

**Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in
SCR-DeNOx-Anlagen in Kohlekraftwerken**

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

des

Zentrums für Ingenieurwissenschaften
Professur für Umweltschutztechnik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herr Raik Stolle
geb. am 24.01.1979 in Sangerhausen

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Heinz Köser
Prof. Dr. rer. nat. Heinz Gutberlet
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Tag der öffentlichen Verteidigung 28.01.2014

Vorwort

Die nachfolgende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Umwelttechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Für die wissenschaftliche Betreuung, die Anregungen zum Thema und die Unterstützung während dieser und der nachfolgenden Zeit bis zur Fertigstellung der schriftlichen Ausarbeitung möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Heinz Köser bedanken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Heinz. Gutberlet und Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Allen ehemaligen Kollegen des Institutes danke ich für die gute Zusammenarbeit und die herzliche und aufgeschlossene Atmosphäre während der gemeinsamen Zeit.

I	Tabellenverzeichnis.....	4
II	Abbildungsverzeichnis	6
III	Abkürzungs- und Formelverzeichnis	10
	Kurzfassung.....	16
1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	18
2	Grundlagen	20
2.1	Der Schadstoff Quecksilber	20
2.2	Verhalten von Quecksilber bei der Kohleverbrennung.....	24
2.2.1	Quecksilber in der Kohle.....	24
2.2.2	Quecksilber in der Feuerung und im Abhitzekeessel.....	25
2.3	Verhalten von Quecksilber in der Rauchgasreinigung.....	30
2.3.1	Quecksilber in SCR-DeNOx-Anlagen	30
2.3.2	Quecksilber in Staubabscheidern	46
2.3.3	Quecksilber in Entschwefelungsanlagen.....	47
3	Versuchsaufbau und Materialien.....	49
3.1	Modellabgaserzeugung.....	50
3.2	Reaktor und Katalysatoren	54
3.2.1	Reaktorbereich	54
3.2.2	Verwendete Katalysatoren	56
3.3	Abgasanalyse.....	57
3.3.1	Kontinuierliche Quecksilberanalyse	57
3.3.2	Diskontinuierliche Quecksilberanalyse.....	61
3.3.3	Weitere Abgasanalysen	67
4	Ergebnisse und Diskussion.....	69
4.1	Adsorption von Hg ^{el} und HgCl ₂ in HCl-freien Abgasen.....	72
4.2	Einfluss der Abgasbestandteile auf die Oxidation von Hg ^{el} am DeNOx-inaktiven SCR-DeNOx-Katalysator.....	73
4.2.1	Einfluss der Hg-Eintrittskonzentration.....	75
4.2.2	Einfluss der Flächengeschwindigkeit.....	77
4.2.3	Einfluss der Temperatur	80
4.2.4	Einfluss der CO ₂ -Konzentration.....	81
4.2.5	Einfluss der HCl-Konzentration.....	82
4.2.6	Einfluss der HBr-Konzentration.....	84
4.2.7	Einfluss der SO ₂ -Konzentration	88
4.2.8	Einfluss der NO-Eingangskonzentration.....	90
4.2.9	Einfluss der NH ₃ -Konzentration	93
4.2.10	Einfluss von Sauerstoff- und Wasserkonzentration	96
4.3	Einfluss der Abgasbestandteile auf die Reduktion von Hg ^{ox} am DeNOx-inaktiven SCR-DeNOx-Katalysator.....	96
4.4	Oxidation und Reduktion von Hg ^{el} und Hg ^{ox} am DeNOx-aktiven Katalysator.....	100
4.4.1	Einfluss von Sauerstoffgehalt.....	103
4.4.2	Einfluss von Kohlenwasserstoffen.....	105
4.5	Einfluss des Katalysatormaterials auf die Quecksilberoxidation und -reduktion ..	108
4.5.1	Katalysatorart und -zusammensetzung im DeNOx-inaktiven Zustand.....	108
4.5.2	Katalysatorart und -zusammensetzung im DeNOx-aktiven Zustand.....	111
4.5.3	Katalysatorwandstärke im DeNOx-aktiven Zustand.....	113
4.5.4	Katalysator-Plattenabstand im DeNOx-inaktiven Zustand	116
5	Modellierung des Reaktionsgeschehens von Quecksilber in SCR-DeNOx-Anlagen....	118
6	Zusammenfassung und Ausblick	135
7	Anhang	142
IV	Literaturverzeichnis.....	154

I Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1 Angaben zu Hg-Konzentration in Kohlen sowie Angaben zu den Konzentrationen an Cl, S, Asche und CaO+MgO in der Asche [HOC 2004].....	25
Tab. 2.2 NO _x -Emissionsgrenzwerte für Großfeuerungsanlagen für feste Brennstoffe (273,15 K, 101,3 kPa, O ₂ -Gehalt im Abgas 6 Vol.-%) nach 13. BImSchV Stand 02.05.2013 [BIM 2013].....	32
Tab. 3.1 Verwendete Gase zur Herstellung des Modellabgases	50
Tab. 3.2 Auswirkungen von Verdampferart und Stabilisierung der Hg-Dosierlösung auf den Anteil von oxidiertem Quecksilber im Modellabgas	52
Tab. 3.3 Verwendete Katalysatoren – physikalische und chemische Parameter	57
Tab. 3.4 Ergebnisse der Vergleichsmessungen zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Messtechnik	64
Tab. 3.5 Gemessene Hg-Spezieskonzentrationen (Hg ^{ges} und Hg ^{el}) von Dowex-Adsorptionsmethode und Verewa-Nasschemie in HBr-haltigen Abgasen (1 bzw. 5 mg/m ³ _{tr}) ohne und mit SO ₂ (1.000 bzw. 2.000 mg/m ³ _{tr}) über BASF-Katalysator und AV 30 m/h.....	65
Tab. 3.6 Gemessene Hg-Spezieskonzentrationen (Hg ^{ges} und Hg ^{el}) von Dowex-Adsorptionsmethode und Na ₂ S ₂ O ₃ -modifizierter Verewa-Nasschemie in HBr-haltigen Abgasen ohne SO ₂ über BASF-Katalysator und AV 19,7 m/h.....	66
Tab. 3.7 Chemikalien zur Herstellung der Hovacal-Dosierlösungen und für die kontinuierliche Quecksilberanalytik.....	67
Tab. 3.8 Kalibriergase zur Überprüfung der kontinuierlichen Messgeräte.....	68
Tab. 4.1 Abgaszusammensetzung für Standardabgas und Variation in den Versuchsreihen ..	71
Tab. 4.2 Mittlere Hg-Gleichgewichtsbeladung verschiedener SCR-DeNO _x -Katalysatoren in Hg ^{el} - und HgCl ₂ -haltigem Modellabgas ohne HCl bei 390 °C (Abgas mit 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, Rest Stickstoff)	73
Tab. 4.3 Hg-Oxidationsaktivitätskoeffizienten und Oxidationsgrade für den SCR-DeNO _x -Standardkatalysator bei unterschiedlichen AV und Hg-Eingangskonzentrationen (390 °C, Standardabgas)	79
Tab. 4.4 Versuchsbedingungen zur Ermittlung des Standard-Hg-Oxidations-Koeffizienten k _{Hg} von SCR-DeNO _x -Katalysatoren	80
Tab. 4.5 Einfluss der Temperatur auf das Hg ^{el} -Oxidationsvermögen am DeNO _x -Katalysator	81
Tab. 4.6 Einfluss des CO ₂ -Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad des SCR-DeNO _x -Standardkatalysators (390 °C, Standardabgas)	81
Tab. 4.7 Hg-Oxidationsgrad und k _{Hg} -Wert in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt für den BASF-Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, AV 19,7 m/h).....	82
Tab. 4.8 Hg-Oxidationsgrad und k _{Hg} -Wert in Abhängigkeit vom HBr-Gehalt für den BASF-Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, AV 19,7 m/h).....	85
Tab. 4.9 Einfluss des SO ₂ -Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl)	88
Tab. 4.10 Einfluss von NO auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl)	92
Tab. 4.11 Einfluss von NH ₃ auf die Hg ^{el} -Oxidation am Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	94
Tab. 4.12 Zusammensetzung der untersuchten Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffanteil im Molekül	107
Tab. 4.13 Gegenüberstellung der Eigenschaften der untersuchten Katalysatoren und der ermittelten Koeffizienten für Hg ^{el} -Oxidation und DeNO _x -Aktivität.....	110

Tab. 4.14 Mittlere k_{Hg} - und k_{DeNOx} -Koeffizienten und das Verhältnis beider Werte in Abhängigkeit vom Plattenabstand des Katalysators BHK A (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	117
Tab. 7.1 Vergleich der Ergebnisse zwischen kontinuierlicher und zwei diskontinuierlichen Hg ^{ges} -Messungen.....	144
Tab. 7.2 Vergleich der Ergebnisse zwischen kontinuierlicher und zwei diskontinuierlichen Hg ^{el} -Messungen.....	144
Tab. 7.3 Einfluss von NH ₃ auf das Verhalten von HgCl ₂ am Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl)	144
Tab. 7.4 Einfluss der DeNOx-Reaktion auf Hg ^{el} am Standard-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	145
Tab. 7.5 Einfluss der DeNOx-Reaktion auf HgCl ₂ am Standard-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	145
Tab. 7.6 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den Hg-Oxidationsgrad über SCR-DeNOx-Katalysator	146
Tab. 7.7 Vergleich der Hg ^{el} -Oxidation an DeNOx-aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 300 ppm _{tr} NH ₃ , $\alpha = 0,75$)	146
Tab. 7.8 Vergleich der HgCl ₂ -Reduktion an DeNOx-aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 300 ppm _{tr} NH ₃ , $\alpha = 0,75$)	146
Tab. 7.9 Einfluss des VOC-Abbaus auf den Hg-Oxidationsgrad über SCR-DeNOx-Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 21 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 40 µg/Nm ³ Hg als HgCl ₂).....	147

II Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1 Hg-Kreisläufe; vorindustriell und heute aus UNEP Global Mercury Assessment [UNE 2002] abgeleitet von Lamborg et al. [LAM 2002].....	22
Abb. 2.2 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung zum Verhalten von Quecksilberverbindungen im Rohgas einer Steinkohlefeuerung mit FactSage 5.4.1 (61 ppm _{tr} HCl, 2,8 ppm _{tr} HBr, 10 µg/Nm ³ Hg, H ₂ O-Gehalt 7 Vol.-%, O ₂ -Gehalt 4 Vol.-% _{tr}).....	26
Abb. 2.3 Gleichgewicht zwischen Hg ^{el} und HgCl ₂ in Abgasen von Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen nach Gutberlet et al. [GUT 1992].....	28
Abb. 2.4 Mechanismus der Reaktion zwischen NO und NH ₃ am Vanadiumoxid-Katalysator nach Ramis et al. in Gegenwart von Sauerstoff [RAM 1990] [BUS 1998].....	35
Abb. 2.5 Schematische Darstellung des katalytischen Kreislaufes der SCR-Reaktion nach Topsøe et al. [BUS 1998] [TOP 1995].....	36
Abb. 2.6 High-Dust-Schaltung einer DeNO _x -Anlage.....	38
Abb. 2.7 Definition des DeNO _x -Aktivitätskoeffizienten [GUT 1993].....	39
Abb. 2.8 Definition der SO ₂ -Konversion [GUT 1993].....	40
Abb. 2.9 Darstellung und Vergleich der Reaktionszonen der DeNO _x -Reaktion und der SO ₂ -Konversion [GUT 1993].....	41
Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Versuchsanlage, bestehend aus Modellgaserzeugung, Reaktionsraum und Abgasanalytik.....	49
Abb. 3.2 Schema des Hovacal-Verdampfers.....	51
Abb. 3.3 Exemplarischer Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Hg ^{el} -Permeation bei Normaldruck [KAN 2008].....	53
Abb. 3.4 Quecksilber-Permeationsgerät MKAL der Fa. Breitfuss und Permeationsröhrchen der Fa. DYNACAL [®]	53
Abb. 3.5 Schematische Darstellung des Ringspaltreaktors.....	54
Abb. 3.6 Glasreaktor mit eingebautem Wabenkatalysator.....	55
Abb. 3.7 Halter für Plattenkatalysator.....	56
Abb. 3.8 Nasschemische Messgasaufbereitung für die Gesamtquecksilbermessung.....	59
Abb. 3.9 Nasschemische Messgasaufbereitung für die Messung von elementarem Quecksilber.....	59
Abb. 3.10 HgCl ₂ -Adsorptionsvermögen von DOWEX [®] -Harz in Abhängigkeit der Temperatur aus Hocquel 2004 [HOC 2004].....	62
Abb. 3.11 Schematische Darstellung zum Messprinzip für die Hg-Speziesbestimmung mit DOWEX [®] -Harz und Aktivkohle.....	62
Abb. 3.12 Versuchsaufbau zur diskontinuierlichen Bestimmung von Quecksilbergehalt und Quecksilberspeziesverteilung der E.ON Engineering [GUT 2004].....	63
Abb. 3.13 Erweiterte Nasschemie der kontinuierlichen Hg ^{el} -Messung.....	66
Abb. 4.1 Verlauf der Hg-Spezieskonzentrationen und -verteilung vor und nach DeNO _x -Katalysator im Modell-Standardabgas mit 100 mg HCl/m ³ _{tr} (AV 19,7 m/h, 390 °C, Standardkatalysator).....	74
Abb. 4.2 Einfluss der Hg ^{el} -Eingangskonzentration auf den Oxidationsgrad des SCR-DeNO _x -Standard-SCR-DeNO _x -Katalysators (BASF-Katalysator, Standardabgas, 390 °C, AV 19,7 m/h, vgl. auch Tab. 4.1).....	76
Abb. 4.3 Einfluss der Flächengeschwindigkeit (Katalysatorlänge) auf die Oxidation von elementarem Hg am Standard-SRC-DeNO _x -Katalysator (390 °C, Standardabgas).....	78
Abb. 4.4 Einfluss des HCl-Gehaltes auf die Hg ^{el} -Oxidation am SCR-DeNO _x -Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) und Verlauf der Anpassungsfunktion.....	84

Abb. 4.5 Vergleich der Hg ^{el} -Oxidation für HCl und HBr-haltige Modellabgase am Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, AV 19,7 m/h).....	85
Abb. 4.6 Einfluss des HBr-Gehaltes auf die Hg ^{el} -Oxidation am SCR-DeNO _x -Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion.....	87
Abb. 4.7 Einfluss des SO ₂ -Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad am SCR-DeNO _x -Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion.....	90
Abb. 4.8 NO ₂ -Gehalt im Abgas in Abhängigkeit von der NO-Konzentration vor und nach Katalysator unter Standardbedingungen (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, AV 19,7 m/h).....	91
Abb. 4.9 Einfluss von NO auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion.....	93
Abb. 4.10 Einfluss des NH ₃ -Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion.....	95
Abb. 4.11 Einfluss des NH ₃ -Gehaltes auf das Verhalten von HgCl ₂ über Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	98
Abb. 4.12 Einfluss der DeNO _x -Reaktion auf die Hg ^{el} -Oxidation am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	101
Abb. 4.13 Einfluss der DeNO _x -Reaktion auf die Reduktion von HgCl ₂ am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	103
Abb. 4.14 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 7 Vol.-% _{tr} H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 400 ppm _{tr} NH ₃).....	104
Abb. 4.15 CO-Bildung in Abhängigkeit von der VOC-Eingangskonzentration am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 21 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 40 µg/Nm ³ Hg als HgCl ₂).....	106
Abb. 4.16 Hg ^{ox} -Reduktion in Abhängigkeit von der VOC-Eingangskonzentration am Standard-SCR-DeNO _x -Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 21 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 40 µg/Nm ³ Hg als HgCl ₂).....	106
Abb. 4.17 Einfluss des Vanadium-Gehaltes auf den k _{Hg} -Wert für die Oxidation von elementarem Quecksilber an DeNO _x -inaktiven Waben- und Plattenkatalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	108
Abb. 4.18 DeNO _x -Aktivitäten der untersuchten Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 500 ppm _{tr} NH ₃ , α = 1,2).....	110
Abb. 4.19 Vergleich der Hg ^{el} -Oxidation an verschiedenen DeNO _x -aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 300 ppm _{tr} NH ₃ , α = 0,75).....	112
Abb. 4.20 Vergleich der HgCl ₂ -Reduktion an verschiedenen DeNO _x -aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 300 ppm _{tr} NH ₃ , α = 0,75).....	112
Abb. 4.21 Hg ^{el} -Oxidation für zwei Wabenkatalysatoren mit unterschiedlicher Wandstärke (Ceram A mit 0,8 mm und Ceram B mit 0,9 mm, 390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 0 – 400 ppm _{tr} NH ₃).....	114
Abb. 4.22 HgCl ₂ -Reduktion für zwei Wabenkatalysatoren mit unterschiedlicher Wandstärke (Ceram A mit 0,8 mm und Ceram B mit 0,9 mm, 390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 0 – 400 ppm _{tr} NH ₃).....	115

Abb. 4.23 Mittlere k_{Hg} - und k_{DeNOx} -Koeffizienten und das Verhältnis beider Werte in Abhängigkeit vom Plattenabstand des Katalysators BHK A (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl).....	117
Abb. 5.1 Berechneter Verlauf der NO-Konzentration in Abhängigkeit der Katalysatorlänge und unterschiedlicher NH ₃ -Gehalte (BASF-Katalysator, 390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 400 ppm _{tr} NO, 0 – 400 ppm _{tr} NH ₃)	124
Abb. 5.2 Schematische Darstellung der Unterteilung des Katalysators in fünftausend einzeln zu berechnende Elemente.....	126
Abb. 5.3 Ablaufschema zur modellhaften Berechnung der Quecksilberkonzentrationen am DeNO _x -Katalysator.....	127
Abb. 5.4 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,03$	129
Abb. 5.5 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,03$	129
Abb. 5.6 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,02$	130
Abb. 5.7 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,02$	130
Abb. 5.8 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,01$	131
Abb. 5.9 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,01$	131
Abb. 5.10 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verläufe für verschiedene DeNO _x -aktive Wabenkatalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 400 ppm _{tr} NO, 300 ppm _{tr} NH ₃ , $\alpha = 0,75$) – elementares Quecksilber vor Katalysator	133
Abb. 5.11 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verläufe für verschiedene DeNO _x -aktive Wabenkatalysatoren (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 400 ppm _{tr} NO, 300 ppm _{tr} NH ₃ , $\alpha = 0,75$) – oxidiertes Quecksilber vor Katalysator	133
Abb. 7.1 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im Edelstahlverdampfer bei HNO ₃ -stabilisierter Dosierlösung.....	142
Abb. 7.2 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im Edelstahlverdampfer bei HCl-stabilisierter Dosierlösung.....	142
Abb. 7.3 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im teflonbeschichteten Verdampfer bei HNO ₃ -stabilisierter Dosierlösung	143
Abb. 7.4 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im teflonbeschichteten Verdampfer bei HCl-stabilisierter Dosierlösung.....	143
Abb. 7.5 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,1$	148
Abb. 7.6 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,1$	148

Abb. 7.7 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{\text{DeNO}_x} = 0,05$	149
Abb. 7.8 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{\text{DeNO}_x} = 0,05$	149
Abb. 7.9 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNO _x -inaktiven (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl) und am b) DeNO _x -aktiven BASF-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 400 ppm _{tr} NH ₃) für 50 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator.....	150
Abb. 7.10 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNO _x -inaktiven (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl) und am b) DeNO _x -aktiven BASF-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 400 ppm _{tr} NO, 400 ppm _{tr} NH ₃) für 10 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator.....	151
Abb. 7.11 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNO _x -inaktiven (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 1 mg/m ³ _{tr} HBr) und am b) DeNO _x -aktiven BASF-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 1 mg/m ³ _{tr} HBr, 400 ppm _{tr} NO, 400 ppm _{tr} NH ₃) für 10 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator.....	152
Abb. 7.12 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNO _x -aktiven und werksfrischen (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 1 mg/m ³ _{tr} HBr) und am b) DeNO _x -aktiven und gealterten BASF-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% _{tr} O ₂ , 7 Vol.-% H ₂ O, 100 mg/m ³ _{tr} HCl, 1 mg/m ³ _{tr} HBr, 400 ppm _{tr} NO, 400 ppm _{tr} NH ₃) für 50 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator.....	153

III Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
AV	Area Velocity (Flächengeschwindigkeit)
BImSchV	Bundes-Immissionsschutz-Verordnung
daf	dry and ash free (trocken und aschefrei)
DeNO _x	umgangssprachlich Abgasentstickung
DeSO _x	umgangssprachlich Abgasentschwefelung
IR	Infrarot
MFC	Mass Flow Controller (Massendurchflussregler)
OG	Oxidationsgrad
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
UNEP	United Nations Environment Programme (Umweltprogramm der Vereinten Nationen)
SCR	Selective Catalytic Reduction, Selektive katalytische Reduktion
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction, Selektive nichtkatalytische Reduktion
UV	Ultraviolett
VOC	Volatile Organic Compounds (flüchtige organische Verbindungen)
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)
ZNS	Zentrales Nervensystem

Chemische Elemente

Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Br/Br ₂	Brom/Brommolekül

C	Kohlenstoff
CaO	Calciumoxid
CH ₃ Hg ⁺	Methylquecksilber
Cl/Cl ₂	Chlor/Chlormolekül
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cr ₂ O ₃	Chromoxid
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HBr	Bromwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff, Salzsäure
Hg	Quecksilber
Hg ⁰ /Hg ^{el}	elementares Quecksilber
Hg ^{ges}	Gesamtquecksilber
Hg ^{ox}	oxidiertes Quecksilber
HgBr ₂	Quecksilber-(II)-bromid
HgCl ₂	Quecksilber-(II)-chlorid
HgCl ₃ ⁻	Quecksilberion
HgCl ₄ ²⁻	Quecksilberion
Hg ₂ Cl ₂	Quecksilber-(I)-chlorid
HgO	Quecksilberoxid
HgS	Quecksilbersulfid
Me	stellvertretend für Metalle
MgO	Magnesiumoxid

Mo	Molybdän
MoO ₃	Molybdänoxid
N/N ₂	Stickstoff/Stickstoffmolekül
N ₂ O	Dickstoffmonoxid
NH ₃	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide allgemein
NaBH ₄	Natriumborhydrid
NaBO ₂	Natriummetaborat
Na ₂ S ₂ O ₃	Natriumthiosulfat
O/O ₂	Sauerstoff/Sauerstoffmolekül
S	Schwefel
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
Ti	Titan
TiO ₂	Titanoxid
V	Vanadium
V ₂ O ₅	Vanadiumpentoxid
W	Wolfram
WO ₃	Wolframoxid
Zr	Zirkon
ZrO ₂	Zirkonoxid
Einheiten	
°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm

μm	Mikrometer
a	Jahr
g	Gramm
h	Stunde
K	Kelvin
kg	Kilogramm
L	Liter
m	Meter
m^3	Kubikmeter
Ma.-%	Masseprozent
mg	Milligramm
mm	Millimeter
Nm^3	Normkubikmeter
Pa	Pascal
ppm	parts per million, Konzentrationsangabe
t	Tonne
Vol.-%	Volumenprozent

Formelzeichen und Indizes

α	alpha-Verhältnis, Verhältnis der Konzentrationen von Ammoniak zu Stickoxiden
a, b	allgemeine Bezeichnung der Anpassungsvariablen der Modellierung
ads	adsorbiert
c	Konzentration
el	elementar
F	Katalysatoroberfläche
f	Einflussfaktor

$f_{c_{HBr}}$	HBr-Einflussfaktor auf den Quecksilberaktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen
$f_{c_{HCl}}$	HCl-Einflussfaktor auf den Quecksilberaktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen
$f_{c_{NH_3}}$	NH ₃ -Einflussfaktor auf den Quecksilberreduktionskoeffizienten unter Standardbedingungen
$f_{c_{NO}}$	NO-Einflussfaktor auf den Quecksilberaktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen
$f_{c_{SO_2}}$	SO ₂ -Einflussfaktor auf den Quecksilberaktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen
f_{Halogen}	Halogen-Einflussfaktor auf den Quecksilberaktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen
$f_{\text{Korrektur}}$	Korrekturfaktor (Zusammenfassung der Einflussfaktoren)
g	gasförmig
ges	gesamt
k	Aktivitätskoeffizient
k_{Hg}	Quecksilberaktivitätskoeffizient
$k_{Hg, \text{Standard}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient unter Standardbedingungen [m/h]
$k_{Hg, c_{HBr}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der HBr-Konzentration [m/h]
$k_{Hg, c_{HCl}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der HCl-Konzentration [m/h]
$k_{Hg, c_{HX}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der HCl- und HBr-Konzentration [m/h]
$k_{Hg, c_{NH_3}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der NH ₃ -Konzentration [m/h]

$k_{Hg,c_{NO}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der NO-Konzentration [m/h]
$k_{Hg,c_{SO_2}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der SO ₂ -Konzentration [m/h]
$k_{Hg}^{Reduktion}$	Quecksilberreduktionskoeffizient [m/h]
k_{SO_2/SO_3}	Konversionsrate von SO ₂ zu SO ₃ [%]
m	molar
N	Norm
ox	oxidiert
tr	trocken
\dot{V}	Volumenstrom

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit stellt die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Verhalten von elementarem und oxidiertem Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren von Kohlekraftwerken dar. Dabei wird systematisch der Einfluss der Quecksilberkonzentration im Abgas, der Einfluss typischer Abgasbestandteile (O₂, CO₂, HCl, HBr, SO₂, NO, NH₃) und der Einfluss der Verweilzeit am Katalysator auf elementares und oxidiertes Quecksilber ermittelt. Das Oxidationsvermögen für elementares Quecksilber in halogenhaltigen Abgasen wird über einen Aktivitätskoeffizienten vergleichbar mit dem der DeNO_x-Reaktion beschrieben und als neue Katalysatorkenngröße eingeführt. Für DeNO_x-aktive Katalysatoren wird neben einer verringerten Oxidation von elementarem Quecksilber eine reduzierende Wirkung auf bereits oxidiertes Quecksilber nachgewiesen. Erstmals wird hier die DeNO_x-induzierte Hg-Reduktion als Begriff verwendet und als Ursache für die Reduktion das im DeNO_x-Zyklus intermediär gebildete reduzierte Vanadium benannt. Unterstützt wird diese Hypothese durch weitere Untersuchungen in VOC-haltigen Abgasen.

Weiterhin werden die experimentell ermittelten Quecksilberoxidations- und Reduktionsvorgänge mathematisch beschrieben und innerhalb einer globalen Modellierung zusammengefasst.

Abschließend und zusammenfassend wird die Bedeutung der Ergebnisse für großtechnische Anlagen und Anwendungen skizziert.

Abstract

This thesis presents the results of a series of lab experiments on the behaviour of elemental and oxidized mercury by SCR-DeNO_x catalysts from coal-fired power plants. The influence of the mercury concentration in the exhaust gas, the influence of further typical exhaust gases (O₂, CO₂, HCl, HBr, SO₂, NO, NH₃) and the influence of the residence time on the catalyst on elemental and oxidized mercury were measured systematically. The oxidizing capability for elemental mercury in halogen-containing gases is described by an oxidation activity factor comparable to the DeNO_x reaction. The oxidation activity factor will be used as a new catalysts parameter.

DeNO_x-active catalysts show a strong negative impact on the oxidation of elemental mercury and even a reducing effect on already oxidized mercury. The term DeNO_x-induced Hg-reduction is stated for the first time and in this case. In a hypothesis it will be assumed that intermediately reduced vanadium species produced by the DeNO_x-reaction causes the

reduction of oxidized mercury. This hypothesis is supported by further investigations in VOC-containing gases.

The determined mercury oxidation and reduction results will be mathematically described and summarized in a global model.

Finally the significance of the results for large-scale plants and applications will be outlined.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Quecksilber und Quecksilberverbindungen sind in allen fossilen Brennstoffen, insbesondere Braunkohle und Steinkohle, enthalten. Rund die Hälfte der derzeit emittierten anthropogenen Quecksilber-Emissionen in die Atmosphäre stammt aus Kraftwerks- und Industriefeuerungen. Dies belegen umfangreiche Studien in den USA zu Quecksilber-Emissionen aus Kohlekraftwerken. Diese Summe aller anthropogenen Quecksilberemissionen führt zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Mengen im globalen Quecksilberkreislauf und damit zu einer Erhöhung der Quecksilberkonzentrationen in den einzelnen Umweltmedien. [UNE 2008]

Aufgrund der ausgeprägten neurotoxischen Wirkungen von Quecksilber auf den Menschen oder andere Säugetierorganismen gewinnt die Minderung der Hg-Emissionen aktuell an Bedeutung. Insbesondere in den USA wird derzeit eine Verringerung der emittierten Quecksilberfrachten aus Kohlekraftwerken durch gezielte Vorgaben angestrebt. Die Minderung der Hg-Emissionen aus Kraftwerks- und Industriefeuerungen wird sich aber auch in Europa zu einer wichtigen Aufgabe der Luftreinhaltung entwickeln.

Bei der Energiegewinnung in fossilbefeuerten Kraftwerken und der dabei stattfindenden Verbrennung erfolgt in der Brennkammer eine vollständige Freisetzung des Quecksilbers in elementarer Form (Hg^{el}) in das Rohabgas. Während der Abkühlung der Abgase kann es über eine Reihe von Zwischenreaktion durch Abgasbestandteile wie Cl_2/HCl oder Br_2/HBr teilweise in die oxidierte Form (Hg^{ox}) umgewandelt werden. Dieses oxidierte Quecksilber wird in bestehenden Anlagenteilen zur Abgasreinigung, wie Staubfilter oder Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA), aufgrund der hohen Absorptionsneigung und Wasserlöslichkeit mit abgeschieden. Die Entfernung des elementaren Quecksilbers ist nur mit erhöhtem technischem und finanziellem Aufwand z. B. in Aktivkohleadsorbern möglich.

Ein Ziel der Abgasreinigungstechnik ist daher, das Quecksilber möglichst in der oxidierten Form im zu reinigenden Abgas vor Staubfilter oder Rauchgasentschwefelung vorliegen zu haben. Es ist bekannt, dass Katalysatoren zur katalytischen Entstickung (SCR-DeNOx-Katalysatoren) die Oxidation des Quecksilbers positiv beeinflussen und unter besonderen Bedingungen Quecksilber adsorbieren können.

Ausführlich untersucht und diskutiert wird die Quecksilberadsorption an SCR-DeNOx-Katalysatoren bereits bei Straube [STR 2010].

Die vorliegende Arbeit befasst sich vor diesem Hintergrund mit systematischen Untersuchungen zum Einfluss auf die Oxidation von elementarem Quecksilber an DeNOx-Katalysatoren in Abhängigkeit verschiedener Abgasbestandteile und Randbedingungen und

mit dem Verhalten von bereits oxidiertem Quecksilber an diesen Katalysatoren. Ziel ist dabei ein vertiefter Gewinn an Erkenntnissen zum Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen an DeNO_x-Katalysatoren, um Maßnahmen für eine verbesserte Quecksilberoxidation ableiten zu können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird im Kapitel 2 die allgemeine Problematik des Umweltschadstoffs Quecksilber beleuchtet und der aktuelle Stand des Wissens zum Verhalten von Quecksilber bei der Verbrennung von Kohle und bei der Rauchgasreinigung weiterführend zu den Ausarbeitungen in Straube [STR 2010] dargestellt. Der für die experimentellen Untersuchungen notwendige Versuchsaufbau und die verwendeten Materialien werden im Kapitel 3 beschrieben. Der Aufbau der Versuchsanlage ist dabei so gewählt, dass die Randbedingungen wie Abgaszusammensetzung, Temperaturen und Strömungsverhältnisse denen realer technischer Entstickungsanlagen entsprechen.

Im Kapitel 4 werden die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen an DeNO_x-Katalysatoren dargestellt und diskutiert. Die gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 5 in einem einfachen mathematischen Modell zusammengefasst.

Abschließend werden die Erkenntnisse der experimentellen Untersuchungen und Modellüberlegungen im Hinblick auf ihre technische Umsetzung für eine vollständige Oxidation von Quecksilber im Abgas und die damit verbundene verbesserte Abscheidung aus Abgasen von Kohlekraftwerken zusammenfassend diskutiert.

2 Grundlagen

2.1 Der Schadstoff Quecksilber

Quecksilber ist ein chemisches Element, das aufgrund seiner toxischen und insbesondere neurotoxischen Wirkungen als Umweltschadstoff an Bedeutung gewinnt. Mit zunehmender Industrialisierung ist der Gehalt an Quecksilber und Quecksilberverbindungen in den verschiedensten Umweltmedien nachweisbar angestiegen, was zu einer gesundheitlichen Gefährdung für den Menschen führen kann.

Dabei werden Quecksilber und Quecksilberverbindungen auf Grundlage der unterschiedlichen humantoxischen Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt:

- elementares Quecksilber (Hg^0 oder Hg^{el}),
- anorganische Quecksilber-(I)- und Quecksilber-(II)-Salze sowie
- Organo-Quecksilberverbindungen.

Als Beispiel für ein einwertiges Quecksilbersalz sei das Quecksilber-(I)-chlorid (Kalomel, Hg_2Cl_2) genannt. Zweiwertige Quecksilbersalze sind z. B. Quecksilber-(II)-chlorid (HgCl_2) oder Quecksilber-(II)-bromid (HgBr_2) sowie Quecksilbersulfid (HgS). Die Salze Quecksilber-(II)-chlorid und Quecksilber-(II)-bromid sind im Gegensatz zum elementaren Quecksilber, Quecksilbersulfid und zum Kalomel merklich wasserlöslich. Eine bedeutende organische Quecksilberverbindung ist das Methylquecksilber, eine metallorganische Verbindung von Quecksilber und einer Methylgruppe. Methylquecksilber liegt dabei als Verbindung eines positiv geladenen Ions (CH_3Hg^+) und negativen Ions (u. a. Hydroxid- oder Chlorion) vor.

Eine Vergiftung durch elementares Quecksilber erfolgt meist durch inhalative Aufnahme, wobei bis zu 80 % des Quecksilbers resorbiert werden können. Nach Überwinden der Blut-Hirn-Schranke und anschließende biochemische Vorgänge bilden sich z. B. im Gehirn oder in der Leber anorganische Quecksilberverbindungen, welche die Funktion der Organe beeinflussen. Dies zeigt sich durch typische Vergiftungserscheinungen des zentralen Nervensystem (ZNS) sowie weiterer Symptome wie Tremor, Konzentrationsschwäche oder Depressionen. [DAU 2005]

Eine Vergiftung durch Aufnahme von anorganischem Quecksilber führt u. a. zu Verdauungsstörungen und schädigt bei hohen Konzentrationen zum Beispiel die Nierenfunktion.

Eine Vergiftung mit organischem Quecksilber äußert sich je nach Art der Verbindung, dem Aufnahmepfad, der Dosis und der Konstitution der entsprechenden Person unterschiedlich. Diese Symptome reichen dabei von Entwicklungsstörungen bei Kindern über Schädigungen des ZNS und Lähmungen bis hin zum Tod.

Zu einer bedeutenden und bekannten Methylquecksilbervergiftung kam es in den 1950er-Jahren in der japanischen Minamata-Bucht. Durch das Einleiten von quecksilberhaltigen Industrieabwässern ins Meer kam es über die Bioakkumulation in Fischen zu schweren Vergiftungserscheinungen bei den Anwohnern, bedingt durch den Verzehr von verseuchtem Fisch. Bekannt wurden die Vorfälle und deren Auswirkungen als „Minamata-Krankheit“ [GRE 1984] [EER 2006].

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) rät u. a. täglich nicht mehr als 2 µg Quecksilber pro Kilogramm Körpergewicht aufzunehmen [WHO 2007]. Weiterhin sind zulässige Quecksilbergehalte in Fischen und anderen Lebensmitteln durch die EU festgelegt. [EU 2006] Aufgrund natürlicher Vorkommen (z. B. Vulkane) besteht bereits ein erheblicher Quecksilberkreislauf zwischen Erdoberfläche, Meer und Atmosphäre. Nach Schätzungen im UNEP-Bericht 2002 befanden sich im vorindustriellen Zeitalter ca. 1.800 t Quecksilber in der Atmosphäre. Diese standen durch die natürliche Quecksilberzufuhr aus der Erdoberfläche und Seen (ca. 1.000 t/a) sowie aus den Ozeanen (ca. 400 t/a) im Gleichgewicht mit der natürlichen Quecksilberabfuhr durch nasse und trockene Deposition (Regen, Staub). Der natürliche Quecksilberkreislauf bewirkt außerdem eine globale Verteilung von Quecksilber (s. a. Abb. 2.1).

Der Anstieg der Gehalte an Quecksilber in den Umweltmedien durch die fortschreitende Industrialisierung kann u. a. auf die Verbrennung von fossilen Energieträgern als eine der Hauptquellen zurückgeführt werden. Bei der Verbrennung wird Quecksilber mobilisiert und in die Atmosphäre eingebracht. Laut UNEP kamen 2002 zu den natürlichen Quecksilberemissionen (ca.1.800 t/a) anthropogene Emissionen von 2.600 t/a hinzu. Der Quecksilbergehalt in der Atmosphäre betrug 2002 ca. 5.200 t. Das entspricht etwa einer Verdreifachung des vorindustriellen Gehaltes. Zurzeit soll sich der Quecksilbergehalt der Atmosphäre um ca. 1,4 % pro Jahr erhöhen. [UNE 2002]

Im Jahr 2008 berichtet die UNEP bedingt durch neuere Erkenntnisse und Fakten von 7.710 t an natürlichen (5.207 t/a) und anthropogenen (2.503 t/a) Quecksilberemissionen in die

Atmosphäre. Vor allem die Angaben der natürlichen Quecksilberemissionen und dabei die Emissionen aus Ozeanen (2.682 t/a) sind durch weitere Erkenntnisse angepasst worden. [UNE 2008]

Andere Quellen [NRI 1990] berichten von bis zu 6.020 t/a an Gesamtquecksilberemission in die Atmosphäre. Dabei entsprechen ca. 3.560 t/a (~ 60 %) anthropogenem und ca. 2.460 t/a (~ 40 %) natürlichem Ursprung.

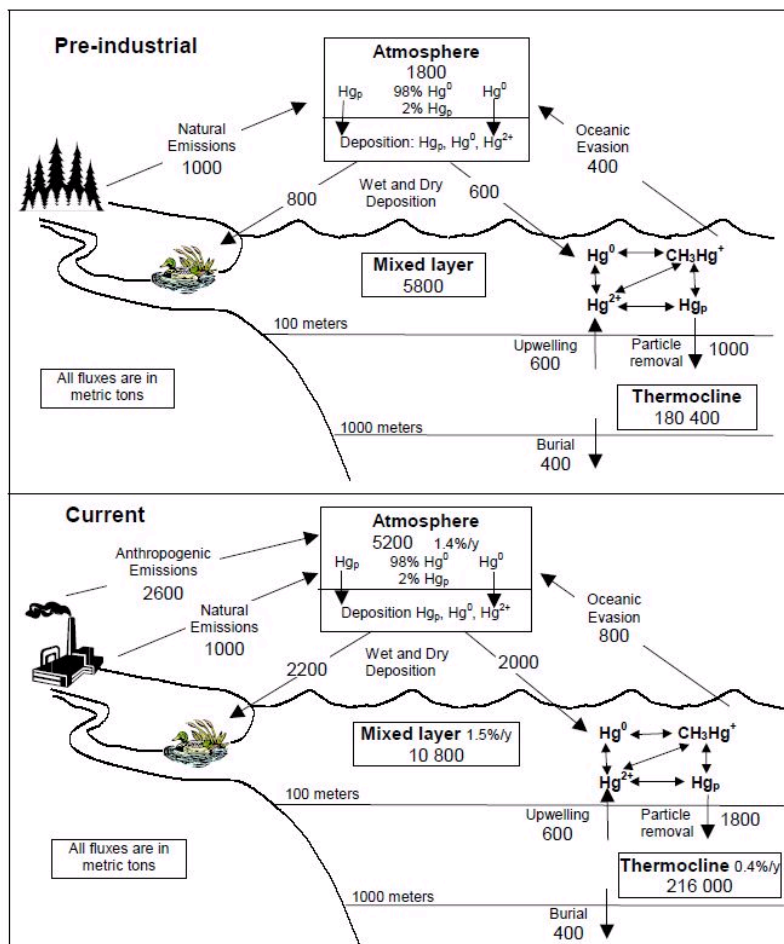


Abb. 2.1 Hg-Kreisläufe; vorindustriell und heute aus UNEP Global Mercury Assessment [UNE 2002] abgeleitet von Lamborg et al. [LAM 2002]

Die Mehrzahl der anthropogenen Quecksilberemissionen erfolgt in Form des gasförmigen elementaren Quecksilbers. Durch die durchschnittliche Verweilzeit in der Atmosphäre von bis zu einem Jahr kann ein Transport über mehrere tausend Kilometer von der Quelle entfernt erfolgen.

Anhand der Erkenntnisse zur Toxizität und dem Umweltverhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen erfolgt in den Industrieländern eine Sensibilisierung gegenüber diesem Thema und es werden Bemühungen unternommen, die emittierten Mengen zu verringern.

Größter Emittent der globalen anthropogenen Quecksilberemissionen sind nach [PAC 2005] Anlagen zur Verbrennung fossiler Brennstoffe, welche etwa 2/3 der Gesamtemissionen ausmachen. Deutschlandweit erfolgten 2004 der größte Teil der Quecksilberemissionen in die Luft durch die Verbrennung von Kohle zur Energiegewinnung in Kraftwerken mit 5.200 kg bei einer Gesamtemission von 8.080 kg [EPE 2004]. Andere Verbrennungsprozesse wie die Sonderabfallbehandlung (42,8 kg/a) oder Hausmüllverbrennung (ca. 350 kg/a) spielen eher untergeordnete Rollen [GEB 05].

Zum Schutz vor Quecksilber sind verschiedene Grenzwerte für den Umgang und bei Emissionen erlassen worden. Es gilt aktuell beim betrieblichen Umgang mit Quecksilber in Deutschland ein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [TRG 2012]. Die Abgase von Abfallverbrennungsanlagen in Deutschland müssen nach 17. BImSchV folgende Grenzwerte einhalten:

- Tagesmittelwert $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$
- Halbstundenmittelwert $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$ bezogen auf 11 % Sauerstoff

Der Emissionsgrenzwert für Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus Kohlekraftwerken ist gesetzlich in der 13. BImSchV. festgelegt. Dabei existiert momentan folgender Hg-Gesamt-Grenzwert bei reiner Kohleverbrennung und bei der Mitverbrennung von Abfällen:

- Tagesmittelwert $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ bezogen auf 6 % Sauerstoff
- Jahresmittelwert $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ bezogen auf 6 % Sauerstoff

2.2 Verhalten von Quecksilber bei der Kohleverbrennung

Insbesondere die Verbrennung fossiler Energieträger zur Stromerzeugung gilt, wie bereits erwähnt, als eine der Hauptquellen anthropogener Quecksilberemissionen. Daher wird nachfolgend das Verhalten von Quecksilber während der Kohleverbrennung in Kraftwerken näher beschrieben bzw. der Stand des Wissens dargestellt.

2.2.1 Quecksilber in der Kohle

Ursprung der Hg-Emissionen von Kraftwerken ist das über die Kohle in den Prozess eingebrachte und bei der Verbrennung mobilisierte Quecksilber. Das Vorhandensein von Quecksilber in Kohlen ist stark abhängig von der Entstehungsgeschichte dieses fossilen Brennstoffs und den Einlagerungsprozessen im pflanzlichen Ursprungsmaterial. Die überwiegenden Hg-Erscheinungsformen in den Kohlen sind anorganische Quecksilberverbindungen. Einige Untersuchungen zeigen zudem einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Schwefel und Quecksilber [HOC 2004]. Der Gehalt von Quecksilber in Kohlen ist von der Art und der Herkunft abhängig. Die Tab. 2.1 zeigt beispielhaft für verschiedene Kohlen ermittelte Hg-Gehalte. Auffällig sind hohe Schwankungen im Hg-Gehalt von 0,06 mg/kg bis 0,56 mg/kg. Dabei erweisen sich insbesondere die untersuchten Proben der polnischen und der chinesischen Kohlen als höher Hg-haltig.

Für typische in deutschen Kraftwerken verfeuerte Steinkohlen liegen die Quecksilbergehalte bei ca. 0,05 bis 0,2 mg/kg Trockensubstanz [MAR 2000], für Braunkohlen zwischen 0,05 bis 0,11 mg/kg Trockensubstanz [BIE 1996] und damit nahe an der mittleren Konzentration von Quecksilber in der Erdrinde von 0,08 mg/kg Trockensubstanz [SMI 1980].

Ebenfalls in Tab. 2.1 mit aufgeführt sind der Chlor- und Schwefelgehalt, der Aschegehalt und die Aschezusammensetzung der untersuchten Kohlen. Diese Angaben dienen der Information für in den folgenden Kapiteln aufgeführte Effekte und in den experimentellen Untersuchungen beschriebene Auswirkungen von weiteren Abgasbestandteilen auf das Verhalten von Quecksilber.

Tab. 2.1 Angaben zu Hg-Konzentration in Kohlen sowie Angaben zu den Konzentrationen an Cl, S, Asche und CaO+MgO in der Asche [HOC 2004]

Herkunft	Probenanzahl	Kohleart	Hg mg/kg daf	Cl % daf	S % daf	CaO+MgO % in d. Asche	Asche % dry	Quelle				
Australien	2	Steinkohle	0,07	0,080	0,70	2,0	12,9	[MAR 2000]				
	17	Steinkohle	0,08 ± 0,06					[MEI 2001]				
Kolumbien	3	Steinkohle	0,06 ± 0,02	0,054	0,75	4,5	9,1	[MAR 2000]				
	7	Steinkohle	0,06 ± 0,03					[MEI 2001]				
China	2	Steinkohle	0,15	0,114	0,99	7,0	8,1	[MEI 2001]				
	32	Steinkohle	0,56 ± 0,5					[FEN 1999]				
	14	Steinkohle	0,22					[WAN 2000]				
Deutschland	8	Steinkohle	0,02 ± 0,03	0,114	0,99	7,0	8,1	[MAR 2000]				
	1	Steinkohle	0,16					[MEI 2001]				
Polen	10	Steinkohle	0,35 ± 0,55					[MEI 2001]				
Russland	1	Steinkohle	0,06					[MEI 2001]				
Südafrika	14	Steinkohle	0,14 ± 0,04	0,035	0,88	10,5	14,2	[MAR 2000]				
	12	Steinkohle	0,09 ± 0,02					[MEI 2001]				
USA	15	Steinkohle	0,14 ± 0,12	0,099	1,55	2,3 - 6,7 (Ca)	9,5	[MEI 2001]				
	28	Steinkohle	0,08 ± 0,04					[EPR 2000]				
	25	Subbituminöse Kohle	0,07 ± 0,03					0,016	0,60	17,7 (Ca)	10,1	[EPR 2000]
	12	Braunkohle	0,17 ± 0,13					0,012	1,70	14-23,9 (Ca)	16,6	[EPR 2000]
Minimum			0,06	0,03	0,6	2,0	8,1					
Maximum			0,56	0,16	1,7	23,9	16,6					

2.2.2 Quecksilber in der Feuerung und im Abhitzekeessel

Das ursprünglich in der Kohle gebundene Quecksilber wird während des Verbrennungsprozesses aufgrund der bei der Verbrennung herrschenden Temperaturen (~ 1.000 °C) und seiner für Schwermetalle hohen Flüchtigkeit vollkommen freigesetzt. Infolge der thermischen Instabilität der Quecksilberverbindungen wird das gesamte Quecksilber in die elementare Form überführt. Das Quecksilber verlässt den Feuerungsraum vollständig als elementares Quecksilber (Hg^{el}) mit dem Abgas. Unter der Annahme, dass bei vollständiger Verbrennung von einem Kilogramm Steinkohle überschlägich 10 m³ Abgas entstehen [RUH 1984] [BRA 1999], sind Hg-Konzentrationen im Abgas von 6 µg/m³ (aus 0,06 mgHg/kgKohle) bis 56 µg/m³ (0,56 mgHg/kgKohle) nach Feuerung zu erwarten. Entlang des Rauchgasweges und der Abkühlung kann das elementare Quecksilber mit einer Reihe von

Abgasbestandteilen reagieren und verschiedene Quecksilberverbindungen bilden. Art und Menge der im Abgas ebenfalls enthaltenen Nebenbestandteile bestimmen die Bildung der Hg-Verbindungen. Theoretische Überlegungen und thermodynamische Berechnungen (auf Grundlage der Minimierung der freien Enthalpie) deuten auf HgCl_2 , HgO und Hg^0 als dominierende Quecksilberspezies im Rauchgas hin [SEN 2006]. Von Vosteen wird dazu noch das Vorhandensein von HgBr_2 im Abgas durch Brom in den Kohlen diskutiert [VOS 2002] [VOS 2003] [VOS 2005]. Abb. 2.3 zeigt beispielhaft mithilfe des Programms FactSage[®] (GTT-Technologies) durchgeführte Berechnungen zur Hg-Spezies-Verteilung bei einer typischen Abgaszusammensetzung für die Verbrennung deutscher Steinkohle und unter Zugabe von Brom in Abhängigkeit von der Temperatur.

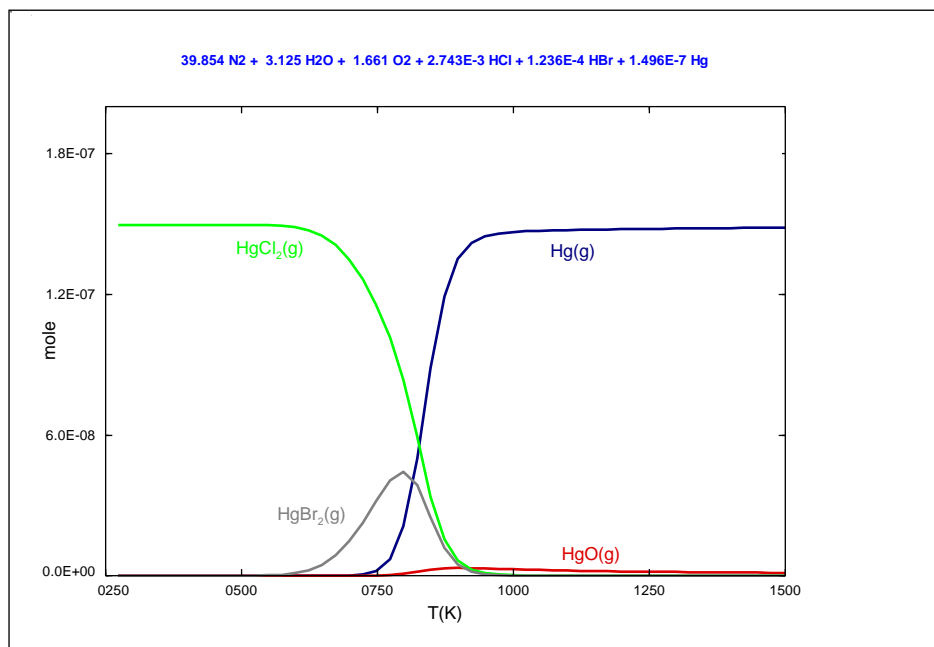


Abb. 2.2 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung zum Verhalten von Quecksilberverbindungen im Rohgas einer Steinkohlefeuerung mit FactSage 5.4.1 (61 ppm_{tr} HCl, 2,8 ppm_{tr} HBr, 10 µg/Nm³ Hg, H₂O-Gehalt 7 Vol.-%, O₂-Gehalt 4 Vol.-%_{tr})

Es zeigt sich, dass bei Abkühlung des Abgases sich die oxidierten Quecksilberspezies HgO , HgCl_2 und HgBr_2 thermodynamisch bilden können. Dabei ist die Bildung von HgCl_2 die dominierende Reaktion. HgO spielt im typischen Temperaturbereich von Abgasen nach Kessel keine entscheidende Rolle.

Experimentelle Untersuchungen zu möglichen Reaktionen von Quecksilber mit anderen Abgasbestandteilen von Hall [HAL 1991] können Reaktionen mit HCl und Cl₂ und im geringen Maße mit NO₂ nachweisen. Reaktionen zwischen elementarem Quecksilber und NH₃, N₂O, SO₂ oder H₂S finden dagegen nicht statt.

Überlegungen von Gutberlet in den 1990er-Jahren [GUT 1992] legen nahe, dass besonders die Rauchgasbestandteile HCl bzw. Cl₂ zu einer Umsetzung des Quecksilbers im Rauchgas führen. Die dabei stattfindende Bildung von Quecksilber-(II)-chlorid (HgCl₂) ist vereinfacht über die Gl. 2.1 und Gl. 2.2 zu beschreiben.



Dabei scheint die Bildung von HgCl₂ mit freiem Chlor bevorzugt abzulaufen [SEI 1994] [ARI 2002]. Voraussetzung dafür ist die Bildung von freiem Chlor aus dem HCl des Abgases. Dieses kann theoretisch über eine Rekombination von Chlorradikalen zu molekularem Chlor (Cl₂) [STA 99] oder über die Deacon-Reaktion (s. a. Gl. 2.3) erfolgen [VOS 2003].



Weitere Berechnungen von Senior zum thermodynamischen Gleichgewicht der Reaktionen von Quecksilber in HCl-haltigen Abgasen zeigen, dass sich mit sinkender Temperatur das Gleichgewicht auf die Seite des Quecksilber-(II)-chlorids verschiebt bzw. ab ca. 200 °C vollständig auf dieser Seite befindet [SEN 2006]. Dies berichtet auch Gutberlet [GUT 1992]. Für Abgase aus Kohleverbrennungen mit 200 mg/m³ HCl liegt das Gleichgewicht bei 400 °C vollständig auf der Seite von HgCl₂. Bei der Müllverbrennung ist bedingt durch die höheren HCl-Gehalte (1.600 mg/m³) bereits unterhalb von 500 °C mit einer Lage des Gleichgewichts auf der Seite des HgCl₂ zu rechnen (Abb. 2.3). Thermodynamisch ist es demnach möglich, dass das elementare Quecksilber aus der Verbrennung vollständig in oxidiertes Quecksilber umgewandelt wird, bevor das Abgas in die Abgasreinigung eintritt.

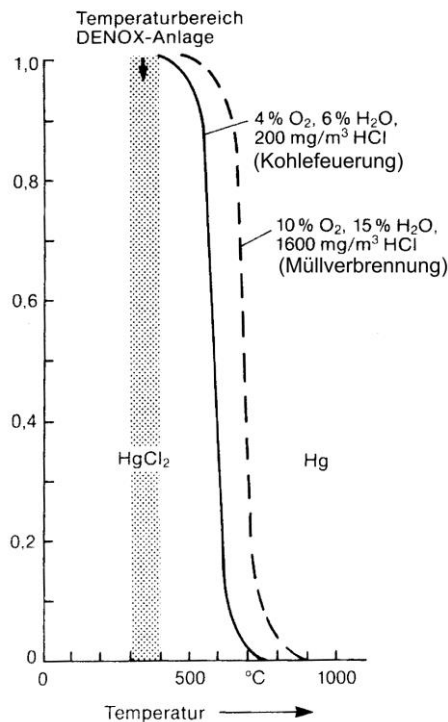


Abb. 2.3 Gleichgewicht zwischen Hg^{el} und HgCl_2 in Abgasen von Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen nach Gutberlet et al. [GUT 1992]

Messungen am Kesselauftritt von kohlebefeuerten Kraftwerken bei Temperaturen $< 400\text{ °C}$ zeigen jedoch, dass neben dem oxidierten Quecksilber auch elementares Quecksilber im Abgas enthalten ist [GUT 1992]. Das thermodynamisch mögliche Gleichgewicht wird demnach nicht erreicht. Ursache dafür sind u. a. kinetische Limitierungen der stattfindenden Reaktion, so z. B. der Deacon-Reaktion [HOC 2000].

