emissionen, sodass die Einzelbetrachtung einer Korrelation von CO- und Hg-Emissionen nicht sinnvoll erscheint.

6. Literatur

[1] Andrea Heilmann
Stoffstrommanagement für Abfälle aus Haushalten,
Beiträge zur Abfallwirtschaft, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten, Technische Universität Dresden: Band 13
1. Aufl. 2000; Eigenverlag des Forums für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V.

[2] Ulrich Holzbaur … [Hrsg.]
Umwelttechnik und Umweltmanagement: ein Wegweiser für Studium und Praxis
1996; Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg, Berlin

[3] Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Beckmann
Optimierung der Abfallverbrennung 2
2005; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky; Neuruppin

[4] Susanne Rotter
Schwermetalle in Haushaltsabfällen: Potenzial, Verteilung und Steuerungsmöglichkeiten durch Aufbereitung,
Beiträge zur Abfallwirtschaft, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten, Technische Universität Dresden: Band 27
1. Aufl. 2002; Eigenverlag des Forums für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V.

[5] Klaus Cord-Landwehr
Einführung in die Abfallwirtschaft
2., neubearb. Aufl. 2000; B. G. Teubner; Stuttgart, Leipzig

[6] Karl J. Thomé-Kozmiensky
Optimierungspotential der Abfallverbrennung
2003; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky; Neuruppin

[7] Rainer Braun …
Spezielle Toxikologie für Chemiker: eine Auswahl toxischer Substanzen
1999; B. G. Teubner; Stuttgart, Leipzig

[8] Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD)
AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12211, Forschungsthema: Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen unter Berücksichtigung des gasförmigen Quecksilberanteils bei unterschiedlichen Rauchgasreinigungssystemen, Schlussbericht für den Zeitraum 01.10.1999 bis 30.09.2001
März 2003, Stuttgart

[9] Karl J. Thomé-Kozmiensky [Hrsg.]
Thermische Abfallbehandlung
2. Aufl. 1994; EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH; Berlin

[10] Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete [Hrsg.]
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
System-Nummer 34: [Hg] Quecksilber
8., völlig neu bearb. Aufl. 1967; Verlag Chemie GmbH