Bei Feuerungsabgasen mit hohen HCl-Gehalten, z. B. in Müllverbrennungsanlagen [BRA 1988], kann am Kesselauftritt praktisch kein elementares Quecksilber gemessen werden. Die hohen HCl-Konzentrationen im Rohabgas begünstigen demnach die Konvertierung von Hg^0 zum HgCl_2 und bestätigen die theoretischen Überlegungen. Im Umkehrschluss bedeutet das aber auch, dass bei der Verbrennung chlorarmer Kohlen nur mit einem geringen Anteil an oxidiertem Quecksilber am Kesselauftritt zu rechnen ist. Je nach Art der Verbrennung und der Art des Brennstoffs ist mit einer unterschiedlichen Verteilung der Quecksilberspezies (elementares und oxidiertes Quecksilber) nach dem Kesselauftritt und vor Eintritt in die Abgasreinigungsstufen zu rechnen [WAN 2009]. Diese Erkenntnisse sind von Bedeutung für die sich der Verbrennung anschließenden Prozesse der Abgasreinigung. Insbesondere wenn eine hohe Abscheidung von Quecksilber angestrebt wird.

Neben der reinen Reaktion des Quecksilbers mit gasförmigen Bestandteilen ist ein Interagieren mit festen Abgasbestandteilen wie Staub ebenfalls denkbar. Durch Kondensation [MAR 2000], Desublimation oder Sorptionseffekte [TAU 1988] von Quecksilberverbindungen auf der Oberfläche der Staubpartikel im Abgas ist die Entstehung von partikulär gebundenem Quecksilber wahrscheinlich.

2.3 Verhalten von Quecksilber in der Rauchgasreinigung

Das aus der Verbrennung austretende Quecksilber erreicht mit dem Abgasstrom die verschiedenen Abgasreinigungsstufen des Kraftwerks als elementares, oxidiertes und teilweise an der Flugasche gebundenes (partikelgebunden) Quecksilber. Deutsche Kraftwerke sind heutzutage im Allgemeinen ausgestattet mit Anlagen zur Entstickung, Entstaubung und Entschwefelung der Abgase [STR 2006]. In den USA werden Kohlekraftwerke derzeit mit Anlagen zur Entstickung und Entschwefelung nachgerüstet. Aufgrund unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften von Quecksilber und Quecksilberverbindungen ist eine Mitabscheidung in den bestehenden Anlagenteilen zur Abgasreinigung möglich. Das partikulär gebundene Quecksilber wird durch Entfernung des Flugstaubes aus dem Abgas mit abgeschieden. Oxidierte Quecksilberverbindungen sind aufgrund ihrer hohen Löslichkeit und Absorptionsneigung in nassen Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) abscheidbar. Elementares Quecksilber ist nahezu unlöslich und nur an wenigen Adsorbentien, wie zum Beispiel Aktivkohlen, adsorbierbar. In bestehenden Anlagenteilen zur Abgasreinigung im Kraftwerk kann deshalb elementares Quecksilber nicht oder nur im geringen Umfang aus dem Abgas entfernt werden und gelangt ungemindert über den Kamin in die Umwelt.

2.3.1 Quecksilber in SCR-DeNOx-Anlagen

Allgemeines zur selektiven katalytischen Reduktion

Industrielle Verbrennungsprozesse führen zu Bildung und Emission von Stickstoffoxiden. Stickstoffmonoxid (NO) besitzt in den in der Atmosphäre vorkommenden Konzentrationen keine direkte toxische Wirkung. Bei höheren Konzentrationen wirkt es schleimhautreizend und ist unter Bildung von Methämoglobin toxisch. Stickstoffdioxid (NO₂) wird durch die gute Wasserlöslichkeit im Atemtrakt sehr gut absorbiert und reagiert mit Wasser zu Salpetersäure. NO₂ wird bei Konzentrationen von 0,1 bis 0,2 ppm als stechender und stickiger Geruch wahrgenommen. NO₂-Konzentrationen von > 100 ppm sind für den Menschen bereits tödlich. Neben der direkten Wirkung der Stickoxide kommt es durch Folgeprodukte zu weiteren Wirkungen auf die Umwelt. U. a. bilden Stickoxide und reaktive Kohlenwasserstoffe Photooxidantien, welche Ursache für Sommersmog sind. Weiterhin sind Stickoxide neben Schwefelverbindungen Hauptursache für säurehaltige Niederschläge. Die Entstehung von NO bei Verbrennungsprozessen ist durch folgende Mechanismen möglich [HEI 1996] [BUS 1998]:

- Brennstoff Stickstoffmonoxid (brennstoffabhängig),
- thermisches Stickstoffmonoxid (prozessabhängig),
- promptes Stickstoffmonoxid (prozessabhängig).

Brennstoff Stickstoffmonoxid

Der in den Brennstoffen enthaltene und gebundene Stickstoff wird während der Verbrennung in Stickstoffmonoxid umgewandelt. Diese Reaktion läuft bei Temperaturen um 800 °C vergleichsweise schnell ab und ist auf die geringe Bindungsenergie der einfachen Stickstoff-Kohlenstoff- oder Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen zurückzuführen.

Thermisches Stickstoffmonoxid

Eine merkliche Bildung von thermischem NO setzt aufgrund der stark endothermen Reaktion zwischen elementarem (Luft-)Stickstoff und Sauerstoff erst ab Temperaturen von ca. 1.300 °C ein. Mit steigender Temperatur erfolgt ein exponentieller Anstieg der Bildung von thermischem NO, durchläuft ein Maximum und sinkt durch einsetzende Dissoziation des NO wieder ab. Die Menge des im Prozess gebildeten thermischen NO ist demnach hauptsächlich abhängig von der Verbrennungstemperatur, der Verweilzeit und dem Sauerstoffangebot.

Promptes Stickstoffmonoxid

Zu einer Bildung von promptem Stickstoffmonoxid kommt es durch Reaktionen von an der Flammenfront gebildeten Kohlenwasserstoffradikalen und Luftstickstoff. Diese Bildungsart besitzt bei technischen Feuerungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Neben Stickstoffmonoxid kann eine Bildung von Stickstoffdioxid (NO₂) erfolgen. Durch Reaktion von NO mit Sauerstoff auf dem Weg nach dem Brennraum wird dabei der größte Teil an NO₂, welcher bis zu 5 % des NO-Anteils beträgt, gebildet. In der Praxis wird die Summe aus NO und NO₂ als Stickstoffoxid (NO_x) bezeichnet. Aufgrund der Umwelt schädigenden Wirkung der Stickoxide sind die NO_x-Emissionen reglementiert.

Für Kraftwerke sind deshalb in der 13. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (13. BImSchV vom 31.01.2009) NO_x-Emissionsgrenzwerte vorgegeben.

Tab. 2.2 NO_x-Emissionsgrenzwerte für Großfeuerungsanlagen für feste Brennstoffe (273,15 K, 101,3 kPa, O₂-Gehalt im Abgas 6 Vol.-%) nach 13. BImSchV Stand 02.05.2013 [BIM 2013]

Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid als Stickstoffdioxid für	Konzentration
Wirbelschichtfeuerung und eine Feuerungswärmeleistung von 50 MW bis 100 MW > 100 MW	300 mg/m ³ als Tagesmittelwert 200 mg/m ³ als Tagesmittelwert (wobei kein Halbstundenwert das Doppelte der genannten Emissions- grenzwerte überschreitet)
andere Brennstoffe oder andere Feuerungen und eine Feuerungswärmeleistung von 50 MW bis 100 MW > 100 MW	400 mg/m ³ als Tagesmittelwert 200 mg/m ³ als Tagesmittelwert (wobei kein Halbstundenwert das Doppelte der genannten Emissions- grenzwerte überschreitet)
sowie zusätzlich für 50 MW bis 100 MW > 100 MW	250 mg/m ³ als Jahresmittelwert 100 mg/m ³ als Jahresmittelwert

Zur Einhaltung der geforderten NO_x-Grenzwerte sind Minderungsmaßnahmen notwendig, welche in primäre und sekundäre Maßnahmen eingeteilt werden.

Durch Veränderung der Feuerung über die Einflussgrößen Verbrennungstemperatur, Verweilzeit und Sauerstoffangebot werden die primären Maßnahmen zusammengefasst.

Bei unzureichender Minderung bzw. bei Nichteinhalten der vorgeschriebenen Grenzwerte sind weitere Maßnahmen erforderlich. Diese sekundären Maßnahmen verhindern nicht die Entstehung des Schadstoffs, sondern entfernen oder zerstören ihn nach dessen eigentlicher Entstehung.

Können die Grenzwerte für NO_x nicht allein durch feuerungstechnische Maßnahmen eingehalten werden, so haben sich heute überwiegend die Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (**Selective Catalytic Reduktion – SCR**) bzw. der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (**Selective Non Catalytic Reduction – SNCR**) durchgesetzt.

Mechanismus der selektiven DeNOx-Reaktion

In der selektiven DeNOx-Reaktion wird im Abgas enthaltenes NO wieder zu molekularem Stickstoff (N₂) reduziert. Die direkte Zersetzung von NO ist dabei kinetisch stark gehemmt, sodass für den Abbau ein Reduktionsmittel eingesetzt werden muss. Ammoniak ist aufgrund seiner selektiven Wirkung mit NO sehr gut geeignet.

Für die nichtkatalytische Reduktion sind hohe Temperaturen von 850 °C bis 1.000 °C notwendig. Durch Einsatz eines Katalysators sinken diese Temperaturen für die Reduktion auf 160 bis 400 °C. Nachfolgend wird nur auf die katalytische Entstickung eingegangen und deren Reaktionsmechanismus näher erläutert.

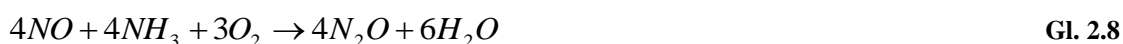
Mithilfe der folgenden Gleichungen wird die SCR-DeNOx-Reaktion bzw. die chemische Umsetzung von NOx allgemein beschrieben [BUS 1998] [ODE 1986]:



In realen Feuerungsabgasen aus Kraftwerken beträgt das Verhältnis der Stickoxide (NO_x) im Regelfall 95 % NO und 5 % NO₂. Demnach erfolgt die katalytische Entstickung nach den Gleichungen Gl. 2.5 und Gl. 2.6. Allgemein ist der Stickoxidabbau in Gl. 2.5 charakterisiert durch:

- eine äquimolare Reaktion zwischen NO und NH₃,
- die Beteiligung von Sauerstoff am Umsatz
- und Temperaturen zwischen 170 und 400 °C; je nach Aktivität des Katalysators.

Aufgrund der Temperaturen von unter 400 °C bei der katalytischen Entstickung werden unerwünschte Nebenreaktion wie die NH₃-Oxidation nach Gl. 2.7 oder die N₂O-Bildung nach Gl. 2.8 unterdrückt.



Bei der Reaktion nach Gl. 2.5 werden aus den im Abgas enthaltenen Stickoxiden molekularer Stickstoff und Wasser gebildet. Sauerstoff wird dabei kontinuierlich benötigt, um die Reaktion aufrechtzuerhalten. Der Sauerstoff dafür wird über den Sauerstoffgehalt des Abgases eingebracht [BUS 1998] [BAL 2005].

Zum eigentlichen komplexen Ablaufmechanismus der SCR-Reaktion am DeNO_x-Katalysator gab es in den letzten Jahren eine Vielzahl an Untersuchungen und Veröffentlichungen [BUS 1998]. Es gilt aber als gesichert, dass in das Abgas dosiertes Ammoniak an den aktiven Zentren der Oberfläche des Katalysators adsorbiert. Anschließend erfolgt eine Reaktion mit dem NO der Gasphase unter der Bildung von molekularem Stickstoff und Wasser. Die einzelnen Reaktions Schritte laufen dabei wie folgt ab [THO 1994]:

- Diffusion der NO_x- und NH₃-Moleküle durch die laminare Grenzschicht der Katalysatorpartikel zu deren Oberfläche
- Porendiffusion zu den aktiven Zentren
- Adsorption von NH₃ an den aktiven Vanadium-Zentren
- Chemische Reaktion des adsorbierten NH₃ mit gasförmigem NO_x (Reaktion am Katalysator)
- Desorption der Produkte N₂ und H₂O
- Porendiffusion der Produkte zur Katalysatoroberfläche
- Diffusion durch die laminare Grenzschicht in die Gasphase
- Reoxidation der aktiven Vanadium-Zentren

Im Detail ist der eigentliche Reaktionsmechanismus am Katalysator noch nicht einheitlich anerkannt und es existieren unterschiedliche Versionen zum Mechanismus des katalytischen Stickoxidabbaus. Nachfolgend werden beispielhaft die Mechanismen nach Ramis und nach Topsøe für vanadiumhaltige Katalysatoren vorgestellt.

Nach Ramis findet die SCR-Reaktion nur an einem Reaktionszentrum der aktiven Komponente statt (Abb. 2.4). In der Modellvorstellung mit einem Reaktionszentrum gehen Ramis et al. [RAM 1990] von einer Reaktion an Lewis-sauren Vanadium-Zentren aus (s. a. Abb. 2.4). Ammoniak wird unter Aktivierung und Ausbildung einer Amidverbindung an einem Lewis-Zentrum adsorbiert. Das Vanadium(V) wird dabei zu Vanadium(IV) reduziert. Die aktivierte Verbindung reagiert mit dem NO der Gasphase unter Bildung einer Nitrosamid-Übergangsverbindung, die anschließend in Stickstoff und Wasser zerfällt. Der katalytische

Kreis wird durch Oxidation der Vanadium(IV)-Zentren mittels gasförmigen Sauerstoffs oder in der Vanadium-Struktur gebundenen Sauerstoffs unter Bildung von H_2O vollendet.

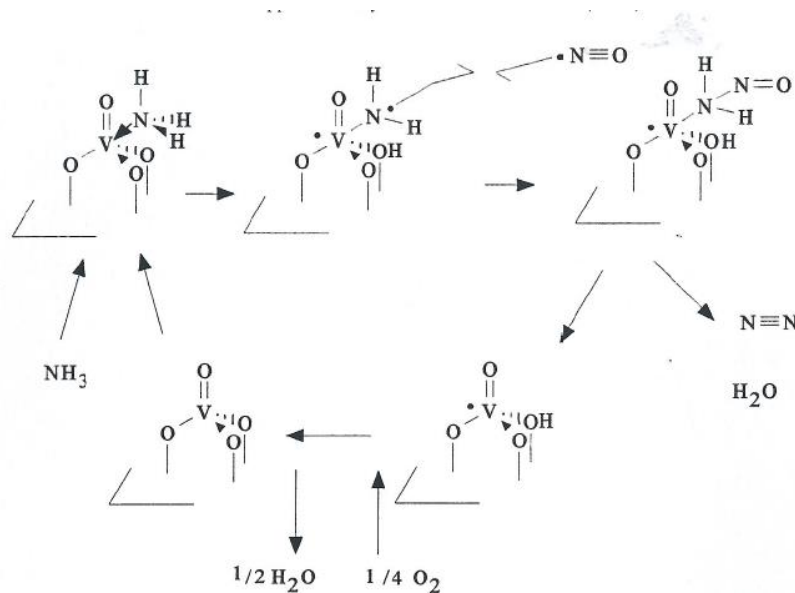


Abb. 2.4 Mechanismus der Reaktion zwischen NO und NH_3 am Vanadiumoxid-Katalysator nach Ramis et al. in Gegenwart von Sauerstoff [RAM 1990] [BUS 1998]

Nach Topsøe sind ein saures Brønsted-Zentrum sowie ein Redox-Zentrum gleichermaßen beteiligt (Abb. 2.5). Topsøe et al. [TOP 1997] [DUM 1996] gehen von einer möglichen Modellstruktur der Vanadiumoxidverbindung an der Katalysatoroberfläche aus, bei der jeweils ein Brønsted-Zentrum und ein Redox-Zentrum benachbart und gleichermaßen am Reaktionsablauf beteiligt sind. Abb. 2.5 stellt den katalytischen Kreislauf beider Zentren bei der SCR-Reaktion dar. In diesem Fall wird die SCR-Reaktion durch die NH_3 -Adsorption an einem sauren V^{5+} -OH-Brønsted-Zentrum eingeleitet. Der adsorbierte Ammoniak wird durch den Transfer eines H-Atoms an ein $\text{V}^{5+}=\text{O}$ -Redox-Zentrum aktiviert. Das $\text{V}^{5+}=\text{O}$ -Redox-Zentrum wird dabei zu V^{4+} -OH reduziert. Die Reaktion von gasförmigem oder schwach gebundenem NO mit diesem aktivierten NH_3 führt zur Bildung V^{4+} -OH und $\text{V}^{5+}-\text{O}^{\cdots+}\text{NH}_3\text{NO}$. $\text{V}^{5+}-\text{O}^{\cdots+}\text{NH}_3\text{NO}$ zerfällt spontan zu N_2 , H_2O und einem Brønsted-Zentrum V^{5+} -OH. Die Vervollständigung des katalytischen Kreises erfolgt durch Oxidation von V^{4+} -OH zu $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ebenfalls durch gasförmigen oder gebundenen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von H_2O . [BUS 1998] [BUR 2001]

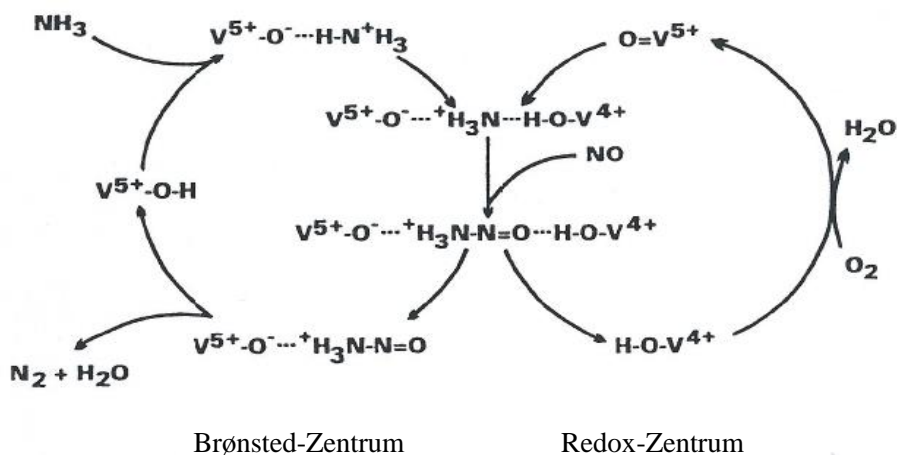


Abb. 2.5 Schematische Darstellung des katalytischen Kreislaufes der SCR-Reaktion nach Topsøe et al. [BUS 1998] [TOP 1995]

Eine generelle Aussage zum bevorzugten der hier vorgestellten Reaktionsmechanismen ist nicht möglich. Der Reaktionsablauf wird aber erheblich von den Eigenschaften der vorliegenden Vanadiumoxid-Zentren beeinflusst. Zu nennen sind dabei u. a. die Art der Vanadiumverteilung im Katalysatormaterial (Vanadiumoxid-Struktur), die Häufigkeit (Menge) an Vanadiumoxid sowie das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen Aktivkomponenten und eventuell eingesetztem Trägeroxid und Promotor [EFS 1995] [AMI 1999].

Aus den zwei Mechanismen wird die Rolle des Vanadiums als aktive Komponente und des Sauerstoffs zum Erreichen der Ausgangssituation deutlich. Während des Zyklus wird das aktiv wirkende Vanadium von seiner ursprünglichen oxidierten V^{5+} -Form in die V^{4+} reduziert und durch Sauerstoff wieder zum V^{5+} aufoxidiert.

Kommerzielle SCR-DeNO_x-Katalysatoren bestehen überwiegend aus einem Gemisch verschiedener katalytisch wirkender Stoffe. Als Basis und Trägermaterial dient dabei das TiO₂ (Anatas), dem aktive Komponenten wie V₂O₅-WO₃ oder V₂O₅-MoO₃ zugegeben werden.

Für die Verwendung von TiO₂ als Träger sprechen zwei Hauptgründe. Im Abgas enthaltenes SO₂ bzw. durch Oxidation mit Sauerstoff gebildetes SO₃ kann zur Bildung von Metallsulfaten führen. Die TiO₂-Oberfläche wird nur geringfügig und reversibel unter SCR-Bedingungen, im Vergleich zu anderen Trägermaterialien wie Al₂O₃ oder ZrO₂, sulfatisiert [ALE 1996] [CHE 1993].

In einigen Untersuchungen an TiO₂-basierende kommerzielle Katalysatoren konnte teilweise sogar eine Erhöhung der katalytischen Aktivität durch diese Sulfatierung nachgewiesen werden [SVA 1993] [ORS 1996] [ORS 1998]. Weiterhin wird ermittelt, dass Vanadiumoxide in Verbindung mit Titanoxid als Träger zu höheren Aktivitäten führen als mit anderen Trägerkomponenten. Ursache dafür ist die gute Verteilung des Vanadiumoxids auf dem Titanoxid.

Das Vanadiumoxid an sich dient als eigentlich aktive Komponente am Katalysator. Eine Erhöhung des Vanadiumgehaltes führt in der Regel auch zu einer Erhöhung der Aktivität der DeNO_x-Reaktion. Wie in Abb. 2.4 und Abb. 2.5 beschrieben, adsorbiert am Vanadium das Ammoniak und die Reduktion des NO findet statt. Ein Gemisch aus V₂O₅/TiO₂ ist jedoch ein instabiles System. Das in der Anatasform befindliche TiO₂ ist bestrebt, in das thermodynamische stabilere Rutil zu konvertieren [BAR 1989]. Dieser Effekt wird durch V₂O₅ noch verstärkt. WO₃ und MoO₃ können diesen Vorgang jedoch wirkungsvoll unterdrücken [OLI 1989] [LIE 1993] [RAM 1992] [CRI 1993].

Weiterhin verdrängen WO₃ und MoO₃ das SO₃ von der TiO₂-Oberfläche und limitieren damit die Sulfatierung. Dementsprechend ist durch den Zusatz dieser Stoffe auch eine Verringerung der Aktivität zur Bildung von SO₃ am Katalysator möglich. Zusammenfassend dienen WO₃ und MoO₃ als Stabilisator und als Promotor der SCR-Reaktion im Katalysator sowie als möglicher Hemmer der SO₃-Bildung [BUS 1998].

Verfahrenstechnik der selektiven katalytischen DeNO_x-Reaktion

Der Einbau einer DeNO_x-Anlage kann an verschiedenen Stellen der Abgasreinigung erfolgen. Man unterscheidet die drei Varianten High-Dust-, Low-Dust- und Tail-End-Schaltung, welche je nach Einsatzgebiet Vor- und Nachteile aufweisen.

Für die High-Dust-Schaltung ist die DeNO_x-Anlage direkt nach dem Kessel angeordnet (Abb. 2.6). Das unbehandelte Abgas mit der entsprechenden Rohgaszusammensetzung tritt dort direkt in den DeNO_x-Reaktor ein. Vorteilhaft an dieser Variante ist die hohe Wirtschaftlichkeit, da die Temperatur des Abgases mit der Arbeitstemperatur des Katalysators übereinstimmt. Nachteilig an dieser Schaltungsvariante sind potenzielle Abrasion des Katalysators und Ablagerungen durch Staub sowie die Bildung von Schwefelsäure aufgrund der SO₂/SO₃-Konversion am katalytischen Material, die in nachfolgenden Anlageteilen zu Korrosion führen kann.

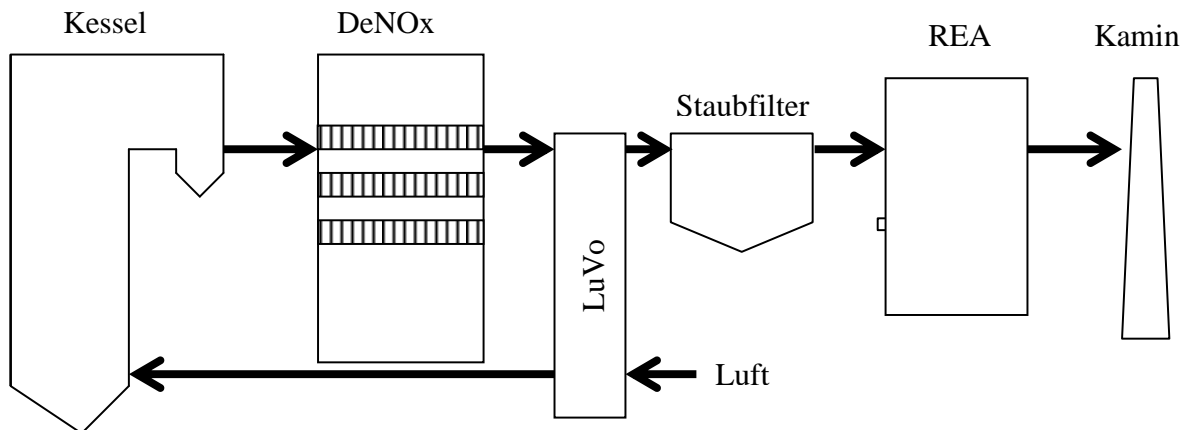


Abb. 2.6 High-Dust-Schaltung einer DeNOx-Anlage

Bei der Low-Dust-Schaltung wird die DeNOx-Anlage nach dem Staubfilter platziert. Die Tail-End-Schaltung wird in Kohlekraftwerken nur dann realisiert, wenn der Einbau des DeNOx-Reaktors zwischen Kessel und Luftvorwärmer (LuVo) bei bestehenden Anlagen technisch nicht möglich ist. Vorteilhaft ist der geringere Verschleiß (korrosive und abrasive Medien sind bereits aus dem Abgas entfernt). Dem gegenüber stehen höhere Betriebskosten zum Aufheizen des Abgasstromes auf die vom Katalysator benötigten Temperaturen.

In deutschen Steinkohlekraftwerken ist die High-Dust-Variante die am weitesten verbreitete Schaltungsvariante. Eher untergeordnet und nur für besonders staubhaltige Kohlen wird die Low-Dust-Schaltung verwendet. In der weiteren Betrachtung wird deshalb nur auf die Rohgas-Schaltung eingegangen. [FRI 1992] [HOI 2001]

Formen und Aktivität der SCR-DeNOx-Katalysatoren

Die Form und Struktur des im DeNOx-Reaktor verwendeten Katalysators in der Anwendung zur Entstickung der Kraftwerksabgase hängt u. a. von seinen Randbedingungen wie dem verursachten Druckverlust im Abgaskanal und einer möglichst hohen spezifischen Oberfläche ab. Katalysatoren zur katalytischen Entstickung vom Kraftwerksabgasen werden heute in zwei Konfigurationen hergestellt – als Waben- und als Plattenkatalysator.

Wabenkatalysatoren werden direkt durch Extrudieren einer katalytischen Masse hergestellt. Bei Plattenkatalysatoren wird die katalytische Masse auf ein Edelmetallgitter aufgetragen. Die

katalytische Masse besteht, wie bereits erwähnt, überwiegend aus Titandioxid (TiO₂), dem weitere Metalloxide (Vanadium, Wolfram oder Molybdän) zur Steigerung der Aktivität zugesetzt werden.

Unabhängig von den zwei möglichen Bauarten und der chemischen Zusammensetzung ist die Haupteigenschaft eines DeNO_x-Katalysators die Aktivität für den Stickoxidabbau.

Die Aktivität wird technisch definiert über die Aktivitätskonstante k (Abb. 2.7). In Abhängigkeit vom chemischen und physikalischen Zustand des Abgases, der Temperatur und Stofftransportvorgängen ergeben sich unterschiedliche Werte für diesen Koeffizienten. Für einen Vergleich verschiedener Katalysatoren muss daher der Aktivitätskoeffizient bzw. der Stickoxidabbau unter vergleichbaren und standardisierten Bedingungen ermittelt werden.

Sind NO und NH₃ äquimolar im Abgas vorhanden, ist der Stickoxidabbau nur von dem Aktivitätskoeffizienten und dem Verhältnis des feuchten Abgasvolumens unter Normbedingungen (\dot{V}) und der Katalysatoroberfläche abhängig (F). Das Verhältnis von feuchtem Abgasvolumen unter Normbedingungen und Katalysatoroberfläche wird auch als Flächengeschwindigkeit bzw. Area Velocity (**AV** in m/h) bezeichnet.

Da NO_x-Abscheidegrad und Flächengeschwindigkeit messbare Größen sind, kann daraus der Aktivitätskoeffizient k für einen Katalysator ermittelt werden (vgl. a. Abb. 2.7).

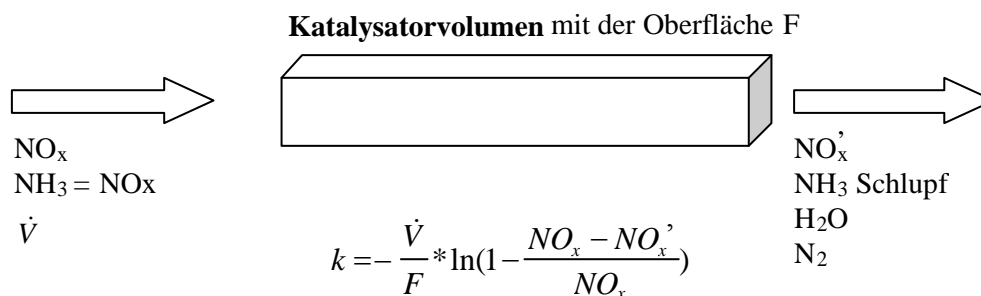


Abb. 2.7 Definition des DeNO_x-Aktivitätskoeffizienten [GUT 1993]

Eine weitere wichtige Besonderheit des DeNO_x-Katalysators ist seine Eigenschaft, im Abgas enthaltenes SO₂ zu SO₃ zu konvertieren [BUS 1998].

Die Konversionsrate k_{SO_2/SO_3} in % ist nach Abb. 2.8 definiert als die über Katalysator gebildete Menge an SO_3 in ppm_{tr} in Relation zum im Abgas enthaltenen SO_2 in ppm_{tr} .

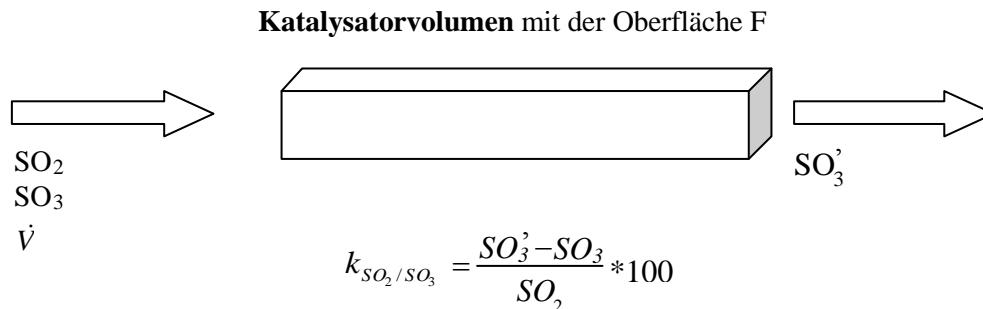


Abb. 2.8 Definition der SO_2 -Konversion [GUT 1993]

Die Konversionsrate des SO_2 wird beeinflusst durch die Katalysatoreigenschaften wie Zusammensetzung und Katalysatormasse, die Abgaszusammensetzung und insbesondere die Temperatur und die Verweilzeit. Diese Nebenreaktion ist im Vergleich zum NO_x -Umsatz unerwünscht und führt zu erhöhten SO_3 -Konzentrationen nach De NO_x -Anlage und damit verbundenen technischen Problemen in den weiteren Anlagenteilen:

- Verstopfung am Luvo durch Bildung von Ammoniumbisulfat $(NH_4)_2SO_4$,
- Korrosion bei Schwefelsäurekondensation,
- Emission von Aerosolen am Kamin.

Für die Konversion von SO_2 zu SO_3 wird nach Gutberlet die gesamte zur Verfügung stehende innere Oberfläche des Katalysators genutzt. Die Entstickung dagegen findet vermehrt an der Oberfläche des Katalysators statt. In Abb. 2.9 ist schematisch dargestellt, wie das gesamte Katalysatorvolumen und dessen aktive Zentren zur SO_2/SO_3 -Konversion beitragen. Wogegen die De NO_x -Reaktion hauptsächlich an der Oberfläche des Katalysators stattfindet. [GUT 1993]

Durch Verringerung der Wandstärke sind Katalysatorhersteller bestrebt, höhere spezifische Oberflächen bei geringerem Katalysatorvolumen zu erreichen und damit gleichzeitig die SO_2/SO_3 -Konversion zu verringern.

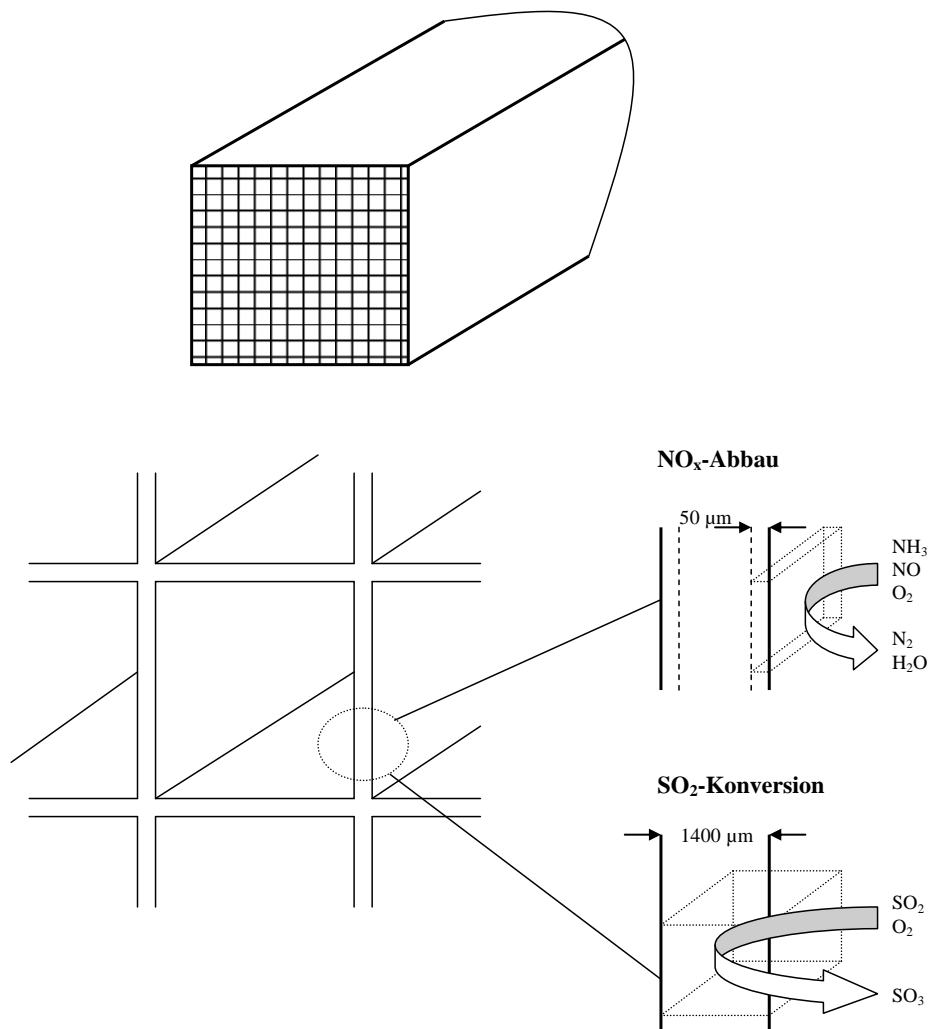


Abb. 2.9 Darstellung und Vergleich der Reaktionszonen der DeNO_x-Reaktion und der SO₂-Konversion [GUT 1993]

Verhalten von Quecksilber in SCR-DeNO_x-Anlagen

Neben der eigentlichen Entstickungsreaktion katalysieren DeNO_x-Katalysatoren eine Vielzahl weiterer Reaktionen, wie die bereits erwähnte Konversion des SO_2 zu SO_3 . Ebenfalls sind DeNO_x-Katalysatoren in der Lage, den Abbau von Kohlenwasserstoffverbindungen [FRA 2006] [GUT 1993] zu aktivieren. Aber auch auf die Verteilung der Quecksilberspezies

im Abgas, zum Beispiel durch Bildung von oxidierten Quecksilberverbindungen, nehmen DeNO_x-Katalysatoren starken Einfluss.

Als einer der Ersten berichtet Gutberlet [GUT 1992] Anfang der 90er-Jahre von Untersuchungen, denen zufolge Katalysatoren auch die Speziesverteilung zwischen elementarem und oxidiertem Quecksilber im Abgas verändern. Dabei konnte bei Abgasmessungen an einem Steinkohlekraftwerk eine Oxidation von elementarem Quecksilber im DeNO_x-Reaktor nachgewiesen werden. Im Rohabgas vor der untersuchten DeNO_x-Anlage (High-Dust-Katalysatoren) lagen ca. 40 bis 60 % (6 – 7 µg/Nm³) des gesamten Quecksilbers in elementarer Form vor. Hinter der Anlage sank der elementare Hg-Anteil auf 2 bis 12 %. U. a. berichtet auch Fahlke von Messungen [FAH 1993] [FAH 1995], bei denen sich die Hg-Speziesverteilung entlang des Abgasreinigungsweges zu einem erhöhten Anteil an oxidiertem Hg nach der High-Dust-DeNO_x-Anlage verschiebt. Labormessungen von Hocquel [HOC 2000] zeigen ebenfalls das Oxidationsvermögen für elementares Quecksilber an DeNO_x-Katalysatoren. Bei Messungen an einer Tail-End-SCR-Anlage kann dagegen nur eine geringe Bildung von oxidiertem Quecksilber beobachtet werden. Dies liegt vermutlich an dem Fehlen von HCl im Abgas infolge der vorgeschalteten Entschwefelungsanlage [GUT 1992].

Unter bestimmten Bedingungen kann außerdem eine Adsorption von Quecksilber beobachtet werden, welche ebenfalls im engen Zusammenhang mit dem HCl-Gehalt des Abgases steht. Niedrige HCl-Konzentration führen demnach zu sorptiven Effekten am Katalysator [STR 2010] [VOS 2003b]. Hocquel [HOC 2004] beobachtet bei experimentellen Untersuchungen an einer Versuchsanlage, dass bei niedrigen HCl-Konzentrationen (1 – 10 mg/Nm³) und einer zehnmütigen Beaufschlagung des Katalysators 80 bis 90 % des aufgegebenen Quecksilbers (ca. 28 µg/Nm³, 40 – 60 % Hg⁰) adsorbiert werden. Bei höheren HCl-Konzentrationen (100 mg/Nm³) sinkt der adsorbierte Anteil auf ca. 10 %. Mit Spülgas und einer HCl-Konzentration von 100 mg/Nm³ erfolgt eine spontane Freisetzung des adsorbierten Quecksilbers. Dabei wird überwiegend oxidiertes Quecksilber nachgewiesen. Genaue Hinweise auf die Sorptionsmechanismen werden jedoch nicht genannt. Vosteen beobachtet an einer Tail-End-SCR-DeNO_x-Anlage einer Sonderabfallverbrennungsanlage eine Cl₂-abhängige Adsorption und Konvertierung des im Rauchgas enthaltenen Quecksilbers [VOS 2003b]. Im Fall von durch die Wäscher durchschlagendem Chlor kommt es ebenfalls zu spontanen Ausspeicherungen in Form von oxidiertem Quecksilber.

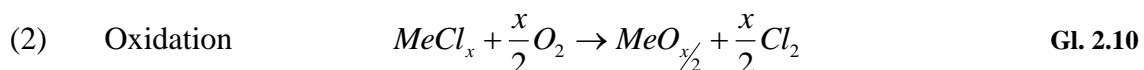
Aufgrund des bereits erwähnten verbesserten Abscheidepotenzials für oxidiertes Quecksilber sind in den vergangenen Jahren verschiedene Untersuchungen zum Verhalten von Hg an

DeNOx-Katalysatoren durchgeführt worden. Über den stattfindenden Reaktionsmechanismus herrscht jedoch keine Einigkeit und es werden mehrere denkbare Reaktionswege zur Hg-Oxidation am DeNOx-Katalysator publiziert und vertreten.

I. Bildung von freiem Chlor (Cl_2) am Katalysator und Reaktion mit elementarem Quecksilber [GUT 1992] [HOC 2001]

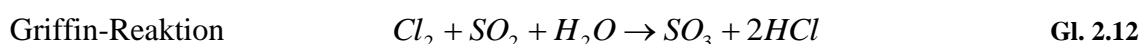
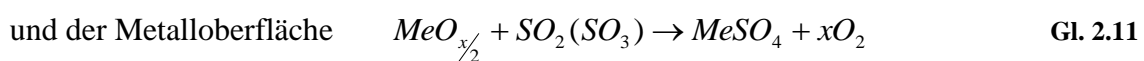
Als eine mögliche Ursache für die Oxidation von Quecksilber über DeNOx-Katalysatoren wird nach Gutberlet die Bildung von Cl_2 durch eine am Katalysator stattfindende katalysierte Deacon-Reaktion genannt.

Bereits im Jahr 1868 entwickelt Deacon einen Prozess zur Chlor-Herstellung, bei dem HCl mit Sauerstoff in Gegenwart von $CuCl_2$ als Katalysator zu Cl_2 reagiert. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass Metalloxide wie Cr_2O_3 oder V_2O_5 ebenfalls wirksame Katalysatoren für diesen Vorgang sind [ALL 1971] [ENG 1976]. Der Reaktionsmechanismus kann dabei nach [HIS 1995] in zwei Stufen beschrieben werden, der HCl-Adsorption am Metalloxid nach Gl. 2.9 und der Bildung von Cl_2 durch Oxidation (Deacon-Reaktion) nach Gl. 2.10:



Ein gleichzeitiges Auftreten von SO_2 oder SO_3 im Abgas kann die Bildung von Chlor mindern. Dabei kann u. a. die Oberfläche der Metalloxide durch SO_2 belegt werden und nicht mehr für die Absorption von HCl zur Verfügung stehen (Gl. 2.11) oder es kommt zu einer Reduktion von Cl_2 durch SO_2 unter Bildung von HCl durch die sogenannte Griffin-Reaktion nach Gl. 2.12.

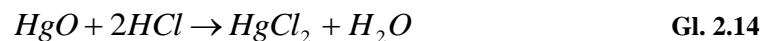
Reaktion zwischen SO_2



Über eine direkte Reaktion zwischen Quecksilber und am Katalysator gebildetem freiem Chlor ($Hg^{el} + Cl_2 \leftrightarrow HgCl_2$ Gl. 2.2) ist die Bildung von oxidiertem Quecksilber am DeNOx-Katalysator analog zur Bildung im Kessel denkbar. SO_2 im Abgas würde bei diesem Reaktionsgeschehen die Bildung von oxidiertem Quecksilber durch Verringern des Angebotes an freiem Chlor mindern.

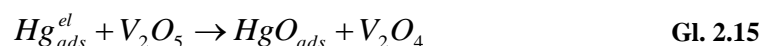
Als weitere Ansätze für das Reaktionsgeschehen zur Quecksilberoxidation, wie sie u. a. bei Straube [STR 2010] zusammengefasst und bewertet worden, sind folgende Mechanismen denkbar:

- II. Hg^{el} wird durch Sauerstoff zu HgO oxidiert und reagiert mit HCl zu $HgCl_2$ [GUT 1992]



Bei diesem ebenfalls nach Gutberlet vorgeschlagenem Reaktionsweg wird nicht erklärt, welche eigentliche Reaktion bzw. Reaktionsschritte am Katalysator stattfindet.

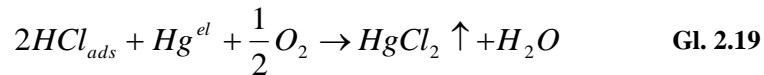
Überlegungen von Granite et al. [GRA 2000] gehen bei der Oxidation von elementarem Quecksilber an V_2O_5 -Sorbentien von einem Mars-Maessen-Mechanismus aus. Dabei wird über Zwischenschritte Hg^{el} an der Oberfläche sorbiert, das mit dem Gittersauerstoff des V_2O_5 zu HgO und nach Oxidation des Vanadiumoxides zu Quecksilbervanadat reagiert.



Abschließend erfolgt die Umsetzung mit HCl zu $HgCl_2$.

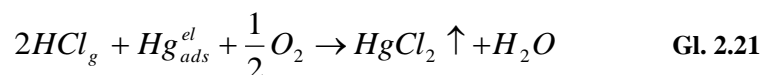
- III. Adsorption von HCl an aktiven V_2O_5 -Zentren des DeNOx-Katalysators und Reaktion mit Gasphasen- oder schwach adsorbiertem elementarem Quecksilber nach einem Eley-Rideal-Mechanismus [NIK 2005]





Nach Niksa wird elementares Quecksilber im Vergleich zum HCl nicht oder nur schwach an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Das adsorbierte HCl (Gl. 2.18) reagiert mit dem Gasphasen-Hg^{el} unter direkter Bildung von HgCl₂ (Gl. 2.19). Als Begründung für diese These dient die in verschiedenen Studien festgestellte Unterdrückung der Quecksilberoxidation mit steigendem NH₃/NO-Verhältnis im Abgas, was auf eine der HCl-Adsorption konkurrierende NH₃-Adsorption zurückgeführt wird. Gegen diesen Mechanismus sprechen die in der Literatur bereits häufig beschriebenen Effekte einer Quecksilberadsorption an DeNOx-Katalysatoren (s. IV.) und ebenfalls beschriebene Hinweise, dass Ammoniak in Abwesenheit von NO keinen signifikanten Effekt auf die Hg-Oxidation besitzt [RIC 2002].

IV. Adsorption von Hg^{el} an aktiven V₂O₅-Zentren und Reaktion mit gasförmigem HCl nach einem Eley-Rideal-Mechanismus [SEN 2006]



Nach Senior wird elementares Quecksilber adsorbiert, um anschließend mit gasförmigem HCl zu reagieren. Die Auswertung mehrerer Untersuchungen im Labor und Pilotmaßstab führt zu diesen Erkenntnissen. In den Aussagen von Senior wird eine mögliche Hg-Adsorption am Katalysator berücksichtigt, genauso wie der Zusammenhang zwischen steigendem NH₃/NO-Gehalt und der dabei sinkenden Hg-Oxidation. Im Ansatz von Senior blockiert die NH₃-Adsorption die Adsorption von Hg^{el} und verhindert damit die Quecksilberoxidation.

Letztendlich ist keiner der Reaktionsmechanismen bis heute unwiderruflich bestätigt oder widerlegt worden.

2.3.2 Quecksilber in Staubabscheidern

Für die Entstaubung von Abgasen aus Kraftwerken sind Elektroabscheider die am weitesten verbreitete Technik. Ein Teil des Quecksilber, das durch Kondensation, Desublimation oder Sorptionseffekte von Quecksilberverbindungen als partikulär gebundenes Quecksilber aus dem Kessel in die Staubfilteranlage eintritt, wird über den Staubaustrag aus dem Abgasstrom entfernt. Allgemein anerkannt ist dabei der große Einfluss der Betriebstemperatur auf die Abscheideleistung für Quecksilber. Dies kann u. a. mit dem Effekt der vermehrten Bildung von oxidiertem Quecksilber durch Abkühlung des Abgases und der erhöhten Absorptionsneigung vom oxidierten Quecksilber zusammenhängen. Geringere Temperaturen führen zu einer verbesserten Abscheidung [MEI 2005]. Untersuchungen zeigen eine Steigerung der Hg-Abscheidung in der Reihenfolge heiße Elektroabscheider, kalte Elektroabscheider hin zu Gewebefiltern. Neben der geringeren Temperatur führen höhere Verweilzeiten und stattfindende Reaktionen zwischen Filterkuchen und Gasphasen-Quecksilber im Gewebefilter zu einer höheren Quecksilberabscheidung gegenüber den Elektroabscheidern.

Ein weiterer Zusammenhang besteht zwischen Rest-Kohlenstoffgehalt (Rest-C) und der Hg-Konzentration der Flugasche. Ähnlich der forcierten Adsorption und Abscheidung von Quecksilber durch Aktivkohle, wirkt der Restkohlenstoff der Flugasche als Sorptionsmittel [MEI 2005]. Wobei die über den Restkohlenstoff zur Verfügung gestellte aktive Oberfläche geringer als bei Aktivkohlen ist. Damit besitzt der Restkohlenstoff auch eine geringere Abscheideleistung. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wird ebenfalls die Möglichkeit untersucht, durch Zudosieren von Sorptionsmitteln (z. B. Aktivkohle) in den Abgasstrom vor Staubfilter und anschließendes Abscheiden in den Filteranlagen Quecksilber gezielt aus dem Abgas mit zu entfernen [KAN 2008]. Dies ist jedoch aufgrund von Vorgaben bezüglich Qualitäten der Flugaschen zur Verwertung (Rest-C-Gehalt) nicht immer umsetzbar.

Weiterhin scheint für Aschen mit niedrigem Rest-C-Gehalt die Adsorption von Quecksilber durch den Gehalt an Calciumoxid (CaO) und durch Interaktion mit bereits sorbierten, sauren Abgasbestandteilen (HCl, SO₂) positiv beeinflusst zu werden [AFO 2001] [MEI 1989] [GIB 2000]. Information zu den Gehalten an Schwefel, Chlor der Kohle und der Aschezusammensetzung sind für eine Abschätzung der Quecksilber-Abscheidung in Staubfilteranlagen von größerer Bedeutung (s. a. Tab. 2.1).

2.3.3 Quecksilber in Entschwefelungsanlagen

Die Rauchgasentschwefelung, auch DeSO_x genannt, ist ein Verfahren zur Entfernung der Schwefelverbindungen SO₂ und SO₃ aus den Abgasen von Kraftwerken. Seit 1974 ist in Deutschland für neue Steinkohlekraftwerke die Rauchgasentschwefelung vorgeschrieben. Die Großfeuerungsanlagenverordnung vom Juni 1983 verlangte die Nachrüstung oder Stilllegung von Altanlagen. Die Entfernung der Schwefelverbindungen erfolgt dabei meist durch chemische Reaktionen mit Alkali- oder Erdalkalikarbonaten, -oxiden oder -hydroxiden unter Bildung von Sulfiten und Sulfaten. Unterschieden wird dabei zwischen trockenen Gas-Feststoff-Reaktionen und nassen Verfahren mit Reaktion in wässriger Lösung. Im Laufe der Zeit wird eine Vielzahl an verfahrenstechnischen Lösungen für die Abscheidung von SO₂ entwickelt. Als Anwendung in Großkraftwerken haben sich dabei die Waschverfahren als besonders kostengünstig erwiesen.

REA gelten im Allgemeinen als Quecksilbersenken im Abgasstrom. Bei der trockenen Entschwefelung ist eine Quecksilbermitabscheidung durch Adsorption, bevorzugt von oxidiertem Quecksilber, an den eingesetzten Salzen möglich. Nach den Angaben von Herstellern können 30 bis 50 % an elementarem und 50 bis 60 % an oxidiertem Quecksilber bei Temperaturen von 130 bis 150 °C entfernt werden [LUR 1993] [HOC 2004]. Erhöhte Gehalte an Chlor in der Kohle führen, aufgrund des dadurch bedingten erhöhten Anteils an oxidiertem Quecksilber im Abgas, zu einer verbesserten Hg-Abscheidung.

Bei den Waschverfahren kann oxidiertes Quecksilber aufgrund der hohen Löslichkeit sehr effektiv aus dem Abgasstrom entfernt werden. Teilweise wird von Abscheidegraden von über 90 % in der Literatur berichtet [GUT 1992] [AFO 2001]. Elementares Quecksilber dagegen löst sich nicht merklich in der Waschsuspension und kann demnach nicht abgeschieden werden.

Für bereits gelöstes oxidiertes Quecksilber werden vereinzelt Reemissionen aus der Waschsuspension beobachtet [GUT 1992]. Dabei kommt es durch reduzierende Bedingungen in der Wäschersuspension zur Neubildung von elementarem Quecksilber, das sich aufgrund seiner geringen Löslichkeit in die Gasphase verflüchtigt.

Experimentelle Untersuchungen beschreiben u. a. den Einfluss vom SO₂-Gehalt, der Quecksilberkonzentration, der Temperatur und dem Gehalt an gelösten Halogeniden in der REA-Suspension auf das Hg-Lösungsverhalten und die Reemission von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus REA-Wäschern [KAN 2008] [BRA 1986] [BRA 1988].

Ein hoher Halogenidgehalt in der Waschsuspension verhindert die Hg-Reemissionen [KAN 2008] wirkungsvoll. Durch Komplexbildungsreaktionen mit Chloridionen werden z. B. die

stabilen Quecksilberionen HgCl_3^- und HgCl_4^{2-} gebildet, welche sich unempfindlicher gegenüber einer Reduktion zeigen und deutlich den Hg-Dampfdruck in der Atmosphäre über der Wäschersuspension herabsetzen.

Zusammenfassend darf festgestellt werden, dass für eine wirksame Entfernung von Quecksilber aus Abgasen die Bindungsform entscheidend ist. Um eine möglichst hohe Quecksilberabscheidung in Staubabscheider und REA zu realisieren, ist vor allem die Bildung von oxidierten Quecksilberverbindungen notwendig. Eine gezielte Nutzung der Oxidationsfähigkeit der SCR-DeNO_x-Katalysatoren zur Bildung von oxidiertem Quecksilber ist dabei eine technische Möglichkeit, die in dieser Arbeit näher untersucht wird.

3 Versuchsaufbau und Materialien

Um das Reaktionsgeschehen von Quecksilber und Quecksilberverbindungen an technischen DeNO_x-Katalysatoren zu untersuchen und den Einfluss einzelner Abgasbestandteile und Reaktionsbedingungen beurteilen zu können, wird im Microscale-Maßstab eine Versuchsanlage mit Abgaserzeugung, Reaktorraum und Gasanalytik entwickelt (Abb. 3.1). In einen Trägergasstrom können mittels verschiedener Zusatzgeräte die erforderlichen Abgasbestandteile zudosiert werden, um das gewünschte Modellabgas zu erzeugen. Die Zusammensetzung des Modellabgases vor Katalysator kann dabei durch eine Bypassführung direkt analysiert werden. Bei direkter Leitung des zu untersuchenden Abgasstromes über die zu untersuchenden Katalysatorproben (Wabenkatalysator mit 2 x 2 – 4 x 4 Waben und einer Länge von 5 bis 35 cm, Plattenkatalysatoren mit 2 – 4 Platten und einer Länge von 25 oder 50 cm) zu den entsprechenden Analysengeräten (Gasanalytik) wird die Zusammensetzung des Modellabgases nach Katalysator bestimmt. Die Katalysatorproben befinden sich dabei in einem Ringspaltreaktor, der über einen Drei-Zonen-Ofen beheizt wird (Reaktionszone). Alle gasführenden Leitungen und Anlagenbestandteile sind zur Vermeidung von Kondensations- oder Adsorptionseffekten beheizt und über Thermoelemente temperaturkontrolliert.