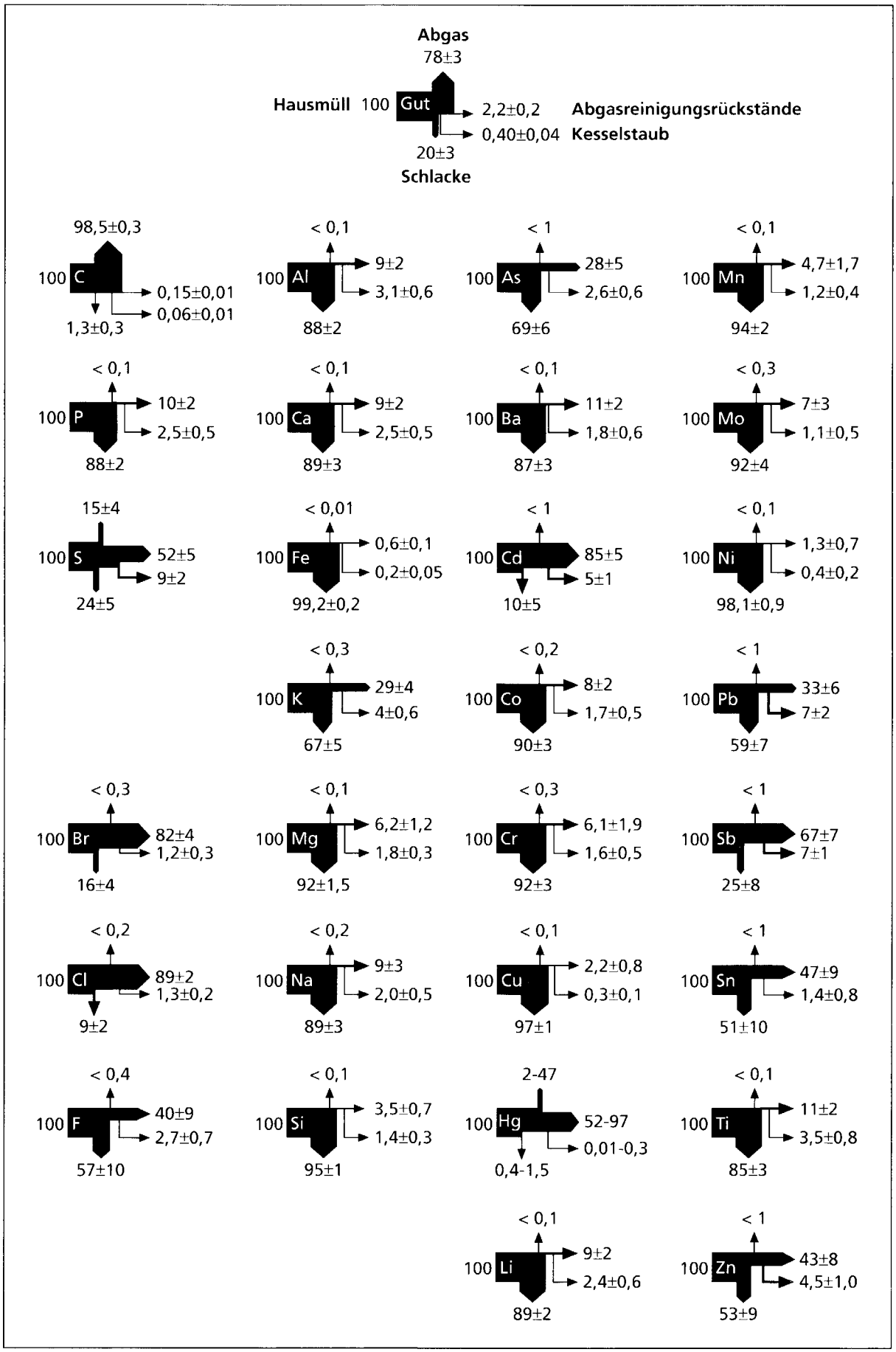
[11] Oliver Malerius, Joachim Werther
Modeling the adsorption of mercury in the flue gas of sewage sluge incineration
Chemical Engineering Journal 96 (2003), S.197 bis S.205

7. Anhang

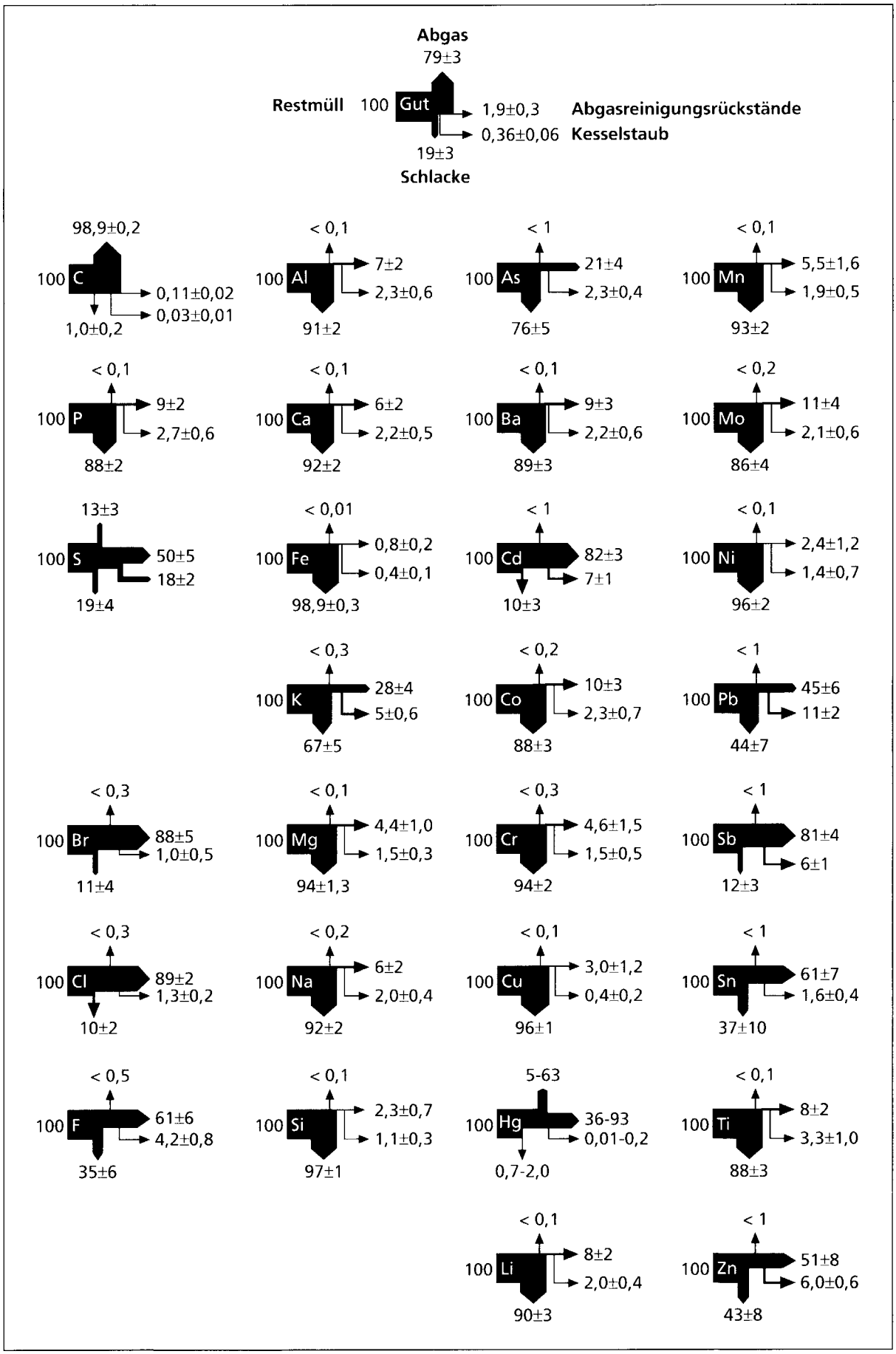
Element	Hausmüll	Restmüll
	g/kg	
C	300 ± 38	380 ± 44
H[1)]	45 ± 5	55 ± 5
O[1)]	210 ± 30	200 ± 30
P	0,96 ± 0,21	0,69 ± 0,15
S	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2
Br	0,11 ± 0,03	0,14 ± 0,06
Cl	7,3 ± 1,2	6,9 ± 1,1
F	0,21 ± 0,07	0,18 ± 0,05
Al	13 ± 3	11 ± 3
Ca	24 ± 6	24 ± 6
Fe	31 ± 8	27 ± 7
K	2,5 ± 0,5	2,3 ± 0,4
Mg	3,2 ± 0,7	3,2 ± 0,7
Na	4,8 ± 1,2	5,1 ± 1,2
Si	38 ± 9	37 ± 8
As	0,0027 ± 0,0006	0,0041 ± 0,0010
Ba	0,37 ± 0,09	0,43 ± 0,12
Cd	0,011 ± 0,002	0,011 ± 0,002
Co	0,0037 ± 0,0011	0,0034 ± 0,009
Cr	0,31 ± 0,14	0,36 ± 0,15
Cu	0,82 ± 0,33	0,78 ± 0,31
Hg	0,0042 ± 0,0023	0,0029 ± 0,0015
Li	0,010 ± 0,003	0,009 ± 0,003
Mn	0,27 ± 0,11	0,22 ± 0,07
Mo	0,009 ± 0,004	0,011 ± 0,003
Ni	0,10 ± 0,05	0,11 ± 0,05
Pb	0,53 ± 0,11	0,70 ± 0,13
Sb	0,031 ± 0,006	0,041 ± 0,009
Sn	0,074 ± 0,02	0,071 ± 0,017
Ti	1,5 ± 0,4	1,5 ± 0,4
Zn	1,3 ± 0,3	1,6 ± 0,3
Wassergehalt	290 ± 40	240 ± 30

[1)] Belevi, H.: Environmental engineering of municipal solid waste incineration. Zürich, Switzerland: VDF-Verlag, 1998, abgeschätzt