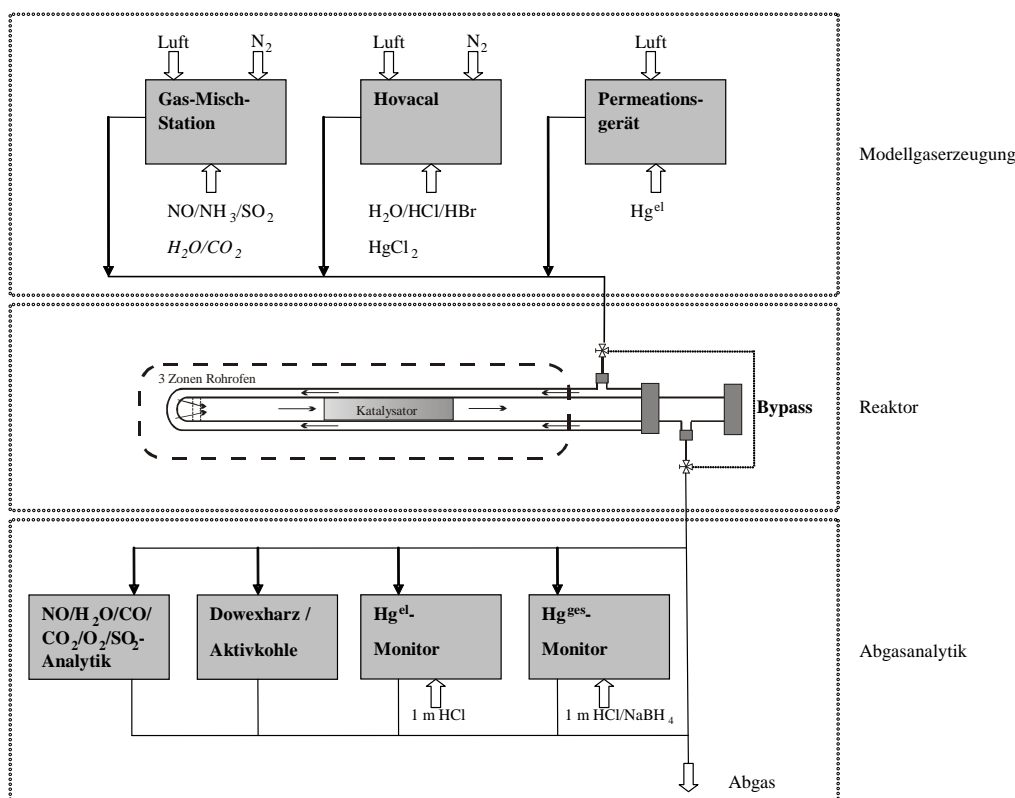


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Versuchsanlage, bestehend aus Modellgaserzeugung, Reaktorraum und Abgasanalytik

3.1 Modellabgaserzeugung

Mithilfe der nachfolgend beschriebenen Geräte und Anlagenteile kann zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen ein Modellabgas in definierter und konstanter Zusammensetzung erzeugt werden. Die Randbedingungen, wie Konzentrationen, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit, sind dabei an reale Abgase in deutschen Steinkohlekraftwerken vor DeNO_x-Anlage angelehnt. Das Modellabgas besteht aus drei Teilströmen, welche in einer beheizten Mischkammer vor dem DeNO_x-Reaktor zusammengeführt werden. Den Trägergasströmen, bestehend aus Stickstoff und/oder entwässert und entölt Druckluft, werden die für Rohabgase in Steinkohlekraftwerken typischen bzw. zu untersuchenden Bestandteile ($\text{Hg}^{\text{el}}/\text{HgCl}_2$, H_2O , HCl , HBr , CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3) zudosiert. Durch Variation des Stickstoff-Druckluft-Verhältnisses erfolgt die Einstellung des Sauerstoffgehaltes des Modellabgases. Auf eine Zugabe von Staub bzw. Asche in den Abgasstrom wird verzichtet.

Über die **Gasmischstation (GMS)** erfolgt die Zudosierung von Kohlendioxid (CO_2), Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffmonoxid (NO) und Ammoniak (NH_3) in das Modellabgas. Dabei werden die entsprechenden Gase (Tab. 3.1) aus Vorratsgasflaschen entnommen und definierte Volumenströme mittels Massendurchflussregler (MFC – Mass Flow Controller) in einen ebenfalls über MFC geregelten Trägergasstrom, bestehend aus Stickstoff und/oder Druckluft, dosiert.

Tab. 3.1 Verwendete Gase zur Herstellung des Modellabgases

Gas	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Stickstoff	Air Liquide	5.0	
SO_2	Air Liquide	3.8	druckverflüssigt
NH_3	Air Liquide	3.8	druckverflüssigt
NO	Air Liquide	2.5	
CO_2	Messer Griesheim	4.5	
Druckluft	Kaeser-Kompressor	über Aktivkohlefilter gereinigt	Eigenproduktion (entölt und entwässert)

Die Zugabe von gasförmigem oxidiertem Quecksilber (HgCl_2) wird durch kontinuierliches Verdampfen einer wässrigen Quecksilber-(II)-chlorid-Lösung realisiert. Dafür wird ein kommerzieller Kalibriergasgenerator (**Hovacal**, Fa. IAS GmbH) verwendet (s. a. Abb. 3.2).

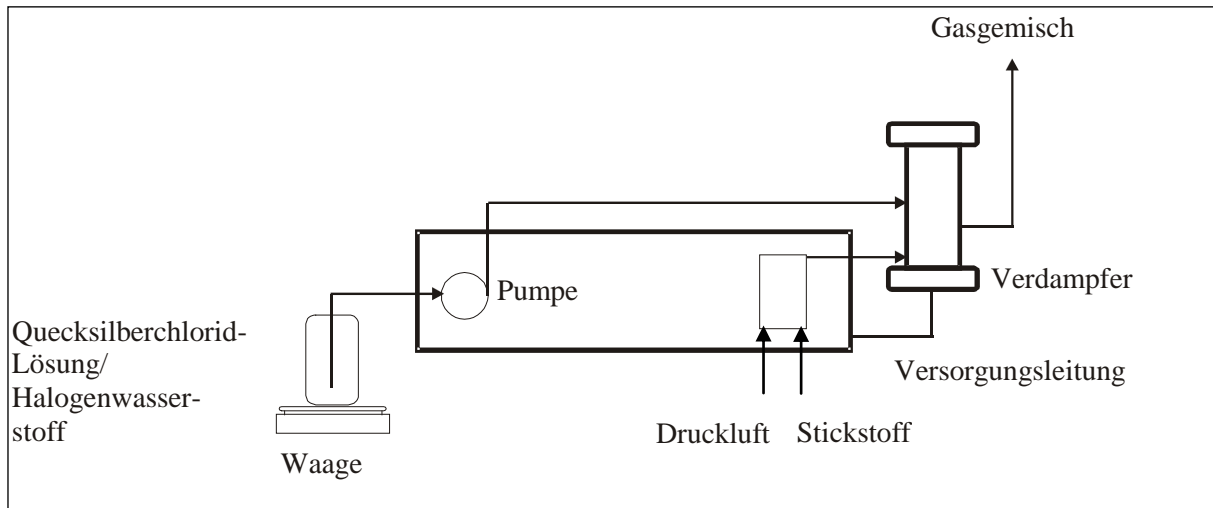


Abb. 3.2 Schema des Hovacal-Verdampfers

Eine Schlauchpumpe fördert aus einem Vorratsbehälter kontinuierlich eine in der Zusammensetzung vorher definierte, wässrige Lösung in einen auf $180\text{ }^\circ\text{C}$ beheizten Verdampfer, der von einem Trägergas, bestehend aus Druckluft und Stickstoff, durchströmt wird. Durch die Verdampfung einer konstanten Menge an wässriger Quecksilber-(II)-chlorid-Lösung werden der Feuchtegehalt und eine stabile Quecksilberkonzentration im Modellabgas eingestellt. Durch die Zugabe von definierten Mengen an HCl oder HBr zur Dosierlösung gelangen diese parallel über Mitverdampfung in das Modellabgas. Die Zusammensetzung und die Menge der zu verdampfenden Lösung richten sich nach den einzustellenden Zielgehalten an HgCl_2 , H_2O und HCl oder HBr im zu untersuchenden Modellabgas. Zur Vermeidung einer Reduktion des oxidierten Quecksilbers beim Verdampfungsvorgang muss ein teflonbeschichteter Verdampfer eingesetzt werden. Der ursprünglich für die Bereitstellung von oxidiertem Quecksilber (Hg^{ox}) genutzte unbeschichtete Edelstahlverdampfer der Fa. Hovacal überführt unter bestimmten Bedingungen bereits beim Verdampfen einen beträchtlichen Teil des vorgelegten Quecksilberchlorids in elementares Quecksilber, wodurch die gewünschten Ausgangsbedingungen mit möglichst 100% HgCl_2 am Reaktoreingang nicht einstellbar sind. Deshalb werden Voruntersuchungen zur Beseitigung dieser sogenannten Hg-Konvertierung durchgeführt. Nach Rücksprache mit der Fa. IAS GmbH wird an Stelle des unbeschichteten Edelstahlverdampfers ein teflonbeschichteter Verdampfer versuchsweise verwendet. Außerdem wird der Einfluss der zur Stabilisierung der Hg-Dosierlösung bzw. zur

Unterdrückung der Hg-Adsorption an den Oberflächen der Glasvorratsgefäße und der Hg-Verdampfung verwendeten Säuren (1-molare Salzsäure, HCl, bzw. 1-molare Salpetersäure, HNO₃ – zudosierte Menge abhängig von der Zielkonzentration im Abgas) näher untersucht. Dabei ergeben sich für die verschiedenen Verdampfer und die verschiedenen Dosierlösungen die in Tab. 3.2 zusammengefassten Ergebnisse und die im Anhang dargestellten Verläufe (s. Abb. 7.1 – Abb. 7.4).

Tab. 3.2 Auswirkungen von Verdampferart und Stabilisierung der Hg-Dosierlösung auf den Anteil von oxidiertem Quecksilber im Modellabgas

Verdampfer	Quecksilber	Lösung zur Stabilisierung	Hg ^{ges}	Hg ^{ox} /Hg ^{ges} -Verhältnis	Anmerkung
			µg/Nm ³	%	
Edelstahl	HgCl ₂	HNO ₃	40	50	unruhiger Gesamtverlauf der Hg-Konzentrationen
Edelstahl	HgCl ₂	HCl	40	99	
teflonbeschichtet	HgCl ₂	HNO ₃	40	89	
teflonbeschichtet	HgCl ₂	HCl	38	100	

Es zeigt sich, dass es bei Nutzung des unbeschichteten Edelstahlverdampfers und einer HNO₃-Stabilisierung der Dosierlösung zur Konvertierung des eindosierten HgCl₂ und damit zur Bildung von bis zu 50 % Hg^{el} bereits nach Hovacal-Verdampfer kommen kann. Dagegen ist bei dem Einsatz des teflonbeschichteten Verdampfers nur mit einer unter 10 % liegenden Hg^{el}-Konzentration nach Hovacal-Verdampfer bzw. am Reaktoreingang zu rechnen. Im Falle einer mit HCl stabilisierten HgCl₂-Dosierlösung kann auch der unbeschichtete Edelstahlverdampfer verwendet werden, da unter diesen Stabilisierungsbedingungen keine nennenswerte Konvertierung zu elementarem Quecksilber im Verdampfer auftritt. Der teflonbeschichtete Verdampfer ergibt für diese Lösungen jedoch einen vergleichsweise ruhigeren und konstanteren Messsignalverlauf.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse wird für sämtliche weiter durchgeführten Untersuchungen mit oxidiertem Quecksilber (HgCl₂) grundsätzlich der teflonbeschichtete Verdampfer verwendet.

Die Dosierung von elementarem Quecksilber in den Modellgasstrom erfolgt bei Bedarf mittels **Permeationsgerätes** der Firma Breitfuss. Hierbei diffundiert aus einem mit elementarem Quecksilber gefüllten Silikonröhrchen kontinuierlich ein konstanter Massenstrom an Hg^{el}. Der Mengenstrom an diffundiertem Quecksilber ist dabei direkt temperaturabhängig (s. Abb. 3.3). Das mit Quecksilber gefüllte Röhrchen befindet sich in einer beheizbaren und mit über MFC geregelter Druckluftstrom als Trägergas durchströmten Kammer. Die Quecksilber-Permeationsrate wird über die Temperatur der beheizbaren

Kammer eingestellt. Der MFC-geregelte Druckluftstrom transportiert das emittierte elementare Quecksilber zur Mischkammer vor dem Reaktor.

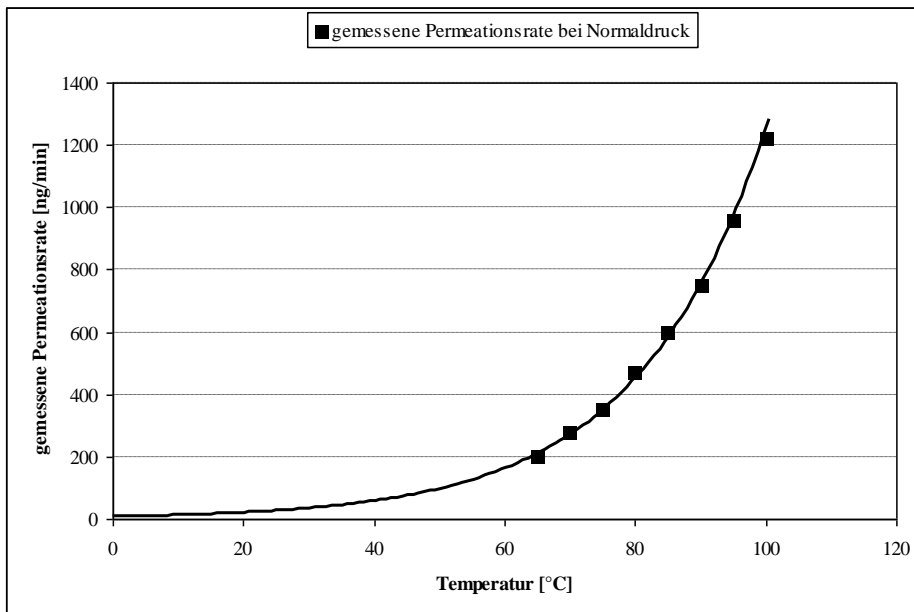


Abb. 3.3 Exemplarischer Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Hg^{el}-Permeation bei Normaldruck [KAN 2008]

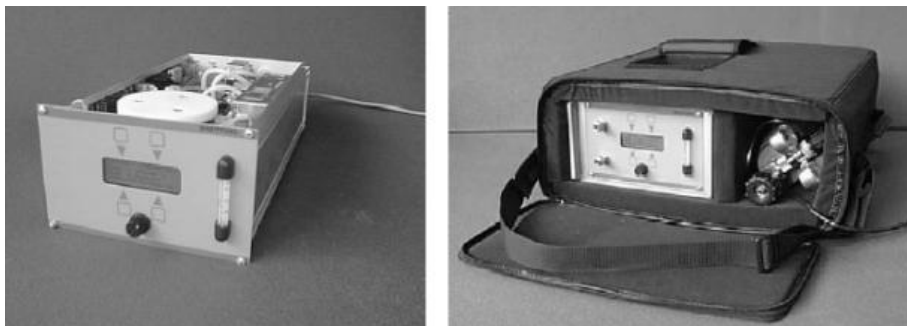


Abb. 3.4 Quecksilber-Permeationsgerät MKAL der Fa. Breitfuss und Permeationsröhrchen der Fa. DYNACAL®

3.2 Reaktor und Katalysatoren

Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Modell-DeNO_x-Reaktors sowie die verwendeten Katalysatoren werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.2.1 Reaktorbereich

Als eigentlicher Reaktorraum wird ein sogenannter Ringspaltreaktor aus Glas eingesetzt (s. a. Abb. 3.5).

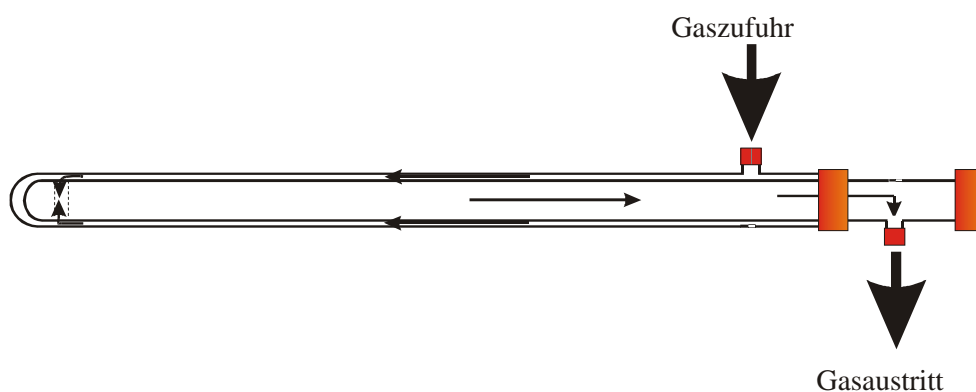


Abb. 3.5 Schematische Darstellung des Ringspaltreaktors

Der Rohrreaktor besteht aus zwei Glasrohren (Borosilicatglas 3.3), welche durch eine Verschraubung miteinander verbunden sind. Borosilicatglas 3.3 ist durchsichtig und verfügt über eine glatte, porenfreie Oberfläche mit weitgehender katalytischer Indifferenz [NOR 2005]. Das Abgas wird über einen Eingang am äußeren Glasrohr (Wandstärke 2,4 mm) nach innen geführt. Das Abgas strömt dann zwischen dem äußeren und inneren Rohr (Wandstärke 2 mm) zum eigentlichen Ringspalt hin und wird dabei von außen auf Solltemperatur erwärmt. Dafür wird ein Rohrofen (Carbolite[®] GmbH Ubstadt-Weiher, Typ HZS 12/--/600/201) mit drei voneinander unabhängigen regelbaren Heizzonen verwendet. Die Temperatur des Ofens kann dabei über eine zusätzliche Regeleinheit gesteuert werden. Durch die drei voneinander unabhängigen Regelzonen kann für den Reaktorbereich ein großer isothermer Bereich realisiert werden.

Über den Ringspalt tritt das Modellgas in das innere Glasrohr. Dort strömt es in Richtung des am inneren Rohr befindlichen Gasausgangs und wird dabei am eingebrachten Katalysatormaterial entlang geleitet. Der Außendurchmesser des gesamten Rohrreaktors

beträgt 40 mm bei einer Länge von 780 mm. Innenrohr und Außenrohr sind über eine Bohlender-Kunststoff-Verschraubung (PTFE) miteinander verbunden. An das offene Ende des inneren Rohres wird ebenfalls eine Bohlender-Verschraubung als Verschluss angebracht. In das innere Rohr des Rohrreaktors können den Versuchsbedingungen entsprechend Katalysatorelemente platziert werden. Wabenkatalysatoren werden dabei von außen mit Quarzwatte umwickelt eingebaut (Abb. 3.6). Dies bewirkt die Abdichtung zwischen Katalysator und Glaswand und damit eine kontrollierte Gasführung durch die Katalysatorwaben.

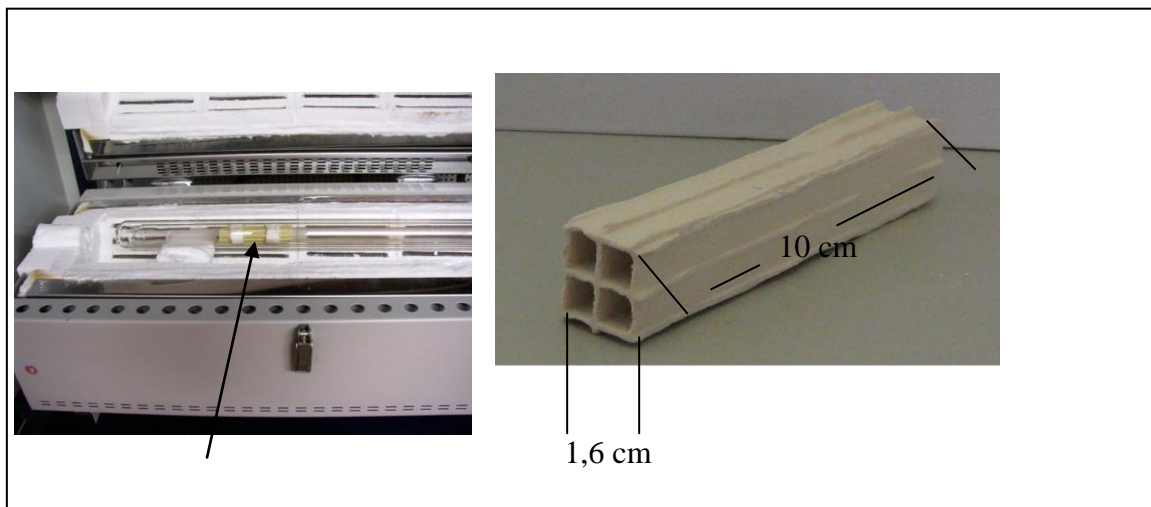


Abb. 3.6 Glasreaktor mit eingebautem Wabenkatalysator

Für Untersuchungen mit Plattenkatalysatoren existiert eine entsprechende Halterung aus Edelstahl (1.4301 Cx5CrNi188) (Abb. 3.7). Zur Unterdrückung von möglichen katalytischen Einflüssen der Metalloberfläche (analog der Oberfläche des Hovacal-Verdampfers) erfolgt eine Elektropolierung der Oberfläche mit anschließender Inertisierung durch Beschichtung mit SiO_2 (Siltek[®] Fa. Restek GmbH, Bad Homburg). Vorversuche zeigen dabei, dass es an der beschichteten Halterung zu keinen signifikanten quecksilberreduzierenden oder adsorbierenden Effekten kommt. Die Halterung ermöglicht den Einbau von bis zu 4 Platten im Abstand von jeweils 3 mm und einer Länge von 250 mm und einer Breite von 16 mm. Die verwendeten Katalysatorstreifen werden mit einer Schlagschere aus kommerziellen Plattenkatalysatoren zurechtgeschnitten. Der Raum zwischen äußerster Platte und Halterwand wird mit Quarzwolle abgedichtet, genauso wie der Raum zwischen Halter und innerem Glasrohr des Rohrreaktors. Somit kann ebenfalls eine definierte Strömung durch das Plattenmaterial und ein definiertes Verhältnis von Katalysatoroberfläche zu Abgasvolumen gewährleistet werden.

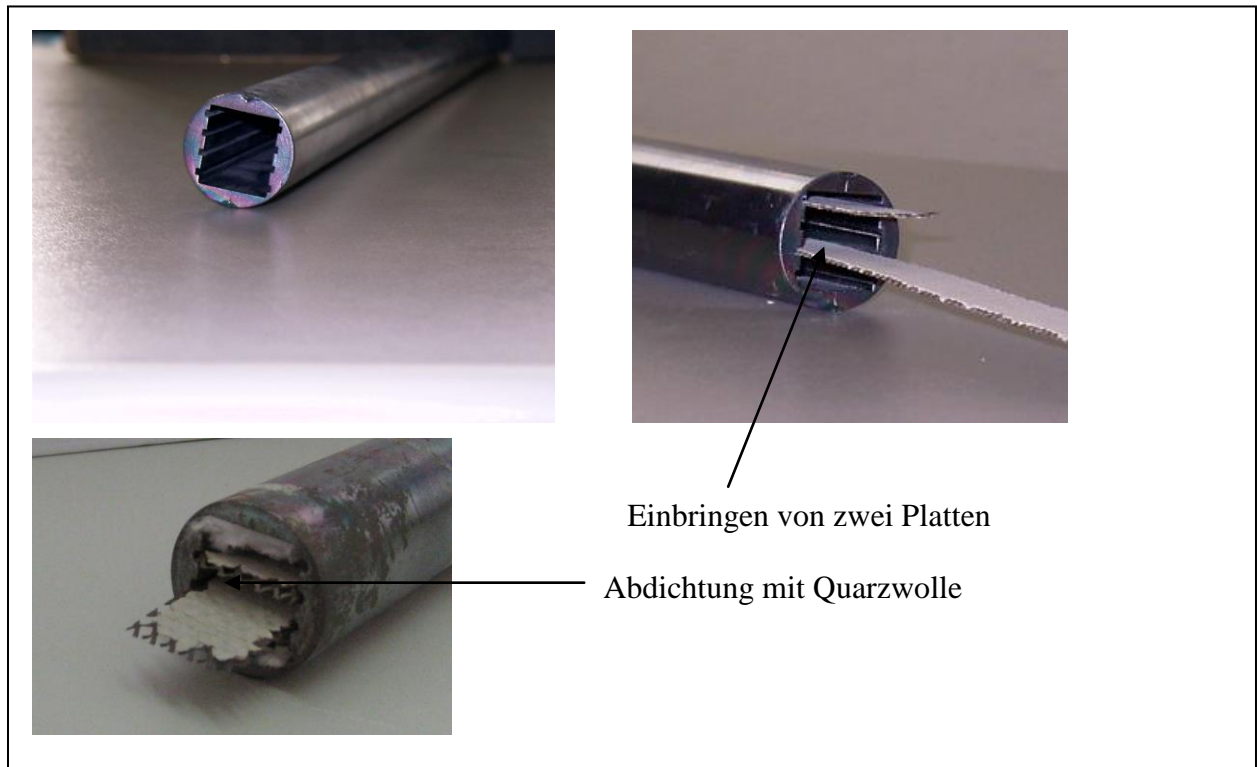


Abb. 3.7 Halter für Plattenkatalysator

3.2.2 Verwendete Katalysatoren

Das Verhalten von Quecksilber wird im Rahmen dieser Arbeit an verschiedenen kommerziellen SCR-DeNO_x-Katalysatoren untersucht. Diese sind in Tab. 3.3 mit ihren wichtigsten physikalischen und chemischen Parametern aufgeführt. Als Standard- bzw. Referenzkatalysator für die Ausgangsuntersuchungen wird dabei der BASF-Wabenkatalysator mit einem Pitch von 7,33 mm und in der werksfrischen Ausführung verwendet. In den weiteren Ausführungen wird dieser als BASF (neu) aufgeführt. Vom BASF-Katalysator liegt weiteres Material vor, welches bereits längere Zeit (100.000 Betriebsstunden) in einer DeNO_x-Anlage eines Kraftwerks verwendet wird.

Tab. 3.3 Verwendete Katalysatoren – physikalische und chemische Parameter

Katalysator	Analyse	Typ	Pitch mm	Stegbreite mm	lichte Weite mm	V ₂ O ₅ -Gehalt Ma.-%	WO ₃ Ma.-%	MoO ₃ Ma.-%
BASF	E.ON	Wabe	7,33	1,26	6,07	0,60	10,00	0,03
Ceram A	E.ON/MLU	Wabe	6,05	0,80	5,25	0,72	8,50	< 0,03
Ceram B	E.ON/MLU	Wabe	6,05	0,90	5,15	0,71	9,30	0,03
Cormetech A	E.ON	Wabe	7,16	0,82	6,34	0,74	8,90	0,04
Cormetech B	E.ON	Wabe	9,20	0,75	8,45	0,72	9,50	n.b.
KWH A	E.ON	Wabe	7,11	1,03	6,08	0,28	5,40	0,03
KWH B	Steinmüller	Wabe	4,20	0,70	3,50	2,60	9,60	0,04
KWH C	Steinmüller	Wabe	4,20	0,70	3,50	0,03	9,50	0,04
Argillon	E.ON	Platte	4,00	1,00	3,00	1,02	0,27	3,10
BHK A	E.ON	Platte	4,00	1,00	3,00	1,14	19,50	n.b.
BHK B	E.ON	Platte	4,00	1,00	3,00	1,52	12,00	n.b.

n.b. nicht bestimmt

3.3 Abgasanalyse

Das erzeugte Modellabgas wird entweder direkt über den Bypass oder über den Reaktionsraum mit DeNO_x-Reaktor zu einer ebenfalls auf ca. 180 °C beheizten und temperaturüberwachten Verteilerkammer geleitet. Diese ermöglicht den Anschluss verschiedener Analysengeräte zur Bestimmung der Hg^{ges}- und Hg^{el}-Quecksilberkonzentrationen bzw. der Konzentrationen weiterer relevanter Gasbestandteile (O₂, H₂O, NO, NO₂, SO₂, CO, CO₂) vor oder nach Reaktionsraum.

3.3.1 Kontinuierliche Quecksilberanalyse

Zur kontinuierlichen Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Modellabgasstrom werden zwei Hg-Messgeräte HM 1400 (Fa. Durag Verewa, Hamburg) mit nasschemischer Messgasaufbereitung verwendet, die jeweils einen Teilstrom des Modellabgases von ca. 60 NL/h pro Analysator auf den Quecksilbergehalt hin analysieren. Dabei wird ein Gerät zur Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes (Hg^{ges}) und das zweite Analysengerät zur Bestimmung des elementaren Anteils (Hg^{el}) des Abgases genutzt. Bedingt durch das eingesetzte Messprinzip der selektiven Kaltdampf-Atomadsorptionsspektroskopie (AAS) sind die verwendeten Hg-Monitore in der Lage, elementares Quecksilber in dem zu untersuchenden Gas zu bestimmen. Das Messprinzip beruht dabei auf der Abschwächung eines Lichtsignals durch Atomabsorption in direkter Abhängigkeit der vorhandenen

Konzentration des zu messenden Stoffes (Lambert-Beersches-Gesetz) im Messgas. Hg-Atome absorbieren einen Teil des mithilfe einer UV-Lampe ausgesendeten Lichts der Wellenlänge 253,7 nm. Dieses UV-Licht wird über einen Strahlteiler in einen Messstrahl für die Messküvette und einen Vergleichsstrahl für die Vergleichsküvette aufgeteilt. Durch die Verwendung von Mess- und Referenzküvette handelt es sich um ein Zweistrahlphotometer. Der Hg^{el}-haltige Abgasstrom durchströmt zunächst die Messküvette und sorgt aufgrund der Atomabsorption für eine Abschwächung der Strahlungsintensität. Das aus der Messküvette kommende Hg-haltige Abgas wird mithilfe eines mit iodierter Aktivkohle gefüllten Aktivkohlefilters von Quecksilber befreit und gelangt anschließend in die Vergleichsküvette. Diese wird ebenfalls vom UV-Licht durchstrahlt, welches nicht mehr durch Quecksilber abgeschwächt wird. Über den Quotienten der Strahlungsintensitäten der Messküvette und der Vergleichsküvette ergibt sich der Gehalt an Quecksilber im Abgasstrom.

Da messprinzipbedingt nur elementares Quecksilber im Abgas detektiert werden kann, ist es notwendig, Quecksilberverbindungen vor der eigentlichen Messung in elementares Quecksilber zu konvertieren. Mithilfe von Natriumborhydrid (NaBH₄) als Reduktionsmittel werden innerhalb der dem Hg^{ges}-Monitor vorgeschalteten Nassstrecke oxidierte Quecksilberverbindungen reduziert und in elementares und damit messbares Quecksilber überführt: Für HgCl₂ ist die Reaktionsgleichung mit Natriumborhydrid exemplarisch in Gl. 3.1 dargestellt.



Bei dem verwendeten Messgerät erfolgt eine kontinuierliche Zudosierung von 20 g/h Natriumborhydrid-Reduktionslösung (5 g NaBH₄ und 6 g NaOH in 1 l Wasser) und 20 g/h einer 1-molaren HCl-Lösung in den zu analysierenden Abgasstrom, wie in Abb. 3.8 schematisch dargestellt. Das Messgas wird dabei direkt durch die Reduktionslösung geleitet. Quecksilberverbindungen werden dadurch reduziert und lösliche Abgasbestandteile werden ausgewaschen. Messgas und Reduktionslösung werden anschließend auf 2 °C gekühlt. Die im Messgas enthaltene Feuchte kondensiert dabei nahezu vollständig aus und wird zusammen mit der Reduktionslösung als Kondensat aus der Nasschemie-Reaktionseinheit herausgepumpt. Das trockene Messgas wird anschließend weiter zum Quecksilbermonitor geleitet.

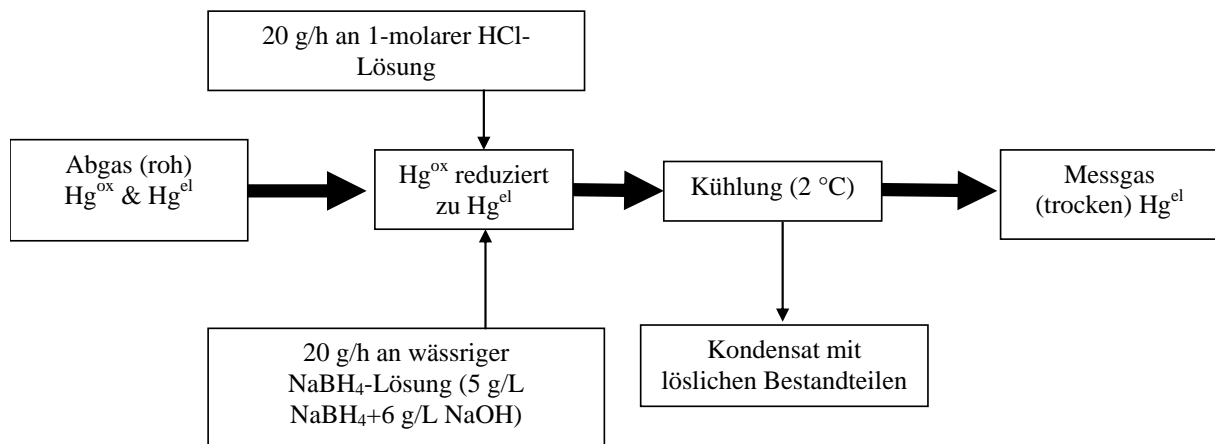


Abb. 3.8 Nasschemische Messgasaufbereitung für die Gesamtquecksilbermessung

Zusammen mit bereits im Gas enthaltenem Hg^{el} , das sich aufgrund seiner Unlöslichkeit im Kondensat weiterhin im Abgasstrom befindet, wird das Gas anschließend analysiert und so der Gehalt am gesamten Quecksilber bestimmt. Zur Messung des elementaren Hg-Anteils im Abgas wird in der Messgasaufbereitung bzw. Nassstrecke des zweiten Analysengerätes das Modellabgas nur mit 1-molarer HCl-Lösung kontaktiert (Abb. 3.9).

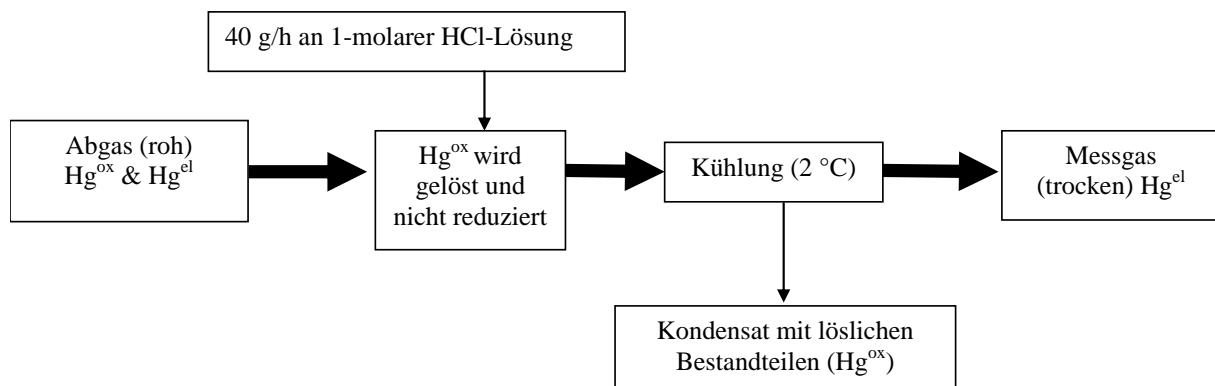


Abb. 3.9 Nasschemische Messgasaufbereitung für die Messung von elementarem Quecksilber

Dadurch werden die im Abgas enthaltenen oxidierten Hg-Verbindungen (Hg^{ox}) nicht reduziert und durch ihre hohe Löslichkeit ausgewaschen. In diesem Fall gelangt nur elementares und daher unlösliches Quecksilber mit dem Abgas zum Hg^{el} -Monitor. Mithilfe dieser Anordnung kann während der Untersuchungen kontinuierlich der Gehalt an gesamtem Quecksilber

(Hg^{ges}) und elementarem Quecksilber (Hg^{el}) im Abgasstrom bestimmt werden. Der Anteil an oxidiertem Quecksilber wird aus der Differenz von Hg^{ges} und Hg^{el} ermittelt. Eine regelmäßige Kalibrierung bzw. Überprüfung der Hg-Messgeräte erfolgt durch Vorgabe einer definierten Hg^{ges} -Konzentration mit dem Hovacal-Kalibriergasgenerator.

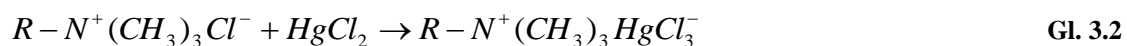
Als Nachweisgrenze und unterer Messbereich werden herstellerseitig für die HM-1400-Hg-Monitore $2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ angegeben. Obere Messgrenze sind $2.000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Zur Minimierung des Einflusses von Messgeräteschwankungen auf die Interpretation der Ergebnisse erfolgen die experimentellen Untersuchungen nicht in der Nähe der Nachweisgrenze.

Bedingt durch das Messprinzip eines Zweistrahlphotometers besitzen die Verewa-Monitore normalerweise keine Querempfindlichkeit gegenüber Schwefeldioxid (SO_2) und Stickstoffdioxid (NO_2) im Abgas, obwohl SO_2 und NO_2 im selben Wellenbereich wie die Quecksilberatome absorbieren. Da die SO_2 - und NO_2 -bedingte-Absorption in der Mess- und Vergleichsküvette der Verewa-Monitore im gleichen Maße stattfindet, bleibt der Quotient der Strahlungsintensitäten konstant und es wird kein Messsignal generiert. Im Abgas enthaltenes SO_2 löst sich auch nur geringfügig im Kondensat der verwendeten Nasschemie und wird deshalb nicht effektiv vor dem Photometer aus dem Messgas entfernt. Jedoch adsorbiert das im Abgas enthaltene SO_2 an iodierter Aktivkohle und somit am verwendeten Aktivkohlefilter zwischen Mess- und Vergleichsküvette. Dadurch entstehen unterschiedliche Strahlungsintensitäten für die Mess- und die Vergleichsküvette und es wird ein vermeintliches Hg-Messsignal generiert. Durch Verwendung einer mit Natriumhydroxid-(NaOH)-Plätzchen gefüllten Absorberpatrone nach Nasschemie und vor dem Quecksilber-Monitor wird das SO_2 , durch Bildung von Na_2SO_3 effektiv und vollständig aus dem Abgas entfernt. Die NaOH -Plätzchen besitzen dabei keinen Einfluss auf das im Messgas enthaltene Hg^{el} und verfälschen somit nicht die eigentliche Quecksilbermessung. Für NO/NO_2 -haltige Gase kann in den relevanten NO -Konzentrationsbereichen in Lehrrohrversuchen kein Einfluss auf die kontinuierliche Quecksilbermesstechnik festgestellt werden. Im Laufe weiterer durchgeführter Untersuchungen wird ein Einfluss von Brom auf die kontinuierliche Quecksilbermesstechnik festgestellt. Dies kann mittels diskontinuierlicher Hg-Messung nachgewiesen und für die bromhaltigen Abgase ebenfalls effektiv beseitigt werden (s. Kap. 3.3.2 Diskontinuierliche Quecksilberanalyse).

Abschließend sind in Tab. 3.7 die relevanten Chemikalien aufgeführt, die zur Bereitstellung des Modellabgases und für Analysezwecke verwendet werden.

3.3.2 Diskontinuierliche Quecksilberanalyse

Zur Absicherung der mittels kontinuierlicher Quecksilber-Messtechnik ermittelten Konzentrationen werden punktuell parallele Messungen mit einer diskontinuierlichen Methode durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Sammelmethode unter Verwendung von DOWEX[®]-Harz und Aktivkohle, welche ebenfalls eine Bestimmung der Hg-Speziesverteilung ermöglicht. Ursprünglich entwickelt und erforscht wird diese Quecksilber-Messmethode im Forschungszentrum Karlsruhe. Detaillierte Angaben zur Konditionierung und zu den Einsatzmöglichkeiten des Harzes sind zu finden in [MET 1987]. DOWEX[®]-Harz ist ein Ionenaustauscherharz mit einer Matrix auf Basis von Styrol und Divinylbenzol mit einer funktionellen Gruppe aus Tri-Methyl-Ammonium. Ein Einsatzgebiet der Austauscherharze ist die Reinigung von quecksilberbelastetem Wasser. Erste Versuche zur Adsorption von Quecksilber aus der Gasphase zeigen unbefriedigende Ergebnisse. Durch die Behandlung des Harzes mit HCl und die Überführung der funktionellen Gruppe in eine chlorierte Form verbessert sich die Hg-Adsorption deutlich. Gasförmiges ionisches Quecksilber (HgCl₂) wird dabei durch Komplexbildung (HgCl₃⁻ oder HgCl₄²⁻) am Harz adsorbiert und selektiv aus dem Gasstrom entfernt. Die Reaktionsgleichung der Adsorption von Quecksilberchlorid ist beispielhaft dargestellt in Gl. 3.2. Elementares Quecksilber kann durch das Adsorberharz nicht nennenswert adsorbiert werden.



Untersuchungen zeigen, dass DOWEX[®]-Harz HgCl₂ im Temperaturbereich von 110 °C bis 140 °C zwischen 97 und fast 100 % (Abb. 3.10) adsorbiert. Die maximale erreichbare Beladung des Harzes beträgt ungefähr 20 mg/g DOWEX[®]. Bei Temperaturen über 150 °C werden die Harze thermisch instabil. [HOC 2004]

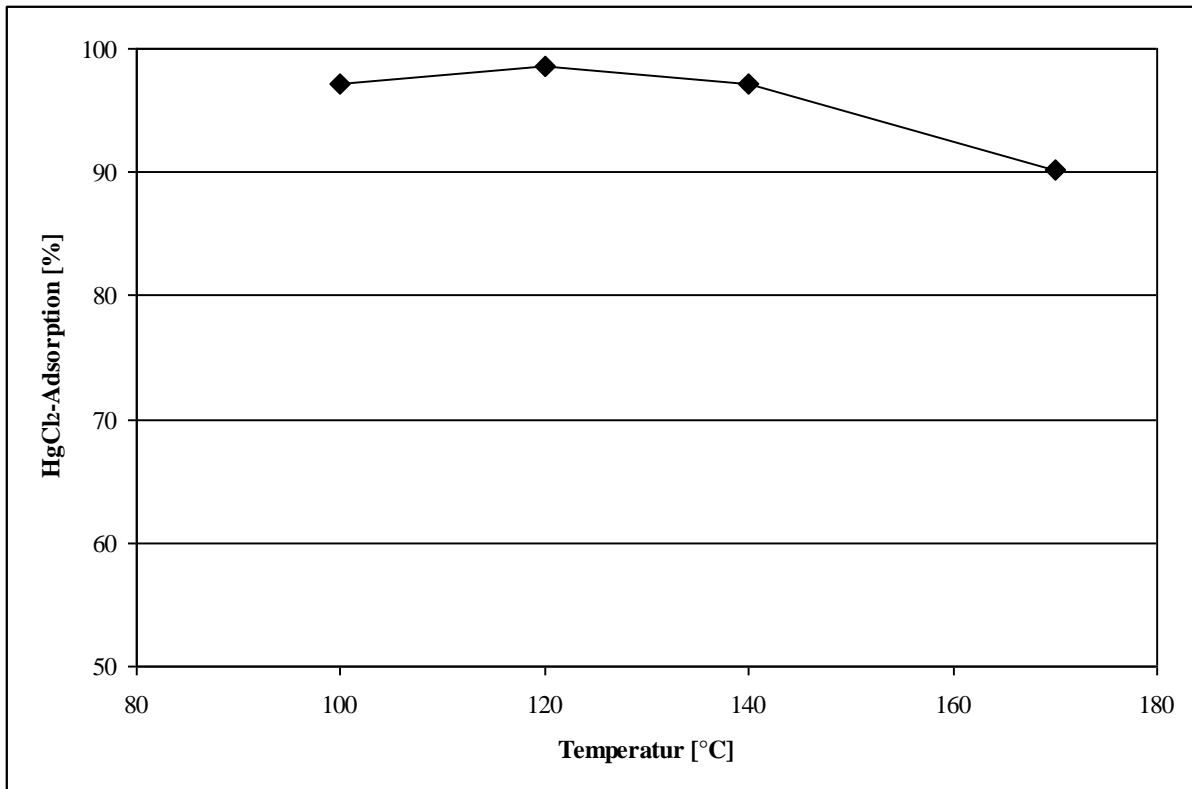


Abb. 3.10 HgCl₂-Adsorptionsvermögen von DOWEX[®]-Harz in Abhängigkeit der Temperatur aus Hocquel 2004 [HOC 2004]

Der für die experimentellen Untersuchungen verwendete Messaufbau zur diskontinuierlichen Quecksilbermessung gestaltet sich wie in Abb. 3.11 dargestellt und damit angelehnt an den von der E.ON Engineering verwendeten und bewährten Messaufbau (s. a. Abb. 3.12) [GUT 2004].

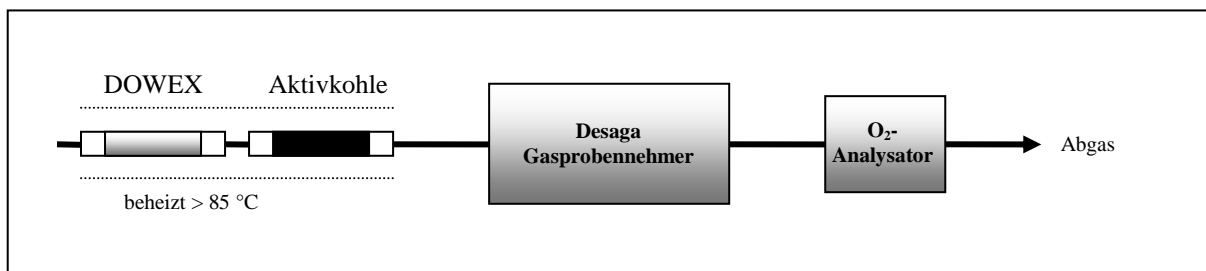


Abb. 3.11 Schematische Darstellung zum Messprinzip für die Hg-Speziesbestimmung mit DOWEX[®]-Harz und Aktivkohle

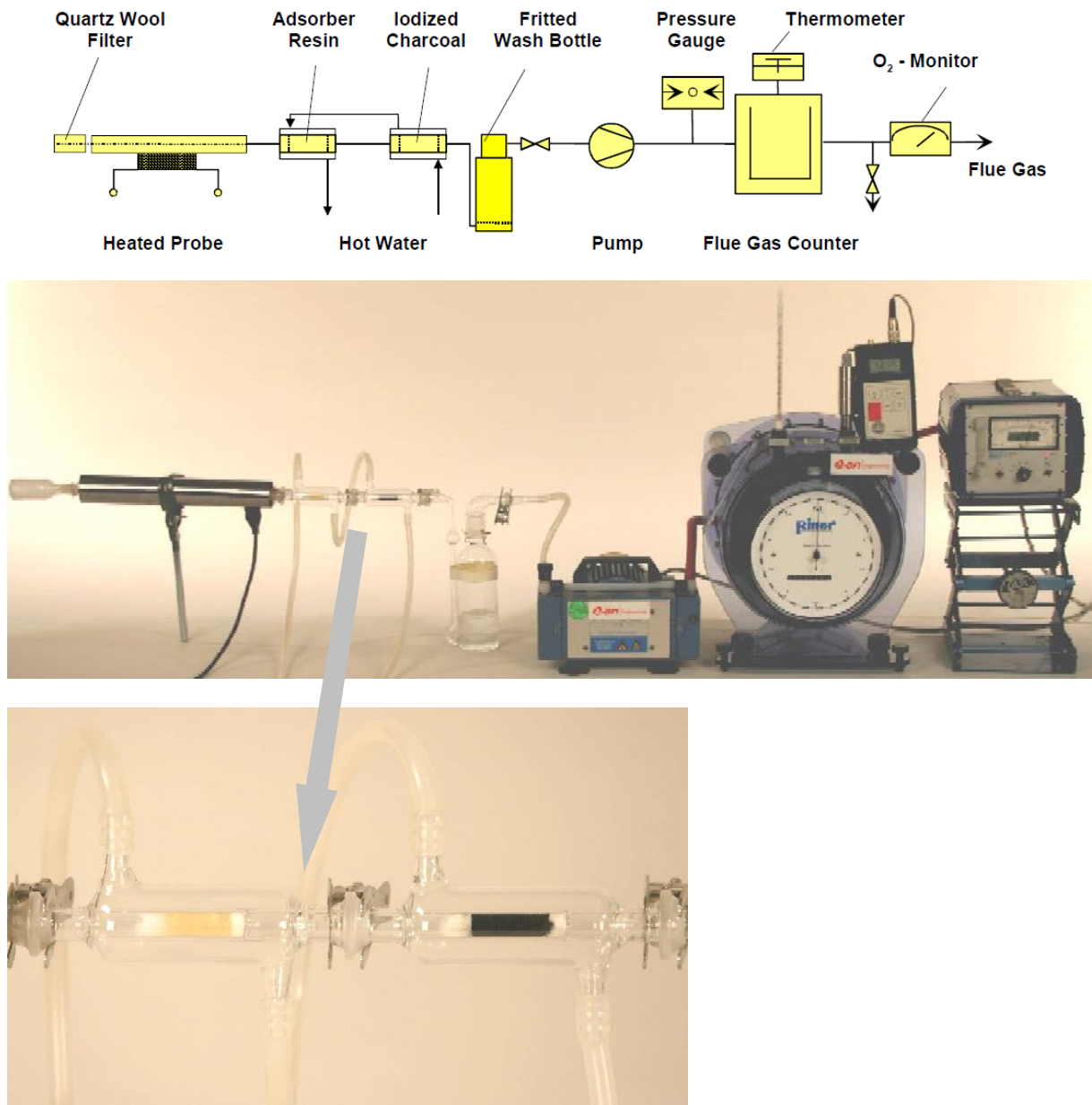


Abb. 3.12 Versuchsaufbau zur diskontinuierlichen Bestimmung von Quecksilbergehalt und Quecksilberspeziesverteilung der E.ON Engineering [GUT 2004]

Ein Teil des Hg-haltigen Abgases (1 L/min und ca. 60 L absolut) wird durch zwei hintereinandergeschaltete doppelwandige Adsorberröhrchen gesaugt. Das erste ist dabei mit DOWEX[®]-Harz (Dowex 1x8, 20-50 mesh, Cl⁻ Form) für die Adsorption und Entfernung von oxidiertem Quecksilber aus dem Abgas und das zweite mit iodierter Aktivkohle für Adsorption und Entfernung von elementarem Quecksilber aus dem Abgas gefüllt. Für die Hg-Bestimmung werden ca. 0,5 g DOWEX[®]-Harz und 0,5 g Aktivkohle mithilfe von Quarzwatte in dem entsprechenden Adsorberröhrchen fixiert. Zur Vermeidung der Kondensation von Wasser sind die Adsorberröhrchen über einen angeschlossenen Thermostaten und den

äußeren Mantel auf 85 °C beheizt. Für Abgase aus Kohlekraftwerken ist nach Erfahrungen der E.ON Engineering diese Temperatur zur Quecksilberadsorption ausreichend. Der Wassertaupunkt der untersuchten Modellabgase von ca. 45 °C wird dadurch ebenfalls nicht unterschritten. Auf einen vorgeschalteten Quarzwollefilter kann durch die Verwendung staubfreier Gase verzichtet werden. Das Messgas wird mithilfe eines Desaga Gasprobennehmers der Fa. Sarstedt (Typ GS 312) abgesaugt. Abschließend wird der Sauerstoffgehalt des Gases (Fa. M&C O₂-Analysator mit paramagnetischer Messzelle) bestimmt und mit der Sollkonzentration im Messgas verglichen. Abweichungen weisen dabei auf eventuelle Undichtigkeiten in der Probenahmestrecke hin. DOWEX®-Harz und Aktivkohle werden anschließend in Zusammenarbeit mit den Laboren der E.ON Engineering auf ihren Quecksilbergehalt hin untersucht. Über die Menge an am Adsorber-Harz und an der Aktivkohle adsorbiertem Quecksilber sowie des abgesaugten Abgasvolumens sind die Gasphasenkonzentrationen bestimmbar. Für alle relevanten Betriebspunkte der Versuchsanlage werden stichprobenartig die Hg^{ges}- und Hg^{el}-Gehalte mit der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Messtechnik gemessen und miteinander verglichen. Dabei zeigt sich generell eine gute Übereinstimmung der gemessenen Hg^{ges}- und der Hg^{el}-Konzentrationen (s. a. Tab. 3.4) zwischen beiden Verfahren für die Standard-Abgaszusammensetzung.

Tab. 3.4 Ergebnisse der Vergleichsmessungen zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Messtechnik

Versuch I (Abgas mit Hg ^{el} über Bypass, 4 % O ₂ , 7 % H ₂ O, Rest Stickstoff) 100 mg/m ³ HCl				Relative Abweichung %		
Verewa	Hg ^{ges} in µg/Nm ³	23,0	Dowex	Hg ^{ges} in µg/Nm ³	23,8	3,5
	Hg ^{ox} in µg/Nm ³	<1		Hg ^{ox} in µg/Nm ³	1,3	
	Hg ^{el} in µg/Nm ³	23		Hg ^{el} in µg/Nm ³	22,5	2,2
Versuch II (Abgas mit Hg ^{el} über Reaktor bei 390 °C, 4 % O ₂ , 7 % H ₂ O, Rest Stickstoff) 100 mg/m ³ HCl; BASF-Katalysator; AV 19,7 m/h				Relative Abweichung %		
Verewa	Hg ^{ges} in µg/Nm ³	21,0	Dowex	Hg ^{ges} in µg/Nm ³	21,2	1,0
	Hg ^{ox} in µg/Nm ³	8,0		Hg ^{ox} in µg/Nm ³	7,0	
	Hg ^{el} in µg/Nm ³	13,0		Hg ^{el} in µg/Nm ³	14,2	9,2
Versuch III (Abgas mit Hg ^{el} über Reaktor bei 390 °C, 4 % O ₂ , 7 % H ₂ O, 400 ppm NO _x , 300 ppm NH ₃ Rest Stickstoff) 100 mg/m ³ HCl; BASF-Katalysator; AV 5,8 m/h				Relative Abweichung %		
Verewa	Hg ^{ges} in µg/Nm ³	23,0	Dowex	Hg ^{ges} in µg/Nm ³	24,3	5,7
	Hg ^{ox} in µg/Nm ³	1,0		Hg ^{ox} in µg/Nm ³	2,6	
	Hg ^{el} in µg/Nm ³	22,0		Hg ^{el} in µg/Nm ³	21,7	1,4

Weitere Vergleichsmessungen zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Messtechnik in HBr-haltigen Abgasen weisen auf eine Querempfindlichkeit bzw. auf einen Einfluss auf die kontinuierliche Messtechnik hin (Tab. 3.5). Im Vergleich der Gesamtquecksilberkonzentrationen zwischen Dowex-Adsorptionsmethode und Verewa-Monitoren beträgt die mittlere relative Abweichung in HBr-haltigen Abgasen akzeptable 4,7 %. Allerdings zeigen sich gravierende Unterschiede bei den Messungen des elementaren Hg-Anteils. Die Messung mit

nasschemischer Messgasaufbereitung liefert deutlich geringere Hg^{el} -Werte als mittels Aktivkohlesorption.