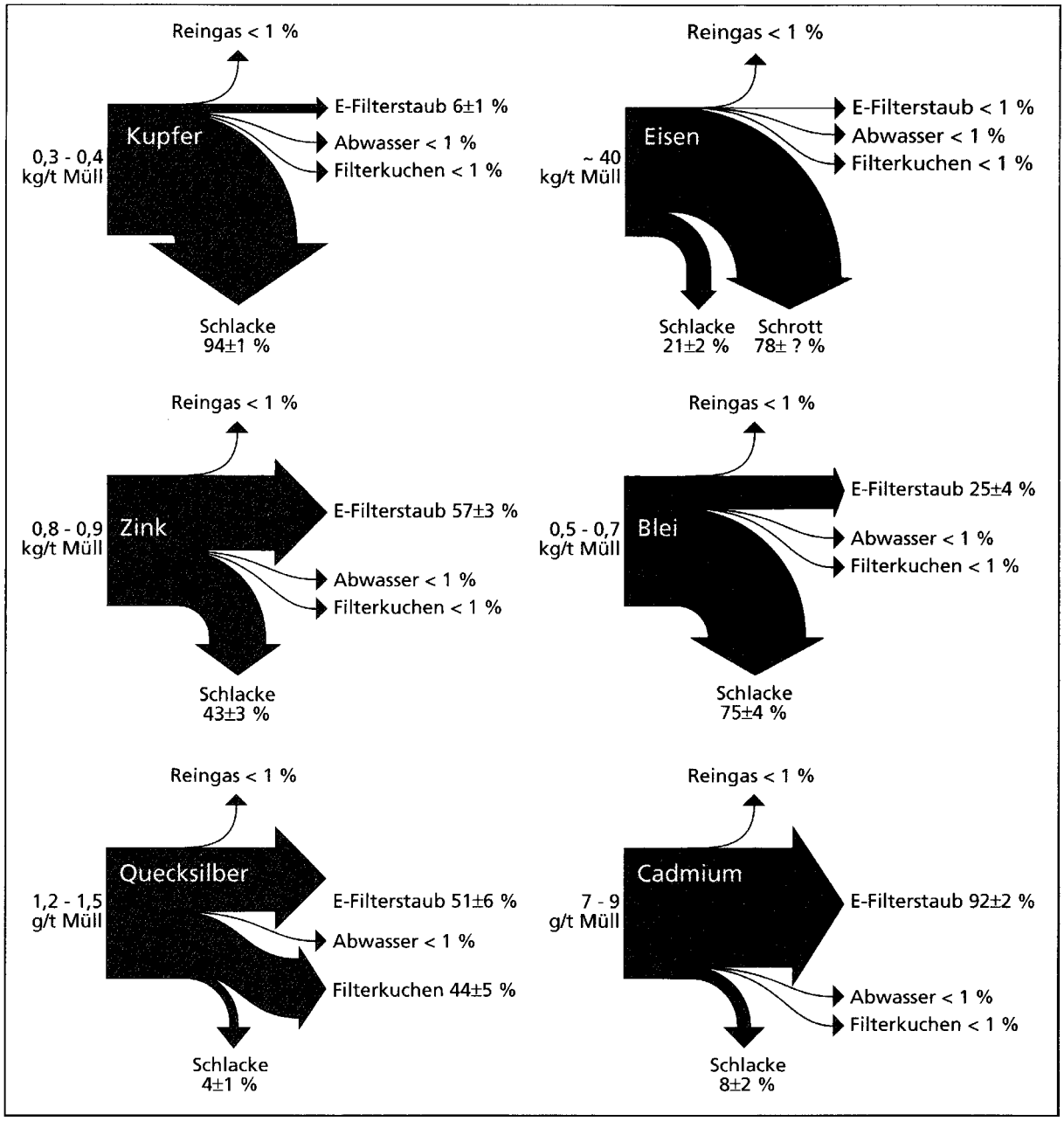
Anh.1 Elementare Zusammensetzung (Tagesmittelwerte) von Haus- und Restmüll (Quelle: [3] S.538)



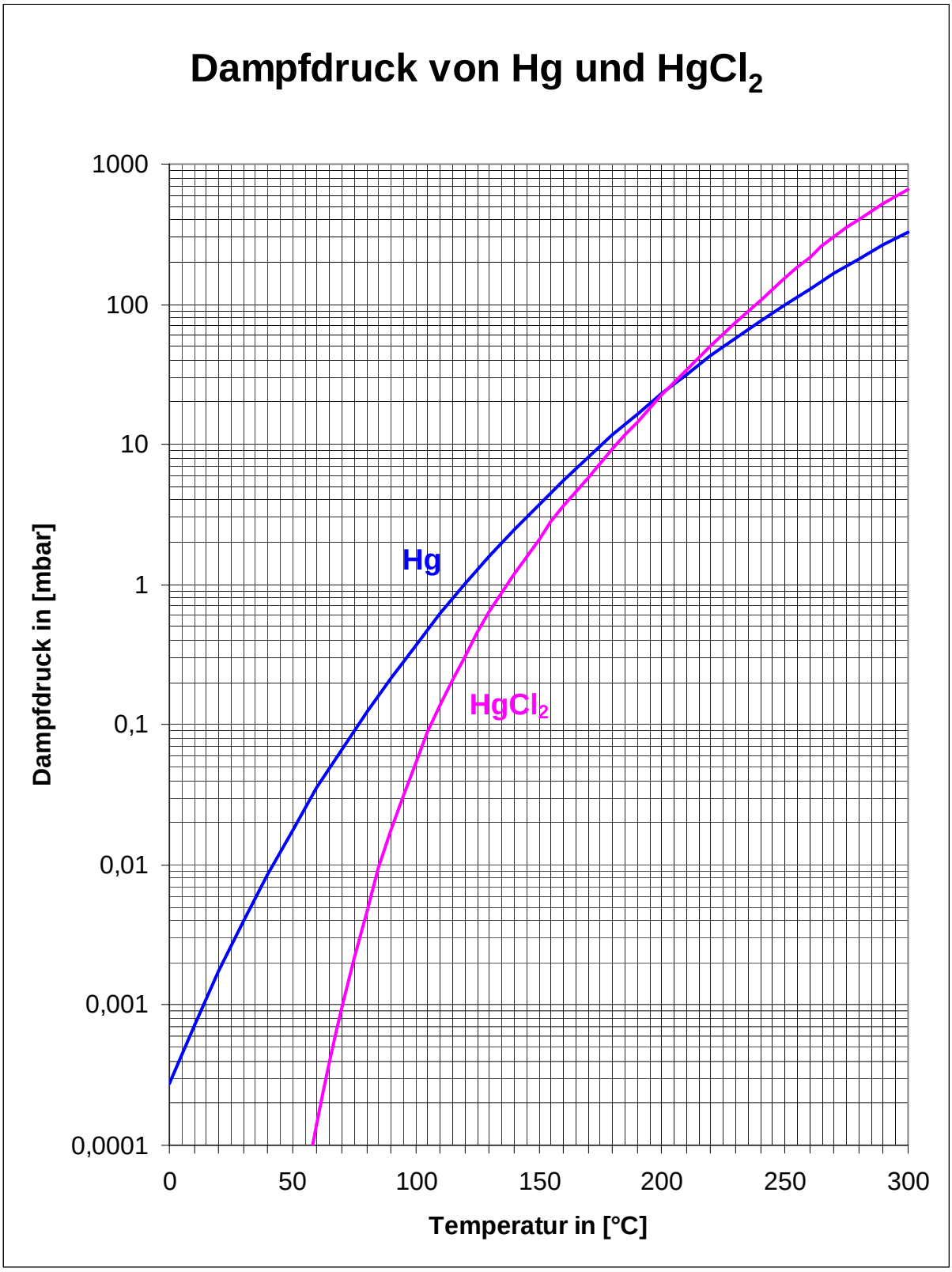
Anh.2 Transferkoeffizienten bei der Verbrennung von Hausmüll (Quelle: [3] S.540)