Tab. 3.5 Gemessene Hg-Spezieskonzentrationen (Hg^{ges} und Hg^{el}) von Dowex-Adsorptionsmethode und Verewa-Nasschemie in HBr-haltigen Abgasen (1 bzw. 5 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr}}$) ohne und mit SO_2 (1.000 bzw. 2.000 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr}}$) über BASF-Katalysator und AV 30 m/h

Versuch	Versuchsbedingungen	Dowex+Aktivkohle	Verewa	Aktivkohle	Verewa	
		Hg^{ges} $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Hg^{ges} $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Hg^{el} $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Hg^{el} $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	
1	1 mg HBr ohne SO_2	38,3	38	29,2	8,0	
2	1 mg HBr 1.000 mg SO_2	35,0	32,2	28,4	10,0	
3	1 mg HBr ohne SO_2	31,9	32	25,7	9,0	
4	5 mg HBr ohne SO_2	1,6	27	1,2	4,5	Ausreißer, nicht berücksichtigt
5	5 mg HBr 2.000 mg SO_2	31,4	34	17,7	10,0	
6	5 mg HBr ohne SO_2	27,1	30	16,2	7,0	
7	5 mg HBr ohne SO_2	29,0	34	20,4	7,0	
8	5 mg HBr 2.000 mg SO_2	30,3	32	20,8	6,0	

In der Literatur finden sich Hinweise, dass elementares Quecksilber in Waschlösungen bei der Ontario-Hydro-Quecksilbermessung mit Chlor reagieren kann, woraus Minderbefunde an Hg^{el} resultieren [LIN 2001]. Es wird empfohlen, das Chlor durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Zugabe in der Lösung zu reduzieren, sodass dieses nicht mehr das elementare Quecksilber des Abgases oxidiert und die Messungen zur Speziesverteilung verfälscht werden können.

Vermutlich finden für HBr-haltige Abgase in der Nasschemie der Hg^{el} -Messung Reaktionen zwischen am Katalysator aus HBr gebildetem [BIE 2003] und im Wäscher gelöstem Brom und elementarem Quecksilber zu löslichen Quecksilberverbindungen wie HgBr_2 statt. Diese verbleiben in der Waschlösung und führen zu dementsprechenden Minderbefunden am Hg^{el} -Monitor. Diese Reaktion in der Waschlösung der Messgasaufbereitung täuscht eine Oxidation von Quecksilber in der Gasphase und über Katalysator vor. Für HCl-haltige Abgase sind die Bildung von Chlor und der Einfluss auf die kontinuierliche Messung unter den untersuchten Bedingungen nicht nachweisbar bzw. vernachlässigbar gering ausgeprägt [BIE 2003].

Auf Grundlage dieses Hinweises wird untersucht, ob die Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur HCl-Waschlösung des Hg^{el} -Monitors auch für Messungen in HBr/ Br_2 -haltigen Abgasen eine Annäherung der Messergebnisse von kontinuierlicher Messung mittels Verewa-Monitoren und der Dowex-Adsorptionsmethode erbringt.

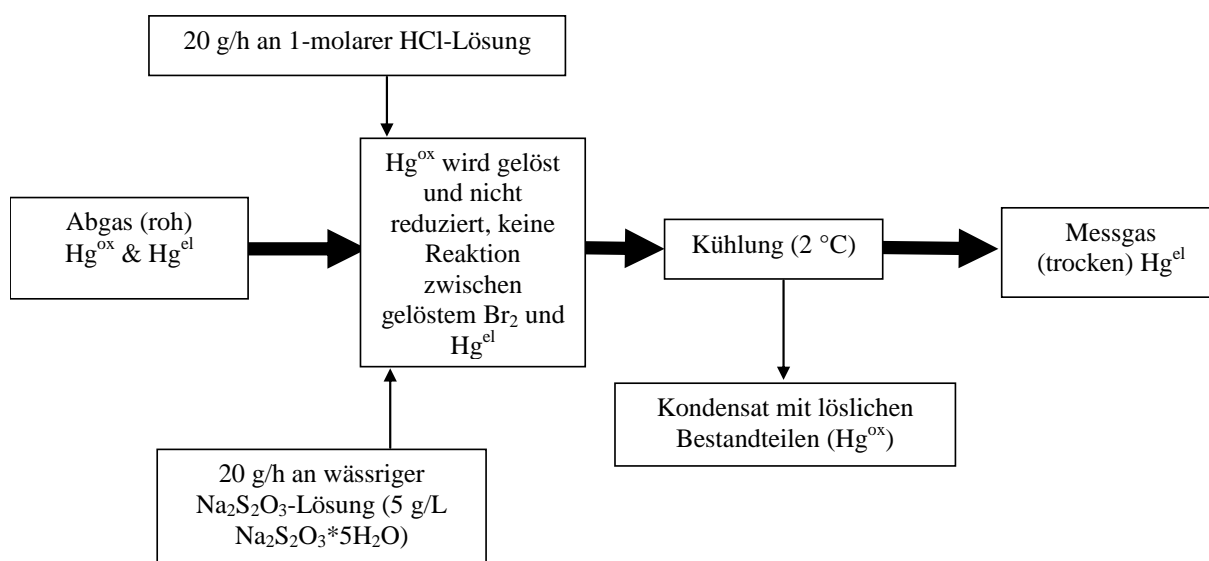


Abb. 3.13 Erweiterte Nasschemie der kontinuierlichen Hg^{el}-Messung

Durch das zusätzliche Eindosieren einer wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung (20 g/h der Lösung mit 5 g Na₂S₂O₃ * 5H₂O in 1 L Wasser) in die Nasschemie soll ein Umsatz des gelösten Br₂ wieder hin zu HBr und eine wirkungsvolle Unterdrückung der Reaktion mit Quecksilber erzielt werden.

Auf Grundlage dieser Überlegungen werden erneut Parallelmessungen zwischen Dowex-Adsorptionsmethode und Verewa-Monitoren mit der erweiterten Nasschemie in HBr-haltigem Abgas (5 mg/m³_{tr}) durchgeführt. Dabei ergeben sich (Tab. 3.6) in einer ersten Versuchsreihe für drei von vier durchgeführten Versuchen sehr gute Übereinstimmungen bezüglich des Gesamtquecksilbergehaltes mit einer relativen Abweichung von 2,8 % sowie des Elementarquecksilbergehaltes mit einer relativen Abweichung von 7,2 %.

Tab. 3.6 Gemessene Hg-Spezieskonzentrationen (Hg^{ges} und Hg^{el}) von Dowex-Adsorptionsmethode und Na₂S₂O₃-modifizierter Verewa-Nasschemie in HBr-haltigen Abgasen ohne SO₂ über BASF-Katalysator und AV 19,7 m/h

Versuch	Versuchsbedingungen	Dowex+Aktivkohle	Verewa	Aktivkohle	Verewa
		Hg ^{ges} µg/Nm ³	Hg ^{ges} µg/Nm ³	Hg ^{el} µg/Nm ³	Hg ^{el} µg/Nm ³
1	5 mg HBr ohne SO ₂	40,8	41	17,8	15,5
2	5 mg HBr ohne SO ₂	39,1	40	15,1	16
3	5 mg HBr ohne SO ₂	42,4	40	17,5	18
4	5 mg HBr ohne SO ₂	50,4	40	21,2	18

Ausreißer, nicht berücksichtigt

Der Einfluss von HBr-haltigen Abgasen auf die kontinuierliche Hg-Messung kann durch Zugabe der Na₂S₂O₃-Lösung wirkungsvoll gemindert werden. Zur Bestätigung dieser Aussagen und zur weiteren Überprüfung der kontinuierlichen Messtechnik werden in regelmäßigen Abständen weitere parallele Vergleichsmessungen zwischen dem kontinuierlichen und dem Dowex/Aktivkohle-Messprinzip durchgeführt. Dabei werden zur Qualitätsverbesserung der diskontinuierlichen Messung zwei Absaugungen parallel durchgeführt und diese zunächst auf Übereinstimmung überprüft. Bei tolerierbarer Übereinstimmung (< 3 µg/m³ oder < 10 %) erfolgt der Abgleich der Werte mit der kontinuierlichen Messtechnik. Einige Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in Tab. 7.1 und in Tab. 7.2 dargestellt. Es wird deutlich, dass mittels der erweiterten Nasschemie verlässlich kontinuierliche Messungen auch in HBr-haltigen Abgasen durchgeführt werden können. Die absolute Abweichung zwischen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Messtechnik beträgt in der Versuchsreihe für die Hg^{ges}-Messungen im Durchschnitt ca. 0,7 µg/Nm³ und bei der Hg^{el}-Messung ca. 0,5 µg/Nm³.

Tab. 3.7 Chemikalien zur Herstellung der Hovacal-Dosierlösungen und für die kontinuierliche Quecksilberanalytik

Chemikalie	Hersteller	Konzentration	Reinheit	Bemerkung
HgCl ₂	Merck		zur Analyse	
HCl	VWR	37%	zur Analyse	rauchend
HBr	VWR	47%	zur Analyse	
NaBH ₄	Merck		zur Analyse	
NaOH	Merck		zur Analyse	Plätzchen
Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O	VWR	99,5	zur Analyse	

3.3.3 Weitere Abgasanalysen

Weiterhin besteht die Möglichkeit der Konzentrationsmessung weiterer Abgasbestandteile mittels Heißgas-Analysenanlage. Die Gasanalysensysteme BINOS 1000 und OXYNOS 100 (Fa. Leybold-Heraeus; jetzt EMERSON Process) werden zur Konzentrationsbestimmung von H₂O (0 – 40 Vol.-%), SO₂ (0 – 500 ppm), NO (0 – 2.500 ppm), NO₂ (0 – 500 ppm), CO₂ (0 – 25 Vol.-%) und O₂ (0 – 25 Vol.-%) in den Abgasen herangezogen.

Hier erfolgt die Bestimmung der Gaskonzentration in einem Gasgemisch analog zur kontinuierlichen Hg-Messung durch photometrische Messung der selektiven Strahlungsabsorption. Je nach zu bestimmender Abgaskomponente kann der Wellenlängenbereich der Strahlungsabsorption im ultravioletten (UV für SO₂ und NO₂) oder auch im infraroten (IR für NO, H₂O und CO₂) Teil des Spektrums liegen.

Für die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration mittels OXYNOS 100 wird das Messprinzip mit paramagnetischer Messzelle genutzt. Eine Kalibrierung erfolgt mit entsprechenden Kalibriergasen (Tab. 3.8) oder über den Hovacal-Kalibriergasgenerator (für H₂O).

Tab. 3.8 Kalibriergase zur Überprüfung der kontinuierlichen Messgeräte

Kalibriergas	Hersteller	Konzentration	Reinheit	Bemerkung
SO ₂	Messer Griesheim	405 ppm	3.8	in synthetischer Luft
NO	Messer Griesheim	896 ppm	2.5	in Stickstoff 5.0
CO ₂	Messer Griesheim	9,99 Vol.-%	4.5	in Stickstoff 4.6

Für den überschüssigen Teil des Modellabgasstroms, der von den Hg-Monitoren und dem Abgasanalysensystem nicht benötigt wird, erfolgt eine Reinigung über einen A-Kohle-Filter und eine Ableitung über den Laborabzug.

In einer ergänzenden Versuchsreihe werden in den zu untersuchenden Abgasstrom flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC) in geringen Konzentrationen zudosiert. Dafür werden der Hovacal-Dosierlösung Essigsäure, Aceton, Ethanol, Methanol und Butanol in Abhängigkeit der im Modellabgas zu erreichenden Ziel-Konzentration zugegeben und über den Hovacal-Verdampfer mitverdampft. Die Abgasanalytik wird in dieser Versuchsreihe um ein weiteres BINOS-1000-Messgerät für CO (0 – 80 bzw. 2.500 ppm) erweitert. Durch Messung von CO soll ein am Katalysator stattfindender Abbau der Kohlenwasserstoffe detektiert werden. Auf eine Messung von aus VOC entstehendem CO₂ muss aufgrund der Unempfindlichkeit des verwendeten CO₂-Messgerätes verzichtet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren dargestellt werden. Es wird in einem Ausgangsversuch die generelle und in der Literatur beschriebene Hg-Oxidationsfähigkeit des DeNO_x-Katalysators nachgewiesen. Ausgehend von diesem Basisversuch werden die Effekte einzelner Abgasparameter getrennt voneinander durch Einzelzugabe und Konzentrationsveränderungen untersucht. Die Untersuchungen werden durchgeführt für die Abgasbestandteile:

- HCl
- HBr
- SO₂
- NO
- NH₃
- CO₂

und der direkte Einfluss auf elementares oder oxidiertes Quecksilber identifiziert. Zusätzlich zu den Einzelwirkungen der Abgasbestandteile wird das Verhalten von Quecksilber am DeNO_x-aktiven Katalysator (gleichzeitige Dosierung von Ammoniak und Stickoxiden) untersucht.

Neben den Wirkungen der einzelnen Abgasbestandteile werden auch die Einflüsse katalysatorseitiger Parameter:

- Katalysatorart (Wabe oder Platte)
- Katalysatorzusammensetzung (Vanadium-Gehalt)
- Katalysator-Geometrie (Pitch bzw. Wandstärke, Plattenabstand)
- Strömungsbedingungen (Verweildauer oder Plattenabstand)

auf die Quecksilberoxidation untersucht.

Anhand dieser Ergebnisse wird angestrebt, das Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in großtechnischen SCR-Anlagen vorherzusagen und das Reaktionsgeschehen modellhaft beschreiben zu können.

Dazu soll mittels einfacher mathematischer Gleichungen der Einfluss der verschiedenen Abgasbestandteile beschrieben und in einem Gesamtmodell zusammengefasst berücksichtigt werden (s. a. Kap. 5).

Bekannt sind die allgemeinen Effekte der Quecksilberadsorption und Quecksilberoxidation an SCR-DeNO_x-Katalysatoren. Wobei bisher noch nicht schlüssig der Zusammenhang zwischen

der Abgaszusammensetzung, den Katalysatoreigenschaften und dem Oxidationsverhalten von Quecksilber dargestellt wird. Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die das Reaktionsgeschehen von Quecksilber und Quecksilberverbindungen an realen DeNO_x-Katalysatoren näher beschreiben (vgl. Kap. 2). Dafür werden u. a. Betriebsmessungen in Kraftwerken herangezogen und ausgewertet. Es gestaltet sich aufgrund der Komplexität dieser Anlagen und der Vielzahl an Randbedingungen jedoch schwierig, den Einfluss einzelner Parameter quantifizieren zu können. Die Nachbildung einer technischen Anlage im Labormaßstab erlaubt dagegen Untersuchungen zum Einfluss diverser Parameter wie Abgaszusammensetzung, Temperatur, Katalysator und Strömungsbedingungen. Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollen die Einflüsse einzelner Parameter getrennt voneinander untersucht werden, um die teilweise gegenläufigen Effekte qualitativ besser beurteilen zu können. Die Erkenntnisse sollen helfen, über eine optimierte Oxidation die Abscheidung von Quecksilber aus Abgasen von Kraftwerken zu erhöhen.

Mithilfe der in Kapitel 3 beschriebenen Laborversuchsanlage im Microscale-Maßstab wird systematisch der Einfluss der wesentlichen Parameter auf die Oxidation von elementarem (Hg^{el}) und die Reduktion von oxidiertem Quecksilber (HgCl₂) an SCR-DeNO_x-Katalysatoren untersucht. Die grundlegenden Untersuchungen werden dabei mit einem Standardkatalysatormaterial (kommerzieller Wabenkatalysator – Fa. BASF; s. a. Tab. 3.3) durchgeführt. Die gewonnenen Erkenntnisse am BASF-Katalysator dienen insbesondere als Grundlage zur Modellierung des Einflusses abgasseitiger Veränderungen (Änderungen der Konzentrationen der Abgasbestandteile) und sind Ausgangspunkt für die Beurteilung der Einflüsse katalysatorseitiger (Änderungen der Bestandteile des Katalysatormaterials) Veränderungen.

Die Randbedingungen der durchgeführten Untersuchungen werden in erster Näherung an die Parameter deutscher Steinkohlekraftwerke angelehnt. Es wird ein Grundabgas definiert, das in seiner mittleren Zusammensetzung einem Rohabgas vor SCR-DeNO_x-Anlage entspricht (s. a. Tab. 4.1). Das Grundgas enthält eine Feuchte von 7 Vol.-% und einen Sauerstoffgehalt von 4 Vol.-%_{tr}. CO₂ im Abgas wird als inert gegenüber Quecksilber betrachtet und auf eine Zugabe im Standardabgas verzichtet. In einer zusätzlichen Versuchsreihe wird diese Annahme mit bis zu 25 Vol.-%_{tr} CO₂ im Abgas überprüft und bestätigt.

Die HCl-Konzentration wird im Standardabgas auf 100 mg/m³_{tr} eingestellt. In geänderten Untersuchungen wird der Einfluss im technisch relevanten Bereich von 5 bis 100 mg/m³_{tr} untersucht. Die Konzentration an Stickstoffmonoxid (NO) wird auf 0 bis 400 ppm_{tr}.

Ammoniak (NH₃) auf 0 bis 400 ppm_{tr} und Schwefeldioxid (SO₂) von 0 bis 6.500 mg/m³_{tr} eingestellt bzw. untersucht.

Tab. 4.1 Abgaszusammensetzung für Standardabgas und Variation in den Versuchsreihen

Abgasbestandteil	Einheit	Standard-konzentration	minimal untersuchte Konzentration	maximal untersuchte Konzentration
O ₂	Vol.-% _{tr}	4	0	21
H ₂ O	Vol.-%	7	7	7
CO ₂	Vol.-% _{tr}	0	0	25
HCl	mg/m ³ _{tr}	100	0	100
NO	ppm _{tr}	0	0	400
NH ₃	ppm _{tr}	0	0	400
SO ₂	mg/m ³ _{tr}	0	0	6.500

Die Konzentrationen an gesamtem Quecksilber (Hg^{ges}) und elementarem Quecksilber (Hg^{el}) im Abgas vor (über den Bypasskanal) und nach DeNO_x-Reaktor werden kontinuierlich gemessen. Der Anteil an oxidiertem Quecksilber (Hg^{ox}) ergibt sich rechnerisch aus der Differenz von Hg^{ges} und Hg^{el}. Die Konzentrationen von O₂, H₂O, NO, SO₂ und CO₂ können bei Bedarf ebenfalls kontinuierlich und parallel zur Hg-Messung mit ermittelt werden (s. Kap. 3.3.3). Alle weiteren in der Arbeit verwendeten Konzentrationsangaben für elementares Quecksilber (Hg^{el} oder Hg⁰) und Quecksilberverbindungen (Hg^{ox}, HgCl₂ und HgBr₂) werden bestimmt in µg/Nm³ als Quecksilber (Hg⁰).

Vor den eigentlichen Messungen werden die Katalysatoren konditioniert, da werksfrische Katalysatoren ein gewisses Einlaufverhalten bezüglich der DeNO_x-Aktivität und dem Verhalten gegenüber Quecksilber zeigen. Dazu wird das Katalysatormaterial im Standardabgas und bei 390 °C ca. 48 h zusätzlich mit 2.000 mg/m³_{tr} SO₂ im Abgas sulfatisiert. Anschließend wird der Katalysator für ca. 48 h mit 400 ppm_{tr} NO und 200 ppm_{tr} NH₃ beaufschlagt bzw. im DeNO_x-aktiven Zustand gehalten.

4.1 Adsorption von Hg^{el} und HgCl₂ in HCl-freien Abgasen

DeNO_x-Katalysatoren adsorbieren messbar Quecksilber in Abgasen mit niedrigen HCl-Gehalten [HOC 2004] [STR 2010]. Es wird überprüft, inwieweit die Erkenntnisse von Straube für Tail-End-SCR-DeNO_x-Anlagen sich auf die Rohgasbedingungen in Kohlekraftwerken übertragen lassen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wird unter anderen das Worst-Case-Szenario mit halogenwasserstofffreien Abgasen betrachtet. Unter diesen Bedingungen wird für verschiedene Waben- und Plattenkatalysatoren bei 390 °C das Hg-Adsorptionsvermögen bzw. die Hg-Beladung (in g-Hg/g-Katalysator) unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelt. Für diese Messungen werden etwa 0,5 g Katalysatormaterial als Bruchstücke eingebettet in Quarzwolle in den Strömungsreaktor (s. Kap. 3.2.1) eingebracht. Diese Versuchsdurchführung ist angelehnt an die Arbeiten von Straube [STR 2010]. Dabei werden für jedes Katalysatormaterial zwei Beladungsversuche durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Das Katalysatormaterial wird vom Analytiklabor der E.ON Engineering auf seinen Quecksilbergehalt hin untersucht. Für ein Modellabgas mit 4 Vol.-%tr O₂ und 7 Vol.-% H₂O und einer Reaktortemperatur von 390 °C kann gezeigt werden, dass die Hg-Beladung abhängig vom Vanadiumgehalt der Katalysatoren sowie der Art (Hg^{el} oder Hg^{ox}) und Konzentration (20 und 40 µg/Nm³) des gasförmigen Quecksilbers ist (s. a.Tab. 4.2).

Mit steigendem Vanadiumgehalt der Katalysatoren erhöht sich unter sonst vergleichbaren Bedingungen die Hg-Beladung des Katalysators. In einem Abgas mit 40 µg/Nm³ Quecksilber in Form von HgCl₂ wird eine maximale Beladung von 82,5 mg/kg erreicht. Gasförmiges oxidiertes Quecksilber in Form von HgCl₂ wird stärker adsorbiert als elementares Quecksilber. In Abgasen mit 40 µg/Nm³ elementarem Quecksilber liegt die maximale ermittelte Beladung bei 4,5 mg/kg. In Abgasen mit HgCl₂ wird unter identischen Bedingungen bis zu 20-mal mehr Quecksilber adsorbiert als in solchen mit vergleichbaren Konzentrationen an elementarem Quecksilber. Die Hg-Beladung des Katalysators steigt weiterhin mit der Hg-Konzentration im Gas. Dies bestätigt die Untersuchungen und Erkenntnisse von Straube [STR 2010]. Die erzielten Katalysator-Beladungen bei 40 µg/Nm³ Hg^{el} sind folglich höher als für 20 µg/Nm³ Hg^{el}. Weiterhin diskutiert Straube auch den Einfluss der Temperatur auf das Adsorptionsvermögen [STR 2010]. Dabei wird festgestellt, dass durch eine Verringerung der Temperatur das Adsorptionsvermögen für elementares und oxidiertes Quecksilber ansteigt. Für den BASF-(neu)-Katalysator wird zusätzlich das

Adsorptionsvermögen für ein Abgas mit $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3 \text{HgCl}_2$ bei $360 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt. Mit $55,5 \text{ mg}/\text{kg}$ liegt das Adsorptionsvermögen gemessen als Gleichgewichtsbeladung deutlich höher als bei $390 \text{ }^\circ\text{C}$ ($22,0 \text{ mg}/\text{kg}$).

Tab. 4.2 Mittlere Hg-Gleichgewichtsbeladung verschiedener SCR-DeNO_x-Katalysatoren in Hg^{el}- und HgCl₂-haltigem Modellabgas ohne HCl bei $390 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abgas mit 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, Rest Stickstoff)

Katalysator	Typ	Hg-Beladung bei $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3 \text{Hg}$ als HgCl ₂ mg/kg	Hg-Beladung bei $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3 \text{Hg}$ als Hg ^{el} mg/kg	Hg-Beladung bei $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3 \text{Hg}$ als Hg ^{el} mg/kg	V ₂ O ₅ -Gehalt Katalysator Ma.-%
KWH A	Wabe	14,0	0,53	2,1	0,28
BASF (neu)	Wabe	22,0	0,32	1,0	0,60
BASF (gealtert)	Wabe	9,0	0,39	1,2	0,60
Cormetech A	Wabe	18,0	0,67	3,2	0,74
Argillon	Platte	53,0	1,95	4,5	0,88
BHK B	Platte	82,5	2,00	3,9	1,52

Anmerkung: Mittelwerte von zwei Beladungsversuchen

Dass durch HCl im Abgas eine auf diese Art nachgewiesene Quecksilberadsorption wirksam unterdrückt werden kann, wird bereits durch Straube beschrieben [STR 2010]. Dies ist ebenfalls exemplarisch für Rohgasbedingungen überprüft worden. Bei HCl-Gehalten um $5 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{tr}}$ und $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3 \text{HgCl}_2$ sinkt die Hg-Beladung des werksfrischen BASF-Katalysators von $22 \text{ mg}/\text{kg}$ auf $2,8 \text{ mg}/\text{kg}$. Die in Deutschland eingesetzten Steinkohlen führen in der Regel zu Verbrennungsgasen mit HCl-Gehalten von größer $5 \text{ mg}/\text{m}^3_{\text{tr}}$. Eine Quecksilberadsorption an Katalysatoren in technischen DeNO_x-Anlagen unter Rohgasbedingungen ist daher nicht relevant und wird messtechnisch nicht weiterverfolgt.

4.2 Einfluss der Abgasbestandteile auf die Oxidation von Hg^{el} am DeNO_x-inaktiven SCR-DeNO_x-Katalysator

Reale Kraftwerksabgase bestehen aus einer Reihe von Bestandteilen, wobei die Gehalte der einzelnen Komponenten u. a. stark von der Zusammensetzung des Brennstoffs abhängig sind. In technischen Anlagen ist die Variation der Konzentration nur einzelner Abgasbestandteile nicht möglich. Daher sind Aussagen zum Einfluss einzelner Abgasbestandteile auf das Verhalten bzw. die Oxidation von elementarem Quecksilber nur schwer möglich. Mithilfe der für die Untersuchungen verwendeten Versuchsanlage können einzelne Abgaskomponenten jedoch gezielt variiert und der Einfluss auf die Quecksilberspeziesverteilung verfolgt werden.

Für die Untersuchungen wird der BASF-Wabenkatalysator als Standardkatalysator verwendet und der Einfluss von Abgaszusammensetzung und physikalischen Randbedingungen systematisch untersucht. Weiterhin sollen die beobachteten Effekte vereinfacht mathematisch beschrieben und modelliert werden.

In der Abb. 4.1 ist beispielhaft der typische Verlauf eines Quecksilber-Oxidationsversuches mit vereinfachter Abgasmatrix (Standardabgas s. a. Tab. 4.1) dargestellt. Das Modellabgas besteht aus Stickstoff, Sauerstoff (4 Vol.-%_{tr}), Wasser (7 Vol.-%) und HCl (100 mg/m³_{tr}). Weiterhin wird über das Permeationsgerät ca. 40 µg/Nm³ elementares Quecksilber in den Abgasstrom dosiert. Zu Versuchsbeginn wird das Abgas über den Bypass am Reaktor vorbeigeleitet und damit die Abgaszusammensetzung vor dem Reaktor ermittelt. Im dargestellten Beispiel betragen die gemessenen Konzentrationen an gesamtem und elementarem Quecksilber rund 39 µg/Nm³. Eine Oxidation von Quecksilber findet nicht statt, d. h. eine Oxidation des elementaren Quecksilbers durch die beheizten Leitungen ist nicht zu beobachten. Anschließend wird das Modellabgas durch den Reaktor und damit über den BASF-Wabenkatalysator geleitet. Aufgrund des fehlenden Stickoxidabbaus im gewählten Beispiel wird der Katalysator unter diesen Bedingungen als DeNO_x-inaktiv bezeichnet. Die geometrische Katalysatoroberfläche und das eingestellte Abgasvolumen ergeben eine Flächengeschwindigkeit von 19,7 m/h. Dies entspricht in etwa einer Lage eines technischen DeNO_x-Reaktors.

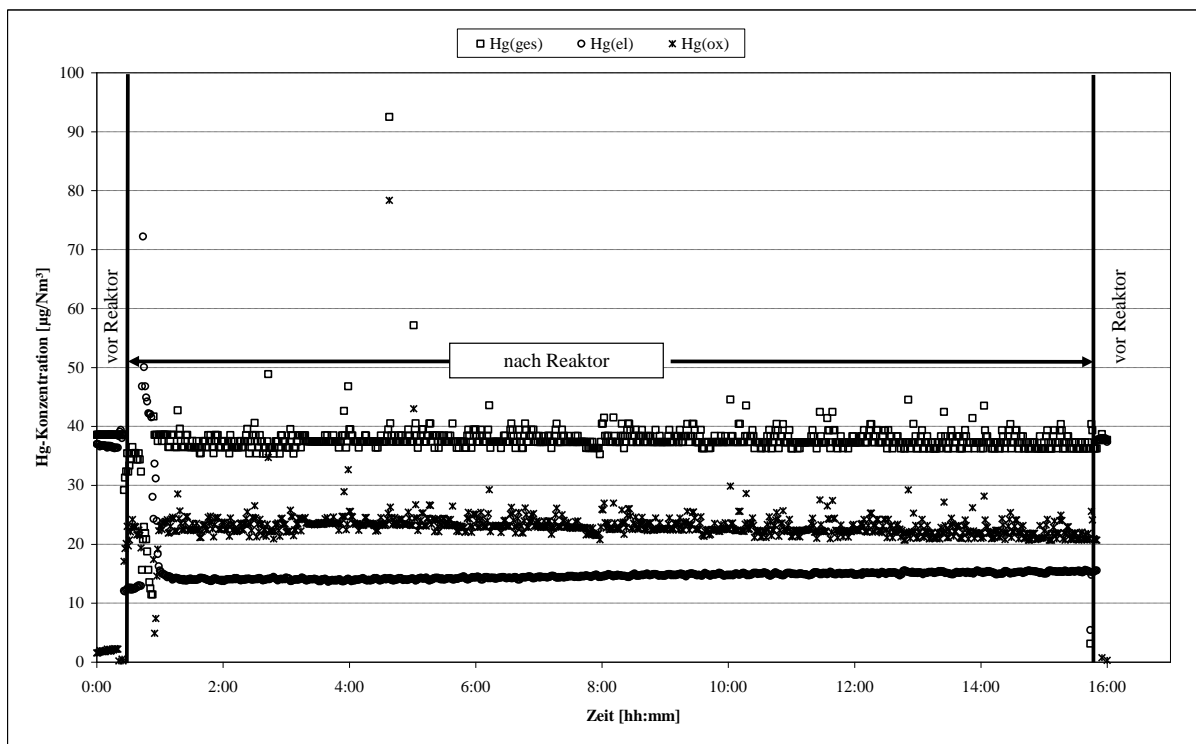


Abb. 4.1 Verlauf der Hg-Spezieskonzentrationen und -verteilung vor und nach DeNO_x-Katalysator im Modell-Standardabgas mit 100 mg HCl/m³_{tr} (AV 19,7 m/h, 390 °C, Standardkatalysator)

Erst nachdem das Abgas über den Katalysator geleitet wird, sinkt der Anteil des elementaren Quecksilbers auf ca. $14 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ und es kann die Bildung von $25 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ an oxidiertem Quecksilber gemessen werden. Ein Rückgang der Gesamt-Quecksilberkonzentration kann erwartungsgemäß nicht beobachtet werden. Eine Hg-Adsorption findet nicht statt. Die Hg-Werte bleiben über einen Zeitraum von 15 h konstant. Am Ende des Versuches wird abschließend die Hg-Verteilung vor dem Reaktor nochmals überprüft und erneut über Bypass die Hg-Verteilung vor Reaktor gemessen. Dabei ergibt sich dieselbe Situation wie zu Versuchsbeginn. Alles Quecksilber liegt in der elementaren Form vor. Bei einem weiteren Versuch unter identischen Bedingungen, jedoch ohne Katalysatormaterial im Reaktorraum, kann kein oxidiertes Quecksilber nach dem Reaktor nachgewiesen werden. Das Vorhandensein von Katalysatormaterial ist, neben der Existenz von HCl, für eine Bildung von oxidiertem Quecksilber über Reaktor notwendig.

Anhand der Gl. 4.1 wird der Anteil an oxidiertem Quecksilber im Modellabgas nach Reaktor bezogen auf den Gesamtquecksilbergehalt als Oxidationsgrad bezeichnet und in weiteren Ausführungen teilweise verwendet:

$$\text{Oxidationsgrad} = OG = \frac{c_{\text{Hg}^{ges}} - c_{\text{Hg}^{el}}}{c_{\text{Hg}^{ges}}} * 100 = \frac{c_{\text{Hg}^{ox}}}{c_{\text{Hg}^{ges}}} * 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 4.1}$$

Unter den für den Versuch in Abb. 3.3 gewählten Bedingungen wird ein Hg-Oxidationsgrad von ca. 64 % erzielt, d. h., 64 % des den Reaktor verlassenden Quecksilbers liegen in der leichter abscheidbaren oxidierten Form vor.

4.2.1 Einfluss der Hg-Eintrittskonzentration

Die im Versuch in Abb. 4.1 gewählte Hg-Konzentration von $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ Hg^{el} liegt für reale Abgase in Steinkohlekraftwerken eher an der oberen Grenze der aufgrund der Kohlezusammensetzung zu erwartenden Hg-Gehalte. Um den Einfluss der Messgenauigkeit und Schwankungen im Messsignal auf die Interpretation der Ergebnisse möglichst gering zu halten, sollen die Untersuchungen jedoch möglichst mit Hg-Konzentrationen größer als

10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ durchgeführt werden. Hg^{ges} -Konzentrationen von 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ werden in Rohabgasen auftreten für Steinkohlen mit einem Hg-Gehalt von 0,1 mg/kg (vgl. auch Tab. 2.1). Es ist daher zu untersuchen, inwieweit die Ausgangskonzentration des Quecksilbers Einfluss auf den Oxidationsgrad besitzt. Damit soll auch geklärt werden, ob in den folgenden Untersuchungen die Hg-Gehalte abweichend zu denen in realen technischen Anlagen bzw. Bedingungen in den höheren Konzentrationen weiter verwendet werden können. Die Abgasparameter (4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl) und anderen Versuchsbedingungen (390 °C, AV 19,7 m/h) sind identisch mit denen des Versuches in Abb. 4.1. Die Konzentrationen des eidosierten elementaren Quecksilbers werden zwischen 10 und 100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ variiert. In Abb. 4.2 ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig von der Hg^{el} -Eingangskonzentration der nach Gl. 4.1 berechnete Oxidationsgrad nach Katalysator bei durchschnittlich 65 % ($\pm 2,2$ % Standardabweichung) liegt. Demnach spielt die Hg^{el} -Eingangskonzentration im untersuchten Konzentrationsbereich keine nennenswerte Rolle für die Beurteilung des Oxidationsvermögens eines DeNOx-Katalysators.

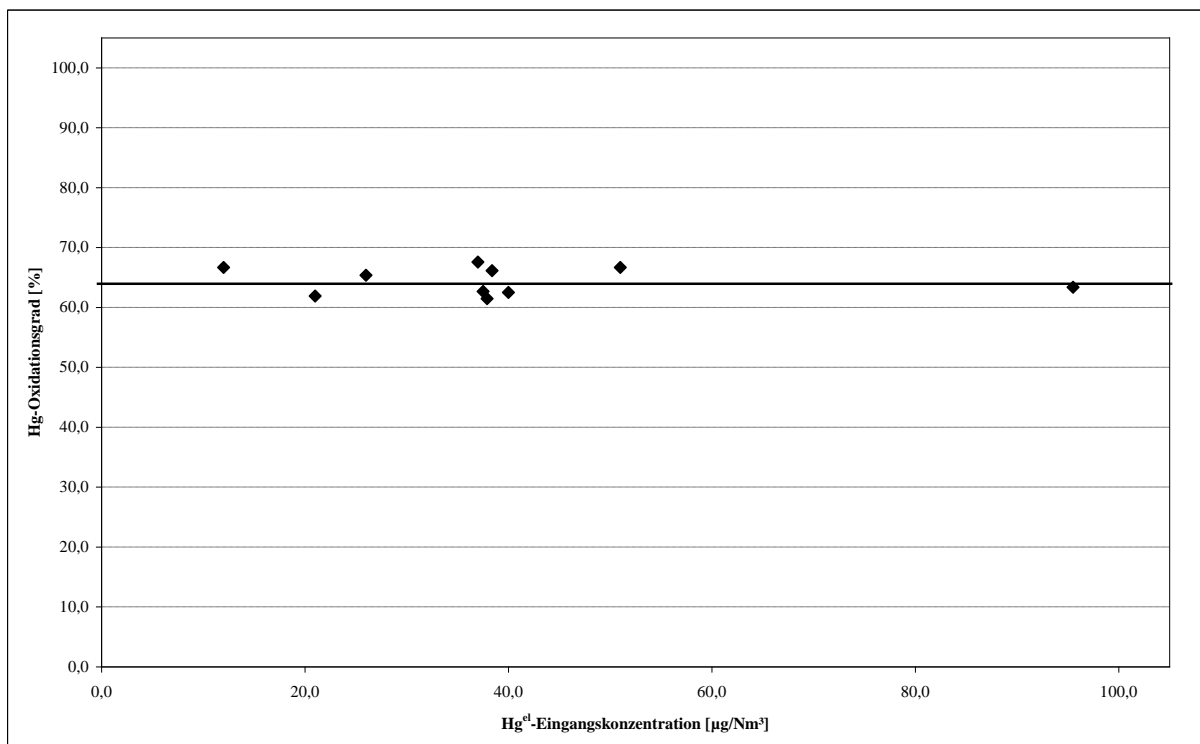


Abb. 4.2 Einfluss der Hg^{el} -Eingangskonzentration auf den Oxidationsgrad des SCR-DeNOx-Standard-SCR-DeNOx-Katalysators (BASF-Katalysator, Standardabgas, 390 °C, AV 19,7 m/h, vgl. auch Tab. 4.1)

4.2.2 Einfluss der Flächengeschwindigkeit

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Einfluss der Verweilzeit bzw. der Flächengeschwindigkeit auf die Oxidation von elementarem Quecksilber im HCl-haltigen Standardabgas und am Standardkatalysator BASF (neu) untersucht. In technischen DeNOx-Anlagen sind Flächengeschwindigkeiten (AV) bis zu 5 m/h üblich. Untersucht werden sollen drei Flächengeschwindigkeiten, wie sie für einzelne Lagen eines realen Reaktors typisch sind. Mit einem vorgegebenen konstanten feuchten Abgasvolumen von ca. 0,2 m³/h werden Flächengeschwindigkeiten von 19,7, 11,6 und 5,8 m/h untersucht. Die entsprechenden Katalysatorlängen sind dabei 10, 17 und 34 cm. In Abb. 4.3 ist die gemessene Speziesverteilung von oxidiertem und elementarem Quecksilber nach Katalysator (BASF) in Abhängigkeit von der Katalysatorlänge dargestellt. Untersucht wird die Oxidation von elementarem Quecksilber (12 – 95 µg/Nm³) bei 390 °C im Standardabgas (4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl).

Deutlich wird, dass mit der Katalysatorlänge und damit der Erhöhung der Verweilzeit der Oxidationsgrad ansteigt. Bei Verringerung der Flächengeschwindigkeit (AV) von 19,7 auf 11,6 m/h (17 cm Katalysatorlänge) steigt der durchschnittliche Anteil an oxidiertem Quecksilber nach Katalysator auf 83 %. Bei einer weiteren Verdopplung des Katalysatorvolumens und einer Katalysatorlänge von 34 cm (AV 5,8 m/h) wird eine nahezu hundertprozentige Oxidation des eintretenden elementaren Quecksilbers erzielt. Abb. 4.3 macht deutlich, dass am DeNOx-inaktiven Katalysator eintretendes Quecksilber unter sonst üblichen Randbedingungen einer SCR-DeNOx-Anlage quasi vollständig in die oxidierte Form überführt werden kann.

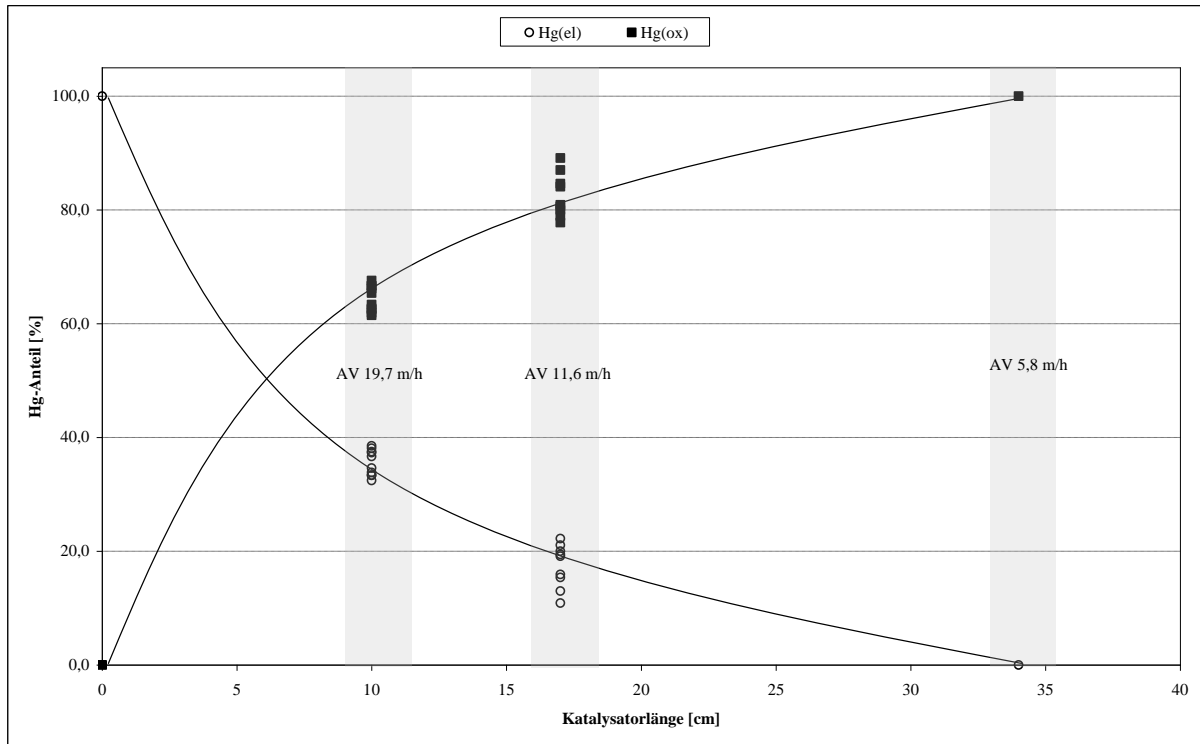


Abb. 4.3 Einfluss der Flächengeschwindigkeit (Katalysatorlänge) auf die Oxidation von elementarem Hg am Standard-SRC-DeNOx-Katalysator (390 °C, Standardabgas)

Eine detailliertere Betrachtung der Quecksilber-Oxidationsergebnisse bei unterschiedlichen Hg-Eingangskonzentrationen und verschiedenen Flächengeschwindigkeiten (AV) zeigt, dass die Hg^{el}-Oxidation in HCl-haltigen Abgasen an DeNOx-inaktiven Katalysatoren scheinbar einer Reaktionsordnung von 1 folgt. Der zeitliche Verlauf der Hg^{el}-Konzentration über Katalysator kann damit eventuell durch einen Quecksilber-Oxidations-Aktivitätskoeffizienten (Hg^{ox}-Aktivitätskoeffizienten; k_{Hg} -Wert) ähnlich dem Aktivitätskoeffizienten der DeNOx-Reaktion beschrieben werden (vgl. Gl. 4.2):

$$k_{hg} = -AV * \ln\left(1 - \frac{C_{Hg_{ein}^{el}} - C_{Hg_{aus}^{el}}}{C_{Hg_{ein}^{el}}}\right) \text{ in [m/h]} \quad \text{Gl. 4.2}$$

k_{Hg} Hg-Oxidationsaktivitätskoeffizient [m/h]

AV Flächengeschwindigkeit [m/h]

$C_{Hg_{ein}^{el}}$ Konzentration des elementaren Quecksilbers am Reaktoreingang [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

$C_{Hg_{aus}^{el}}$ Konzentration des elementaren Quecksilbers am Reaktorausgang [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Diese Katalysatorkenngröße k_{Hg} beschreibt die mögliche Quecksilberoxidation am Katalysator unabhängig von der Eingangskonzentration und der tatsächlichen Gasverweilzeit. In Tab. 4.3 wird beispielhaft für den Standard-Wabenkatalysator (BASF) die weitgehende Unabhängigkeit des k_{Hg} -Wertes von der Hg^{el} -Eingangskonzentration ($12 - 95 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) und der Flächengeschwindigkeit (19,7 und 11,6 m/h) gezeigt. Für den Standardkatalysator ergibt sich für die 19 durchgeführten Messungen des Oxidationsgrades ein mittlerer k_{Hg} -Koeffizient von 20,5 m/h mit einer Standardabweichung von 2 m/h ($\pm 10 \%$). Aufgrund der weitestgehend vollständigen Hg-Oxidation bei einem AV von 5,8 m/h würde hier der k_{Hg} -Wert sehr stark von der Ungenauigkeit der Hg-Speziesmessung bei sehr geringen Konzentrationen ($< 2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) beeinflusst. Von einer Berücksichtigung der Ergebnisse an diesem Betriebspunkt für die Ermittlung des Koeffizienten wird daher abgesehen.

Tab. 4.3 Hg-Oxidationsaktivitätskoeffizienten und Oxidationsgrade für den SCR-DeNOx-Standardkatalysator bei unterschiedlichen AV und Hg-Eingangskonzentrationen (390 °C, Standardabgas)

Katalysator	AV m/h	HCl $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{tr}}$	Hg^{ges} (ein) als Hg^{el} $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Hg^{ges} (aus) $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Hg^{el} (aus) $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Hg^{ox} (aus) $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	Oxidationsgrad $\text{Hg}^{\text{ox}}/\text{Hg}^{\text{ges}}$ %	k_{Hg} m/h
BASF	19,7	100	12,0	12,0	4,0	8,0	66,7	21,6
BASF	19,7	100	21,5	21,0	8,0	13,0	61,9	19,0
BASF	19,7	100	26,0	26,0	9,0	17,0	65,4	20,9
BASF	19,7	100	37,0	37,0	12,0	25,0	67,6	22,2
BASF	19,7	100	38,0	37,5	14,0	23,5	62,7	19,4
BASF	19,7	100	38,4	38,4	13,0	25,4	66,1	21,3
BASF	19,7	100	38,6	37,9	14,6	23,3	61,5	18,8
BASF	19,7	100	40,0	40,0	15,0	25,0	62,5	19,3
BASF	19,7	100	51,5	51,0	17,0	34,0	66,7	21,6
BASF	19,7	100	95,0	95,5	35,0	60,5	63,4	19,8
Mittelwert							64,4	20,4
BASF	11,6	100	13,0	13,0	2,0	11,0	84,6	21,7
BASF	11,6	100	22,0	22,0	3,5	18,5	84,1	21,3
BASF	11,6	100	33,5	34,0	6,5	27,5	80,9	19,2
BASF	11,6	100	36,0	36,0	7,0	29,0	80,6	19,0
BASF	11,6	100	36,5	36,0	8,0	28,0	77,8	17,4
BASF	11,6	100	38,0	38,0	8,0	30,0	78,9	18,1
BASF	11,6	100	49,0	48,7	5,3	43,4	89,1	25,7
BASF	11,6	100	50,0	50,0	6,5	43,5	87,0	23,7
BASF	11,6	100	89,5	90,0	18,0	72,0	80,0	18,7
Mittelwert							82,6	20,5
Gesamtmittel								20,5
[*] Standardabweichung								$\pm 2\text{m}/\text{h}$

Für DeNOx-Katalysatoren kann analog zur DeNOx-Aktivität mithilfe des k_{Hg} -Wertes die Hg^{el} -Oxidation unter definierten Standardbedingungen ermittelt und für Vergleiche herangezogen werden. Im Weiteren wird das Hg^{el} -Oxidationsvermögen der untersuchten Katalysatoren mit dem sogenannten Standard- k_{Hg} -Wert verglichen, der unter den in Tab. 4.4 zusammengefassten Bedingungen ermittelt wird:

Tab. 4.4 Versuchsbedingungen zur Ermittlung des Standard-Hg-Oxidations-Koeffizienten k_{Hg} von SCR-DeNOx-Katalysatoren

Versuchsbedingung	Standardwert	Einheit
Katalysatortemperatur	390	°C
Stickstoffgehalt	als Trägergas	
Sauerstoffgehalt	4	Vol.-% _{tr}
CO ₂ -Gehalt	0	Vol.-% _{tr}
H ₂ O-Gehalt	7	Vol.-%
HCl-Gehalt	100	mg/m ³ _{tr}
NO-Gehalt	0	ppm _{tr}
NH ₃ -Gehalt	0	ppm _{tr}
SO ₂ -Gehalt	0	mg/m ³ _{tr}

4.2.3 Einfluss der Temperatur

Durch Änderungen während der Verbrennung, z. B. Heizwertschwankungen, der Kohle oder durch Änderung der Wärmeübertragung im Dampfkessel durch Verschmutzungen ist die Temperatur im SCR-DeNOx-Reaktor nicht als konstant gegeben. Der Einfluss der Temperatur auf die Oxidation von elementarem Quecksilber wird daher ebenfalls untersucht (Tab. 4.5). Für drei Flächengeschwindigkeiten wird unter Standardbedingungen (4 Vol.-%tr O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³tr HCl) die Oxidationsrate für elementares Quecksilber bei 360 °C bestimmt. Bei Verringerung der Temperatur bei AV 19,7 und AV 11,6 m/h steigt der Oxidationsgrad an. Bei AV 5,8 m/h und 390 °C wird das eintretende Hg₀ quasi vollständig oxidiert, sodass die Temperaturverringerung keinen messbaren Effekt mehr zeigt. Tendenziell deutet sich ein Temperatureffekt an, welcher sich durch erhöhte Hg-Oxidation bei Verringerung der Temperatur darstellt. Diesen Effekt beschreibt auch Straube [STR 2010] in ihren Untersuchungen. Verursacht wird dieser für chemische Reaktionen eher untypische Verlauf laut Straube durch den der eigentlichen Oxidation vorgelagerten Reaktionsschritt der Hg-Adsorption an der Katalysatoroberfläche. Im komplexen Mechanismus der Hg-Oxidation am Katalysator ist die Adsorption vermutlich ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Gesamtreaktion. Dass sich die Verringerung der Temperatur begünstigend für das Adsorptionsverhalten von Quecksilber auswirkt, deutet sich bereits im Kapitel 4.1 an und wird dort diskutiert.

Tab. 4.5 Einfluss der Temperatur auf das Hg^{el}-Oxidationsvermögen am DeNOx-Katalysator

Flächengeschwindigkeit m/h	bei 390 °C		bei 360 °C	
	Oxidationsgrad OG %	Aktivitätskoeffizient k _{Hg} m/h	Oxidationsgrad OG %	Aktivitätskoeffizient k _{Hg} m/h
19,7	64,4	20,4	74,5	26,9
11,6	82,6	20,5	84,0	21,3
5,8	100,0	-	100,0	-
Mittelwert		20,5		24,1

4.2.4 Einfluss der CO₂-Konzentration

In Tab. 4.6 sind die Oxidationsgrade bzw. k_{Hg}-Werte der Quecksilberoxidation in Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration abgebildet. Ein geringfügiger Einfluss von Kohlendioxid auf das Verhalten von Quecksilber am Standardkatalysator kann im Bereich von 0 bis 20 Vol.-% im Standardabgas (4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl) bei 390 °C Reaktortemperatur für CO₂-Gehalte größer 15 Vol.-% andeutungsweise nachgewiesen werden.

Tab. 4.6 Einfluss des CO₂-Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad des SCR-DeNOx-Standardkatalysators (390 °C, Standardabgas)

Flächengeschwindigkeit m/h	Konzentration Vol.-% _{tr}	Oxidationsgrad %	k _{Hg} m/h
19,7	0,0	65,0	20,7
19,7	5,0	66,4	21,5
19,7	10,0	66,4	21,5
19,7	15,0	70,0	23,7
19,7	20,0	67,5	22,1
Mittelwert		67,1	21,9 ± 1,0 m/h*

*Standardabweichung

Die HCl-gestützte Oxidation von elementarem Quecksilber während der gesamten Versuchsreihe erreicht einen mittleren Oxidationsgrad von 67,1 % bzw. den sich daraus ergebenden k_{Hg}-Wert von 21,9 m/h. Dies ist vergleichbar mit vorangegangenen Untersuchungen ohne CO₂ (vgl. Kap. 4.2.2) am BASF-Katalysator und liegt im Bereich der Standardabweichung aus Tab. 4.3. Aufgrund dieser Ergebnisse ist der Einfluss von CO₂ als

gering zu bezeichnen. In weiteren Versuchen wird daher auf die Zugabe von CO₂ als Bestandteil des Modellabgases verzichtet.

4.2.5 Einfluss der HCl-Konzentration

Aufgrund der schwankenden Chlor-Gehalte in Kohlen kommt es bei der Verbrennung zu unterschiedlichen HCl-Konzentrationen im Abgas. Die Auswirkungen der HCl-Gehalte auf die Oxidation von elementarem Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren werden als ein weiterer Punkt untersucht. Technisch relevant für Steinkohlekraftwerke erscheint dabei der Bereich von 5 bis 100 mg/m³_{tr}. Bei 5 mg/m³_{tr} HCl im Abgas wird nachgewiesenerweise eine Adsorption von Quecksilber und Quecksilberverbindungen am Katalysatormaterial wirkungsvoll unterbunden. Ausgehend von den Versuchsbedingungen des Standardversuches (4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 390 °C, AV 19,7 m/h) mit 100 mg/m³_{tr} HCl wird unter gleich bleibenden Versuchsbedingungen der HCl-Gehalt kontinuierlich verringert. Bei 100 mg/m³_{tr} HCl wird in dieser Messkampagne ein Ausgangs-Oxidationsgrad von 65 % gemessen, was einem k_{Hg}-Wert von 20,9 m/h entspricht. Dies ist vergleichbar mit dem Erwartungswert aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen unter Standardbedingungen zur Bestimmung des Oxidationskoeffizienten (vgl. mittlerer k_{Hg}-Wert von 20,5 m/h in Tab. 4.3). Bei der Verringerung des HCl-Gehaltes im Abgas wird ein kontinuierlicher Rückgang der Hg^{el}-Oxidation am Katalysator und damit des k_{Hg}-Wertes beobachtet. Bei einer HCl-Konzentration von 5 mg/m³_{tr} werden nur noch 14,1 % des elementaren Quecksilbers unter sonst identischen Bedingungen oxidiert. Dies bedeutet, dass die Oxidationsaktivität von 20,9 m/h bei 100 mg/m³ HCl auf 3 m/h und damit auf nur noch 14 % des Ausgangswertes absinkt (s. a. Tab. 4.7).

Tab. 4.7 Hg-Oxidationsgrad und k_{Hg}-Wert in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt für den BASF-Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, AV 19,7 m/h)

Katalysator	HCl-Gehalt mg/m ³ _{tr}	HCl-Gehalt ppm _{tr}	Oxidationsgrad %	k _{Hg} m/h
BASF	100	61,4	65,4	20,9
BASF	80	49,1	60,5	18,3
BASF	60	36,8	59,7	17,9
BASF	40	24,6	52,6	14,7
BASF	20	12,3	42,1	10,8
BASF	10	6,1	21,8	4,8
BASF	5	3,1	14,1	3,0

Der Rückgang des Quecksilberaktivitätskoeffizienten aus dem Standardversuch durch Verringerung der HCl-Konzentration soll durch einen Minderungsfaktor für die unter definierten Standardbedingungen ermittelte Ausgangsaktivität beschrieben werden:

$$k_{\text{Hg},c_{\text{HCl}}} = k_{\text{Hg,Standard}} * f_{c_{\text{HCl}}} \quad \text{Gl. 4.3}$$

$k_{\text{Hg,Standard}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient unter Standardbedingungen [m/h]
$k_{\text{Hg},c_{\text{HCl}}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der HCl-Konzentration [m/h]
$f_{c_{\text{HCl}}}$	HCl-Einflussfaktor auf den Quecksilberaktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen [1]

Der Verlauf des experimentell ermittelten Quecksilberaktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration in Tab. 4.7 und Abb. 4.4 deuten auf eine exponentielle Annäherung an die Ausgangsaktivität hin. Zur mathematischen Beschreibung dieser Abhängigkeit kann bei Einbeziehung der tatsächlichen HCl-Konzentration im Abgas und eines Anpassungsfaktors folgender Ansatz gewählt werden:

$$f_{c_{\text{HCl}}} = 1 - e^{-\frac{c_{\text{HCl}}}{a}} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Der Minderungsfaktor $f_{c_{\text{HCl}}}$ ist dabei direkt abhängig vom HCl-Gehalt im Abgas und nähert sich unter den Standardbedingungen von 100 mg/m³_{tr} HCl dem Wert 1 an. Um für die festgelegten Standardbedingungen genau den Einflussfaktor 1 und um für größere als hier untersuchte HCl-Konzentrationen (> 100 mg/m³_{tr}) auch Anpassungsfaktoren größer als 1 zu erhalten, werden die Gl. 4.4

und der Minderungsfaktor besser durch folgende erweiterte Gleichung beschrieben:

$$f_{c_{\text{HCl}}} = \frac{1 - e^{-\frac{c_{\text{HCl}}}{a_{\text{HCl}}}}}{1 - e^{-\frac{c_{\text{HCl,Standard}}}{a_{\text{HCl}}}}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

mit

c_{HCl}	HCl-Konzentration im Abgas [mg/m ³ _{tr}]
$c_{\text{HCl,Standard}}$	HCl-Konzentration unter Standardbedingungen [mg/m ³ _{tr}]
a_{HCl}	Anpassungsvariable [mg/m ³ _{tr}]

Bei einer HCl-Konzentrationen von $0 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ ergibt sich rechnerisch ein Minderungsfaktor von 0. Eine Hg-Oxidation durch HCl findet nicht mehr statt. Aufgrund der Erkenntnisse der Quecksilberadsorptionsversuche sollte jedoch eine minimale HCl-Konzentration von $5 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ nicht unterschritten werden. Für den Verlauf der HCl-bedingten Anpassung des Aktivitätskoeffizienten ergibt sich für den Standardkatalysator und unter Standardbedingungen nach Minimierung der Fehlerquadrate zwischen experimentell ermittelten Messwerten und der ausgewählten mathematischen Funktion eine Anpassungsvariable von $a_{\text{HCl}} = 35$. In Abb. 4.4 sind der modellierte Verlauf der k_{Hg} -Werte in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (Verlauf der Funktion aus Gl. 4.3 und Gl. 4.5) und die experimentell ermittelten Messpunkten vergleichend dargestellt.

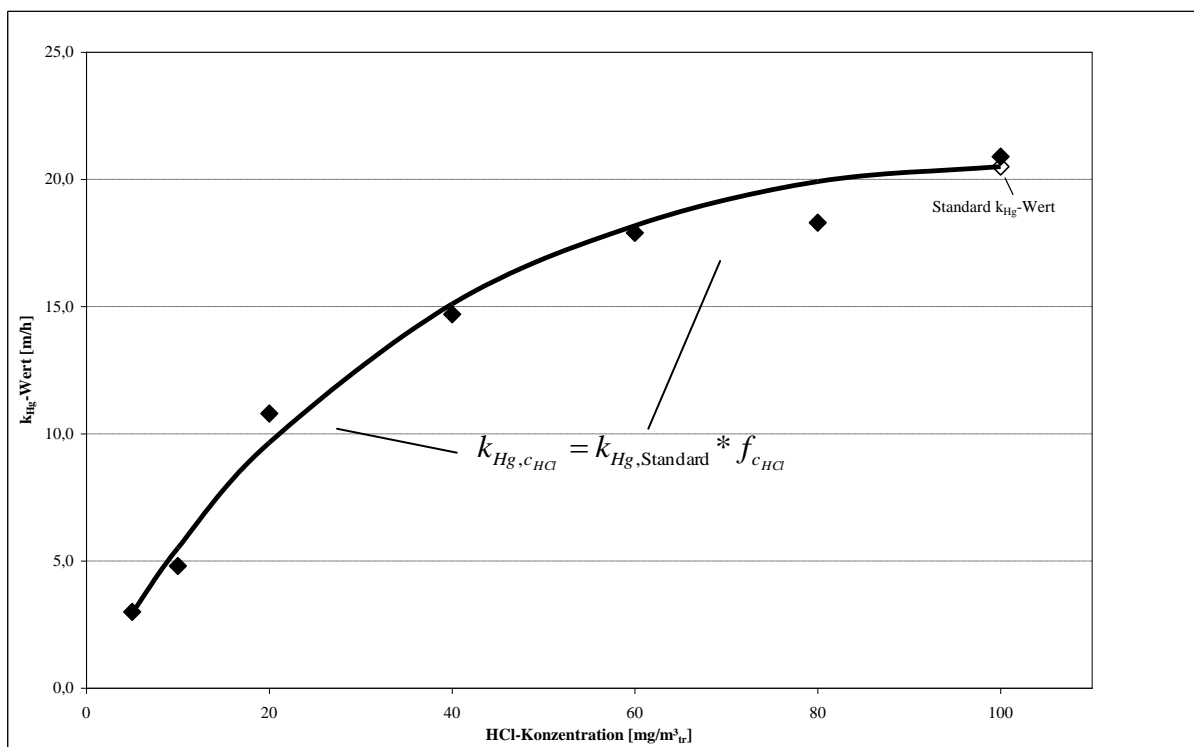


Abb. 4.4 Einfluss des HCl-Gehaltes auf die Hg^{el}-Oxidation am SCR-DeNOx-Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) und Verlauf der Anpassungsfunktion

4.2.6 Einfluss der HBr-Konzentration

Neben Chlor ist in Kohlen auch Brom zu ca. 2 bis 4 % des Chlorgehaltes enthalten bzw. wird in bestimmten Fällen gezielt der Verbrennung zugesetzt [VOS 2008]. Die Wirksamkeit von HBr-haltigen Abgasen auf die Hg^{el}-Oxidation wird ebenfalls untersucht (s. a. Tab. 4.8 und Abb. 4.5). Mithilfe des BASF-Standardkatalysators und unter Standardversuchsbedingungen

(4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 390 °C und AV 19,7 m/h) wird der quantitative Einfluss von HBr auf die Hg-Oxidation bestimmt.

In HBr-haltigen Abgasen erfolgt, analog zu HCl, eine Oxidation von elementarem Quecksilber hin zur oxidierten Form. Es wird dabei vermutlich HgBr₂ am Katalysator gebildet. Im Vergleich zum HCl zeigt sich, dass vergleichbare Oxidationsraten bzw. k_{Hg} -Werte mit wesentlich geringeren HBr-Gehalten als HCl-Gehalten im Abgas erzielt werden können. Dabei erzielen um den Faktor 10 geringere HBr-Konzentrationen in mg/m³_{tr} eine vergleichbare Hg-Oxidation wie HCl-haltige Abgase.

Tab. 4.8 Hg-Oxidationsgrad und k_{Hg} -Wert in Abhängigkeit vom HBr-Gehalt für den BASF-Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, AV 19,7 m/h)

HBr-Gehalt mg/m ³ _{tr}	Konzentration ppm _{tr}	Oxidationsgrad %	k_{Hg} m/h
0,5	0,1	16,9	3,6
1,0	0,3	41,7	10,6
2,5	0,7	47,2	12,6
5,0	1,4	60,0	18,1
10,0	2,8	67,5	22,1

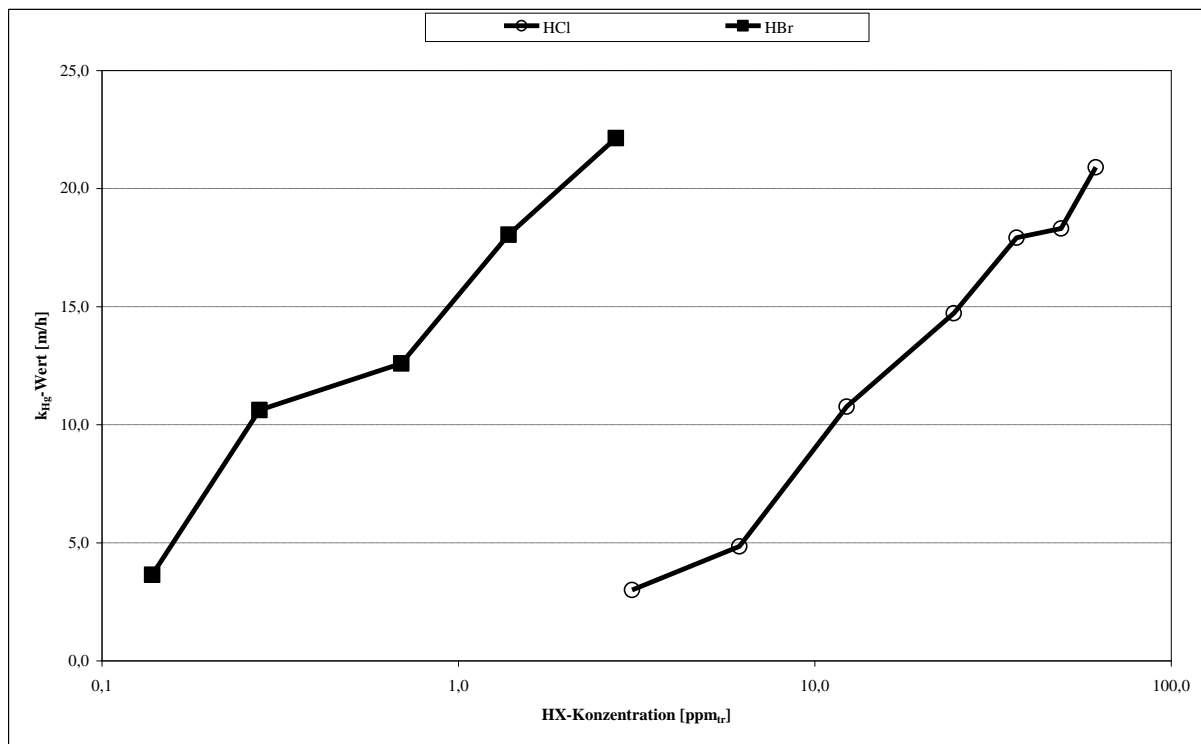


Abb. 4.5 Vergleich der Hg^{el}-Oxidation für HCl und HBr-haltige Modellabgase am Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, AV 19,7 m/h)

Um den Einfluss von Brom im Abgas auf die Quecksilberoxidation ebenfalls mathematisch beschreiben zu können, wird über die Gl. 4.6 ein Zusammenhang zwischen dem unter Standardbedingungen und in HCl-haltigem Abgas ermittelten Standard-Aktivitätskoeffizienten als Ausgangswert und unterschiedlichen HBr-Gehalten definiert.

$$k_{Hg,c_{HBr}} = k_{Hg,Standard} * f_{c_{HBr}} \quad \text{Gl. 4.6}$$

$k_{Hg,Standard}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient unter Standardbedingungen [m/h]
$k_{Hg,c_{HBr}}$	Quecksilberaktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der HBr-Konzentration [m/h]
$f_{c_{HBr}}$	HBr-Einflussfaktor auf den Quecksilberaktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen [1]

Der Faktor $f_{c_{HBr}}$ ist dabei abhängig vom HBr-Gehalt im Abgas und wird wie in Gl. 4.7 definiert und beschrieben:

$$f_{c_{HBr}} = \frac{1 - e^{-\frac{c_{HBr}}{a_{HBr}}}}{1 - e^{-\frac{c_{HBrReferenz}}{a_{HBr}}}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

mit

c_{HBr}	HBr-Konzentration im Abgas [mg/m ³ _{tr}]
$c_{HBrReferenz}$	HBr-Konzentration unter Referenzbedingungen [10 mg/m ³ _{tr}]
a_{HBr}	Anpassungsvariable [mg/m ³ _{tr}]

Die Gleichung gilt für HBr-Gehalte von 0 bis 10 mg/m³_{tr}. Bei HBr-Konzentrationen von 0 mg/m³_{tr} ergibt sich ein Faktor von 0, bei 10 mg/m³_{tr} ein Faktor von 1.

Für den theoretischen Verlauf der HBr-bedingten Änderung des Standard-Aktivitätskoeffizienten ergibt sich über Anpassung, d. h. durch Minimierung der Fehlerquadrate zwischen Messwerten und theoretischer Ausgleichsfunktion die Anpassungsvariable $a_{HBr} = 2,14$. In Abb. 4.6 ist der theoretische ermittelte und berechnete Verlauf der Funktion aus Gl. 4.6 und Gl. 4.7 zusätzlich grafisch zu den in HBr-haltigen Abgasen ermittelten Messpunkten dargestellt.

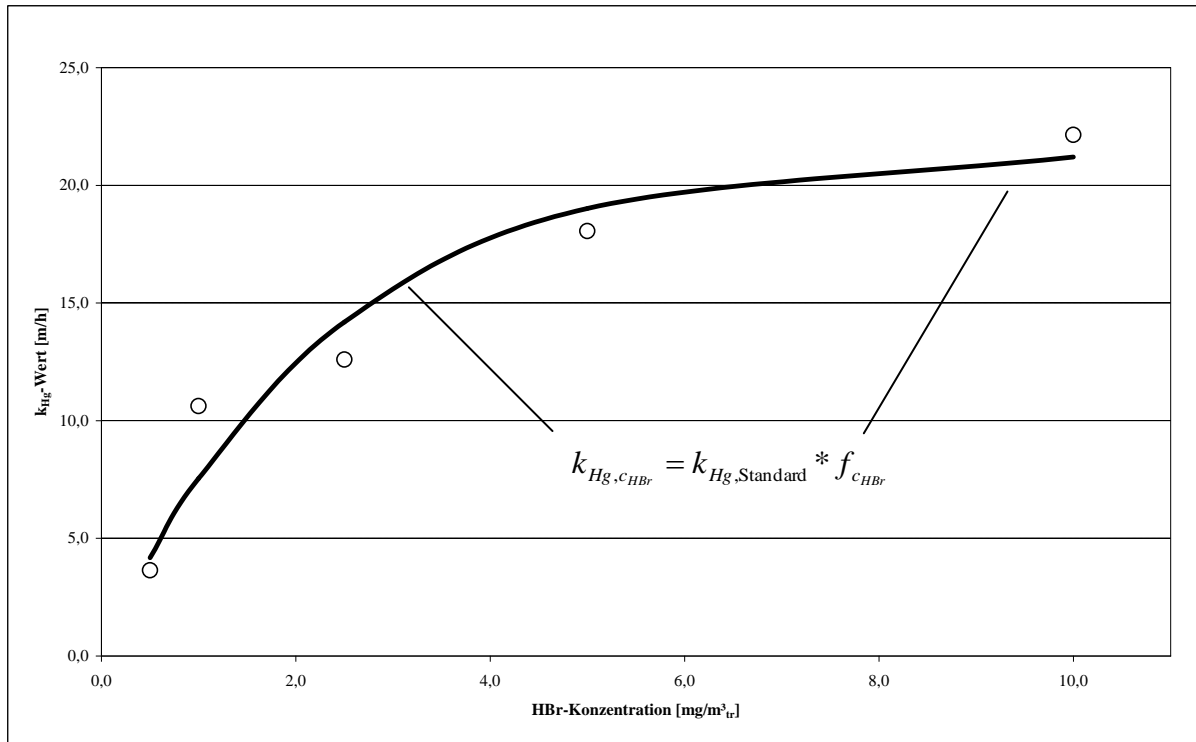


Abb. 4.6 Einfluss des HBr-Gehaltes auf die Hg^{el}-Oxidation am SCR-DeNOx-Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion

Ein gleichzeitiges Auftreten von HCl und HBr im Abgas und deren Auswirkung auf den Ausgangsaktivitätskoeffizienten wird im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht. Erste stichprobenartige Messungen deuten jedoch auf eine additive Wirkung und nicht auf eine konkurrierende Wirkung beider Einzeleffekte hin und wird wie in Gl. 4.8 definiert und beschrieben:

$$k_{Hg,c_{HX}} = k_{Hg,c_{HCl}} + k_{Hg,c_{HBr}} = k_{Hg,Standard} * (f_{c_{HCl}} + f_{c_{HBr}}) \quad \text{Gl. 4.8}$$

4.2.7 Einfluss der SO₂-Konzentration

Ein weiterer typischer Abgasbestandteil ist Schwefeldioxid (SO₂), der durch in den Kohlen enthaltenen und bei der Verbrennung freigesetzten Schwefel bedingt ist. Ein möglicher Einfluss von SO₂ auf das Verhalten der Oxidation von elementarem Quecksilber am SCR-DeNO_x wird ebenfalls betrachtet (s. a. Tab. 4.9 und Abb. 4.7). Für den BASF-Standardkatalysator (AV 19,7 m/h) und unter den definierten Ausgangsbedingungen (4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 390 °C) wird der Einfluss von bis zu 6.500 mg/m³_{tr} SO₂ im HCl-haltigen (100 mg/m³_{tr}) Abgas untersucht.

Typisch für die Verbrennung in deutschen Kraftwerken sind bis zu 2.000 mg/m³_{tr}. Für sehr schwefelhaltige Kohlen (US-Kohlen) sind Konzentrationen darüber hinaus durchaus realistisch.

Für SO₂-freies Abgas wird in dieser Messkampagne eine Ausgangsaktivität k_{Hg} von 21,3 m/h (Oxidationsgrad 66,1 %) als Startwert ermittelt – vergleiche mit dem k_{Hg} von 20,5 m/h als Standardwert unter diesen Bedingungen. Mit steigender SO₂-Konzentration ist ein Rückgang der Hg^{el}-Oxidation erkennbar. So werden mit 2.000 mg/m³_{tr} SO₂ im Abgas nur noch 57 % des elementaren Quecksilbers oxidiert, was einem k_{Hg} von 16,6 m/h entspricht. Bei weiterer Erhöhung der SO₂-Konzentration im Abgas bis auf ca. 6.300 mg/m³_{tr} Schwefeldioxid erfolgt ein weiterer Rückgang des Oxidationsgrades auf 44,2 % bzw. auf einen Oxidationskoeffizienten k_{Hg} von 11,5 m/h.

Tab. 4.9 Einfluss des SO₂-Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

SO ₂ -Konzentration mg/m ³ _{tr}	SO ₂ -Konzentration ppm _{tr}	Oxidationsgrad %	k _{Hg} m/h
0	0	66,1	21,3
1.000	350	61,4	18,8
2.093	733	57,0	16,6
3.015	1.056	54,8	15,6
4.269	1.495	52,4	14,6
6.282	2.200	44,2	11,5

Analog zum Einfluss von HCl und HBr wird für die SO₂-Konzentration im Abgas eine Funktion zur Beschreibung der Effekte ermittelt. Nach Gl. 4.9 wird die Minderung erneut über einen Minderungsfaktor des Standard-Aktivitätskoeffizienten beschrieben.

$$k_{Hg,c_{SO_2}} = k_{Hg,Standard} * f_{c_{SO_2}} \quad \text{Gl. 4.9}$$

Der Faktor $f_{c_{SO_2}}$ ist dabei abhängig vom SO₂-Gehalt im Abgas und wird wie in Gl. 4.10 definiert:

$$f_{c_{SO_2}} = e^{-a_{SO_2} * c_{SO_2}} \quad \text{Gl. 4.10}$$

mit

c_{SO_2} SO₂-Konzentration im Abgas [mg/m³_{tr}]

a_{SO_2} Anpassungsvariable [m³/mg]

Für den Verlauf der SO₂-bedingten Änderung des Standard-Aktivitätskoeffizienten ergibt sich nach Anpassung zwischen experimentellen Messwerten und Anpassungsfunktion durch Minimierung der Abweichungen die Anpassungsvariable $a_{SO_2} = 8,86935 * 10^{-5}$ für $f_{c_{SO_2}}$. In Abb. 4.6 sind der Verlauf der Anpassungsfunktion aus Gl. 4.6 und Gl. 4.7 und die experimentell ermittelten Messpunkte gegenübergestellt.

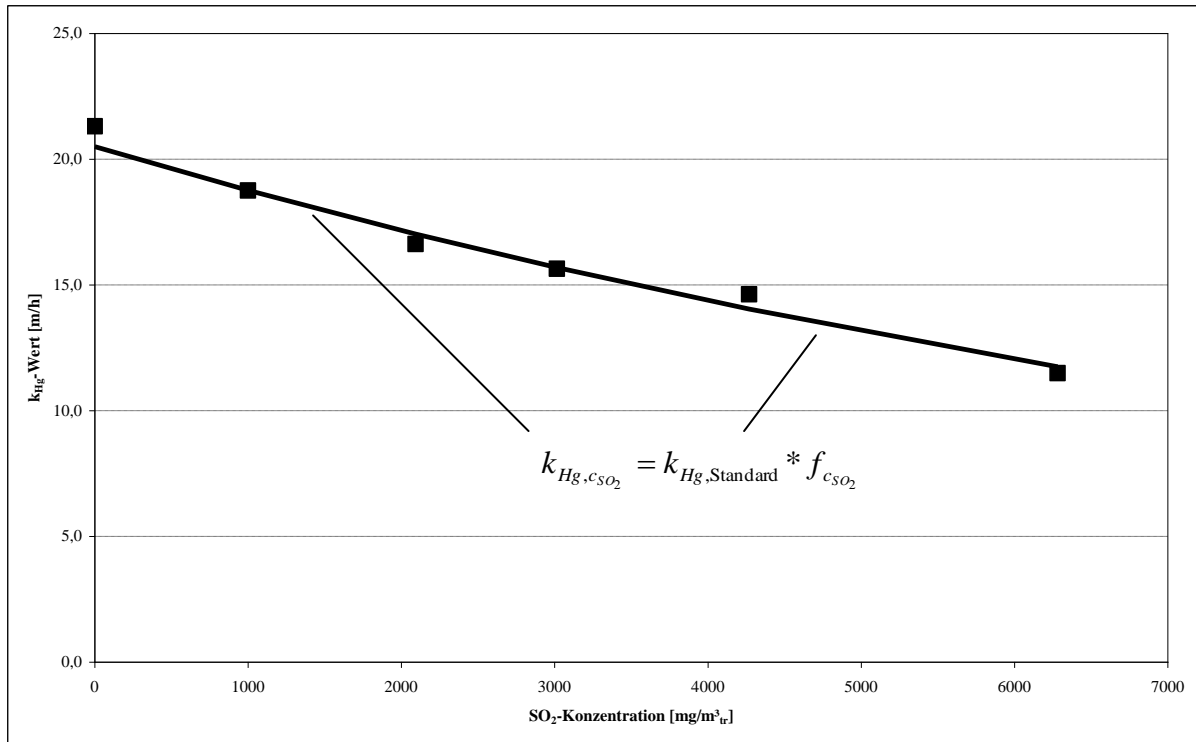


Abb. 4.7 Einfluss des SO₂-Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad am SCR-DeNO_x-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion

Für die HBr-bedingte Oxidation von elementarem Quecksilber kann dagegen kein signifikanter Einfluss von SO₂ festgestellt werden. Für den Rückgang der HCl-bedingten Quecksilberoxidation mit steigendem SO₂-Gehalt wird in Kapitel 2.3.1 die Minderung an freiem Chlor durch die parallel zur Deacon-Reaktion stattfindende Griffin-Reaktion diskutiert. Für HBr-haltige Abgase ist der Effekt einer Griffin-Reaktion hin zu HBr unter den gewählten Bedingungen nicht nachweisbar.

4.2.8 Einfluss der NO-Eingangskonzentration

Ein weiterer bedeutender Bestandteil von Feuerungsabgasen sind die Stickoxide (NO_x). Der überwiegende Teil der Stickoxide verlässt dabei als NO den Feuerraum und gelangt in die SCR-DeNO_x-Anlage. Dort wird die NO-Konzentration durch die katalytische Reaktion mit Ammoniak (NH₃) am DeNO_x-Katalysator bis auf den einzuhaltenden Grenzwert abgebaut. In einer ersten Versuchsreihe wird der Einfluss von bis zu 400 ppm_{tr} NO in Abwesenheit von NH₃ auf die Oxidation von Hg^{el} im HCl-haltigen Abgas bestimmt.

Dabei zeigt sich, dass es zu einer Verbesserung der HCl-gestützten Quecksilberoxidation mit ansteigendem NO-Gehalt im Abgas kommt. Bei einer Flächengeschwindigkeit von 19,7 m/h

wird der Ausgangsoxidationsgrad von 66,1 % und k_{Hg} 21,3 m/h auf bis zu 80,3 % bzw. k_{Hg} 32,0 m/h durch die Zugabe von 400 ppm_{tr} NO erhöht. Bei einer höheren Katalysatorverweilzeit bei einem AV von 11,6 m/h wird der Ausgangsoxidationsgrad von 85,6 % (k_{Hg} 22,5 m/h) auf 94,6 % (k_{Hg} 33,9 m/h) erhöht (s. a. Tab. 4.10 und Abb. 4.9).

Ursächlich für den deutlichen Anstieg der Quecksilberoxidation könnte aus NO gebildetes NO₂ sein. Stickstoffdioxid ist bekanntermaßen ein starkes Oxidationsmittel. Dafür wird in einer weiteren Versuchsreihe und unter Standardbedingungen auch der NO₂-Gehalt vor und nach Katalysator bestimmt. Es zeigt sich deutlich, dass neben NO auch bis zu 14 ppm_{tr} NO₂ im Abgas vor Katalysator vorhanden sein können und in den Reaktor dosiert werden. Dies bedeutet, dass sich bereits im Bereich der Gasdosierung NO₂ bildet bzw. über die Gasdosierung zugeführt wird. Dies kann auch nicht unterbunden werden. Weiterhin wird über den Katalysator zusätzliches NO₂ gebildet, sodass bis zu 20 ppm_{tr} bzw. 5 % der Gesamtkonzentration an NO_x als NO₂ im Abgas nach Katalysator gemessen werden. Das Vorhandensein von oxidierend wirkendem NO₂ im Abgas lässt sich experimentell eindeutig nachweisen. Eine eindeutige Erklärung bzw. Zuweisung der steigenden Hg-Oxidationsaktivität auf den NO- oder NO₂-Gehalt im Abgas wird aber nicht weiter im Detail untersucht. Im Weiteren soll der Effekt der steigenden Hg-Oxidation deshalb zur Vereinfachung nur mit dem im Abgas vor Katalysator gemessenen NO-Gehalt in Beziehung gebracht werden.

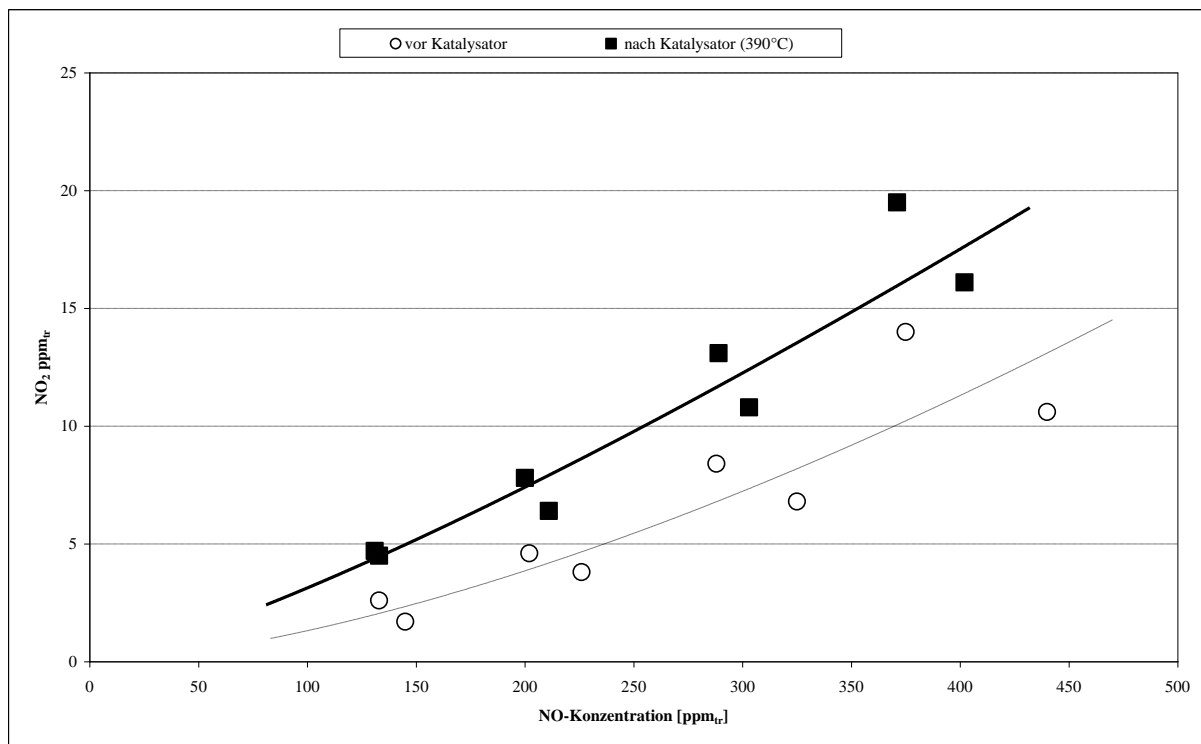


Abb. 4.8 NO₂-Gehalt im Abgas in Abhängigkeit von der NO-Konzentration vor und nach Katalysator unter Standardbedingungen (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, AV 19,7 m/h)

Tab. 4.10 Einfluss von NO auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

Flächengeschwindigkeit m/h	NO-Konzentration ppm _{tr}	Oxidationsgrad %	k _{Hg} m/h
19,7	0	66,1	21,3
19,7	145	80,7	32,4
19,7	200	79,6	31,3
19,7	300	79,8	31,5
19,7	400	80,3	32,0
11,6	0	85,6	22,5
11,6	130	92,3	29,7
11,6	200	93,9	32,4
11,6	300	92,4	29,8
11,6	400	94,6	33,9

Daher wird für den Einfluss des NO-Gehaltes im Abgas auf die Quecksilberoxidation ebenfalls eine Funktion ermittelt, welche die experimentell ermittelten Effekte wiederum über die Änderung des Standard-Aktivitätskoeffizienten mithilfe eines vom NO-Gehalt abhängigen Faktors beschreibt – Gl. 4.11:

$$k_{Hg,c_{NO}} = k_{Hg,Standard} * f_{c_{NO}} \quad \text{Gl. 4.11}$$

Der Faktor $f_{c_{NO}}$ ist dabei direkt abhängig vom NO-Gehalt im Abgas. Die Ausgangsaktivität steigt im untersuchten Bereich bis 400 ppm_{tr} NO (Referenzwert) um ca. 50 % bzw. auf das 1,5-Fache an. Außerdem muss im NO-freien Abgas der Anpassungsfaktor 1 betragen. Die bereits bekannte Gleichung zur exponentiellen Annäherung (vgl. Gl. 4.5) wird daher angepasst und wie in Gl. 4.12 dargestellt, definiert und beschrieben:

$$f_{c_{NO}} = 1 + 0,5 * \frac{1 - e^{-\frac{c_{NO}}{a_{NO}}}}{1 - e^{-\frac{c_{NO,Referenz}}{b_{NO}}}} \quad \text{Gl. 4.12}$$

mit

c_{NO} NO-Konzentration im Abgas [ppm_{tr}]

$c_{NO,Referenz}$ NO-Konzentration im Referenzversuch 400 ppm_{tr}

a_{NO}, b_{NO} Anpassungsvariablen [ppm_{tr}]

Für den Verlauf der NO-bedingten Änderung des Standard-Aktivitätskoeffizienten ergeben sich nach Anpassung und Minimierung der Abweichungen von Messwerten und theoretischem Verlauf die Variablen $a_{\text{NO}} = 58$ und $b_{\text{NO}} = 182$. In Abb. 4.9 ist der Verlauf der Funktion aus Gl. 4.11 und Gl. 4.12 vergleichend zu den experimentell ermittelten Messpunkten dargestellt.

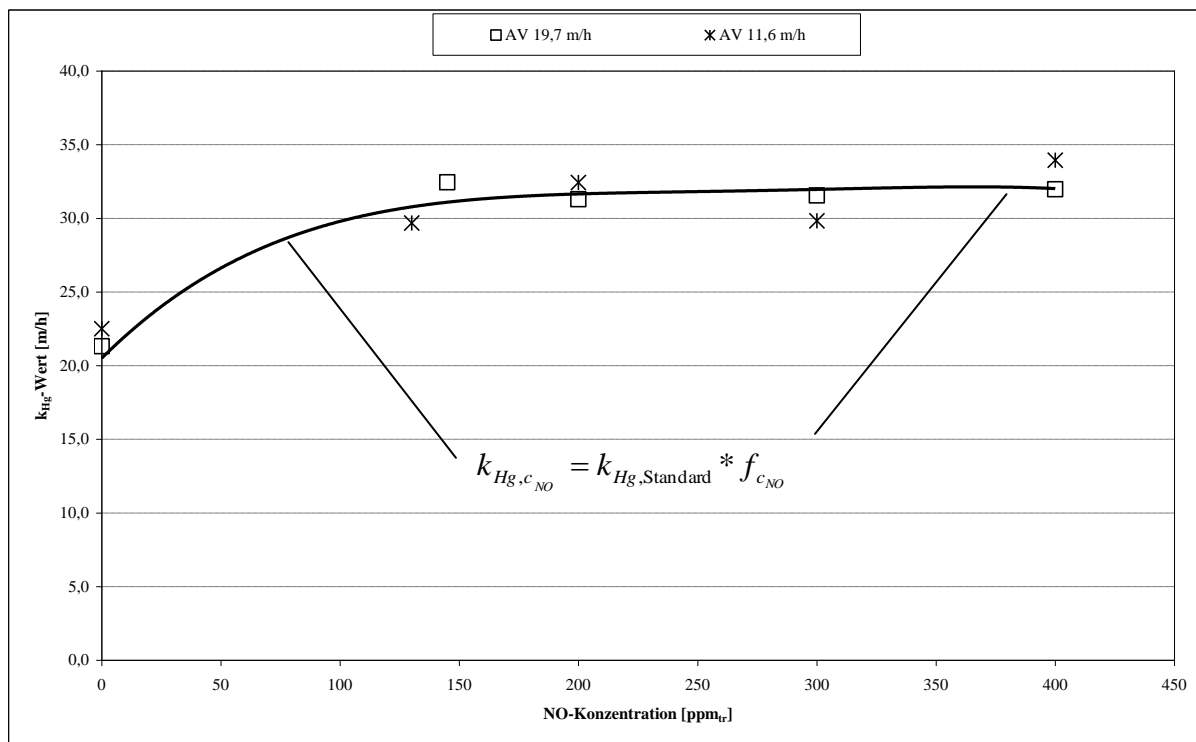


Abb. 4.9 Einfluss von NO auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion

4.2.9 Einfluss der NH₃-Konzentration

Ergänzend zu den bereits durchgeführten Untersuchungen wird die Wirkung von NH₃ in Abwesenheit von NO untersucht. Dies wird zur Quantifizierung eines möglichen reinen Ammoniakeffekts durchgeführt.

In der Literatur wird teilweise davon ausgegangen, dass durch Ammoniak die aktiven Zentren des Katalysators belegt werden. Dies soll durch Unterbindung der HCl-Adsorption [NIK 2005] oder durch Unterbindung der Adsorption von elementarem Quecksilber [RIC 2002] am Katalysator eine Verringerung der Oxidation von elementarem Quecksilber bewirken. In den dazu in der Literatur beschriebenen Untersuchungen befindet sich aber in der Regel auch immer NO mit im Abgas (DeNO_x-aktiver Katalysator). Technisch sind diese

Randbedingungen nachvollziehbar. Eine DeNO_x-Anlage wird real immer mit NO_x-haltigen Abgasen aus einer Verbrennung beaufschlagt, bevor Ammoniak zudosiert wird. Mithilfe der vorliegenden Versuchsanlage konnten jedoch auch Zustände mit NO_x-freien Abgasen, d. h. an einem DeNO_x-inaktiven Katalysator simuliert und die Auswirkungen direkt dem Ammoniak zugeschrieben werden. Dabei zeigte sich, dass die Ausgangsoxidation der Versuchsreihe bei AV 19,7 m/h von 66,1 % (k_{Hg} 21,3 m/h) mit steigendem Ammoniakgehalt absinkt. In Abgasen mit 400 ppm_{tr} NH₃ werden nur noch 50,5 % (k_{Hg} 13,9 m/h) des eintretenden elementaren Quecksilbers oxidiert (vgl. Abb. 4.11 und Abb. 4.10). Für eine geringere Flächengeschwindigkeit zeigt sich ein tendenziell vergleichbarer Verlauf. Bei einem AV von 11,6 m/h sinkt der Oxidationsgrad von 85,6 % auf 73,0 % ab. Diese Ergebnisse stützen die in der Literatur bis dahin bekannten Aussagen zur Wirkung von Ammoniak und zur verminderten Oxidation von Quecksilber in ammoniakhaltigen Abgasen.

Tab. 4.11 Einfluss von NH₃ auf die Hg^{el}-Oxidation am Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

Flächengeschwindigkeit m/h	NH ₃ -Konzentration ppm _{tr}	Oxidationsgrad %	k_{Hg} m/h
19,7	0	66,1	21,3
19,7	100	60,9	18,5
19,7	200	55,7	16,1
19,7	300	53,1	14,9
19,7	400	50,5	13,9
11,6	0	85,6	22,5
11,6	100	79,9	18,6
11,6	200	73,4	15,3
11,6	300	71,1	14,4
11,6	400	73,0	15,2

Die Minderung der Ausgangsaktivität bzw. die mathematische Beschreibung des Verlaufs des Einflusses von NH₃ wird ebenfalls ermittelt – Gl. 4.13:

$$k_{\text{Hg},c_{\text{NH}_3}} = k_{\text{Hg,Standard}} * f_{c_{\text{NH}_3}} \quad \text{Gl. 4.13}$$

Der Faktor $f_{c_{NH_3}}$ ist dabei abhängig vom NH_3 -Gehalt im Abgas und soll bei einem Referenzwert von $400 \text{ ppm}_{tr} NH_3$ eine Minderung der Aktivität von ca. 25 % beschreiben. Der Einflussfaktor wird daher wie in Gl. 4.14 definiert und beschrieben:

$$f_{c_{NH_3}} = 1 - \frac{1 - e^{-\frac{c_{NH_3}}{a_{NH_3}}}}{1 - e^{-\frac{c_{NH_3,Referenz}}{b_{NH_3}}}} \quad \text{Gl. 4.14}$$

mit

c_{NH_3} NH_3 -Konzentration im Abgas [ppm_{tr}]

$c_{NH_3,Referenz}$ NH_3 -Konzentration im Referenzversuch 400 ppm_{tr}

a_{NH_3}, b_{NH_3} Anpassungsvariablen [ppm_{tr}]

Für den theoretischen Verlauf der NH_3 -bedingten Änderung des Standard-Aktivitätskoeffizienten ergeben sich nach Anpassung zwischen Messwerten und Modellfunktion die Anpassungsvariablen $a_{NH_3} = 973$ und $b_{NH_3} = 16,4$. In Abb. 4.10 ist der Verlauf der Funktion aus Gl. 4.13 und Gl. 4.14 den experimentell ermittelten Messwerten gegenübergestellt.

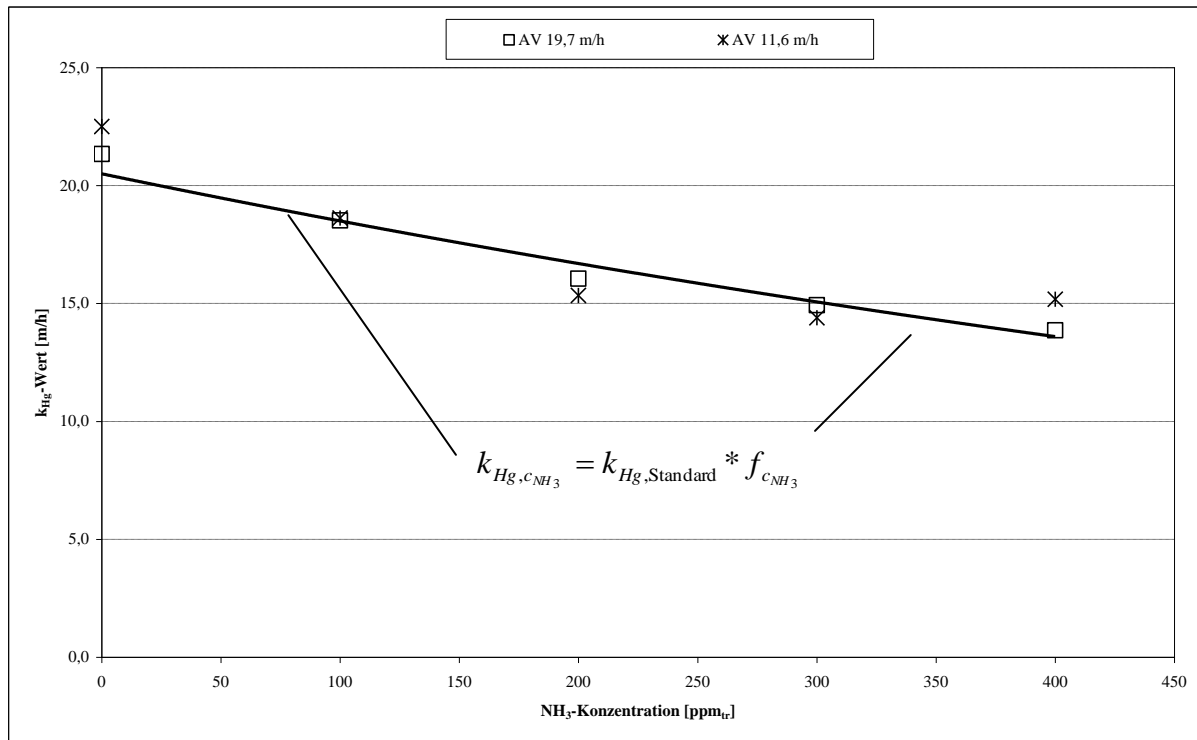


Abb. 4.10 Einfluss des NH_3 -Gehaltes auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNOx-Katalysator ($390 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 Vol.-%_{tr} O_2 , 7 Vol.-% H_2O , 100 mg/m^3_{tr} HCl) und grafischer Verlauf der Anpassungsfunktion

In den Untersuchungen für die Oxidation von elementarem Quecksilber in ammoniakhaltigen Abgasen kann eindeutig eine Verringerung der Oxidationsgrade in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration festgestellt werden. Der in der Literatur beschriebene Effekt lässt sich bestätigen. Als Ursache dieses Effektes wird in dieser Arbeit jedoch entgegen der allgemein vertretenen Theorie der Minderung der Oxidation von elementarem Quecksilber durch belegte aktive Katalysatorzentren eine Reduktion von oxidiertem Quecksilber an der Katalysatoroberfläche vermutet. Darauf deuten weitere durchgeführte Untersuchungen unter Dosierung von oxidiertem Quecksilber und Ammoniak (s. a. Kap. 4.3) und Messungen am DeNO_x-aktiven Katalysator (Kap. 4.4) hin.

4.2.10 Einfluss von Sauerstoff- und Wasserkonzentration

Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die HCl-gestützte Quecksilberoxidation wird stichprobenartig untersucht. Bei Durchführung der Messungen des Aktivitätskoeffizienten unter Standardbedingungen (390 °C, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl) zeigt sich kein Unterschied zwischen Versuchen mit 4 Vol.-% Sauerstoff und Versuchen mit reiner Druckluft als Trägergas und 21 Vol.-% Sauerstoff im Abgas.

Untersuchungen zum Einfluss der Feuchte des Modellabgases auf die Quecksilberoxidation werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Da ein Einfluss des Wassergehaltes nicht ausgeschlossen werden kann, sollten zukünftig dazu ebenfalls noch Untersuchungen durchgeführt werden.

4.3 Einfluss der Abgasbestandteile auf die Reduktion von Hg^{ox} am DeNO_x-inaktiven SCR-DeNO_x-Katalysator

Neben elementarem Quecksilber wird durch die Oxidationsvorgänge im Kessel bereits oxidiertes Quecksilber gebildet, das mit dem Abgas in den SCR-DeNO_x-Reaktor eintritt. Für oxidiertes Quecksilber in Form von Quecksilber-(II)-chlorid (HgCl₂) wird ebenfalls systematisch der Einfluss der einzelnen Abgasbestandteile analog zum elementaren Quecksilber unter Standardbedingungen untersucht. Bei Dosierung von HgCl₂ in den Reaktor mittels Hovacal-Verdampfer ergibt sich vor dem Katalysator ein Oxidationsgrad von 100 %. Es zeigt sich, dass über den Katalysator keine Veränderungen durch Variation der HCl-Konzentration (5 – 100 mg/m³_{tr}) oder HBr-Konzentration (0,5 – 10 mg/m³_{tr}) nachgewiesen werden können. Eine Adsorption wird in Gegenwart von Halogenwasserstoffen ebenfalls

wirksam unterbunden. Die einzelne Zugabe weiterer Abgasbestandteile wie SO₂ (0 – 2.000 mg/m³_{tr}), NO (0 – 400 ppm_{tr}) oder CO₂ (0 – 20 Vol.-%) verändern die Speziesverteilung ebenfalls nicht. Der Oxidationsgrad von 100 % am Reaktoreingang ist auch nach dem Katalysator messbar.

Ammoniak besitzt dagegen einen negativen Effekt (s. a. Tab. 7.3 und Abb. 4.11). Die Zugabe von bis zu 400 ppm_{tr} NH₃ führt zu einer nachweisbaren Bildung von elementarem Quecksilber und zu einem damit verbundenen Rückgang des Oxidationsgrades auf ca. 90 %. Dieser Effekt lässt sich nicht über eine Belegung der aktiven Zentren des Katalysators und damit über eine geminderte Oxidation am Katalysator erklären. Vielmehr scheint das Reduktionsmittel Ammoniak durch Vorgänge am Katalysator auch in der Lage zu sein, Quecksilberverbindungen in einem gewissen Umfang in elementares Quecksilber zu konvertieren. Dieser Effekt wird durch Erhöhung der Verweilzeit (AV 11,6 m/h statt AV 19,7 m/h) nochmals verstärkt. Über den Rückgang an oxidiertem Quecksilber lässt sich nach Gl. 4.15 analog zur Oxidation von elementarem Quecksilber ein Reduktionskoeffizient für oxidiertes Quecksilber in NH₃-haltigen Abgasen ableiten:

$$k_{Hg_{\text{Reduktion}}} = -AV * \ln\left(\frac{C_{Hg_{\text{ein}}^{ox}} - C_{Hg_{\text{aus}}^{ox}}}{C_{Hg_{\text{ein}}^{ox}}}\right) \text{ in [m/h]} \quad \text{Gl. 4.15}$$

$k_{Hg_{\text{Reduktion}}}$ Hg-Reduktionskoeffizient [m/h]

AV Flächengeschwindigkeit in [m/h]

$C_{Hg_{\text{ein}}^{ox}}$ Konzentration des oxidierten Quecksilbers am Reaktoreingang [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

$C_{Hg_{\text{aus}}^{ox}}$ Konzentration des oxidierten Quecksilbers am Reaktorausgang [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

Der Reduktionskoeffizient beträgt im Referenzversuch mit 400 ppm_{tr} NH₃ im Mittel 2,6 m/h. Mit sinkendem Ammoniakgehalt verringert sich der Einfluss von NH₃ linear.

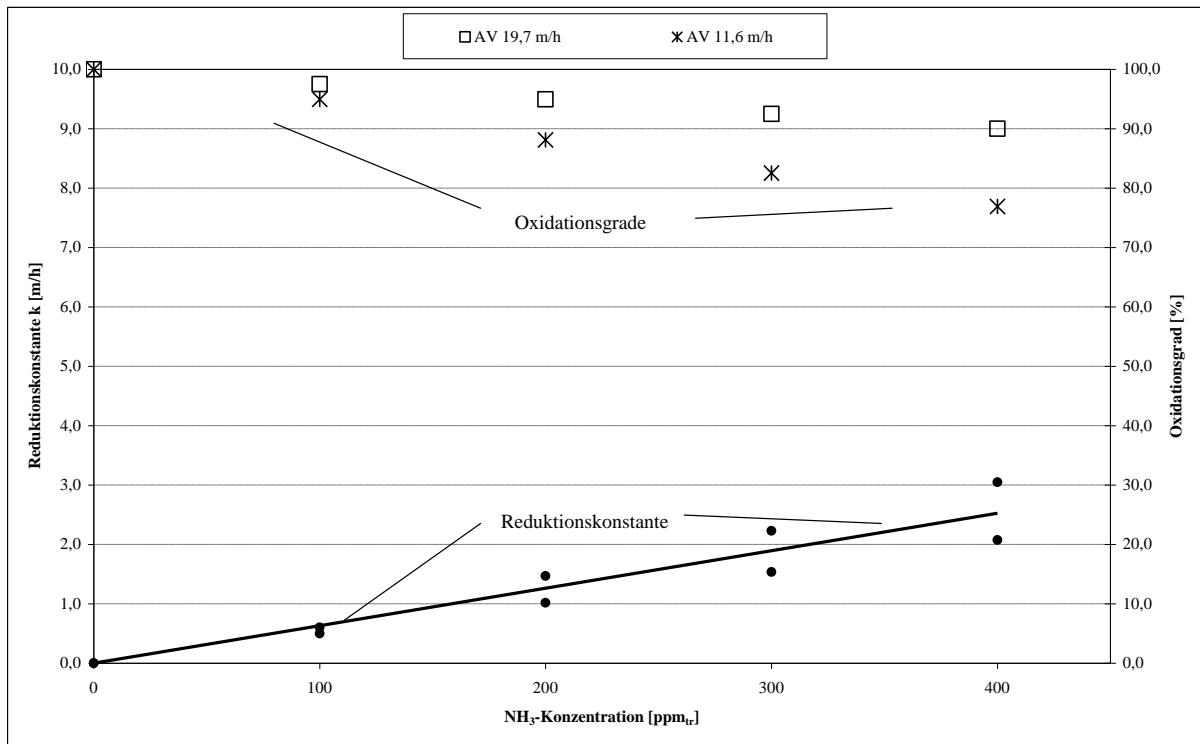


Abb. 4.11 Einfluss des NH₃-Gehaltes auf das Verhalten von HgCl₂ über Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

Der Rückgang des Reduktionskoeffizienten aus dem Referenzversuch durch Verringerung der NH₃-Konzentration soll durch einen Minderungsfaktor für die unter Referenzbedingung ermittelte Ausgangsreduktion beschrieben werden:

$$k_{HG \text{ Reduktion}_{NH_3}} = k_{HG \text{ Reduktion}} * f_{c_{NH_3}} \quad \text{Gl. 4.16}$$

$k_{HG \text{ Reduktion}}$ Quecksilberreduktionskoeffizient im Referenzversuch [m/h]

$k_{HG \text{ Reduktion}_{NH_3}}$ Quecksilberreduktionskoeffizient in Abhängigkeit der NH₃-Konzentration [m/h]

$f_{c_{NH_3}}$ NH₃-Einflussfaktor auf den Quecksilberreduktionskoeffizienten unter Referenzbedingungen [1]

und

$$f_{c_{NH_3}} = 0,0025 * c_{NH_3}$$

mit

c_{NH_3} NH₃-Konzentration [ppm_{tr}]

Deutlich verstärkt wird der festgestellte Effekt der Reduktion von oxidiertem Quecksilber in ammoniakhaltigen Abgasen in den weiteren durchgeführten Untersuchungen in gleichzeitiger Gegenwart von NO am DeNO_x-aktiven Katalysator, die im nächsten Kapitel beschrieben werden.

4.4 Oxidation und Reduktion von Hg^{el} und Hg^{ox} am DeNOx-aktiven Katalysator

In den Kapiteln 4.2 und 4.3 wird der Einfluss einzelner Abgasbestandteile auf elementares und oxidiertes Quecksilber in Gegenwart vom SCR-DeNOx-Katalysator untersucht und beschrieben. Technisch relevanter ist jedoch die Gegenwart aller verbrennungs- und abgastypischen Bestandteile. Insbesondere das gleichzeitige Auftreten von NO und Ammoniak am Katalysator - DeNOx-aktiver Zustand genannt - ist dabei von großer Bedeutung. Eine Kompensation der beobachteten Einzeleffekte wie der negative Einfluss von Ammoniak mit Reduktion von oxidiertem Quecksilber und der positive Einfluss von Stickstoffmonoxid auf die Oxidation von elementarem Quecksilber (s. Kap. 4.2.8 und 4.2.9) sind vorstellbar.

Im vorliegenden Kapitel wird DeNOx-aktives Katalysatormaterial (BASF) näher untersucht. Erneut ausgehend vom Standardabgas (4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O und 100 mg/m³_{tr} HCl) wird bei 390 °C die Hg^{el} -Oxidation in Abhängigkeit von der Katalysatorlänge (AV) und in Gegenwart von 400 ppm_{tr} NO sowie von 0 bis 400 ppm_{tr} NH₃ (α -Verhältnis 0 – 1) untersucht (s. Tab. 7.4 und Abb. 4.12).

Vor dem Katalysator enthält das Abgas kein oxidiertes Quecksilber, d. h., der Oxidationsgrad ist 0 %. Für NO/NH₃-freies Abgas ergibt sich über die einzelnen Katalysatorlagen ein Anstieg des Oxidationsgrades von 68 % (AV 19,7 m/h – 1. Lage) über 78 % (AV 11,6 m/h – 2. Lage) bis hin zu 100 %, d. h. eine quasi vollständige Oxidation (AV 5,8 m/h – 3. Lage). Am DeNOx-inaktiven Standardkatalysator wird bei ausreichender Verweilzeit eine vollständige Überführung des Quecksilbers in die oxidierte Form erzielt. Die Zugabe von 400 ppm_{tr} NO führt zur, bereits in Kapitel 4.2.8 beschriebenen, Erhöhung des Oxidationsgrades über die ersten beiden Lagen. Über die dritte Lage ist aufgrund der bereits vollständigen Oxidation kein weiterer positiver Effekt erkennbar. Die Gegenwart von 100 ppm_{tr} Ammoniak ($\alpha = 0,25$) führt an der ersten Lage (AV 19,7 m/h) zu einer drastischen Reduzierung des Oxidationsgrades auf nur noch 39 %. Offenbar wird die Oxidation von elementarem Quecksilber durch Ammoniak bzw. vielmehr durch die gleichzeitig stattfindende DeNOx-Reaktion stark gemindert. Dieser Effekt an der ersten Lage wird durch Erhöhung des Ammoniakanteils bis auf 400 ppm_{tr} ($\alpha = 1$) noch weiter verstärkt, sodass der Oxidationsgrad weiter bis auf 31 % absinkt. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Hg^{el} -Oxidation über zwei Lagen (AV 11,6 m/h) des DeNOx-Katalysators. In Abhängigkeit vom NH₃-Gehalt geht der Ausgangsoxidationsgrad von 78 % bis auf 30 % zurück. Auch über drei Katalysatorlagen wird die ursprünglich vollständige Oxidation des elementaren Quecksilbers am DeNOx-

inaktiven Katalysator im DeNO_x-aktiven Zustand nicht mehr erreicht. Der Oxidationsgrad bei $\alpha = 1$ beträgt hier nur noch 77 %. Trotz des negativen Einflusses der DeNO_x-Reaktion wird letztendlich ein Großteil des eintretenden elementaren Quecksilbers auch am DeNO_x-aktiven Katalysator oxidiert. Jedoch ist ein deutlicher Einfluss der DeNO_x-Reaktion erkennbar. Der Effekt der verringerten Quecksilberoxidation bzw. vermuteten Quecksilberreduktion in ammoniakhaltigen Abgasen wird durch das gleichzeitige Vorhandensein von NO im Abgas nochmals wesentlich verstärkt.