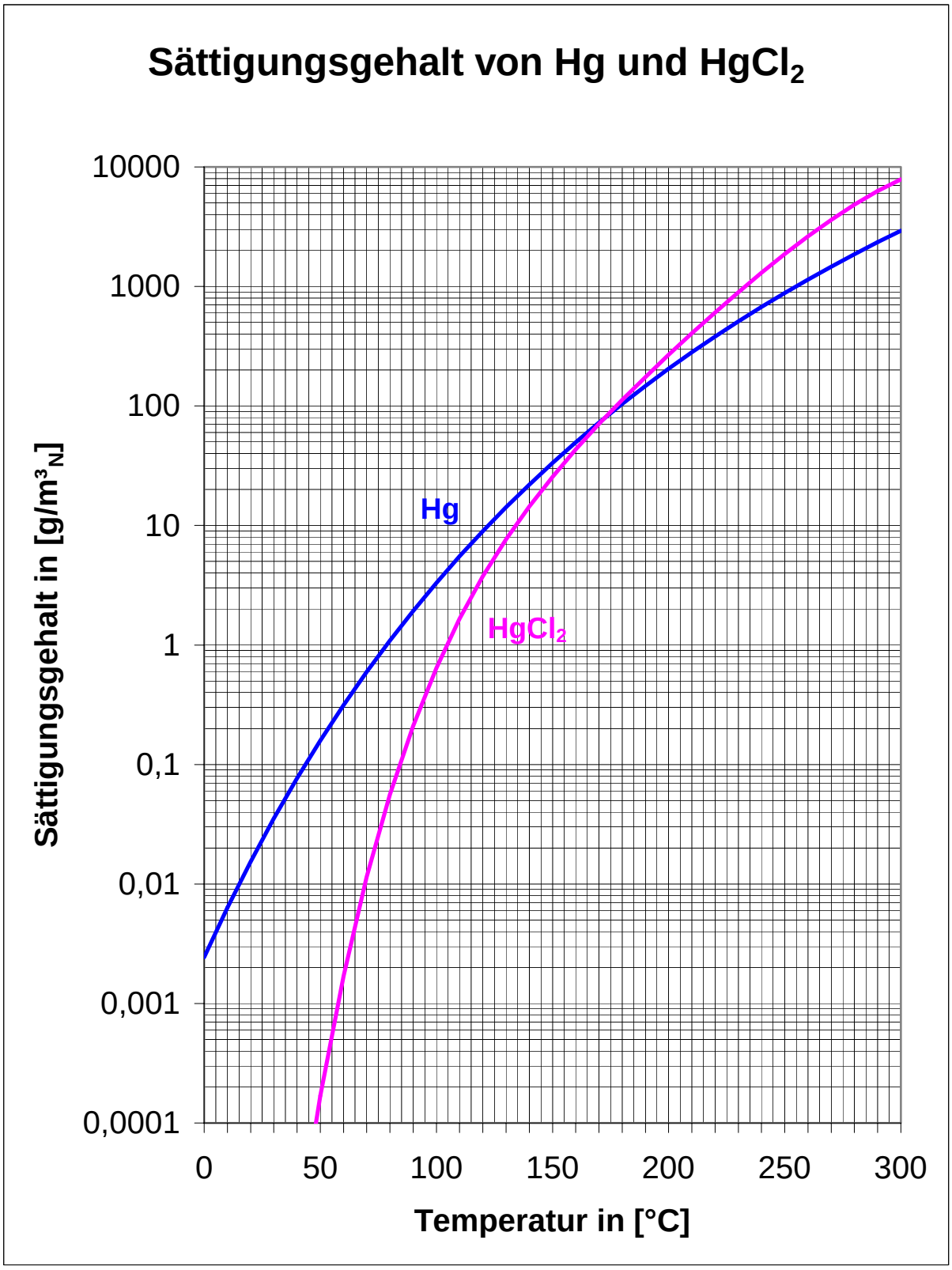
Anh.3 Transferkoeffizienten bei der Verbrennung von Restmüll (Quelle: [3] S.541)



Anh.4 Transferkoeffizienten verschiedener Schwermetalle bei der Verbrennung von Restmüll in der MVA Spittelau (Quelle: [6] S.388)



Anh.5 Dampfdruck von Quecksilber und Quecksilber-(II)-chlorid in Abhängigkeit von der Temperatur



Anh.6 Sättigungsgehalt von Quecksilber und Quecksilber-(II)-chlorid in Abhängigkeit von der Temperatur