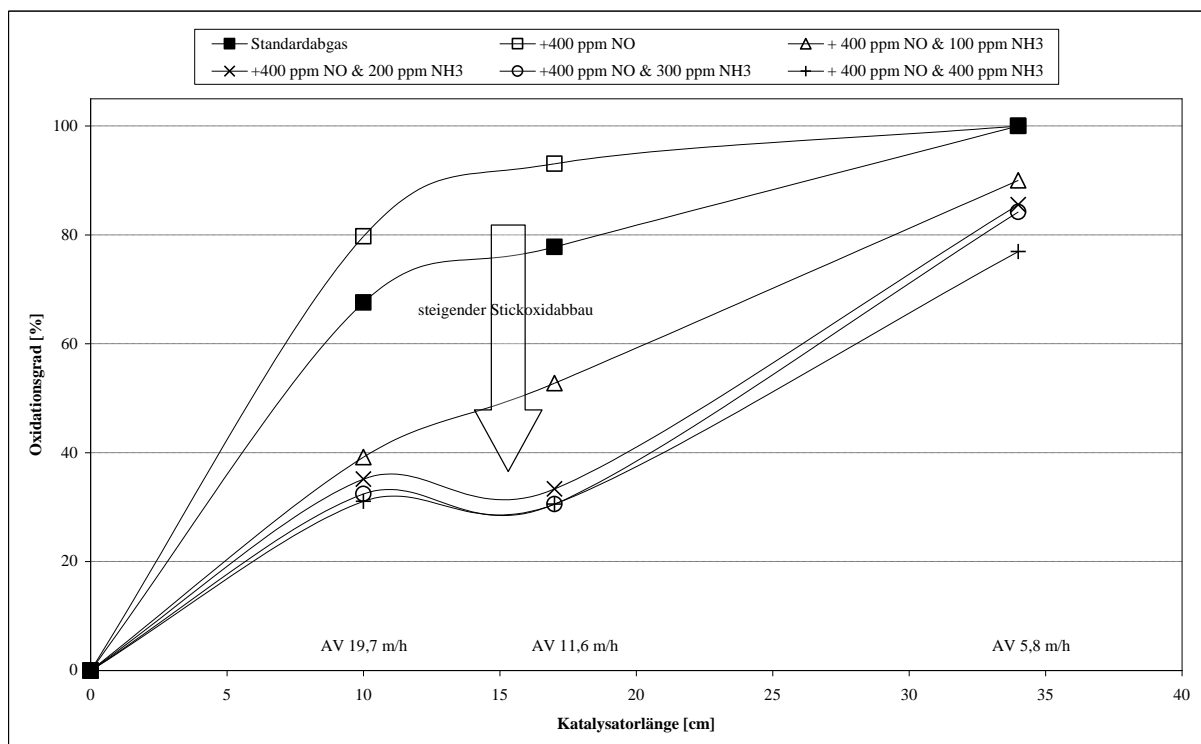


Abb. 4.12 Einfluss der DeNO_x-Reaktion auf die Hg^{el}-Oxidation am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

Analog zu den Versuchen mit elementarem Quecksilber wird auch das Reaktionsgeschehen bzw. der Einfluss des DeNO_x-aktiven Katalysators auf oxidiertes Quecksilber (HgCl₂) untersucht (s. Tab. 7.5 und Abb. 4.13). Am DeNO_x-inaktiven Material kann erwartungsgemäß kein Einfluss auf das oxidierte Quecksilber über die drei Katalysatorlagen beobachtet werden. Auch die Dosierung von 400 ppm_{tr} NO zeigt keinen negativen Effekt (s. Kap. 4.3). Erst die Zugabe von Ammoniak in das Modellabgas führt deutlich zu einer Bildung von elementarem Quecksilber über Katalysator. Die zu beobachtende Wirkung des Ammoniaks in Gegenwart von NO fällt wiederum wesentlich stärker aus als in Abwesenheit von NO im Abgas (s. Abb. 4.11). Hier führen 400 ppm_{tr} Ammoniak im Standardabgas lediglich zu einer Verringerung des Oxidationsgrades über eine Katalysatorlage von 100 %

auf 90 %. Für den DeNOx-aktiven Zustand mit $100 \text{ ppm}_{\text{tr}} \text{ NH}_3$ ($\alpha = 0,25$) ist bereits ein Rückgang des Oxidationsgrades auf 57 % beobachtbar. Diese Reduktion des HgCl_2 wird weiter verstärkt bei Erhöhung der NH_3 -Konzentration bis auf $400 \text{ ppm}_{\text{tr}}$ ($\alpha = 1$), sodass nach der ersten Lage des Katalysators nur noch 46 % des Quecksilbers in der oxidierten Form vorliegen. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für zwei und drei Lagen Katalysator. Die DeNOx-Reaktion führt zu einer Bildung von elementarem Quecksilber. Allerdings sinkt der Einfluss der DeNOx-Reaktion mit steigender Verweilzeit bzw. bei steigender Katalysatorlänge. Für $\alpha = 1$ über drei Lagen Katalysator wird ein minimaler Oxidationsgrad am Rektorausgang von 75 % ermittelt. HgCl_2 im Abgas vor dem Reaktor wird durch den DeNOx-Katalysator im DeNOx-aktiven Zustand teilweise zu elementarem Quecksilber reduziert.

Dies bedeutet, dass Ammoniak im Abgas und vor allem die stattfindende DeNOx-Reaktion weniger die Oxidation von elementarem Quecksilber behindert, als vielmehr eine Reduktion von vorhandenem oxidiertem Quecksilber am DeNOx-aktiven Katalysator induziert wird. Die bisher beobachteten und in der Literatur erwähnten Verringerungen der Oxidation des elementaren Quecksilbers am DeNOx-aktiven Katalysator durften in erster Linie durch die Reduktion von intermediär gebildetem oxidiertem Quecksilber hin zu elementarem Quecksilber am Katalysator begründet sein und werden weniger durch eine Verschlechterung der eigentlichen Oxidationsreaktion hervorgerufen.

Interessanterweise sind im untersuchten Fall die Oxidationsgrade nach drei Lagen DeNOx-Katalysator mit $\alpha = 1$ bei $400 \text{ ppm}_{\text{tr}} \text{ NO}$ und $400 \text{ ppm}_{\text{tr}} \text{ NH}_3$ identisch für ein eintretendes Abgas, in dem das Quecksilber entweder als elementares (Hg^{el}) oder als oxidiertes (HgCl_2) Quecksilber vorliegt. Das bedeutet, dass in diesem speziellen Fall der Oxidationsgrad des Quecksilbers am Austritt unabhängig davon ist, in welcher Form das Quecksilber in den DeNOx-Reaktor eintritt. Aufgrund der konkurrierenden Reduktions- und Oxidationsreaktionen am Katalysatormaterial werden vergleichbare Hg-Speziesverteilungen nach Reaktor erreicht.

In einer ersten Arbeitshypothese wird davon ausgegangen, dass die Reduktion des oxidierten Quecksilbers durch – während der DeNOx-Reaktion und dem stattfindenden Stickoxidabbau am Katalysator aus V_2O_5 (aktive Katalysatorkomponente) intermediär gebildetes – V^{4+} erfolgt. Das im Katalysator enthaltene reduzierte Vanadium wird im Allgemeinen durch im Abgas enthaltenen Sauerstoff wieder zum V^{5+} aufoxidiert (vgl. Kap. 2.3.1). Das V^{4+} reagiert vermutlich auch mit anderen Abgasbestandteilen wie HgCl_2 unter Bildung einer V^{5+} -

Verbindung im Katalysator. Diese Wechselwirkung zwischen der DeNO_x-Reaktion und dem oxidierten Quecksilber beeinflusst an DeNO_x-aktiven Katalysatoren stark die Netto-Oxidation des Quecksilbers über den Gesamtreaktor. Die durch den Stickoxidabbau hervorgerufene Reduktion von oxidiertem Quecksilber wird im Folgenden als induzierte Quecksilberreduktion bzw. induzierte Hg^{ox}-Reduktion bezeichnet. Weitere durchgeführte Untersuchungen zum Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Abgas und die gezielte Zugabe von Kohlenwasserstoffen sollen diese Hypothese belegen helfen.

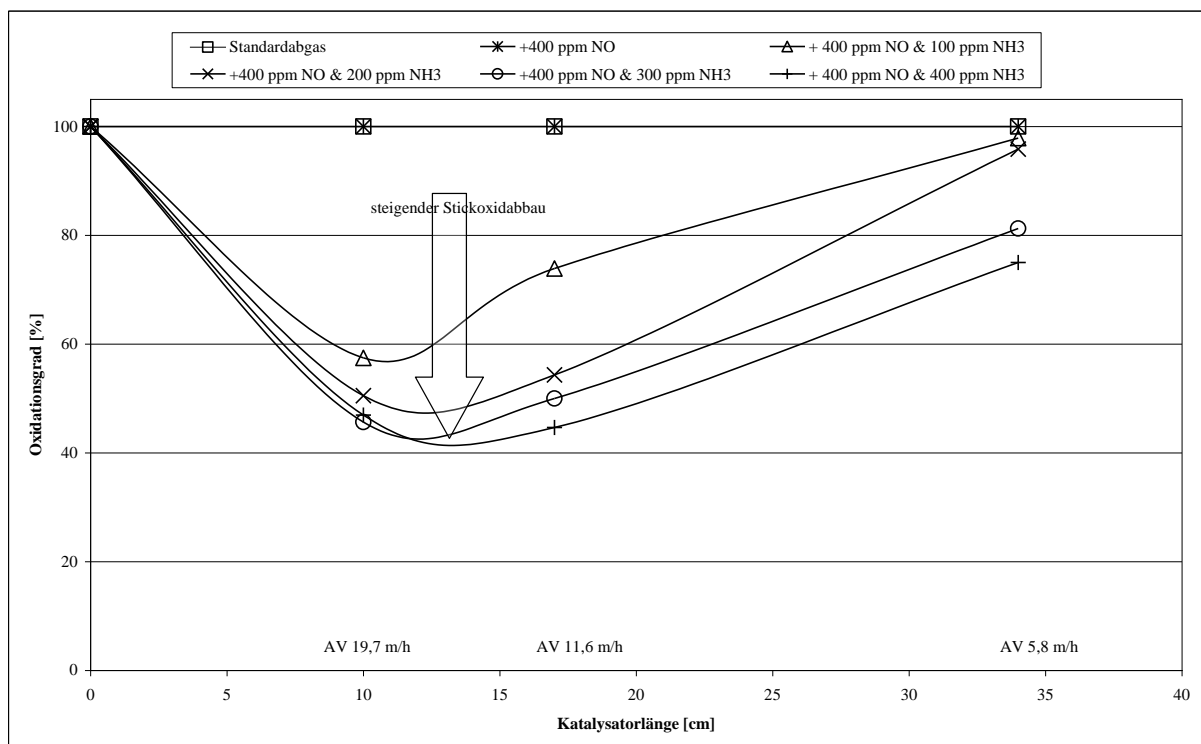


Abb. 4.13 Einfluss der DeNO_x-Reaktion auf die Reduktion von HgCl₂ am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

4.4.1 Einfluss von Sauerstoffgehalt

Durch Variation des Sauerstoffgehaltes des Abgases soll für die Aufoxidation des im DeNO_x-Zyklus gebildeten reduzierten Vanadiums versuchsweise mehr bzw. weniger Sauerstoff als unter Standardbedingungen zur Verfügung gestellt werden.

In einer Versuchsreihe mit dem Standardkatalysator (BASF) bei 390 °C mit nur einer Katalysatorlage (AV 19,7 m/h) wird für ein α von 1 (400 ppm_{tr} NO und 400 ppm_{tr} NH₃) der Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Abgas auf die Quecksilberreduktion näher untersucht. Weiterhin enthält das Modellabgas vor dem Reaktor 100 mg/m³_{tr} HCl und entweder elementares Quecksilber (Hg^{el}) oder oxidiertes Quecksilber (HgCl₂). Der O₂-Anteil

wird stufenweise von 0 auf 21 Vol.-%_{tr} erhöht. Die resultierenden Quecksilberkonzentrationen nach Katalysator für jede der O₂-Konzentrationsstufen wird über vier Stunden bestimmt (s. Tab. 7.6 und Abb. 4.14). Im sauerstofffreien Abgas werden für eintretendes elementares oder oxidiertes Quecksilber Oxidationsgrade von lediglich 11,4 % für Hg^{el} und 35,9 % für HgCl₂ gemessen. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration führt zu einer Erhöhung der Oxidationsgrade. Bei Versuchen in reiner Luft bzw. mit 21 Vol.-% Sauerstoff wird nach Reaktor ein Oxidationsgrad von 49 % für elementares und 69 % für eintretendes oxidiertes Quecksilber gemessen. Die Oxidationsgrade sind damit immer noch deutlich geringer als am DeNO_x-inaktiven Katalysator, d. h., der Einfluss der DeNO_x-Reaktion wird durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Abgas teilweise kompensiert, kann aber nicht vollständig unterdrückt werden.

Ein merklicher direkter Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Oxidation von elementarem Quecksilber kann nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.10 ausgeschlossen werden. Somit sind die hier beobachteten Effekte der verringerten Hg^{ox}-Reduktion vermutlich auf eine verbesserte Aufoxidation des Katalysatormaterials bei Vorliegen höherer Sauerstoffgehalte zurückzuführen. Der Effekt der induzierten Hg^{ox}-Reduktion am DeNO_x-aktiven Katalysator wird deutlich abgeschwächt. Diese Beobachtungen stützen somit die Arbeitshypothese zur DeNO_x-induzierten Hg-Reduktion.

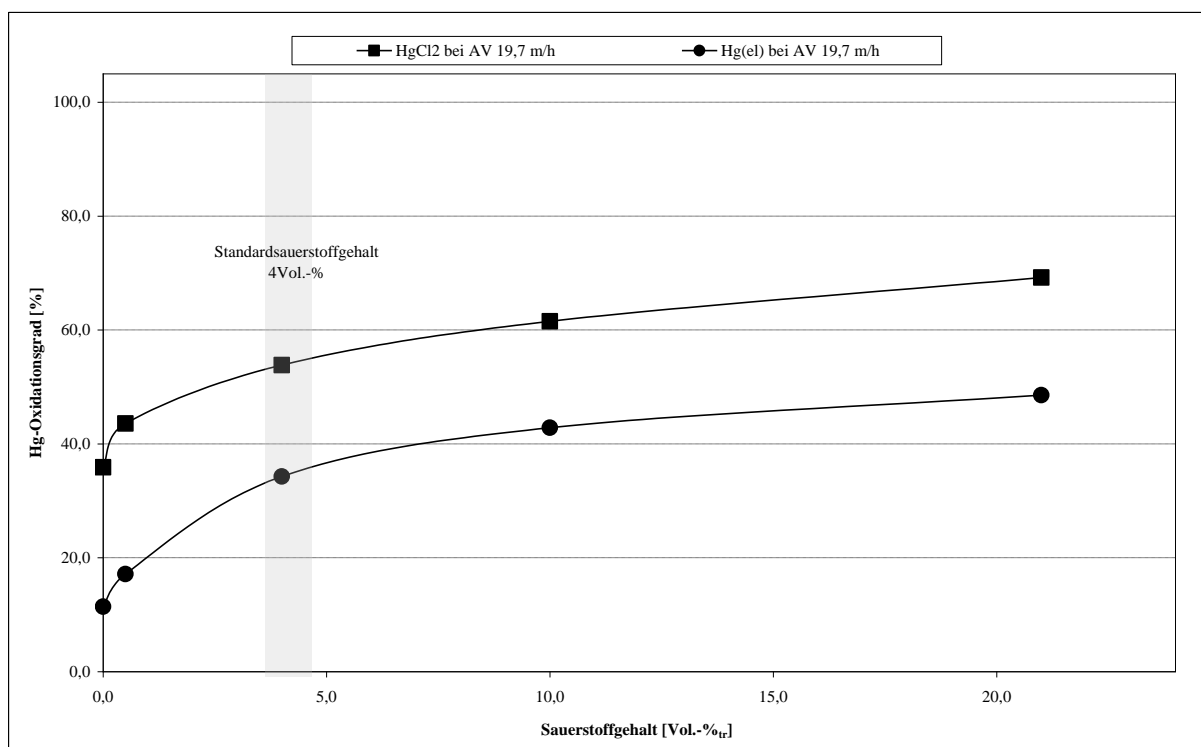


Abb. 4.14 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den Hg-Oxidationsgrad am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 7 Vol.-%_{tr} H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 400 ppm_{tr} NH₃)

4.4.2 Einfluss von Kohlenwasserstoffen

Eine weitere Bestätigung der Hypothese zur Reduktion von Quecksilberverbindungen durch reduziertes Vanadium am Katalysator erfolgt durch Untersuchungen mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) im Modellabgas. Bekanntermaßen werden bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen am Katalysator ebenfalls reduzierte (V^{4+} und V^{3+}) Vanadiumspezies gebildet [FIE 1980] [MAR 1954] [SAY 2004] [WIT 1999]. Eine Aufoxidation erfolgt analog zur DeNO_x-Reaktion mit im Abgas enthaltenem Sauerstoff. Sollte sich bei der katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen am SCR-Katalysator parallel eine Reduktion von oxidiertem Quecksilber messtechnisch nachweisen lassen, ist dies ein weiteres Indiz für die im Kapitel 4.4 aufgestellte Hypothese der induzierten Hg-Reduktion. Durch die gezielte Zugabe von Essigsäure, Aceton, Ethanol, Methanol und Butanol in Größenordnungen von bis zu 100 mg/m³_{tr} in ein Standardabgas mit 21 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-%_{tr} H₂O, oxidiertem Quecksilber (HgCl₂) und 100 mg/m³_{tr} HCl wird eine mögliche VOC-induzierte HgCl₂-Reduktion an einer DeNO_x-inaktiven Katalysatorlage untersucht. In Abb. 4.15 zeigt sich über die Zunahme der CO-Konzentration nach Katalysator deutlich der am Katalysator stattfindende oxidative Abbau der eidosierten Kohlenwasserstoffe. Auf eine Auswertung der Änderung der CO₂-Konzentration im Abgas nach Katalysator wird aufgrund der unzureichenden Messempfindlichkeit (Änderungen ab 0,01 Vol.-% oder 100 ppm_{tr} detektierbar) des vorhandenen Messgerätes verzichtet.

Parallel zum einsetzenden Abbau der Kohlenwasserstoffe wird das oxidierte Quecksilber (HgCl₂) zum elementaren Quecksilber reduziert. Der Ausgangsoxidationsgrad von 100 % wird in butanolhaltigen Abgasen am deutlichsten bis auf 30 % nach Katalysator abgesenkt. Die durch die Kohlenwasserstoffe induzierte Quecksilberreduktion zeigt dabei eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration und Art der Kohlenwasserstoffe im Abgas (s. a. Abb. 4.16 und Tab. 7.9).

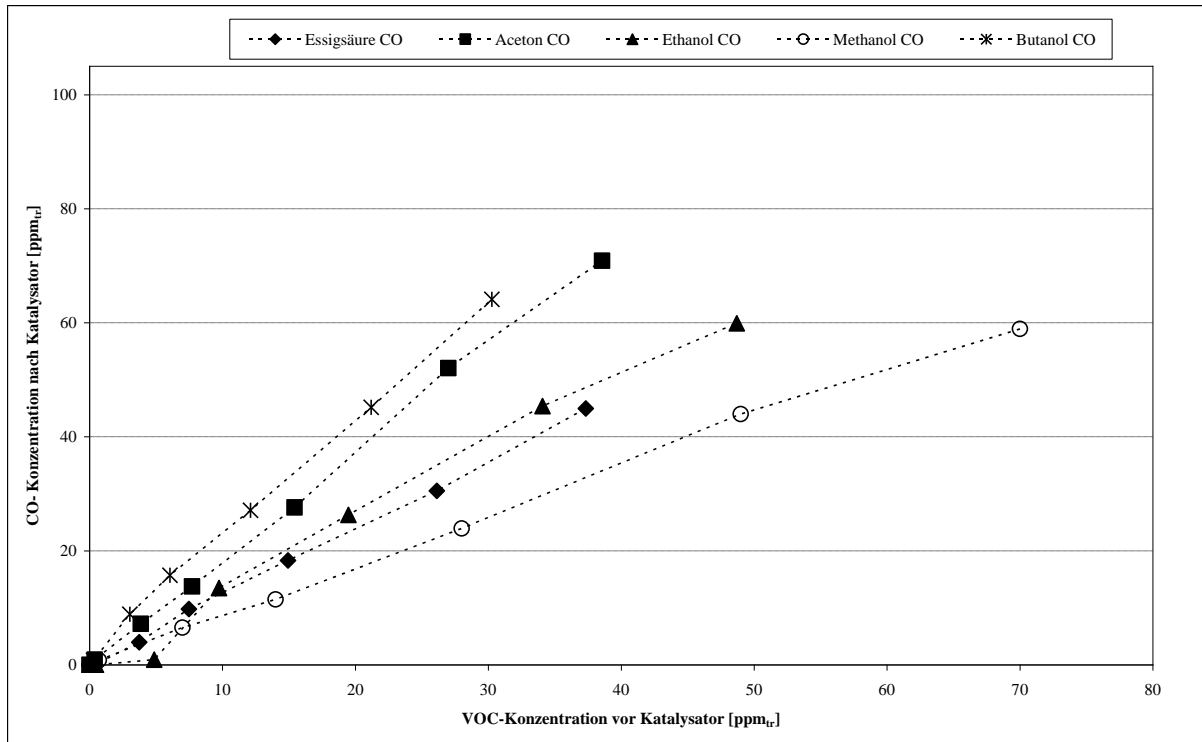


Abb. 4.15 CO-Bildung in Abhängigkeit von der VOC-Eingangskonzentration am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 21 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 40 µg/Nm³ Hg als HgCl₂)

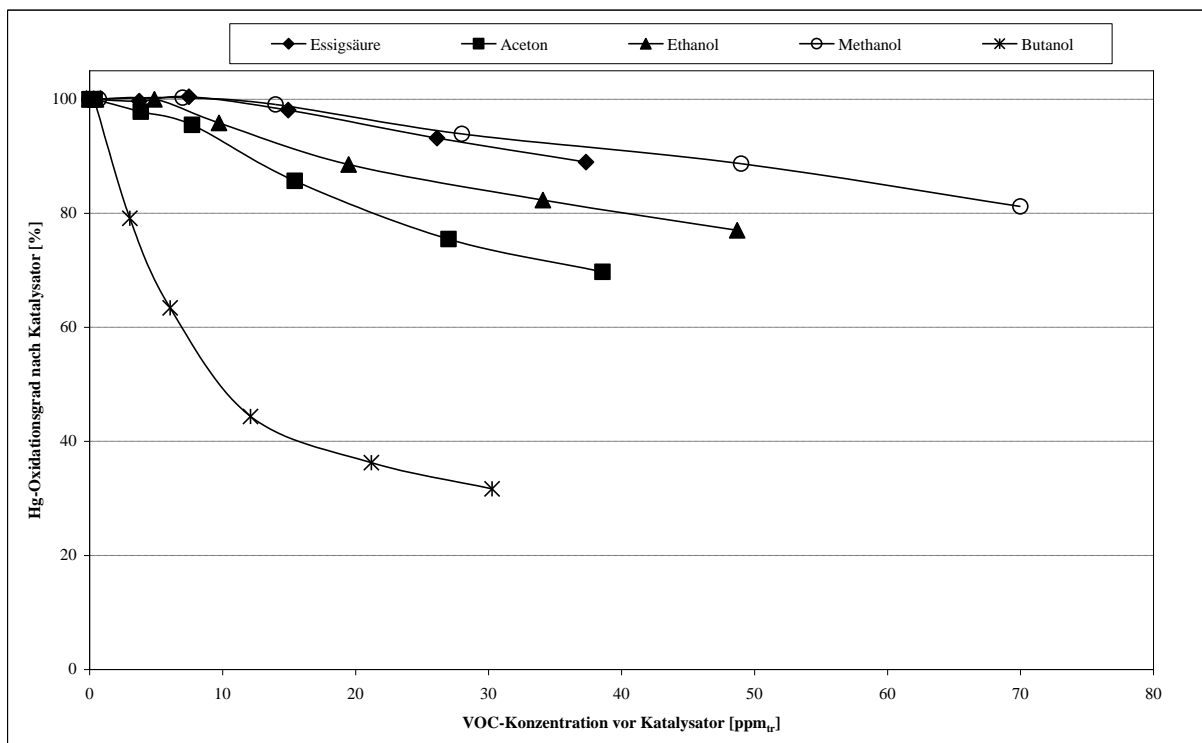


Abb. 4.16 Hg^{ox}-Reduktion in Abhängigkeit von der VOC-Eingangskonzentration am Standard-SCR-DeNO_x-Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 21 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 40 µg/Nm³ Hg als HgCl₂)

Bei Betrachtung der Stärke der Reduktionswirkung der einzelnen Kohlenwasserstoffe lässt sich für gleiche dosierte Konzentrationen in ppm_{tr} eine Erhöhung der Reduktionswirkung in der Reihenfolge

Methanol < Essigsäure < Ethanol < Aceton < Butanol

erkennen. Dies entspricht der Reihenfolge der Zunahme des molaren Kohlenstoffmassenanteils im Molekül der untersuchten Kohlenwasserstoffe (s. a. Tab. 4.12).

Tab. 4.12 Zusammensetzung der untersuchten Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffanteil im Molekül

VOC			Methanol	Essigsäure	Ethanol	Aceton	Butanol
Summenformel			CH ₄ O	C ₂ H ₄ O ₂	C ₂ H ₆ O	C ₃ H ₆ O	C ₄ H ₁₀ O
Molmasse	Gesamt	g/mol	32	60	46	58	74
	Anteil Kohlenstoff	g/mol	12	24	24	36	48
	Anteil Wasserstoff	g/mol	4	4	6	6	10
	Anteil Sauerstoff	g/mol	16	32	16	16	16
C-Verhältnis	Anteil Kohlenstoff : Σ(Anteil (Wasserstoff+Sauerstoff))		0,60	0,67	1,09	1,64	1,85

Die Unterschiede in der Reduktionswirkung einzelner Kohlenwasserstoffverbindungen sind demnach in erster Näherung abhängig von der zu oxidierenden Konzentration an Kohlenstoff. Letztendlich bestätigen aber auch die Untersuchungen in VOC-haltigen Abgasen die Hypothese zur induzierten Quecksilberreduktion an DeNO_x-Katalysatoren.

4.5 Einfluss des Katalysatormaterials auf die Quecksilberoxidation und -reduktion

Die vorangegangenen Untersuchungen in den Kapiteln 4.1 bis 4.4 zum Einfluss der Abgasbestandteile und zum Reaktionsgeschehen des Quecksilbers sind alle mit dem gleichen Standard-Wabenkatalysator (BASF) durchgeführt worden. Im vorliegenden Kapitel wird der Einfluss von Art und Zusammensetzung des Katalysators auf das bisher beobachtete Verhalten von Quecksilber näher untersucht.

4.5.1 Katalysatorart und -zusammensetzung im DeNOx-inaktiven Zustand

Für verschiedene technische Waben- und Plattenkatalysatoren wird im Standardabgas und unter Standardbedingungen (4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O und 100 mg/m³_{tr} HCl) bei 390 °C der Quecksilber-Oxidationskoeffizient (k_{Hg} , s. a. Gl. 4.2) im DeNOx-inaktiven Zustand bestimmt. In Abb. 4.17 sind die ermittelten k_{Hg} -Werte in Abhängigkeit von der V₂O₅-Konzentration der Katalysatoren dargestellt.

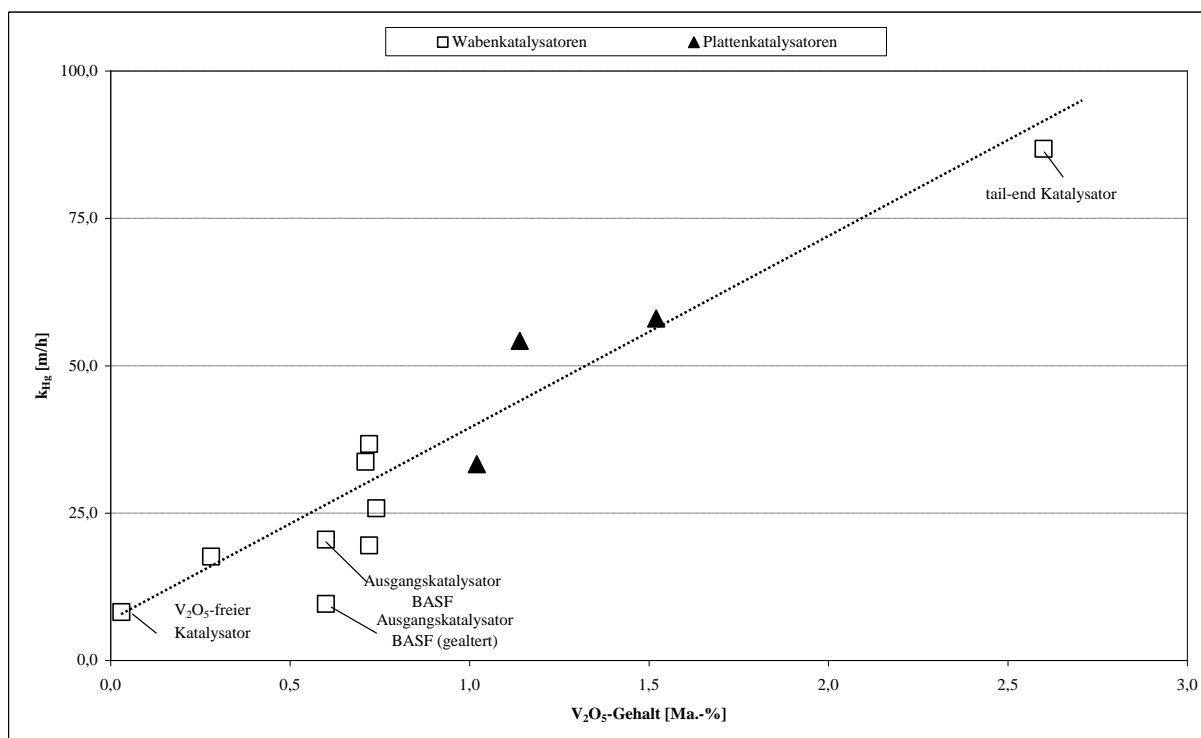


Abb. 4.17 Einfluss des Vanadium-Gehaltes auf den k_{Hg} -Wert für die Oxidation von elementarem Quecksilber an DeNOx-inaktiven Waben- und Plattenkatalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

In Abb. 4.17 wird deutlich, dass die Oxidationsfähigkeit der Katalysatoren mit zunehmendem Anteil an aktiver Vanadium-Komponente ansteigt, wobei in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen dem k_{Hg} -Wert und dem Vanadiumgehalt des Katalysators zu bestehen scheint. Die höchste Oxidation von elementarem Quecksilber wird an dem KWH-Katalysator mit 2,6 Ma.-% V_2O_5 und einem k_{Hg} -Wert von 86,6 m/h erzielt. Dieses Beispiel zeigt, welches Quecksilber-Oxidationspotenzial an DeNO_x-Katalysatoren möglich ist. Technisch wird dieser Katalysator jedoch nur als Tail-End-Katalysator verwendet. Aufgrund seiner hohen SO_2/SO_3 -Konversionsrate und des geringen Pitches spielt dieser Katalysator praktisch keine Rolle für eine Rohgas-SCR. Die geringste Quecksilberoxidation (k_{Hg} 8,2 m/h) wird an einem weitgehend vanadiumfreien Versuchs-Wabenkatalysator gemessen. Die hier beobachtete Quecksilber-Oxidation ist vermutlich auf die oxidierende Wirkung des enthaltenen Wolframoxids (WO_3) zurückzuführen, siehe Tab. 3.3.

Ebenfalls durchweg hohe Oxidationskoeffizienten besitzen die untersuchten Plattenkatalysatoren.

Von den betrachteten Katalysatoren wird zusätzlich die DeNO_x-Aktivität in Microscale-Anlagen (k_{DeNO_x}) angelehnt an die VGB-Richtlinie 302 [VGB 1998] bei einem α -Verhältnis von 1,2 (500 ppm_{tr} NH_3 und 400 ppm_{tr} NO) bestimmt (s. a. Abb. 4.18). Die DeNO_x-Aktivität steigt ebenfalls in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt der Katalysatoren. Wobei hier aber mehr ein logarithmischer Zusammenhang deutlich wird.

In beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass sich Quecksilberoxidations- und DeNO_x-Aktivität des Ausgangskatalysators (BASF) durch Alterung merklich verringern.

Bei Bildung des Verhältnisses zwischen k_{DeNO_x} und k_{Hg} in Tab. 4.13 wird deutlich, dass der Quecksilberaktivitätskoeffizient nicht direkt von der meist bekannten DeNO_x-Aktivität abgeleitet werden kann.

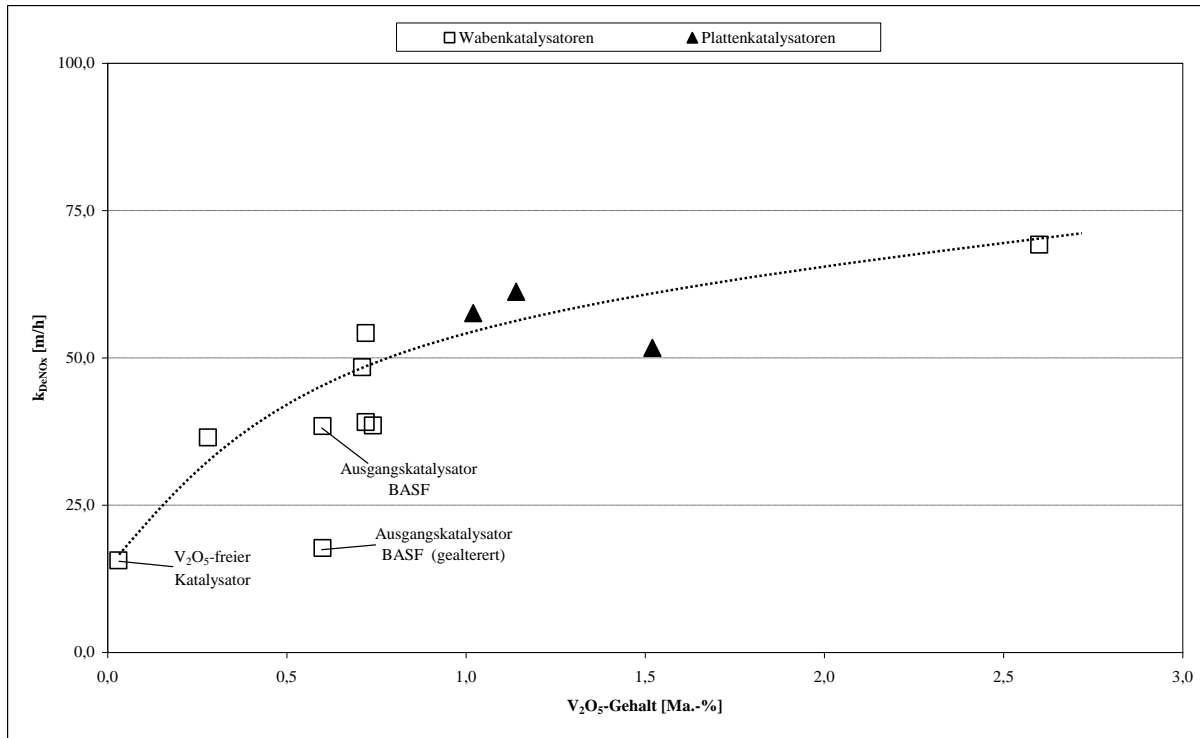


Abb. 4.18 DeNOx-Aktivitäten der untersuchten Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 500 ppm_{tr} NH₃, α = 1,2)

Tab. 4.13 Gegenüberstellung der Eigenschaften der untersuchten Katalysatoren und der ermittelten Koeffizienten für Hg^{el}-Oxidation und DeNOx-Aktivität

Katalysator	Typ	V ₂ O ₅ -Gehalt %	Pitch mm	k _{Hg} m/h	k _{DeNOx} m/h	k _{DeNOx} /k _{Hg}
BASF (neu)	Wabe	0,60	7,33	20,5	38,4	1,9
BASF (gealtert)	Wabe	0,60	7,33	9,6	17,7	1,8
Ceram A	Wabe	0,72	6,05	36,4	54,1	1,5
Ceram B	Wabe	0,71	6,05	33,4	48,4	1,4
Cormetech A	Wabe	0,74	7,16	25,8	38,5	1,5
Cormetech B	Wabe	0,72	9,20	19,5	39,1	2,0
KWH A	Wabe	0,28	7,11	17,6	36,5	2,1
KWH B	Wabe	2,60	4,20	86,6	69,2	0,8
KWH C	Wabe	0,00	4,20	8,2	15,6	1,9
Argillon	Platte	1,02	4,00	33,3	56,1	1,7
BHK A	Platte	1,14	4,00	54,2	65,8	1,2
BHK B	Platte	1,52	4,00	58,0	55,6	1,0

4.5.2 Katalysatorart und -zusammensetzung im DeNO_x-aktiven Zustand

In einer weiteren Versuchsreihe wird vergleichend zum Standardkatalysator BASF das Reaktionsgeschehen für die verschiedenen Katalysatoren im DeNO_x-aktiven Zustand bei einem α -Verhältnis von $\alpha = 0,75$ untersucht.

Der gemessene Hg-Oxidationsgrad nach der 1. und 2. Lage verschiedener DeNO_x-aktiver Katalysatormaterialien bei Dosierung von elementarem Quecksilber vor Reaktor ist in Abb. 4.19 und Tab. 7.7 dargestellt. Als Referenz ist parallel der Verlauf am BASF-Katalysator im DeNO_x-inaktiven und DeNO_x-aktiven Zustand aufgetragen. Die Hg-Oxidationsgrade der untersuchten Katalysatoren nehmen über die 1. und 2. Lage des DeNO_x-aktiven Katalysators im Vergleich zum Katalysatoreingang zu. Die beiden untersuchten Ceram-Wabekatalysatoren zeigen untereinander identische Verläufe der Hg-Oxidation über die einzelnen Lagen. Mit dem BASF-Ausgangskatalysator verglichen, ist der Oxidationsgrad am DeNO_x-aktiven Ceram-Katalysator nach der 1. Lage etwas geringer, nach der 2. Lage gleich dem BASF-Katalysator im DeNO_x-aktiven Zustand. Die ursprünglich höhere Quecksilberoxidationsfähigkeit der Ceram-Katalysatoren gegenüber dem BASF-Katalysator, definiert durch k_{Hg} -Wert unter DeNO_x-inaktiven Bedingungen, wird durch die gleichzeitige Erhöhung der DeNO_x-Aktivität und der damit verbundenen gesteigerten Hg^{ox}-Reduktion unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht durch einen höheren Hg-Oxidationsgrad deutlich.

Für das DeNO_x-aktive Argillon-Plattenmaterial ergeben sich über beide Lagen erhöhte Oxidationsgrade im Vergleich zum BASF- und den Ceram-Katalysatoren. Vor allem durch die vergleichbaren Werte für Quecksilberoxidationsgrad und DeNO_x-Aktivität zwischen Argillon und Ceram wird dieses Ergebnis so nicht erwartet. Nochmals deutlich gesteigert werden die Hg-Oxidationsgrade bei Verwendung der BHK-Platten. Diese erreichen sogar im DeNO_x-aktiven Zustand eine höhere Hg-Oxidation als der Standardkatalysator (BASF) im DeNO_x-inaktiven Zustand.

Ebenfalls untersucht wird das Verhalten dieser Katalysatoren mit Modellabgasen, welche oxidiertes Quecksilber enthalten (Abb. 4.20 und Tab. 7.8). Im DeNO_x-inaktiven Ausgangszustand zeigt der Standardkatalysator (BASF) keinen Einfluss auf den Oxidationsgrad (siehe Kap. 4.4). Durch den Stickoxidabbau wird eine Reduktion des oxidierten Quecksilbers induziert – die sich durch den Rückgang der Oxidationsgrade nach der 1. und 2. Katalysatorlage aufzeigt. Ähnlich verhalten sich die Ceram-Wabekatalysatoren, wobei die induzierte Reduktion hier stärker ausgeprägt ist als am BASF-Material.

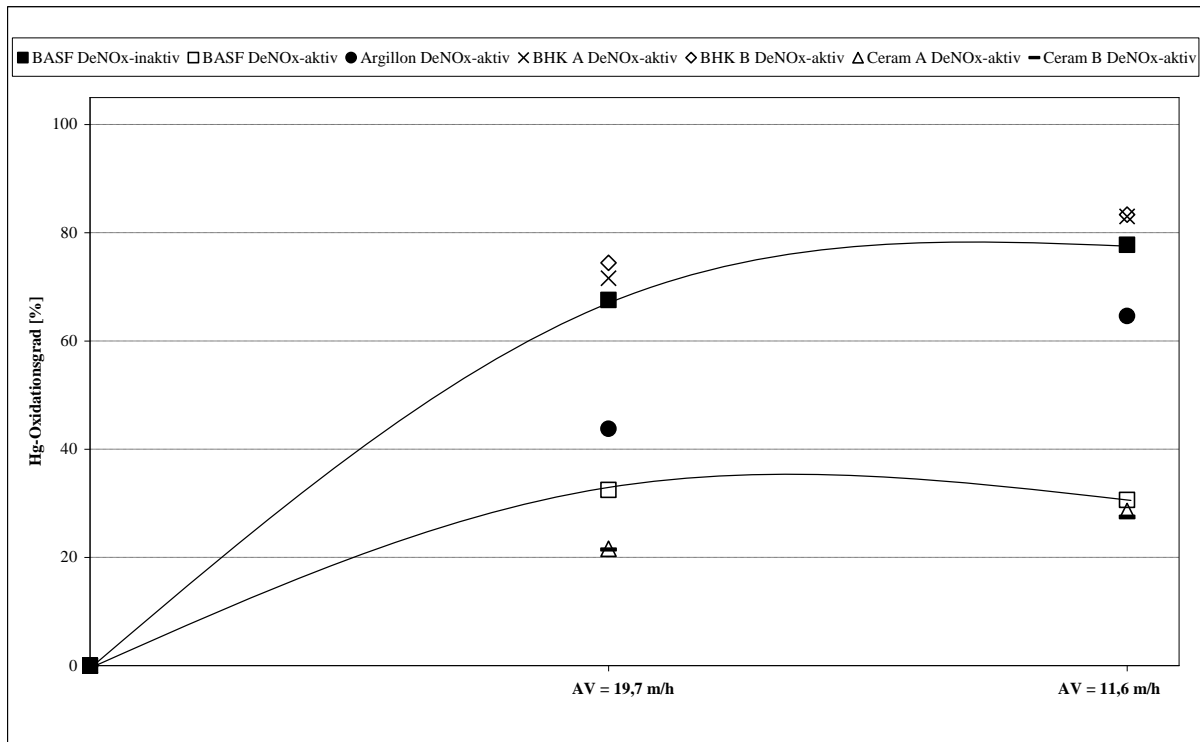


Abb. 4.19 Vergleich der Hg^{el}-Oxidation an verschiedenen DeNOx-aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 300 ppm_{tr} NH₃, α = 0,75)

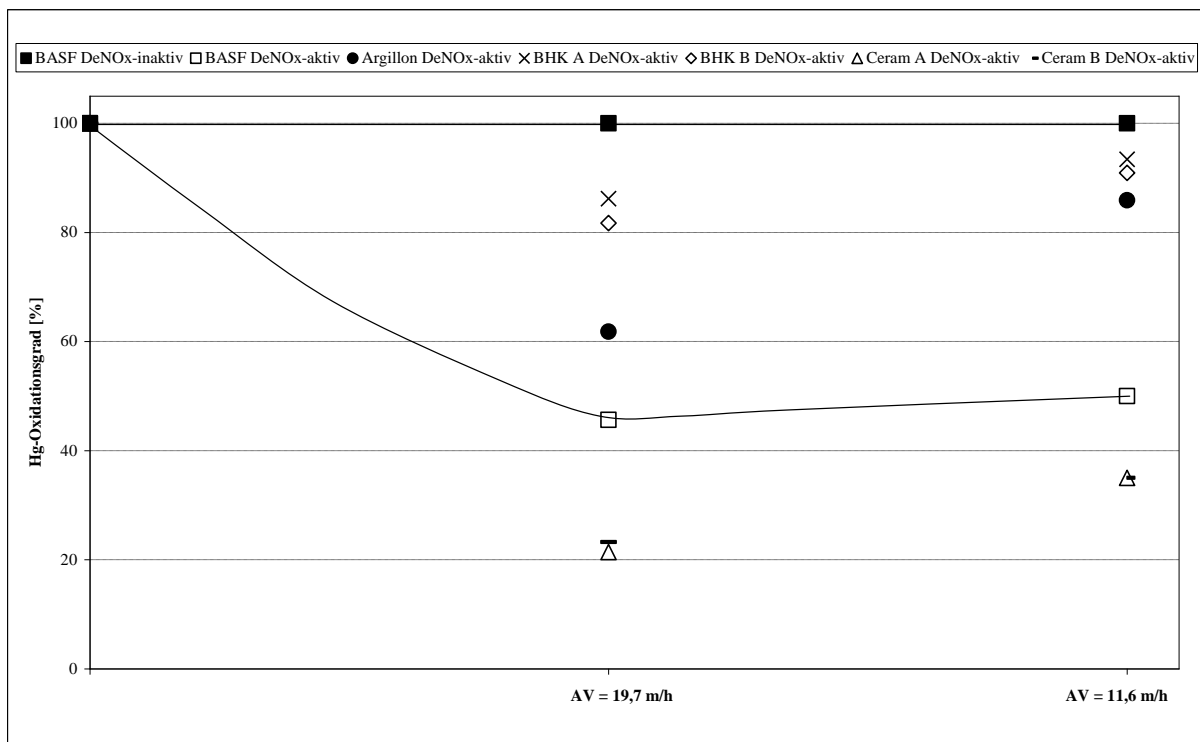


Abb. 4.20 Vergleich der HgCl₂-Reduktion an verschiedenen DeNOx-aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 300 ppm_{tr} NH₃, α = 0,75)

Für die untersuchten Plattenmaterialien (Argillon und BHK) sind die Oxidationsgrade nach einer oder zwei DeNO_x-aktiven Lagen höher als am BASF-Material.

Die untersuchten Katalysatoren zeigen auch für den DeNO_x-aktiven Zustand und unter vergleichbaren Bedingungen deutlich Unterschiede im Quecksilberoxidationsgrad. Dabei werden vor allem an den untersuchten Plattenkatalysatoren hohe Oxidationsgrade erzielt.

4.5.3 Katalysatorwandstärke im DeNO_x-aktiven Zustand

Neben der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich SCR-DeNO_x-Katalysatoren auch in den geometrischen Abmessungen wie Pitch und Wandstärke. Der Einfluss der Wandstärke auf die Oxidation von elementarem Quecksilber wird ebenfalls untersucht. Dafür stehen zwei Katalysatoren der Fa. Ceram mit identischem Pitch und unterschiedlicher Wandstärke (Ceram A mit 0,8 und Ceram B mit 0,9 mm) zur Verfügung. Die Oxidation von elementarem Quecksilber am DeNO_x-inaktiven und DeNO_x-aktiven Material wird für zwei Flächengeschwindigkeiten (AV 19,7 m/h und AV 11,6 m/h) untersucht (Abb. 4.21). Im DeNO_x-inaktiven Zustand sind die Unterschiede der Quecksilberoxidationskoeffizienten mit 36,4 m/h für Ceram A und 33,4 m/h für Ceram B gering. Vergleichbar gering ist auch die Differenz der vermessenen DeNO_x-Aktivität mit 54,1 m/h für Ceram A und 48,4 m/h für Ceram B.

Für die Oxidation von elementarem Quecksilber zeigt sich, dass unter vergleichbaren Ausgangsbedingungen wie Flächengeschwindigkeit und α -Verhältnis nahezu identische Oxidationsgrade für beide Katalysatormaterialien im DeNO_x-aktiven Zustand erreicht werden. Ein Einfluss der Wandstärke auf die Hg^{el}-Oxidation ist somit nur gering ausgeprägt.

Für das Verhalten von oxidiertem Quecksilber am DeNO_x-inaktiven und -aktiven Katalysator zeigt sich ebenfalls kein signifikanter Einfluss der Wandstärke (Abb. 4.22). Ausgehend von einem Oxidationsgrad von 100 % am inaktiven Katalysator, verringert sich dieser mit einsetzender DeNO_x-Reaktion und steigendem α -Verhältnis für beide Katalysatoren gleichartig. Unterschiede zwischen den Katalysatormaterialien treten in dieser Versuchsreihe nicht signifikant bzw. nur geringfügig bei zwei Messungen auf.

Die Wandstärke des untersuchten Ceram-Katalysators zeigt in den durchgeführten Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss auf das Quecksilberoxidations- und Quecksilberreduktionsverhalten. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird deutlich, dass sich das Reaktionsgeschehen für die Quecksilberoxidation und -reduktion vermutlich auf einen

dünnen Volumenbereich an der Katalysatoroberfläche analog zum Reaktionsgeschehen der DeNO_x-Reaktion (s. a. Kap. 2.3.1) beschränkt. Eine zusätzliche Bereitstellung von Katalysatorvolumen durch Erhöhung der Wandstärke besitzt keinen nachweisbaren positiven Effekt auf den Quecksilberoxidationsgrad.

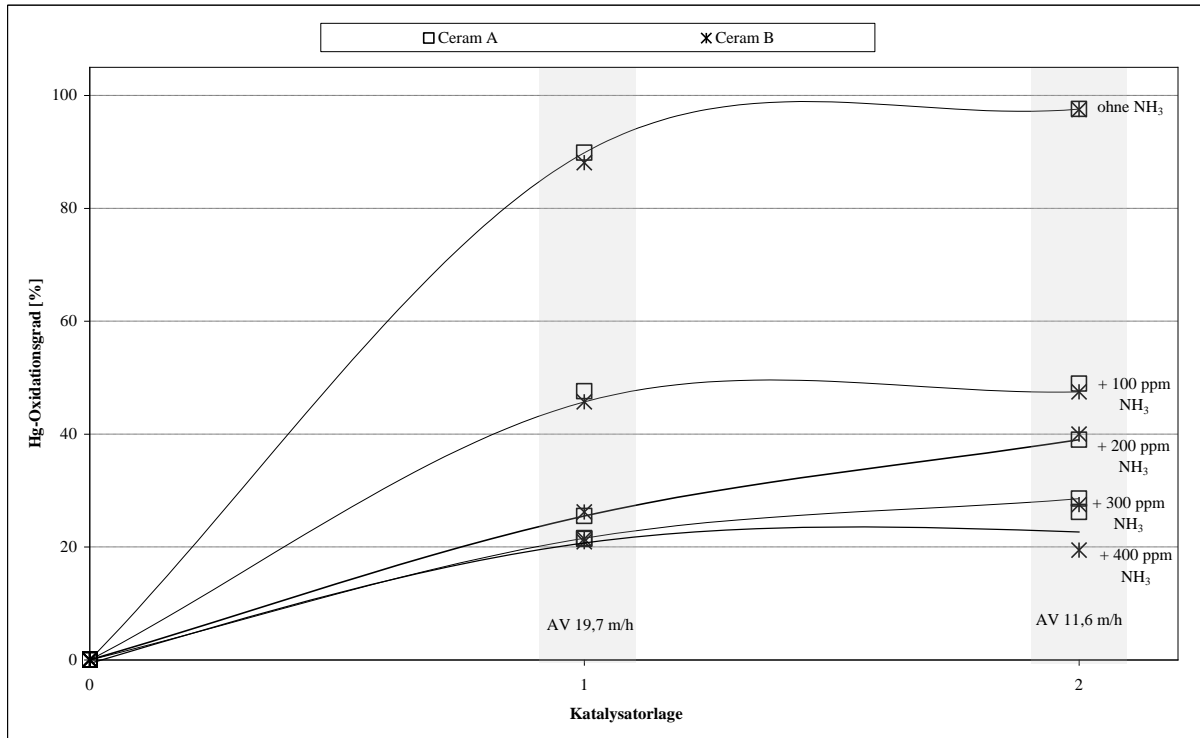


Abb. 4.21 Hg^{el}-Oxidation für zwei Wabenkatalysatoren mit unterschiedlicher Wandstärke (Ceramic A mit 0,8 mm und Ceramic B mit 0,9 mm, 390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 0 – 400 ppm_{tr} NH₃)

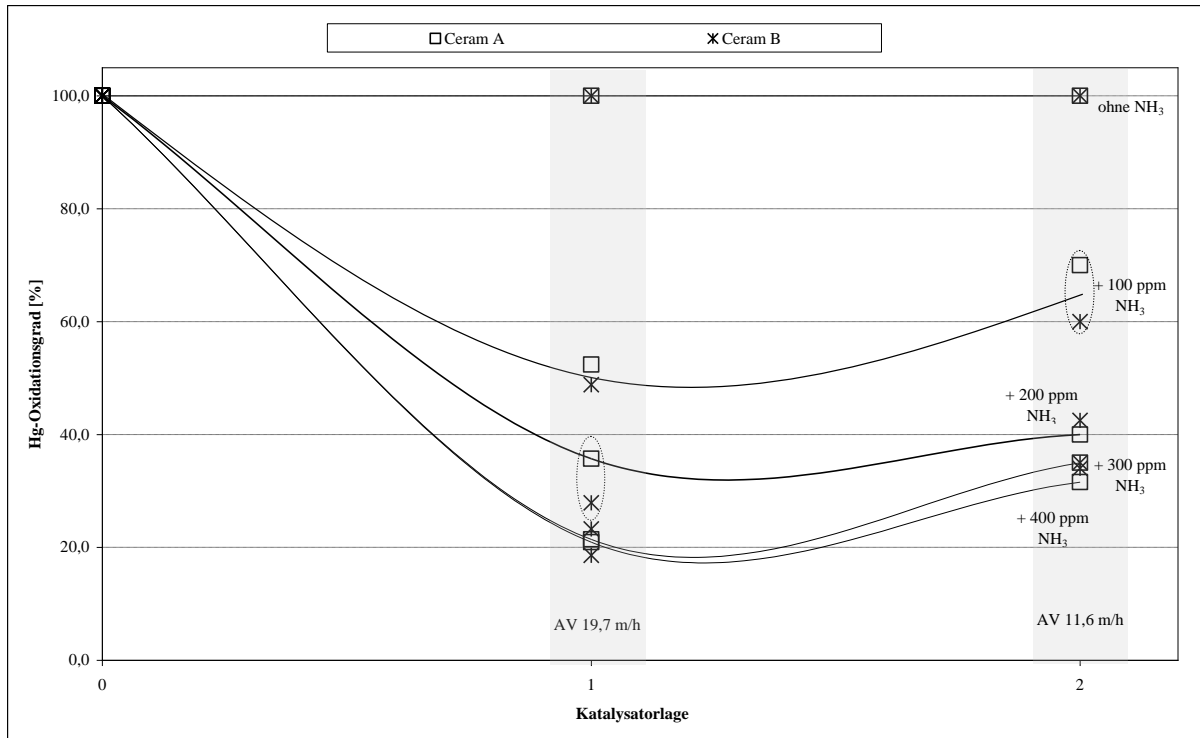


Abb. 4.22 HgCl₂-Reduktion für zwei Wabenkatalysatoren mit unterschiedlicher Wandstärke (Ceramic A mit 0,8 mm und Ceramic B mit 0,9 mm, 390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 0 – 400 ppm_{tr} NH₃)

4.5.4 Katalysator-Plattenabstand im DeNO_x-inaktiven Zustand

Die Untersuchungen zum Einfluss der Wandstärke zeigen, dass keine signifikante Beeinflussung auf das Hg-Reaktionsgeschehen zu erkennen ist. DeNO_x-Katalysatoren unterscheiden sich im Allgemeinen auch in der Wabenkanalgröße bzw. im Plattenabstand. Eine Variation des Plattenabstandes und Untersuchungen zum Einfluss auf das Quecksilberreaktionsgeschehen sind mithilfe des vorhandenen Plattenhalters möglich. Dafür werden zwei Platten eines Katalysatormaterials (BHK A mit 1,14 Ma.-% V₂O₅) mit unterschiedlichen Abständen (3, 7,5 und 12 mm) eingebaut. Untersucht werden drei Flächengeschwindigkeiten (25, 19,7 und 11,6 m/h) durch entsprechende Variation des Abgasstroms. Eine Änderung des AV durch Erhöhung des Katalysatormaterials analog zum Wabenmaterial ist bei den Plattenkatalysatoren mit der vorhandenen Versuchstechnik nicht realisierbar. Die weiteren abgasseitigen Parameter entsprechen den Standardwerten aus Tab. 4.1.

Vermessen wird die Hg^{el}-Oxidation im 100 mg/m³_{tr}-HCl-haltigen Abgas im DeNO_x-inaktiven Zustand sowie die DeNO_x-Aktivität. Die gemessenen k_{Hg}- und k_{DeNO_x}-Werte sind in der Tab. 4.14 und der Abb. 4.23 dargestellt. Dabei zeigt sich deutlich, dass mit steigendem Plattenabstand die Quecksilberoxidation von 54,2 m/h auf 24,8 m/h abnimmt. Analog dazu sinkt die DeNO_x-Aktivität ebenfalls mit steigendem Plattenabstand (von 65,8 auf 46,3 m/h). Aus dem Verhältnis von k_{DeNO_x} zu k_{Hg} ist ersichtlich, dass die Oxidation von elementarem Quecksilber stärker vom Plattenabstand beeinflusst wird als die DeNO_x-Reaktion.

Aufgrund der hier festgestellten Effekte bei Änderung des Plattenabstandes lässt sich auf einen direkten Einfluss der Stofftransportvorgänge aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche schließen. Für die Geschwindigkeit der DeNO_x- und der Quecksilberreaktion ist die Diffusion der Moleküle an die aktiven Zentren ein mitbestimmender Schritt. Bei Vergrößerung des Plattenabstandes verringert sich der Umsatz durch die erhöhte Diffusionszeit an die Katalysatoroberfläche. Durch die höhere Molmasse von Quecksilber gegenüber Stickstoffmonoxid und eine damit verbundene geringere Diffusionsgeschwindigkeit tritt der Effekt der Aktivitätsminderung mit steigendem Plattenabstand vermutlich wesentlich deutlicher bei der Quecksilberoxidation auf.

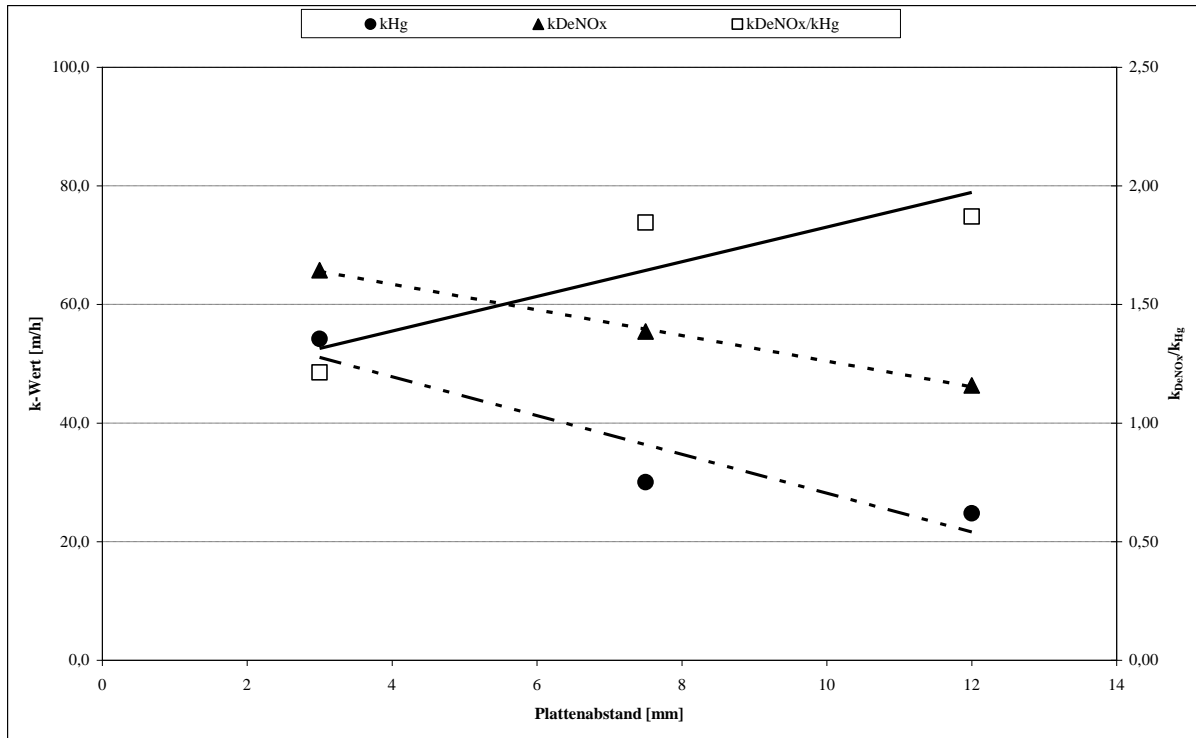


Abb. 4.23 Mittlere k_{Hg} - und k_{DeNO_x} -Koeffizienten und das Verhältnis beider Werte in Abhängigkeit vom Plattenabstand des Katalysators BHK A (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

Tab. 4.14 Mittlere k_{Hg} - und k_{DeNO_x} -Koeffizienten und das Verhältnis beider Werte in Abhängigkeit vom Plattenabstand des Katalysators BHK A (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

	Plattenabstand mm	AV m/h	k _{DeNOx} m/h	k _{Hg} m/h	k _{DeNOx} /k _{Hg}
Mittelwert	3	25	65,8	56,3	
	3	19,7	69,6	52,9	
	3	11,6	61,9	53,4	
			65,8	54,2	1,21
Mittelwert	7,5	25	59,2	29,1	
	7,5	19,7	55,3	34,3	
	7,5	11,6	51,8	26,7	
			55,4	30,0	1,85
Mittelwert	12	25	48,6	23,2	
	12	19,7	47,7	28,3	
	12	11,6	42,7	22,8	
			46,3	24,8	1,87

5 Modellierung des Reaktionsgeschehens von Quecksilber in SCR-DeNO_x-Anlagen

Anhand der bisher beobachteten Phänomene lassen sich für das Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen am DeNO_x-Katalysator zwei gegenläufige Reaktionen feststellen.

- a) Elementares Quecksilber wird in halogenhaltigen Abgasen am DeNO_x-inaktiven Katalysator in die oxidierte Form überführt. Dies ist in einer vereinfachten Abgasmatrix separat messbar und über eine Reaktion mit der Ordnung 1 beschreibbar. Der Einfluss weiterer Abgasbestandteile (z. B. NO, SO₂, CO₂) ist nachweisbar und lässt sich vereinfacht auch numerisch beschreiben.
- b) Oxidiertes Quecksilber wird am DeNO_x-aktiven Katalysatormaterial reduziert und in die elementare Form überführt. Diese Reaktion überlagert sich mit der gleichzeitig stattfindenden Oxidation von elementarem Quecksilber. Es ist es momentan nicht möglich, das Reduktionsvermögen separat messtechnisch zu erfassen und ebenfalls mithilfe eines mathematischen Reaktionskoeffizienten zu beschreiben.

Trotzdem soll das Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen an einem DeNO_x-Katalysator in Abhängigkeit aller untersuchten Einflussfaktoren näherungsweise modellhaft beschrieben werden, um damit z. B. für nicht untersuchte Betriebszustände die Bildung von oxidiertem oder elementarem Quecksilber abzuschätzen.

Für die Erstellung eines vereinfachten Modells zur Beschreibung der Vorgänge für Quecksilber am Katalysator werden folgende Festlegungen getroffen:

- Die Konzentrationsangaben für Hg^{ges}, Hg^{el} und Hg^{ox} erfolgen in µg/Nm³ und als Hg⁰.
- Am Katalysator wird kein Quecksilber adsorbiert, d. h., die Hg^{ges}-Konzentration bleibt über den gesamten Katalysator konstant.
- Die Konzentrationen von O₂, HCl, HBr, H₂O und SO₂ bleiben über den gesamten Katalysator konstant.
- Als Basis zur Modellentwicklung dienen die am BASF-Wabenkatalysator gewonnenen Erkenntnisse und Zusammenhänge.

Die Oxidation von elementarem Quecksilber über bzw. die Konzentration an elementarem Quecksilber nach DeNO_x-inaktivem Katalysator lässt sich anhand des unter Standardbedingungen

- 390 °C
- 4 Vol.-% O₂
- 7 Vol.-% H₂O
- 100 mg/m³_{tr} HCl

ermittelten Quecksilberaktivitätskoeffizienten k_{Hg} herleiten. Dafür wird die Gleichung zur Definition des Katalysatorkoeffizienten für die Hg^{el}-Oxidation unter Standardbedingungen

$$k_{Hg} = -AV * \ln\left(1 - \frac{c_{Hg_{ein}^{el}} - c_{Hg_{aus}^{el}}}{c_{Hg_{ein}^{el}}}\right) \quad \text{Gl. 5.1}$$

k_{Hg} Hg-Oxidationsaktivitätskoeffizient in m/h

AV Flächengeschwindigkeit in m/h

$c_{Hg_{ein}^{el}}$ Konzentration des elementaren Quecksilbers am Reaktoreingang in µg/Nm³ und

$c_{Hg_{aus}^{el}}$ Konzentration des elementaren Quecksilbers am Reaktorausgang in µg/Nm³

zur Berechnung des verbleibenden elementaren Quecksilbers am Ausgang des Katalysators nach $c_{Hg_{aus}^{el}}$ umgestellt.

$$c_{Hg_{aus}^{el}} = c_{Hg_{ein}^{el}} * e^{-\frac{k_{Hg}}{AV}} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Die Menge an neugebildetem oxidiertem Quecksilber berechnet sich aus der Differenz des ursprünglich in den Katalysator eingetretenen elementaren Quecksilbers und des am Katalysatortende verbleibenden elementaren Quecksilbers.

$$c_{Hg_{ein}^{el}} - c_{Hg_{aus}^{el}} = c_{Hg_{neu}^{ox}} \quad \text{Gl. 5.3}$$

Wie in Kapitel 4.2 bereits beschrieben, beeinflussen weitere typischerweise im Abgas enthaltene Bestandteile die unter Standardbedingungen ermittelte Oxidationsfähigkeit des DeNO_x-Katalysators. Dies wird im Kapitel 4.2 über Einfluss- bzw. Minderungsfaktoren

bereits näherungsweise mathematisch beschrieben. Die einzeln ermittelten Faktoren sollen zu einem Gesamtkorrekturfaktor zusammengefasst werden.

$$f_{\text{Korrektur}} = f_{\text{Halogen}} * f_{\text{SO}_2} * f_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 5.4}$$

Die Wirkung bzw. Einflussfaktoren von HCl und HBr in Abhängigkeit ihrer Konzentration werden dabei als Additiv angenommen. Sodass sich für ein gleichzeitiges Dosieren von HCl und HBr in das Abgas folgender Ansatz ergibt:

$$f_{\text{Halogen}} = f_{\text{HCl}} + f_{\text{HBr}} \quad \text{Gl. 5.5}$$

Wie im Kapitel 4.2 beschrieben, mindert SO₂ im Abgas nur die durch HCl bedingte Quecksilberoxidation und ist in HBr-haltigen Modellabgasen nicht nachweisbar. Damit ergibt sich für die Oxidation von elementarem Quecksilber folgender Gesamteinflussfaktor auf den Aktivitätskoeffizienten:

$$f_{\text{Korrektur}} = (f_{\text{HCl}} * f_{\text{SO}_2} + f_{\text{HBr}}) * f_{\text{NO}} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Für die einzelnen Faktoren gelten wie bereits im Kapitel 4.2 definiert:

- HCl (gültig von 0 bis 100 mg/m³_{tr})

$$f_{c_{\text{HCl}}} = \frac{1 - e^{-\frac{c_{\text{HCl}}}{a_{\text{HCl}}}}}{1 - e^{-\frac{c_{\text{HCl,Standard}}}{a_{\text{HCl}}}}} \quad \text{Gl. 5.7}$$

mit

c_{HCl} HCl-Konzentration im Abgas [mg/m³_{tr}]

$c_{\text{HCl,Standard}}$ HCl-Konzentration unter Standardbedingungen [mg/m³_{tr}]

a_{HCl} Anpassungsvariable $a_{\text{HCl}} = 35 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$

- HBr (gültig von 0 bis 10 mg/m³_{tr})

$$f_{c_{HBr}} = \frac{1 - e^{-\frac{c_{HBr}}{a_{HBr}}}}{1 - e^{-\frac{c_{HBr\text{Referenz}}}{a_{HBr}}}} \quad \text{Gl. 5.8}$$

mit

c_{HBr} HBr-Konzentration im Abgas [mg/m³_{tr}]

$c_{HBr\text{Referenz}}$ HBr-Konzentration unter Referenzbedingungen 10 mg/m³_{tr}

a_{HBr} Anpassungsvariable $a_{HBr} = 2,14 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$

- SO₂ (gültig von 0 bis 6.000 mg/m³_{tr} SO₂)

$$f_{c_{SO_2}} = e^{-a_{SO_2} * c_{SO_2}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

mit

c_{SO_2} SO₂-Konzentration im Abgas [mg/m³_{tr}]

a_{SO_2} Anpassungsvariable $a_{SO_2} = 8,86935 * 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mg}$

- NO (gültig von 0 bis 400 ppm_{tr})

$$f_{c_{NO}} = 1 + 0,5 * \frac{1 - e^{-\frac{c_{NO}}{a_{NO}}}}{1 - e^{-\frac{c_{NO\text{Referenz}}}{b_{NO}}}} \quad \text{Gl. 5.10}$$

mit

c_{NO} NO-Konzentration im Abgas [ppm_{tr}]

$c_{NO\text{Referenz}}$ NO-Konzentration im Referenzversuch 400 ppm_{tr}

a_{NO}, b_{NO} Anpassungsvariablen $a_{NO} = 58 \text{ ppm}_{tr}$, $b_{NO} = 182 \text{ ppm}_{tr}$

Damit ergibt sich für die Restmenge an elementarem Quecksilber nach DeNO_x-inaktivem Katalysator bzw. für die Oxidation von elementarem Quecksilber in die oxidierte Form in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt, HBr-Gehalt, SO₂-Gehalt und NO-Gehalt des Abgases folgende Gleichung:

$$c_{Hg_{aus}^{el}} = c_{Hg_{ein}^{el}} * e^{-\frac{f_{Korrektur} * k_{Hg}}{AV}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

Auf eine Berücksichtigung der mindernden Wirkung von NH₃ wird hier verzichtet. Technisch wird ein Katalysator nur bei gleichzeitigem Auftreten von NO mit NH₃ beaufschlagt. Das gleichzeitige Auftreten von Ammoniak und Stickstoffmonoxid verursacht jedoch die induzierte Quecksilberreduktion, welche nachfolgend mathematisch beschrieben und berücksichtigt werden soll.

Die Reduktion von oxidiertem Quecksilber am DeNO_x-aktiven Katalysator soll vereinfacht ebenfalls einer Reaktion mit der Ordnung 1 folgen und damit analog zur Oxidation von elementarem Quecksilber mit einem Reaktionskoeffizienten beschrieben werden. Das bedeutet: Die Neubildung von elementarem Quecksilber durch Reduktion ist abhängig von der vorhandenen Konzentration an oxidiertem Quecksilber und einem Quecksilberreduktionskoeffizienten $k_{Hg}^{Reduktion}$.

$$k_{Hg}^{Reduktion} = -AV * \ln\left(1 - \frac{c_{Hg_{ein}^{ox}} - c_{Hg_{aus}^{ox}}}{c_{Hg_{ein}^{ox}}}\right) \quad \text{Gl. 5.12}$$

Durch Umstellung der Gleichung

$$c_{Hg_{aus}^{ox}} = c_{Hg_{ein}^{ox}} * e^{-\frac{k_{Hg}^{Reduktion}}{AV}} \quad \text{Gl. 5.13}$$

und Bildung der Differenz zwischen dem oxidierten Quecksilber am Reaktoreingang und Reaktorausgang lässt sich die Konzentration an durch Reduktion neugebildetem elementarem Quecksilber ermitteln.

$$C_{Hg_{neu}^{el}} = C_{Hg_{ein}^{ox}} - C_{Hg_{aus}^{ox}}$$

Gl. 5.14

Messtechnisch ist der Reduktionskoeffizient nicht direkt bestimmbar, da die einsetzende Bildung von elementarem Quecksilber automatisch wieder zu einer Oxidationsreaktion am Katalysator führt. Eine alleinige Betrachtung der Reduktion analog der Hg^{el}-Oxidation am DeNOx-inaktiven Katalysator ist nicht möglich.

Weiterhin ist die Stärke der Reduktion abhängig von der Menge an abgebautem NO am Katalysator. Dies ist durch den unterschiedlichen Einfluss der verschiedenen α -Verhältnisse beobachtbar. Über die Länge des Katalysators verringert sich die Konzentration an abbaubarem Stickoxid aufgrund der DeNOx-Reaktion. Damit verringert sich ebenfalls der reduktive Einfluss auf die oxidierten Quecksilberverbindungen. Messtechnisch beobachtbar ist, dass besonders in der ersten Lage der untersuchten Katalysatoren eine starke Reduktion stattfindet. Mit abklingender DeNOx-Reaktion über die Lagen 2 und 3 wird dieser Effekt gemindert und die Oxidation von elementarem Quecksilber beeinflusst mehr die Gesamtreaktion. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Hg-Reduktion ist damit abhängig von der Menge an abgebautem NO. Die Quecksilberreduktionsaktivität bzw. der Reduktionskoeffizient müssen daher aus den Messungen am DeNOx-aktiven Katalysator unter Berücksichtigung der bekannten Quecksilberoxidationsvorgänge abgeschätzt werden.

Zur Vereinfachung der Modellierung wird in einem ersten Ansatz der Reduktionskoeffizient $k_{Hg}^{Reduktion}$ mit dem experimentell ermittelten Oxidationskoeffizienten k_{Hg} gleichgesetzt. Durch Einführung eines weiteren Faktors soll der Einfluss der DeNOx-Reaktion bzw. des NO-Abbaus berücksichtigt werden.

Neben dem Reaktionskoeffizienten für die Oxidation von elementarem Quecksilber (k_{Hg}) wird für die DeNOx-Katalysatoren experimentell der Reaktionskoeffizient der DeNOx-Reaktion ermittelt: k_{DeNOx} . Damit lässt sich für vorgegebene Gehalte an NO und NH₃ im Abgas der Verlauf des Stickoxidabbaus über die Katalysatorlänge beschreiben (s. a. Abb. 5.1) und qualitativ der Einfluss auf die Quecksilberreduktion abschätzen.

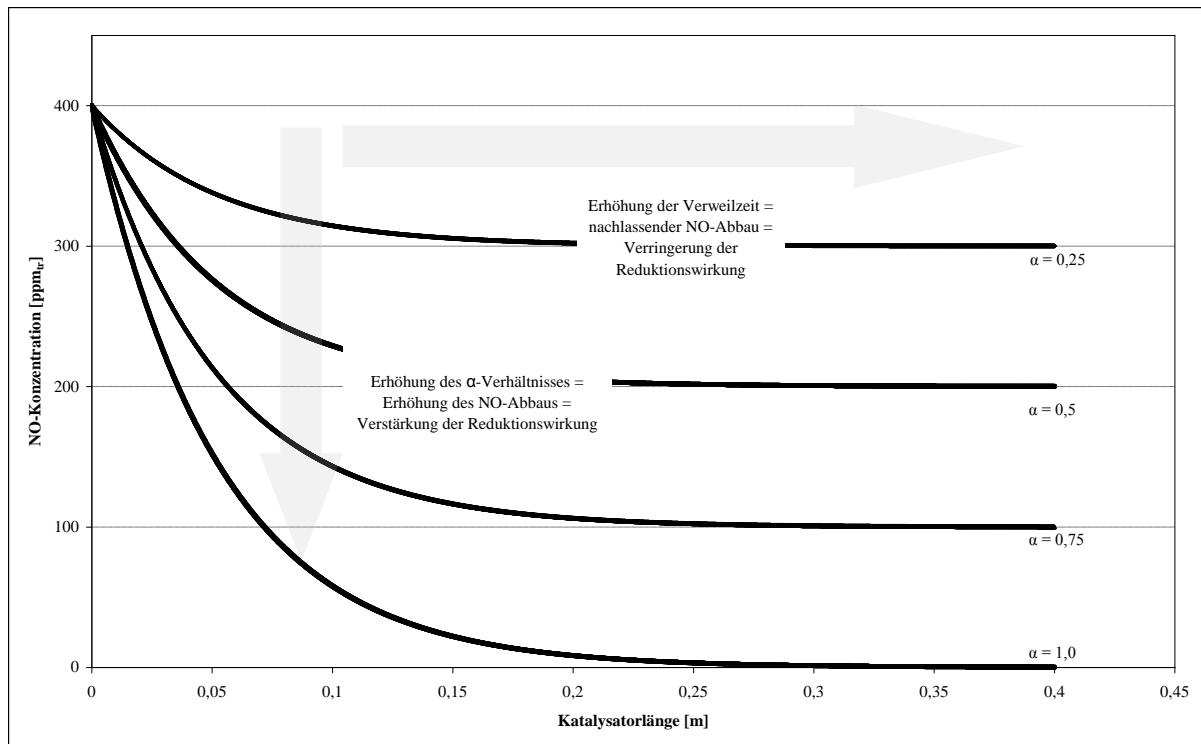


Abb. 5.1 Berechneter Verlauf der NO-Konzentration in Abhängigkeit der Katalysatorlänge und unterschiedlicher NH₃-Gehalte (BASF-Katalysator, 390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 400 ppm_{tr} NO, 0 – 400 ppm_{tr} NH₃)

Um die Reduktion von oxidiertem Quecksilber und damit den Reduktionskoeffizienten bzw. den notwendigen Korrekturfaktor an den am Katalysator stattfindenden Stickoxidabbau anzupassen, werden die in Kapitel 4.4 beobachteten Phänomene

- starker Einfluss bei $\alpha = 0,25$
- nur geringe Steigerung der Reduktion bei α -Erhöhung von 0,25 bis 1
- scheinbar kein linearer Zusammenhang zwischen der Menge an abgebautem NO und der Hg-Reduktion

bei der Formulierung des Einflussfaktors auf die Hg-Reduktion berücksichtigt. Dabei muss der Faktor mit abnehmender DeNO_x-Reaktion gegen null laufen und somit die Hg-Reduktion zum Erliegen kommen.

Für den Einflussfaktor auf die Quecksilberreduktion wird in erster Näherung die Funktion in Gl. 5.15 gewählt.

$$f_{DeNO_x} = \frac{1 - e^{-\Delta NO}}{1 - e^{-a_{DeNO_x}}} \quad \text{Gl. 5.15}$$

mit

ΔNO Menge an abgebautem NO [ppm_{tr}]

a_{DeNO_x} Anpassungsvariable [1]

Dabei kann die Anpassungsvariable a noch nicht ermittelt werden. Für die Gleichung zur Beschreibung der Quecksilberreduktion ergibt sich vorläufig die Gl. 5.16:

$$c_{Hg_{aus}^{ox}} = c_{Hg_{ein}^{ox}} * e^{-\frac{f_{DeNO_x} * k_{Hg}^{Reduktion}}{AV}} \quad \text{Gl. 5.16}$$

Die Gleichung Gl. 5.11 beschreibt aktuell die an einem DeNO_x-Katalysator stattfindende Oxidation von elementarem Quecksilber und die bekannten Einflüsse von weiteren Abgasbestandteilen ohne Berücksichtigung der Reduktion von oxidiertem Quecksilber in Gl. 5.16. Durch die stetige Neubildung von oxidiertem Quecksilber und die stark von der DeNO_x-Reaktion abhängige Reduktion von oxidiertem Quecksilber beeinflussen sich beide Reaktionen gegenseitig und können daher nicht voneinander getrennt betrachtet werden. Daher wird der Katalysator bzw. das Katalysatorvolumen in möglichst viele Abschnitte unterteilt und für diese einzeln und schrittweise die Hg-Oxidation und die Hg-Reduktion unter den dort herrschenden Hg- und NO_x-Konzentrationen berechnet. Für die modellhafte Berechnung des gesamten Katalysators wird das Katalysatorvolumen in fünftausend einzeln zu berechnende Teilabschnitte bzw. Teilvolumina unterteilt (Abb. 5.2).

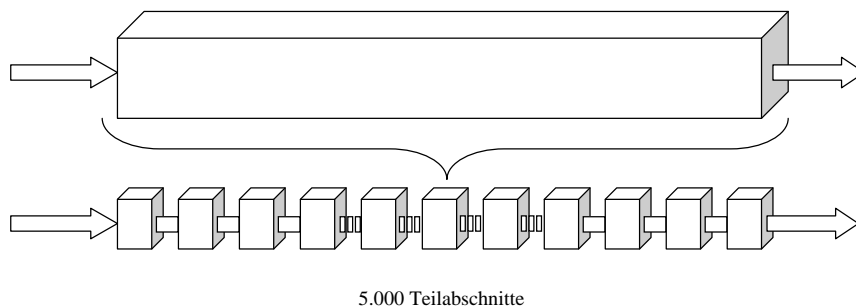


Abb. 5.2 Schematische Darstellung der Unterteilung des Katalysators in fünftausend einzeln zu berechnende Elemente

Das Abgas tritt in den ersten Katalysatorabschnitt mit der vorgegebenen Abgaszusammensetzung und den Konzentrationen an elementarem und oxidiertem Quecksilber ein. Im ersten Berechnungsschritt wird die Minderung der vorgegebenen Hg^{el} -Konzentration durch Oxidation unter Berücksichtigung der HCl -, HBr -, SO_2 - und Konzentration nach Gl. 5.11 ermittelt. Der Anteil an neugebildetem oxidiertem Quecksilber wird zu dem vor Reaktor vorhandenen oxidierten Quecksilber addiert. Die Restkonzentration an elementarem Quecksilber tritt in den nächsten zu berechnenden Katalysatorabschnitt ein. Findet parallel die DeNO_x-Reaktion statt, wird zusätzlich im ersten Katalysatorabschnitt die Reduktion vom oxidierten Quecksilber nach Gl. 5.16 berechnet. Für in den Katalysator eintretendes oxidiertes Quecksilber und durch Oxidation gebildetes oxidiertes Quecksilber Hg^{ox} wird die Neubildung an elementarem Quecksilber durch Reduktion im ersten Teilabschnitte bestimmt. Das restliche oxidierte Quecksilber tritt in den nächsten Berechnungsschritt genauso wie das bei der Reduktion gebildete elementare Quecksilber. Die Gesamtkonzentration an Quecksilber bleibt konstant. Anschließend beginnt die zweite Rechenschleife für das zweite Katalysator-teilelement (s. a. Abb. 5.3). Parallel zur Oxidation und Reduktion des Quecksilbers werden in jedem Katalysatorabschnitt auch die DeNO_x-Reaktion bzw. die Verläufe der Konzentrationen an NO und NH_3 berechnet. Die Konzentrationen an Rest-NO und $-\text{NH}_3$ bzw. die abgebaute Menge an NO in jedem Berechnungsschritt beeinflussen die Stärke der Quecksilberreduktion.

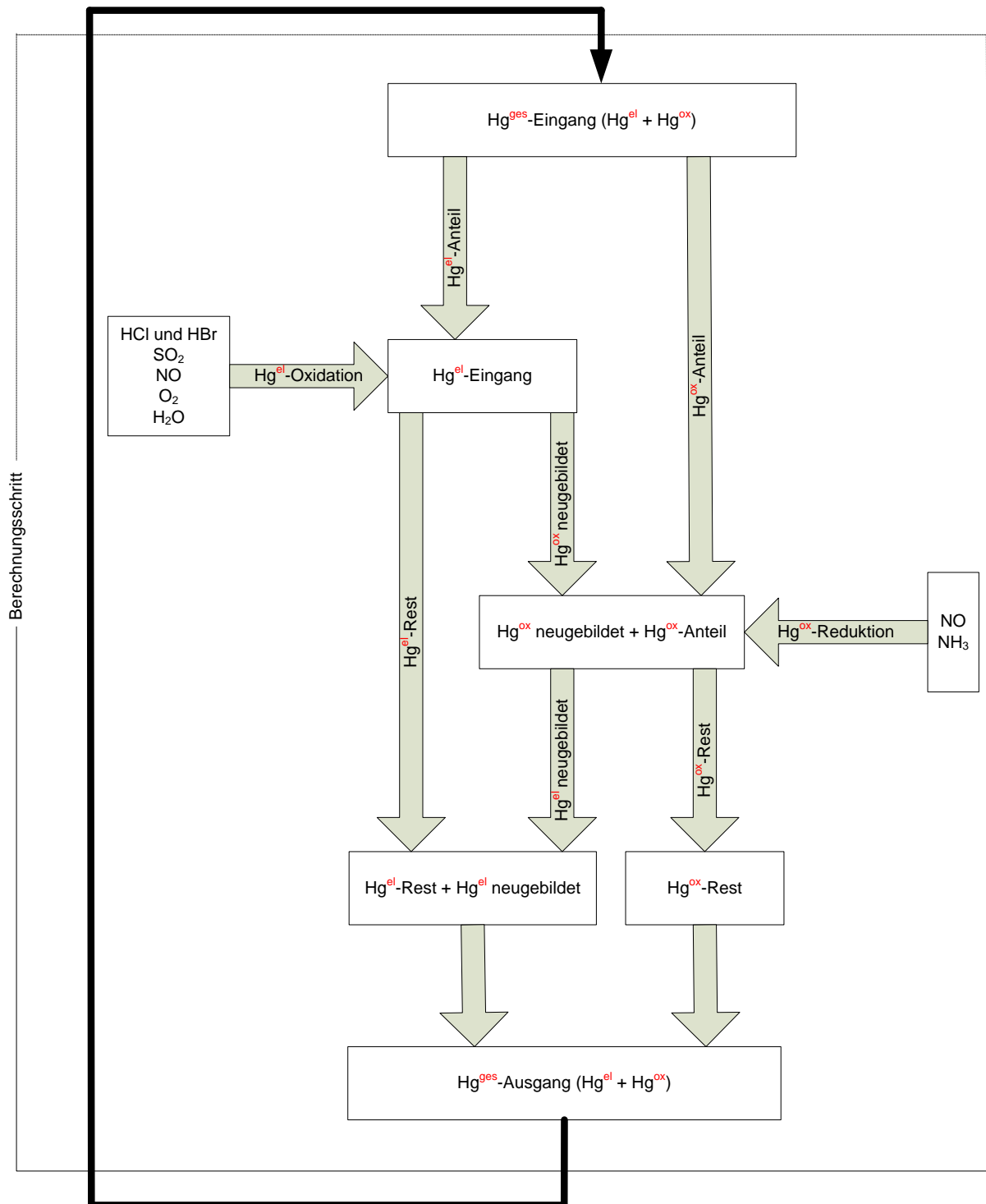


Abb. 5.3 Ablaufschema zur modellhaften Berechnung der Quecksilberkonzentrationen am DeNO_x-Katalysator

Dieser Rechenvorgang wird fünftausend Mal wiederholt und damit das kombinierte Quecksilberoxidiations- und Quecksilberreduktionsverhalten für das gesamte Katalysatorvolumen berechnet.

Durch Vergleich der für den BASF-Katalysator experimentell ermittelten Quecksilberkonzentrationen am DeNO_x-aktiven Katalysator und der mathematisch modellierten

Konzentrationsverläufe über Katalysator muss abschließend durch Modellvalidierung noch der Einflussfaktor a_{DeNO_x} für den Quecksilberreduktionskoeffizienten bzw. für den Einflussfaktor f_{DeNO_x} in Gl. 5.15 ermittelt werden. In den nachfolgenden Abbildungen sind für den BASF-Wabenkatalysator die theoretischen und die mit unterschiedlicher Konstante a_{DeNO_x} berechneten Verläufe bei verschiedenen α -Verhältnissen im Abgas (A – F)

- A – DeNO_x-inaktiver Katalysator
- B – DeNO_x-inaktiver Katalysator mit 400 ppm_{tr} NO
- C – DeNO_x-aktiver Katalysator, $\alpha = 0,25$ mit 400 ppm_{tr} NO und 100 ppm_{tr} NH₃
- D – DeNO_x-aktiver Katalysator, $\alpha = 0,5$ mit 400 ppm_{tr} NO und 200 ppm_{tr} NH₃
- E – DeNO_x-aktiver Katalysator, $\alpha = 0,75$ mit 400 ppm_{tr} NO und 300 ppm_{tr} NH₃
- F – DeNO_x-aktiver Katalysator, $\alpha = 1$ mit 400 ppm_{tr} NO und 400 ppm_{tr} NH₃

den experimentell gemessenen Quecksilberoxidationsraten aus Kapitel 4.4 gegenüberstellt.

- Modellvalidierung mit einer Konstanten $a_{\text{DeNO}_x} = 0,03$

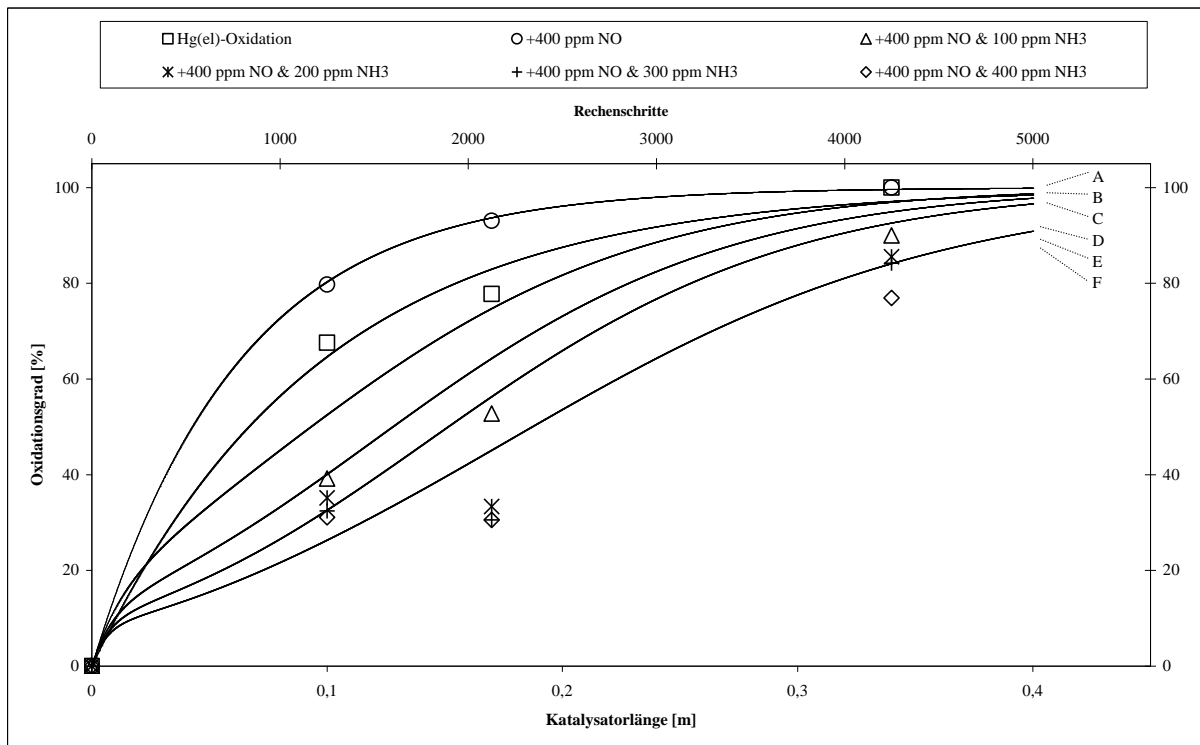


Abb. 5.4 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{\text{DeNO}_x} = 0,03$

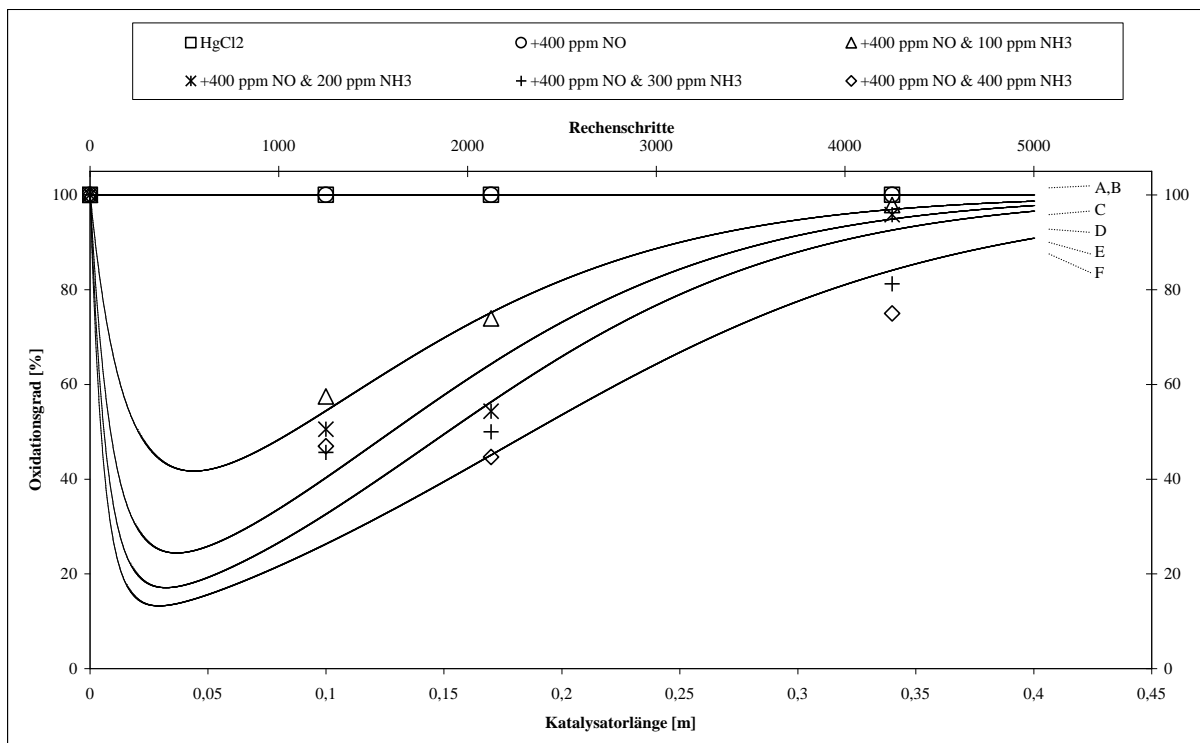


Abb. 5.5 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{\text{DeNO}_x} = 0,03$

- Modellvalidierung mit einer Konstanten $a_{\text{DeNO}_x} = 0,02$

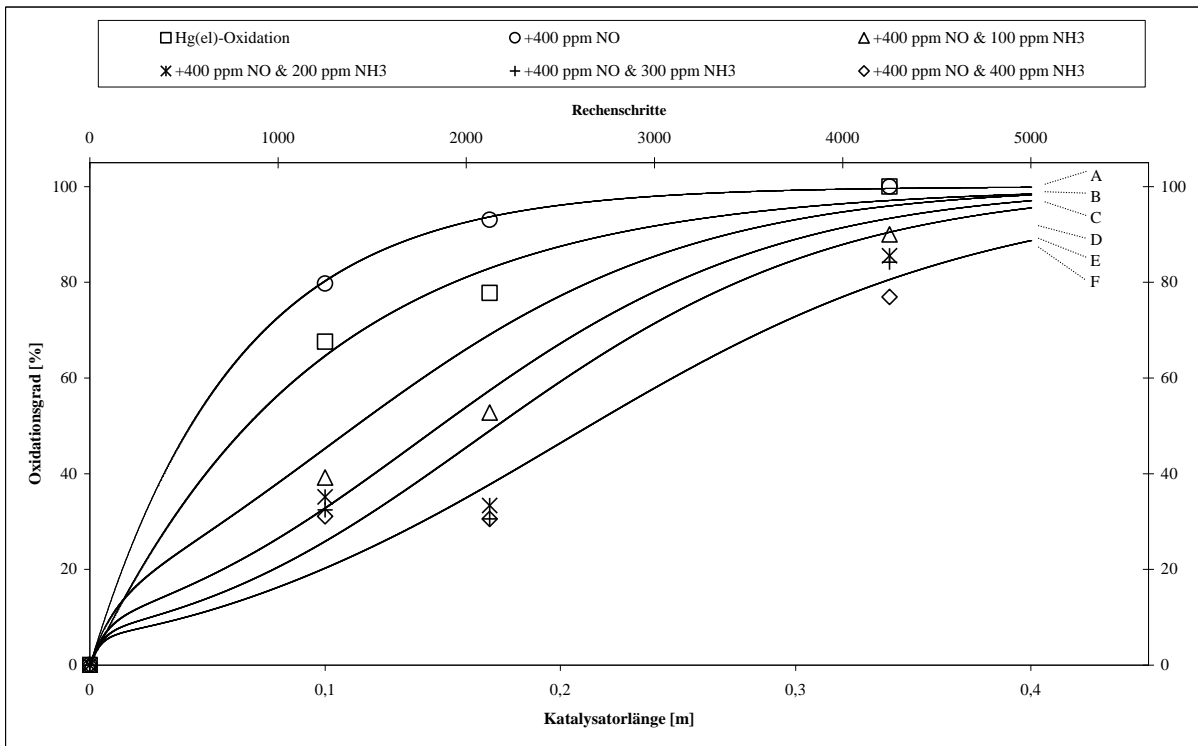


Abb. 5.6 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{\text{DeNO}_x} = 0,02$

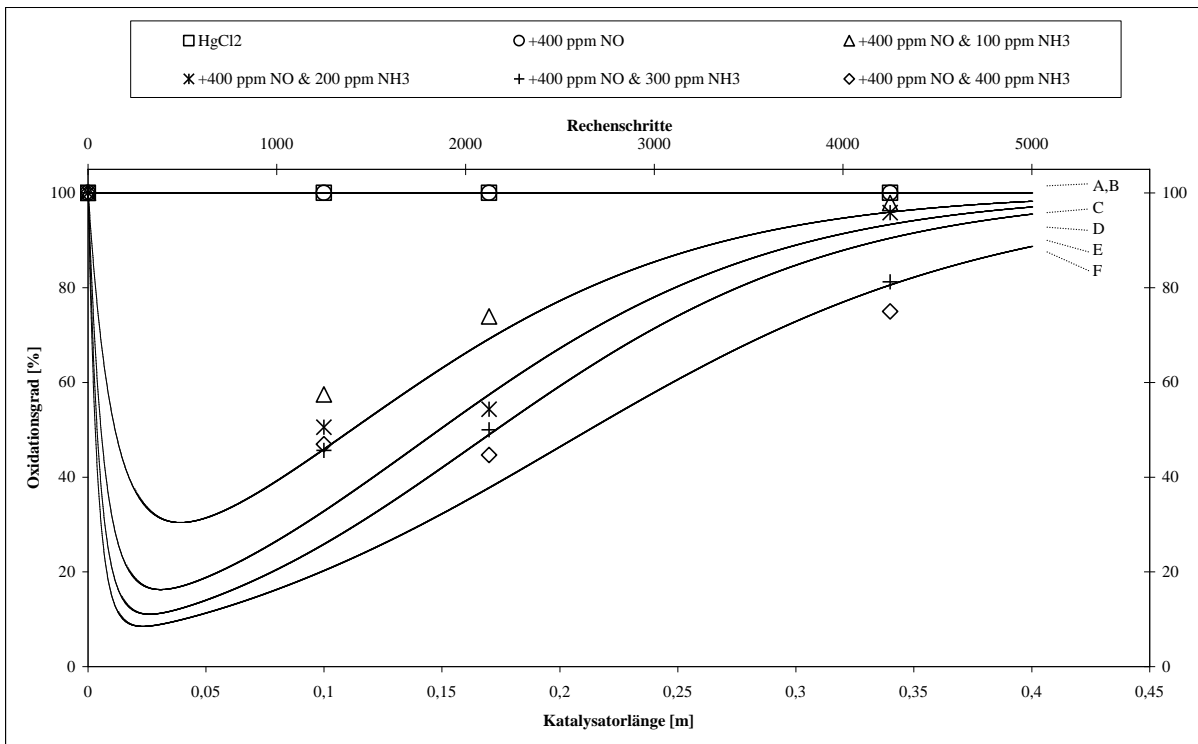


Abb. 5.7 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{\text{DeNO}_x} = 0,02$

- Modellvalidierung mit einer Konstanten $a_{DeNO_x} = 0,01$

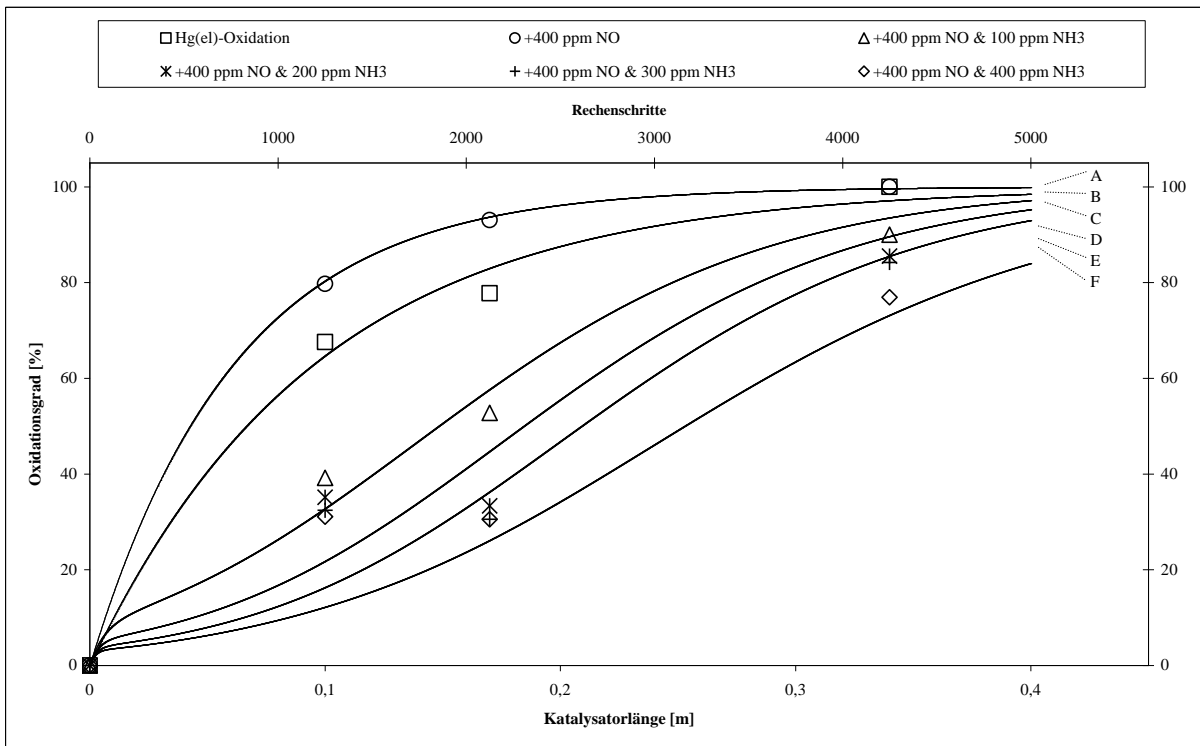


Abb. 5.8 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNO_x} = 0,01$

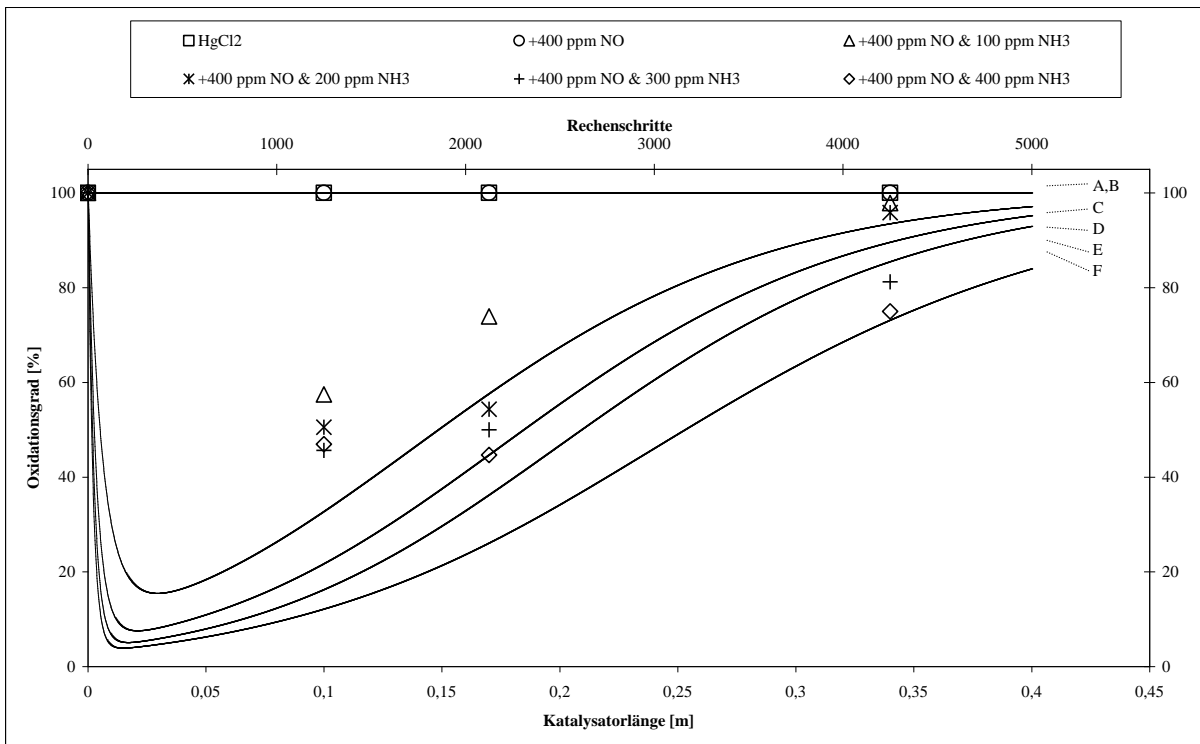


Abb. 5.9 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNO_x} = 0,01$

Dabei wird der Einflussfaktor a_{DeNO_x} für den Korrekturfaktor der Hg-Reduktion durch Minimierung der Differenzen zwischen experimentell ermittelten und modellierten Werten ermittelt. Ausgehend von einem a_{DeNO_x} von 0,1 (s. a. Abb. 7.5 und Abb. 7.6) über ein a_{DeNO_x} von 0,05 (Abb. 7.7 und Abb. 7.8) zeigen sich im Bereich von 0,03 bis 0,01 für a_{DeNO_x} die größten Annäherungen anhand der Verringerung der Summe der Fehlerquadrate zwischen experimentell ermittelten und modellierten Werten. Wobei ein a_{DeNO_x} von 0,01 am genauesten das Verhalten von elementarem Quecksilber vor Katalysator und ein a_{DeNO_x} von 0,03 am genauesten das Verhalten von oxidiertem Quecksilber vor Katalysator widerspiegelt. Aufgrund der aktuell für den BASF-Wabenkatalysator vorliegenden Daten spiegeln die Modellierung in Abb. 5.6 für eintretendes elementares Quecksilber und die Modellierung in Abb. 5.7 für eintretendes oxidiertes Quecksilber mit einer gemeinsamen Konstante a_{DeNO_x} von 0,02 für die Berechnung des Korrekturfaktor f_{DeNO_x} die Verläufe mit der geringsten Abweichung zu allen vorliegenden Messwerten wider.

Für den BASF-Wabenkatalysator kann damit in den untersuchten und definierten Grenzen eine Variation der Eingangsparameter und eine Voraussage zum Verhalten des Quecksilbers durchgeführt werden. Im Anhang (Abb. 7.9 – Abb. 7.12) sind auf der Grundlage der Modellierung einige Quecksilberkonzentrationsverläufe am DeNO_x-inaktiven und am DeNO_x-aktiven BASF-Katalysatormaterial durch Modellrechnung simuliert und abgebildet.

Abschließend werden unter Verwendung der ermittelten katalysatorspezifischen Hg-Aktivitäten und der spezifischen DeNO_x-Aktivitäten der vermessenen DeNO_x-Katalysatoren sowie der am BASF-Katalysator bestimmten Anpassungskonstanten weitere Modellberechnungen der Quecksilberverläufe und ein Vergleich mit Messwerten durchgeführt. Die in Kapitel 4.5.1 experimentell ermittelten Oxidationsgrade an DeNO_x-aktiven Katalysatormaterialien und die theoretischen Quecksilberverläufe für elementares und oxidiertes Quecksilber sind dazu in Abb. 5.10 und Abb. 5.11 vergleichend dargestellt.

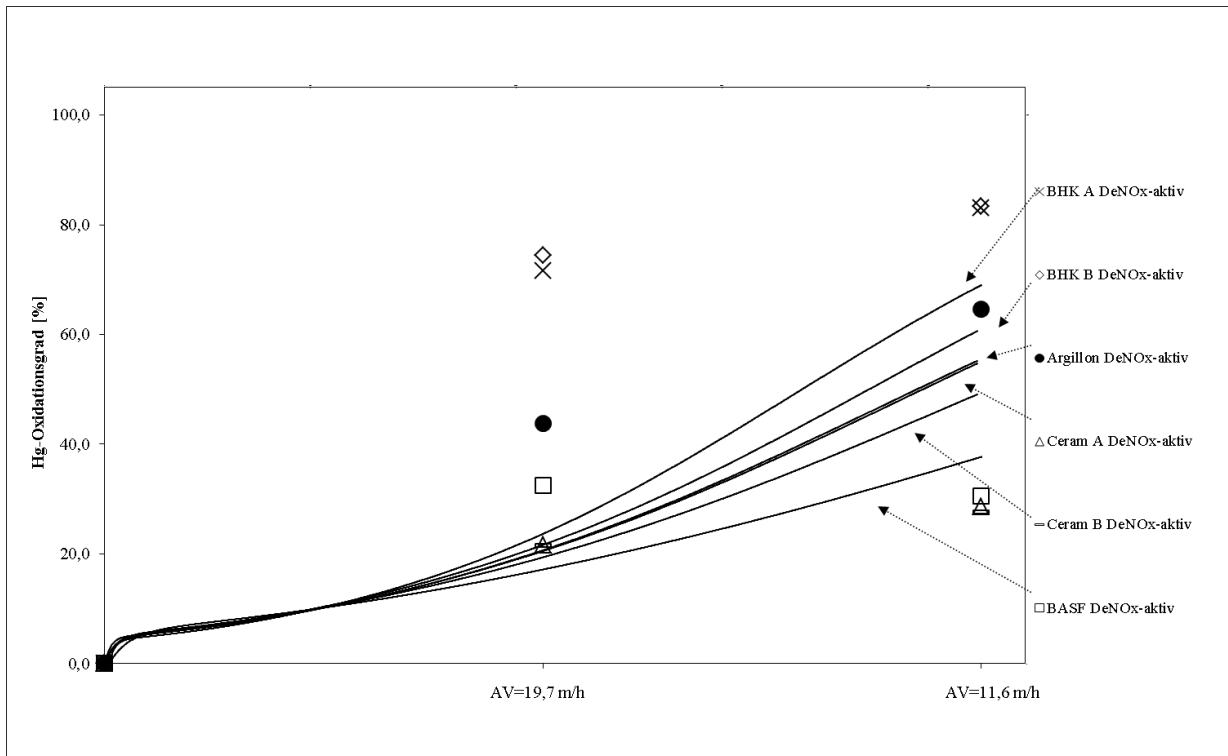


Abb. 5.10 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verläufe für verschiedene DeNO_x-aktive Wabenkatalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 400 ppm_{tr} NO, 300 ppm_{tr} NH₃, $\alpha = 0,75$) – elementares Quecksilber vor Katalysator

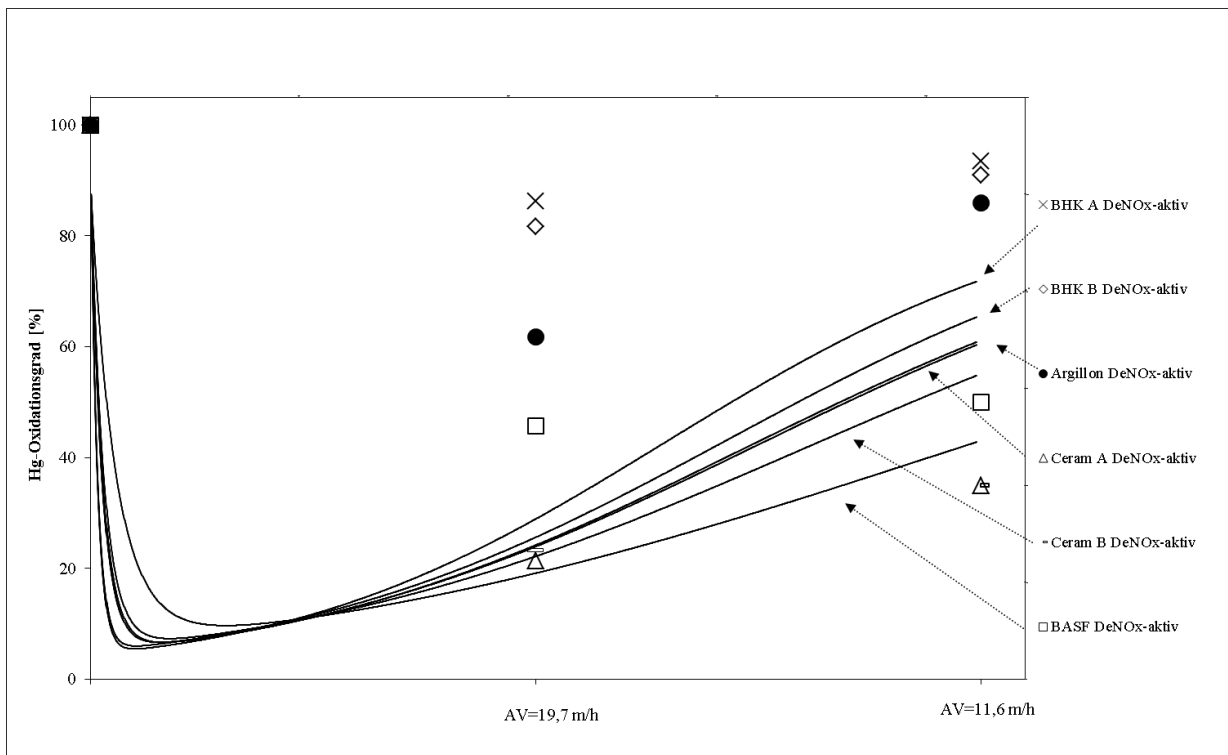


Abb. 5.11 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verläufe für verschiedene DeNO_x-aktive Wabenkatalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 400 ppm_{tr} NO, 300 ppm_{tr} NH₃, $\alpha = 0,75$) – oxidiertes Quecksilber vor Katalysator

Die Übereinstimmung zwischen Messwerten und den theoretischen Verläufen ist dabei nicht befriedigend. Qualitativ sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren in den theoretischen Verläufen gut erkennbar und spiegeln auch die real ermittelten Unterschiede wider. Quantitativ ergeben sich aber große Differenzen zwischen den gemessenen und modellierten Werten.

Momentan beschreibt die Modellierung nur den ausführlich untersuchten BASF-Katalysator hinreichend genau. Daher sind zur weiteren Adaption und Verbesserung des theoretischen Modells zur Quecksilberoxidation weitere Untersuchungen notwendig.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Oxidiertes Quecksilber in Abgasen lässt sich im Vergleich zum elementaren Quecksilber wesentlich effizienter in Abgasreinigungsanlagen wie z. B. der REA abscheiden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, in Modelluntersuchungen unter Laborbedingungen ein vertieftes Verständnis über die Quecksilber-Oxidationsvorgänge an SCR-DeNO_x-Katalysatoren zu erlangen – um diese Informationen technologisch für die Oxidation von elementarem Quecksilber aus Feuerungsrohabgasen einzusetzen.

Dazu sind in einem Integraldurchflussreaktor unter kontrollierten Laborbedingungen Modelluntersuchungen zum Verhalten von gasförmigem elementarem Quecksilber und Quecksilberchlorid an diversen SCR-DeNO_x-Katalysatoren als Waben- und Plattenmaterial durchgeführt worden. Die gewählten Reaktionsbedingungen und die Abgaszusammensetzung beziehen sich dabei auf kohlegefeuerte Anlagen im Rohgasbetrieb. Untersucht wird vor allem die sogenannte Quecksilberkonvertierung, d. h. die Hg-Oxidation und die Rückreaktion als Reduktion von oxidiertem hin zu elementarem Quecksilber an unterschiedlichen Katalysatormaterialien unter verschiedenen Randbedingungen. Daneben wird ergänzend auch die Quecksilberadsorption betrachtet.

Zum Durchführen der Untersuchungen wird eine Microscale-Versuchsanlage aufgebaut und in Betrieb genommen, welche synthetische Kraftwerksabgase erzeugen kann, einen Reaktionsraum unter DeNO_x-Reaktor-Bedingungen bereitstellt und eine detaillierte Abgasanalyse ermöglicht.

- **Hg-Adsorption**

Im Rahmen der Arbeit wird ein Szenario in halogenwasserstofffreien Abgasen näher betrachtet. Unter diesen Bedingungen werden für verschiedene Waben- und Plattenkatalysatoren bei 390 °C das Hg-Adsorptionsvermögen bzw. die Hg-Beladung untersucht. Es kann gezeigt werden, dass die Hg-Beladung abhängig vom Vanadiumgehalt der Katalysatoren sowie der Art und Konzentration des gasförmigen Quecksilbers ist. Mit steigendem Vanadiumgehalt erhöht sich unter sonst vergleichbaren Bedingungen die Hg-Beladung des Katalysators. Gasförmiges oxidiertes Quecksilber, in Form von HgCl₂, wird stärker adsorbiert als elementares Quecksilber. Die Hg-Beladung des Katalysators steigt mit der Hg-Konzentration im Gas. Geringe Gehalte an HCl (~ 5mg/m³) oder HBr (~ 0,5 mg/m³)

unterdrücken die Hg-Adsorption auf Gehalte im Bereich der Nachweisgrenze. Die in Deutschland eingesetzten Steinkohlen führen im Allgemeinen zu Verbrennungsgasen mit höheren HCl-Gehalten. Die Hg-Adsorption an Rohgas-SCR-Katalysatoren sollte daher hier nicht relevant sein. Diese Ergebnisse bestätigen die von Straube beschriebenen Phänomene zur Quecksilberadsorption. [STR 2010]

- **HCl-gestützte Hg^{el}-Oxidation am DeNOx-inaktiven Katalysator**

Die Oxidation von elementarem Quecksilber am DeNOx-Katalysator ist erheblich von den HCl- und/oder HBr-Gehalten im Abgas abhängig, was bereits in der Literatur beschrieben ist. Daher ist der HCl/HBr-Gehalt der zu untersuchenden Gase konstant zu halten, wenn die Oxidationsaktivität der Katalysatormaterialien miteinander verglichen werden soll. Als Standard-HCl-Gehalt wird im Rahmen der Untersuchungen eine HCl-Konzentration von 100 mg/m³_{tr} festgelegt.

Die Auswertung der Hg-Oxidationsergebnisse bei unterschiedlichen Flächengeschwindigkeiten (AV von 19,7 m/h, 11,6 m/h und 5,8 m/h) und Hg-Konzentrationen zeigt, dass die Hg^{el}-Oxidation in HCl-haltigen Abgasen an DeNOx-inaktiven Katalysatoren einer Reaktionsordnung von 1 folgt. Der zeitliche Verlauf der Hg^{el}-Konzentration kann durch einen Hg-Oxidations-Aktivitätskoeffizienten, bezeichnet als k_{Hg}-Wert, vergleichbar dem Aktivitätskoeffizienten der DeNOx-Reaktion beschrieben werden:

$$k_{Hg} = -AV * \ln\left(1 - \frac{C_{Hg_{ein}^{el}} - C_{Hg_{aus}^{el}}}{C_{Hg_{ein}^{el}}}\right) \text{ in [m/h]}$$

k_{Hg} Hg-Oxidationsaktivitätskoeffizient in m/h

AV Flächengeschwindigkeit in m/h

$C_{Hg_{ein}^{el}}$ Konzentration des elementaren Quecksilbers am Reaktoreingang in µg/Nm³ und

$C_{Hg_{aus}^{el}}$ Konzentration des elementaren Quecksilbers am Reaktorausgang in µg/Nm³.

Für einen Wabenkatalysator wird die weitgehende Unabhängigkeit des k_{Hg}-Wertes von der Hg-Eingangskonzentration und der Flächengeschwindigkeit im üblichen Wertebereich festgestellt. Für DeNOx-Katalysatoren kann mithilfe des k_{Hg}-Wertes analog zur DeNOx-Aktivität die Hg-Oxidation unter Standardbedingungen bestimmt und für Vergleiche herangezogen werden. Dies wird aktuell in der Literatur so nicht beschrieben.

- **Einfluss von HCl, HBr, O₂, SO₂ und Temperatur auf die Hg-Oxidationsaktivität**

Die in den Untersuchungen im Abgas als Standard-HCl-Konzentration gewählten 100 mg/m³ sind typisch für die Verbrennung chlorreicher Kohlen. Bei chlorarmen Kohlen können die HCl-Gehalte bis auf wenige Milligramm sinken. Der Einfluss der HCl-Konzentrationen im Abgas auf die Hg^{el}-Oxidation an DeNOx-inaktiven Katalysatoren wird deshalb ebenfalls ermittelt. Für alle untersuchten Katalysatoren ist festzustellen, dass bei Verringerung des HCl-Gehaltes ein deutlicher Rückgang der Hg-Oxidationsaktivitäten bzw. der k_{Hg}-Werte zu verzeichnen ist. Der Einfluss der HCl-Konzentrationen ist besonders ausgeprägt im Konzentrationsbereich unter 20 mg/m³, Konzentrationen größer 60 mg/m³ üben nur noch einen geringen Einfluss aus.

Neben HCl können Abgase aus Kohlefeuerungen HBr enthalten. Die Wirkung von HBr-haltigen Abgasen im Vergleich zum HCl auf die Oxidation von elementarem Quecksilber ist an einem Wabenkatalysator untersucht worden. Bei vergleichbaren Konzentrationen beeinflusst HBr die Oxidation von Hg^{el} wesentlich stärker als HCl. Um ähnliche k_{Hg}-Werte wie in HCl-haltigen Abgasen zu erzielen, sind um den Faktor 10 niedrige HBr-Massenkonzentrationen ausreichend.

Ein messbarer Einfluss des Sauerstoffs im Konzentrationsbereich von 4 bis 21 Vol.-% kann am DeNOx-inaktiven Katalysator weder in HCl- noch in HBr-haltigen Abgasen festgestellt werden. Eine Zudosierung von SO₂ verringert die Oxidation in HCl-haltigen Abgasen, beeinflusst die HBr-bedingte Quecksilberoxidation jedoch nicht merklich. Ebenfalls gering, aber nachweisbar ist der Einfluss der Reaktortemperatur. Durch Absenken der Temperatur auf 360 °C erhöht sich die Hg-Oxidation geringfügig, bei Erhöhung auf 420 °C kommt es zu einem Rückgang.

- **Einfluss des Katalysator-Vanadiumgehaltes auf die Hg-Oxidationsaktivität**

Im Rahmen der Untersuchungen werden verschiedene kommerzielle Waben- und Plattenkatalysatoren bezüglich ihrer Hg^{el}-Oxidation im DeNOx-inaktiven Zustand untersucht. Dabei zeigen sich merkbliche Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien. Deutlich ist das mit dem Vanadiumgehalt ansteigende Oxidationsvermögen erkennbar. Die höchsten Oxidationswerte erzielt ein hochvanadiumhaltiger Wabenkatalysator, welcher technisch jedoch nur als Tail-End-Katalysator zum Einsatz kommt. Die geringste Hg-Oxidation findet an einem ebenfalls untersuchten vanadiumfreien DeNOx-Katalysator statt. Die hier ermittelte Rest-Hg-Oxidation ist vermutlich auf die oxidierende Wirkung des enthaltenen WO₃ zurückzuführen.

- **Vergleich der Hg-Oxidations- und DeNO_x-Aktivität**

Von den betrachteten Katalysatoren wird zusätzlich die DeNO_x-Aktivität (k_{DeNO_x}) bestimmt und das Verhältnis der beiden Aktivitäten $k_{\text{DeNO}_x}/k_{\text{Hg}}$ gebildet. Bei den Katalysatoren mit einem Vanadiumgehalt von größer 1,2 Massenprozent sind beide Aktivitäten von vergleichbarer Größe, d. h., der Quotient nimmt Werte um 1 an. Dagegen ist bei den anderen untersuchten Rohgas-Wabenkatalysatoren die DeNO_x-Aktivität teilweise doppelt so hoch wie die Hg-Oxidationsaktivität. Neben dem Vanadiumgehalt kann auch ein Einfluss des Plattenabstandes bzw. des Pitches nachgewiesen werden. Bei Vergrößerung des Plattenabstandes bzw. der Wabenbreite unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen verringern sich DeNO_x-Aktivität und Hg-Oxidationsaktivität signifikant. Der Quotient von k_{DeNO_x} und k_{Hg} vergrößert sich dabei mit zunehmenden Abständen, d. h., die Hg-Oxidation nimmt stärker ab als die DeNO_x-Reaktion.

- **DeNO_x-induzierte Hg-Reduktion**

Die primäre Aufgabe des DeNO_x-Reaktors ist der katalytische Abbau von Stickoxiden (NO_x) mittels Ammoniak (NH₃). Es zeigt sich, dass die DeNO_x-Reaktion der Katalysatoren einen deutlichen Einfluss auf die Oxidation des elementaren Quecksilbers ausübt. Mit einsetzendem Stickoxidabbau ist ein merklicher Rückgang der Hg^{el}-Oxidation zu verzeichnen. Der Rückgang ist dabei abhängig vom Stickoxidumsatz am Katalysator. Bei gegebenem NO_x-Gehalt sinkt mit steigendem NH₃-Gehalt bzw. steigendem α -Verhältnis die Hg-Oxidation unter sonst identischen Bedingungen. Neben der verminderten Hg^{el}-Oxidation wird auch ein negativer Einfluss der DeNO_x-Reaktion auf in den Katalysator eintretendes oxidiertes Quecksilber nachgewiesen. Das oxidierte Quecksilber wird dabei teilweise zu elementarem Quecksilber reduziert.

Als Ursache und Arbeitshypothese für diese beobachteten Phänomene wird eine Reaktion zwischen oxidiertem Quecksilber und beim Stickoxidabbau intermediär gebildetem V⁴⁺ vermutet. Im allgemein anerkannten DeNO_x-Zyklus erfolgt mit im Abgas enthaltenem Sauerstoff die Wiederaufoxidation zum V⁵⁺. Das V⁴⁺ sollte demnach in der Lage sein, auch mit anderen Abgasbestandteilen wie HgCl₂ unter Bildung der V⁵⁺-Spezies und unter Reduktion der oxidierten Quecksilberverbindungen zu elementarem Quecksilber zu reagieren. Diese Wechselwirkung zwischen DeNO_x- und Hg-Reaktion beeinflusst an DeNO_x-aktiven Katalysatoren stark die Netto-Oxidation des Quecksilbers. Diese Hypothese wird bestätigt durch den nur am DeNO_x-aktiven Katalysator festgestellten Einfluss der Sauerstoffkonzentration des Abgases. In sauerstofffreien Abgasen tritt die induzierte Hg-

Reduktion deutlich verstärkt auf. Eine stufenweise Erhöhung der Sauerstoffkonzentration führt zu einer kontinuierlichen Minderung, jedoch nicht zu einer vollständigen Unterdrückung der induzierten Hg-Reduktion. Eine weitere Bestätigung der Hypothese erfolgt durch Untersuchungen zur Quecksilberreduktion in VOC-haltigen Abgasen. Durch die Oxidation von Kohlenwasserstoffen entsteht hier ebenfalls intermediär reduziertes Vanadium am Katalysator. In Abhängigkeit von der Art und Konzentration der Kohlenwasserstoffe sind verschieden starke Reduktionswirkungen auf oxidiertes Quecksilber festgestellt worden.

Durch Verringerung der Flächengeschwindigkeit über Bereitstellung eines höheren Katalysatorvolumens bei gleichem Volumenstrom und damit verbundener Erhöhung der Verweilzeit können nicht nur Verhältnisse von realen Reaktoren mit einer Katalysatorlage, sondern auch von zwei bzw. drei Katalysatorlagen simuliert werden.

Der Einbau einer 2. Katalysatorlage führt für alle untersuchten Katalysatoren im DeNO_x-inaktiven Zustand zu einer Erhöhung der Hg^{el}-Oxidation im Vergleich zu nur einer Lage, diese geht jedoch ebenfalls mit einsetzender DeNO_x-Reaktion stark zurück.

Parallel durchgeführte NO_x-Messungen am DeNO_x-Katalysator zeigen, dass der Abbau der Stickoxide überwiegend in der 1. Lage stattfindet, jedoch eine deutliche NO_x-Minderung je nach NO- und NH₃-Eingangskonzentration auch in der 2. Lage abläuft. Die DeNO_x-Reaktion verringert demnach auch über zwei Katalysatorlagen die Hg^{el}-Oxidation bzw. induziert eine HgCl₂-Reduktion.

Erst in der 3. Katalysatorlage findet kein nennenswerter Abbau der Stickoxide mehr statt. Diese Lage kann daher als weitgehend DeNO_x-inaktiv betrachtet werden. Sie führt damit zu keinem negativen Einfluss auf die Oxidation von Quecksilber. An dieser Lage wird über die vorangegangenen zwei Lagen durch Reduktion gebildetes elementares Quecksilber wieder aufoxidiert und die Oxidationsgrade steigen. Auffällig sind die für alle Katalysatoren vergleichbaren Oxidationsgrade des Quecksilbers nach drei Katalysatorlagen für eintretende Abgase, die ausschließlich Hg^{el} oder HgCl₂ enthalten. Demnach spielt es unter den gewählten Bedingungen eine eher untergeordnete Rolle, in welcher Form das Quecksilber in den DeNO_x-Reaktor eintritt. Aufgrund der Wechselwirkung mit der DeNO_x-Reaktion gleichen sich die Oxidationsgrade über Katalysator an. Die Wechselwirkung der DeNO_x-Reaktion und der Quecksilberoxidation bzw. -reduktion ist dabei eine Hypothese, welche so in der Literatur noch nicht diskutiert wird. Entgegen der gängigen Meinung, dass ein verringerter Oxidationsgrad am DeNO_x-aktiven Katalysator durch Hemmung der Quecksilberoxidation bedingt ist, wird in den Untersuchungen eindeutig eine stattfindende Reduktion oxidierter Quecksilberverbindungen nachgewiesen.

- **Modellierung der Ergebnisse**

Mithilfe der unter verschiedenen Bedingungen ermittelten Quecksilberoxidationsgrade und deren einzeln mathematisch beschriebenen Abhängigkeiten von der Abgaszusammensetzung wird eine globale Modellierung der Quecksilberoxidations- und Reduktionsvorgänge an einem DeNO_x-Katalysator aufgestellt. Für den detailliert untersuchten BASF-Katalysator zeigen die gemessenen Quecksilberoxidationsgrade und die theoretisch bestimmten Verläufe gute Übereinstimmung. Als schwierig gestaltet sich bei der theoretischen Betrachtung des Quecksilberverhaltens vor allem die messtechnisch nicht getrennt von der Quecksilberoxidation ermittelbare Quecksilberreduktion. Das Quecksilberreduktionsvermögen an DeNO_x-aktiven Katalysatoren muss daher abgeschätzt bzw. durch Minimierung der Abweichung von den Messwerten abgeleitet werden.

Es zeigt sich, dass vor allem für die Beurteilung der Quecksilberreduktion weitere Anpassungen und Untersuchungen notwendig sind, damit das Verhalten der weiteren untersuchten Katalysatoren abgebildet werden kann.

- **Fazit**

Für eine möglichst vollständige Quecksilberabscheidung aus Abgasen gilt die Überführung in die oxidierte Form als Voraussetzung. Es wird gezeigt, dass SCR-DeNO_x-Katalysatoren dazu in der Lage sind, wobei eine Vielzahl von Abhängigkeiten gegenüber Abgaszusammensetzung, Katalysatorart und verfahrenstechnischen Randparametern besteht. Dabei wirken sich hohe Halogengehalte im Abgas und hohe Gehalte an Vanadium im Katalysator begünstigend auf die Bildung von oxidiertem Quecksilber aus. Negativ auf das Verhalten von Quecksilber wirkt sich die DeNO_x-Reaktion bzw. DeNO_x-aktives Katalysatormaterial aus. Ausreichend DeNO_x-inaktive Katalysatoroberfläche ist daher für das Erreichen eines hohen Oxidationsgrad ebenfalls notwendig. Durch Alterung des Katalysatormaterials verschlechtert sich das Oxidationsvermögen gegenüber Quecksilber, was zusätzliches Katalysatormaterial oder eine Erhöhung des Halogengehaltes notwendig macht.

Auf Basis der experimentellen Untersuchungen und der Bestimmung von Katalysatorkenngrößen kann vereinfacht das Verhalten von Quecksilber in realen technischen Anlagen abgeschätzt werden

Verfahrenstechnisch kann durch Auswahl und Auslegung des SCR-DeNO_x-Katalysators unter Berücksichtigung der zu erwartenden Abgaszusammensetzung Einfluss auf das Quecksilber-Oxidationsvermögen in technischen Anlagen genommen werden. Weiterhin

besteht die Möglichkeit, durch Erhöhung des Halogengehaltes im Abgas das Oxidationsvermögen zusätzlich zu steigern.

- **Ausblick**

Weitere experimentelle Untersuchungen sind für eine Validierung der Parameter der mathematischen Modellierung wünschenswert. Die Übertragbarkeit der Modellierung und insbesondere der ermittelten Anpassungsvariablen auf weitere DeNO_x-Katalysatoren sollte Ziel nachfolgender Untersuchungen sein. Eine vertiefte Diskussion zum Einfluss und Zusammenhang von kinetischen und thermodynamischen Vorgängen an DeNO_x-Katalysatoren auf die experimentell ermittelten Ergebnisse ist ebenfalls denkbar.

7 Anhang

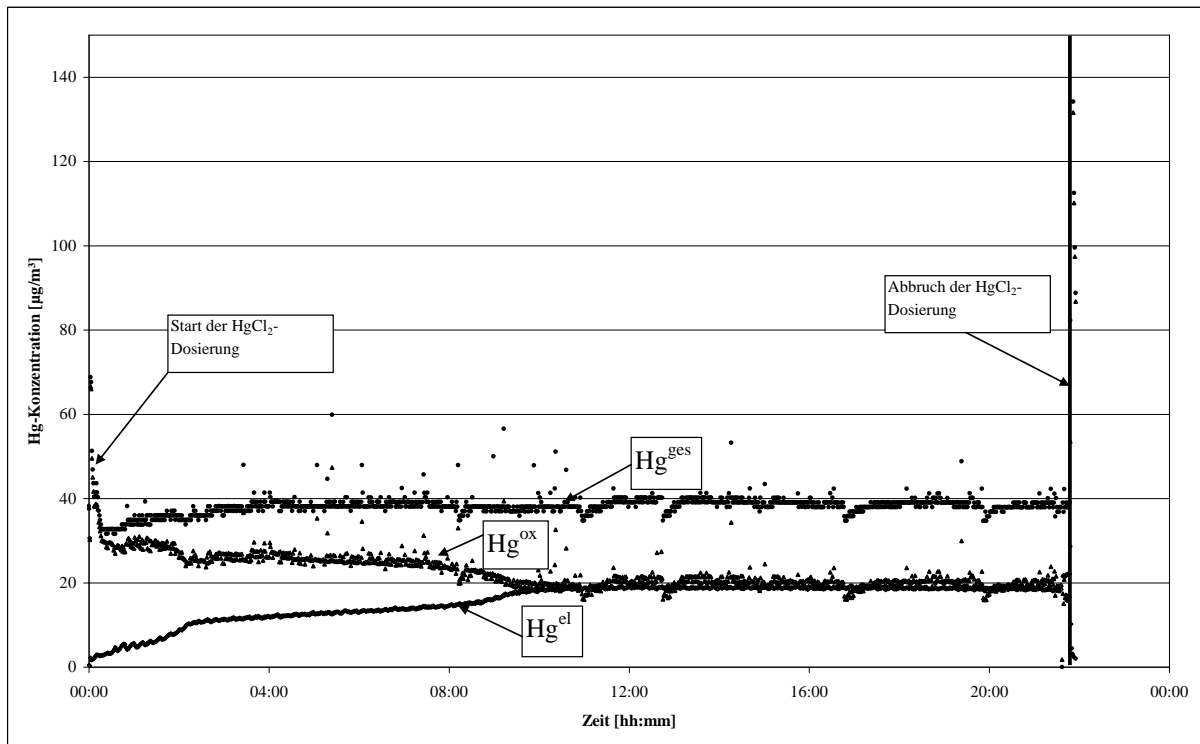


Abb. 7.1 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im Edelstahlverdampfer bei HNO₃-stabilisierter Dosierlösung

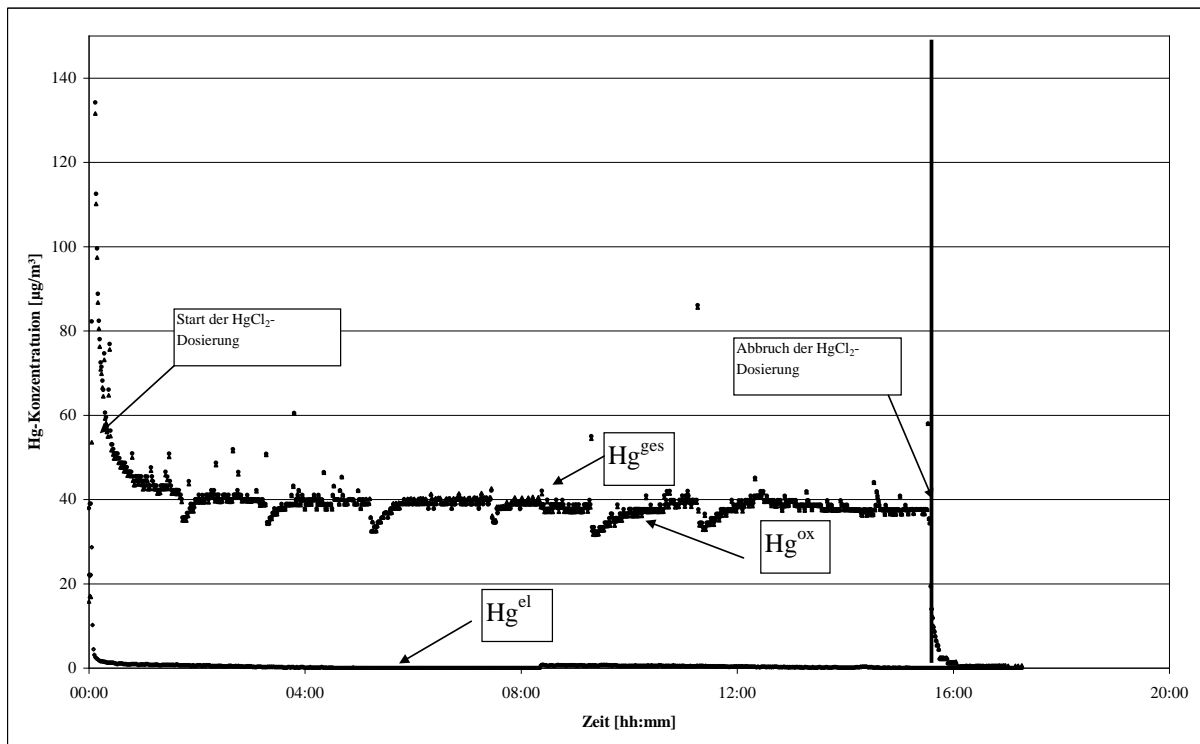


Abb. 7.2 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im Edelstahlverdampfer bei HCl-stabilisierter Dosierlösung

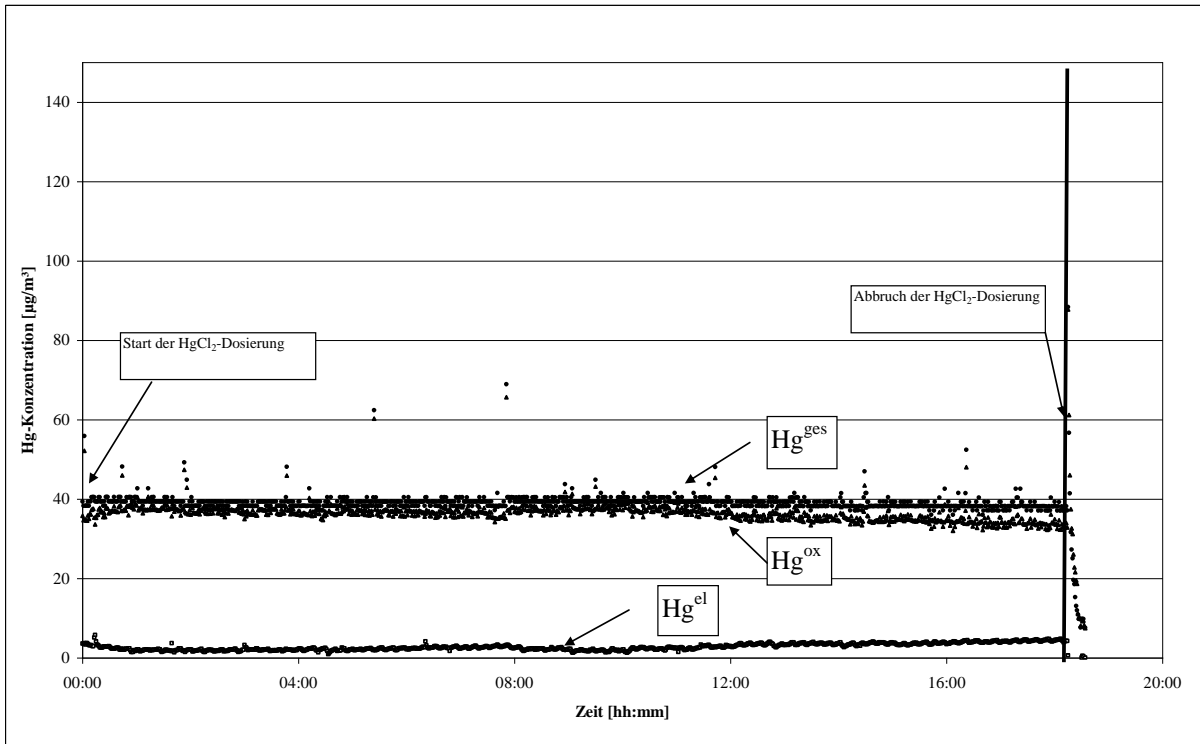


Abb. 7.3 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im teflonbeschichteten Verdampfer bei HNO₃-stabilisierter Dosierlösung

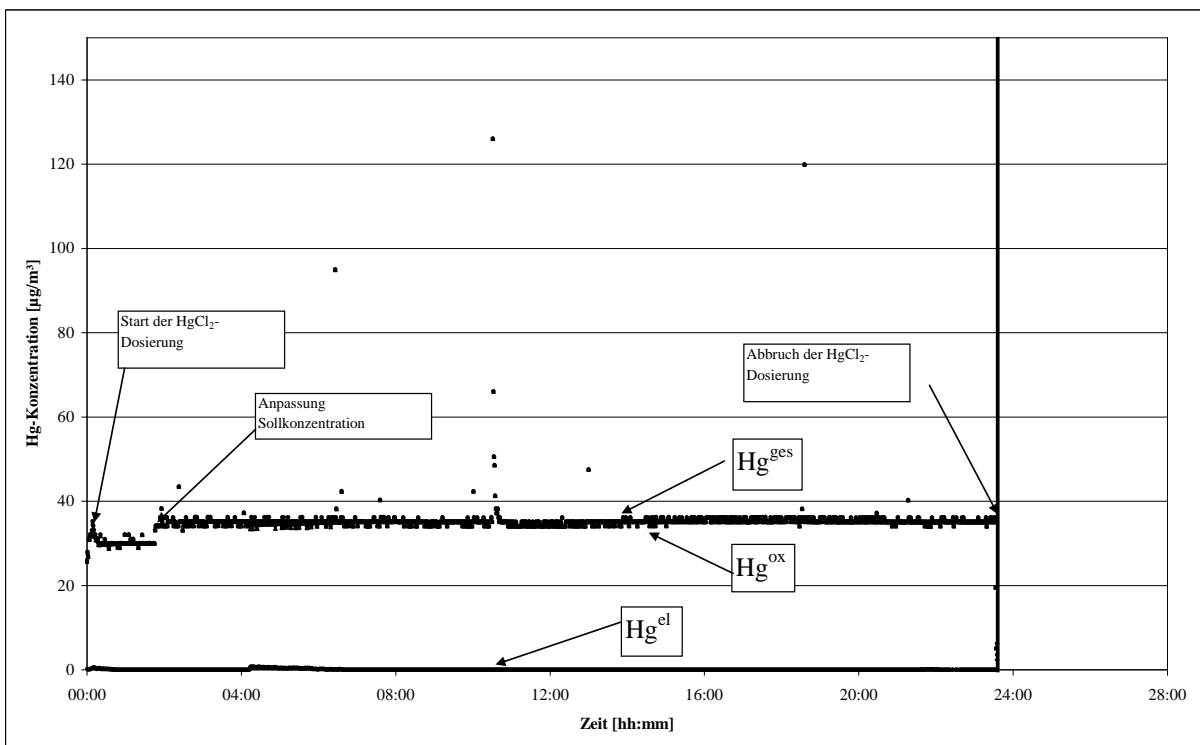


Abb. 7.4 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen im teflonbeschichteten Verdampfer bei HCl-stabilisierter Dosierlösung

Tab. 7.1 Vergleich der Ergebnisse zwischen kontinuierlicher und zwei diskontinuierlichen Hg^{ges}-Messungen

Versuch	Versuchsbedingungen	Hg ^{ges} Verewa µg/Nm ³	Hg ^{ges} Dowex 1 µg/Nm ³	Hg ^{ges} Dowex 2 µg/Nm ³	Ø Dowex µg/Nm ³	Abweichung absolut µg/Nm ³	Abweichung relativ µg/Nm ³
1	HgCl ₂ -Vorlage + 5 mg/m ³ HCl über Bypass	30	31,5	32,0	31,7	-1,7	5,5
2	HgCl ₂ -Vorlage + 5 mg/m ³ HCl über Bypass	31	33,4	32,3	32,8	-1,8	5,6
3	HgCl ₂ -Vorlage + 5 mg/m ³ HCl über Bypass	31,5	29,7	32,5	31,1	0,4	-1,3
4	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Bypass	32	34,8	33,1	33,9	-1,9	5,7
5	Nullversuch	0	1,8	2,8	2,3	-2,3	
6	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	31	33,9	30,3	32,1	-1,1	3,3
7	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	31	35,2	35,0	35,1	-4,1	11,7
8	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	29	25,8	22,8	24,3	4,8	-19,6
9	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	25	24,3	24,6	24,5	0,5	-2,2
10	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Bypass	25	24,7	25,5	25,1	-0,1	0,5
Mittelwert						-0,7	1,0

Tab. 7.2 Vergleich der Ergebnisse zwischen kontinuierlicher und zwei diskontinuierlichen Hg^{el}-Messungen

Versuch	Versuchsbedingungen	Hg ^{el} Verewa µg/Nm ³	Hg ^{el} Dowex 1 µg/Nm ³	Hg ^{el} Dowex 2 µg/Nm ³	Ø Dowex µg/Nm ³	Abweichung absolut µg/Nm ³	Abweichung relativ µg/Nm ³
1	HgCl ₂ -Vorlage + 5 mg/m ³ HCl über Bypass	0	0,4	0,6	0,5	-0,5	-
2	HgCl ₂ -Vorlage + 5 mg/m ³ HCl über Bypass	0	0,5	1,8	1,1	-1,1	-
3	HgCl ₂ -Vorlage + 5 mg/m ³ HCl über Bypass	0	0,9	0,6	0,8	-0,8	-
4	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Bypass	32	33,3	29,0	31,1	0,9	-
5	Nullversuch	0	0,4	0,5	0,5	-0,5	-
6	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	8	5,0	5,8	5,4	2,6	-
7	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	10	10,9	10,8	10,8	-0,8	-
8	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	10	9,6	10,6	10,1	-0,1	-
9	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Katalysator	11	8,3	9,8	9,1	1,9	-
10	Hg ^{el} -Vorlage + 5 mg/m ³ HBr über Bypass	25	21,6	21,8	21,7	3,3	-
Mittelwert						0,5	-

Tab. 7.3 Einfluss von NH₃ auf das Verhalten von HgCl₂ am Standardkatalysator (390 °C, 4 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³ HCl)

Flächengeschwindigkeit m/h	NH ₃ -Konzentration ppm _{tr}	Oxidationsgrad %	Anteil Hg ^{el} %	k _{Reduktion} m/h
19,7	0	100,0	0,0	0,0
19,7	100	97,5	2,5	0,5
19,7	200	95,0	5,0	1,0
19,7	300	92,5	7,5	1,5
19,7	400	90,0	10,0	2,1
11,6	0	100,0	0,0	0,0
11,6	100	94,9	5,1	0,6
11,6	200	88,1	11,9	1,5
11,6	300	82,5	17,5	2,2
11,6	400	76,9	23,1	3,0

Tab. 7.4 Einfluss der DeNOx-Reaktion auf Hg^{el} am Standard-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

Flächengeschwindigkeit	alpha-Verhältnis	Oxidationsgrad	k_{Hg}
m/h		%	m/h
5,8	ohne NOx/NH ₃	100,0	-
5,8	0	100,0	-
5,8	0,25	90,0	13,4
5,8	0,5	85,5	11,2
5,8	0,75	84,2	10,7
5,8	1	76,9	8,5
11,6	ohne NOx/NH ₃	77,8	17,4
11,6	0	93,1	31,0
11,6	0,25	52,8	8,7
11,6	0,5	33,3	4,7
11,6	0,75	30,6	4,2
11,6	1	30,6	4,2
19,7	ohne NOx/NH ₃	67,6	22,2
19,7	0	79,7	31,4
19,7	0,25	39,2	9,8
19,7	0,5	35,1	8,5
19,7	0,75	32,4	7,7
19,7	1	31,1	7,3

Tab. 7.5 Einfluss der DeNOx-Reaktion auf $HgCl_2$ am Standard-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl)

Flächengeschwindigkeit	alpha-Verhältnis	Oxidationsgrad	$k_{Reduktion}$
m/h		%	m/h
5,8	ohne NOx/NH ₃	100,0	0,0
5,8	0	100,0	0,0
5,8	0,25	97,9	0,1
5,8	0,5	95,8	0,2
5,8	0,75	81,3	1,2
5,8	1	75,0	1,7
11,6	ohne NOx/NH ₃	100,0	0,0
11,6	0	100,0	0,0
11,6	0,25	73,9	3,5
11,6	0,5	54,3	7,1
11,6	0,75	50,0	8,0
11,6	1	44,7	9,3
19,7	ohne NOx/NH ₃	100,0	0,0
19,7	0	100,0	0,0
19,7	0,25	57,4	10,9
19,7	0,5	50,5	13,4
19,7	0,75	45,7	15,4
19,7	1	46,9	14,9

Tab. 7.6 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den Hg-Oxidationsgrad über SCR-DeNOx-Katalysator

Sauerstoffgehalt Vol.-% _{tr}	Hg ^{el} -Oxidationsgrad nach Katalysator %	HgCl ₂ -Oxidationsgrad nach Katalysator %
0,0	11,4	35,9
0,5	17,1	43,6
4,0	34,3	53,8
10,0	42,9	61,5
21,0	48,6	69,2

Tab. 7.7 Vergleich der Hg^{el}-Oxidation an DeNOx-aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 300 ppm_{tr} NH₃, $\alpha = 0,75$)

Katalysator	Hg-Oxidationsgrad in %			Anmerkung
	vor Katalysator	1. Lage AV 19,7 m/h	2. Lage AV 11,6 m/h	
BASF	0,0	67,6	77,8	DeNOx-inaktiv
BASF	0,0	32,4	30,6	$\alpha = 0,75$
Argillon	0,0	43,8	64,6	$\alpha = 0,75$
BHK A	0,0	71,6	83,0	$\alpha = 0,75$
BHK B	0,0	74,4	83,3	$\alpha = 0,75$
Ceram A	0,0	21,6	28,6	$\alpha = 0,75$
Ceram B	0,0	21,4	27,5	$\alpha = 0,75$

Tab. 7.8 Vergleich der HgCl₂-Reduktion an DeNOx-aktiven Katalysatoren (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 300 ppm_{tr} NH₃, $\alpha = 0,75$)

Katalysator	Hg-Oxidationsgrad in %			Anmerkung
	vor Katalysator	1. Lage AV 19,7 m/h	2. Lage AV 11,6 m/h	
BASF	100,0	100	100	DeNOx-inaktiv
BASF	100,0	45,7	50,0	$\alpha = 0,75$
Argillon	100,0	61,8	85,9	$\alpha = 0,75$
BHK A	100,0	86,2	93,4	$\alpha = 0,75$
BHK B	100,0	81,7	90,9	$\alpha = 0,75$
Ceram A	100,0	21,4	35,0	$\alpha = 0,75$
Ceram B	100,0	23,3	35,0	$\alpha = 0,75$

Tab. 7.9 Einfluss des VOC-Abbaus auf den Hg-Oxidationsgrad über SCR-DeNO_x-Katalysator bei AV 19,7 m/h (390 °C, 21 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 40 µg/Nm³ Hg als HgCl₂)

Methanol			
VOC-Konzentration mg/m ³ _{tr}	VOC-Konzentration ppm _{tr}	CO-Konzentration nach Katalysator ppm _{tr}	Hg-Oxidationsgrad nach Katalysator %
0	0,0	0,0	100,0
1	0,7	0,8	100,0
10	7,0	6,5	100,0
20	14,0	11,5	99,1
40	28,0	23,9	93,9
70	49,0	44,0	88,7
100	70,0	58,9	81,2
Essigsäure			
VOC-Konzentration vor Katalysator mg/m ³ _{tr}	VOC-Konzentration vor Katalysator ppm _{tr}	CO-Konzentration nach Katalysator ppm _{tr}	Hg-Oxidationsgrad nach Katalysator %
0	0,0	0	100,0
1	0,4	0,0	100,0
10	3,7	4,0	99,7
20	7,4	9,8	100,4
40	14,8	18,3	98,1
70	25,9	30,5	93,2
100	37,0	45,0	89,0
Ethanol			
VOC-Konzentration vor Katalysator mg/m ³ _{tr}	VOC-Konzentration vor Katalysator ppm _{tr}	CO-Konzentration nach Katalysator ppm _{tr}	Hg-Oxidationsgrad nach Katalysator %
0	0,0	0,0	100,0
1	0,5	0,0	100,0
10	4,9	0,9	100,0
20	9,7	13,5	95,9
40	19,5	26,3	88,5
70	34,1	45,4	82,3
100	48,7	59,9	77,0
Aceton			
VOC-Konzentration vor Katalysator mg/m ³ _{tr}	VOC-Konzentration vor Katalysator ppm _{tr}	CO-Konzentration nach Katalysator ppm _{tr}	Hg-Oxidationsgrad nach Katalysator %
0	0,0	0,0	100,0
1	0,4	0,9	100,0
10	3,9	7,2	97,8
20	7,7	13,7	95,5
40	15,4	27,6	85,7
70	27,0	52,0	75,5
100	38,6	70,9	69,7
Butanol			
VOC-Konzentration vor Katalysator mg/m ³ _{tr}	VOC-Konzentration vor Katalysator ppm _{tr}	CO-Konzentration nach Katalysator ppm _{tr}	Hg-Oxidationsgrad nach Katalysator %
0	0,0	0,0	100,0
1	0,3	0,8	100,0
10	3,0	8,9	79,1
20	6,0	15,7	63,4
40	12,1	27,1	44,4
70	21,2	45,2	36,3
100	30,2	64,1	31,7

Modellvalidierung mit einer Konstante $a_{DeNOx} = 0,1$

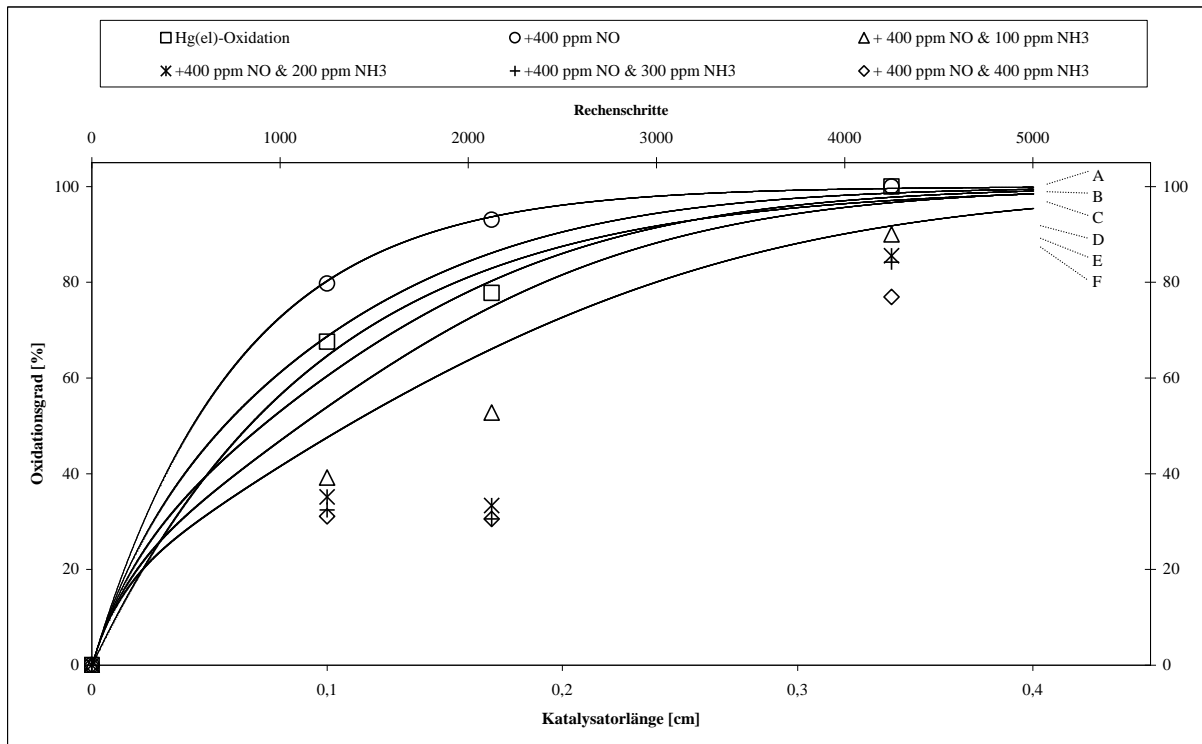


Abb. 7.5 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,1$

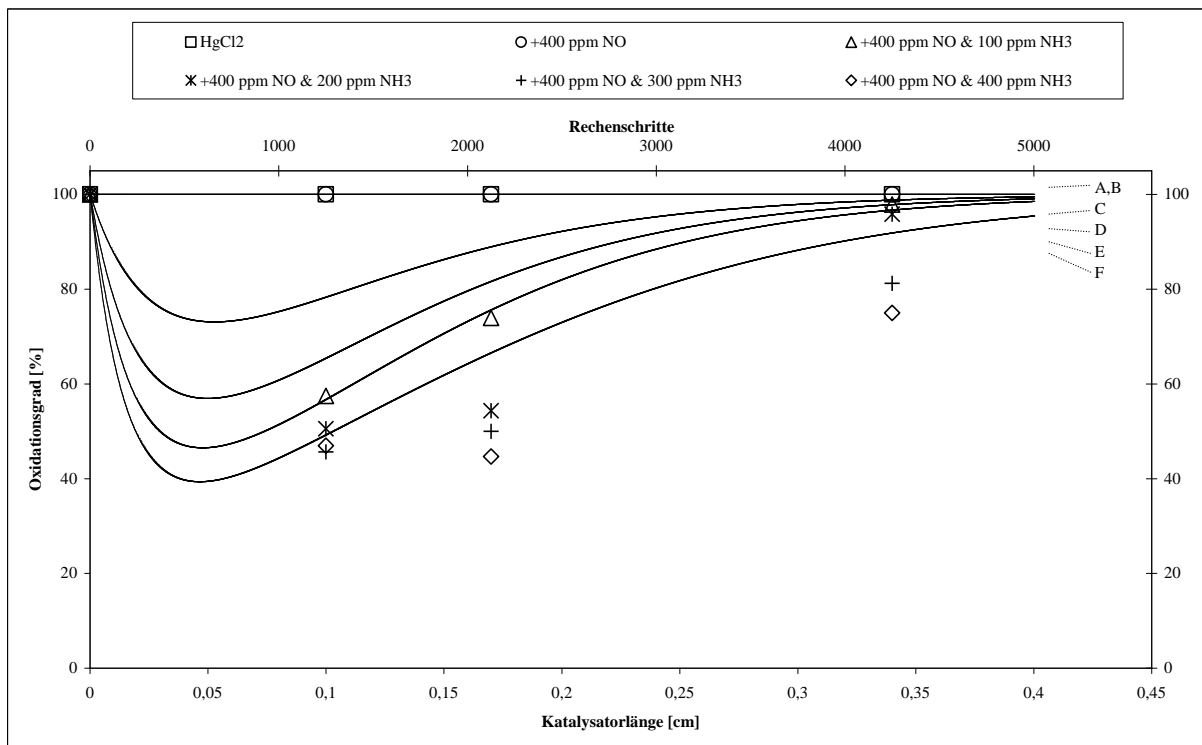


Abb. 7.6 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNOx} = 0,1$

Modellvalidierung mit einer Konstante $a_{DeNO_x} = 0,05$

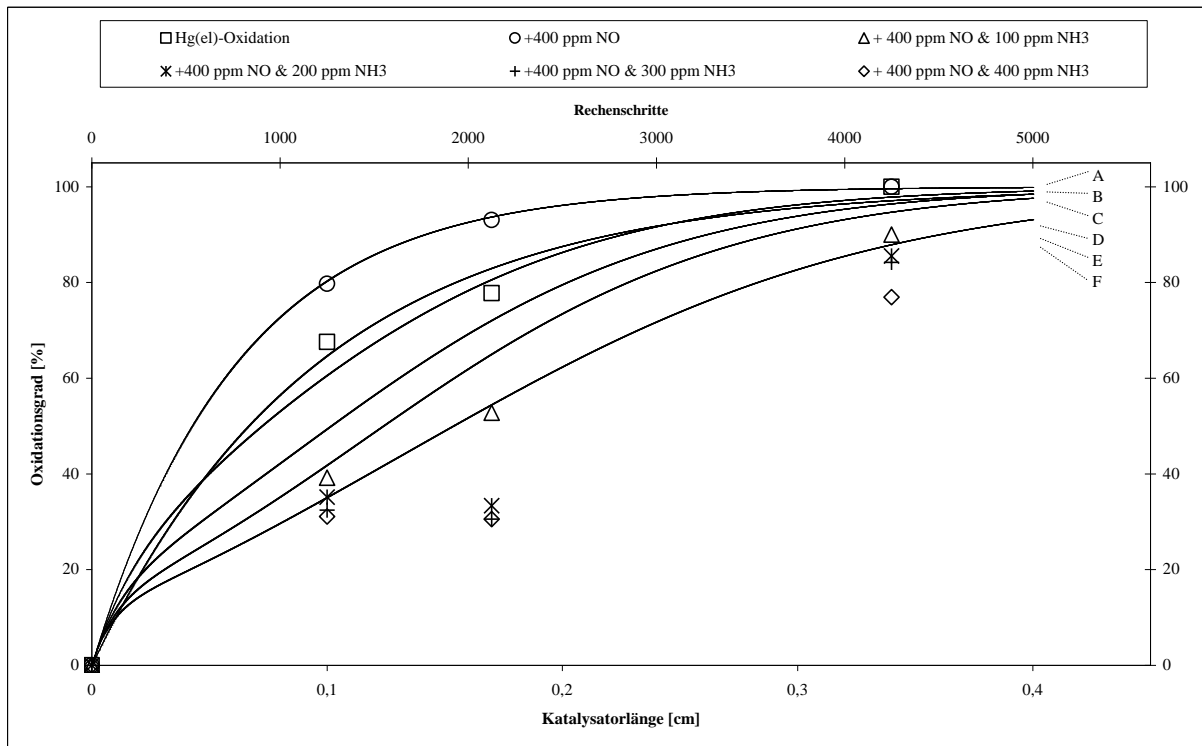


Abb. 7.7 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für elementares Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNO_x} = 0,05$

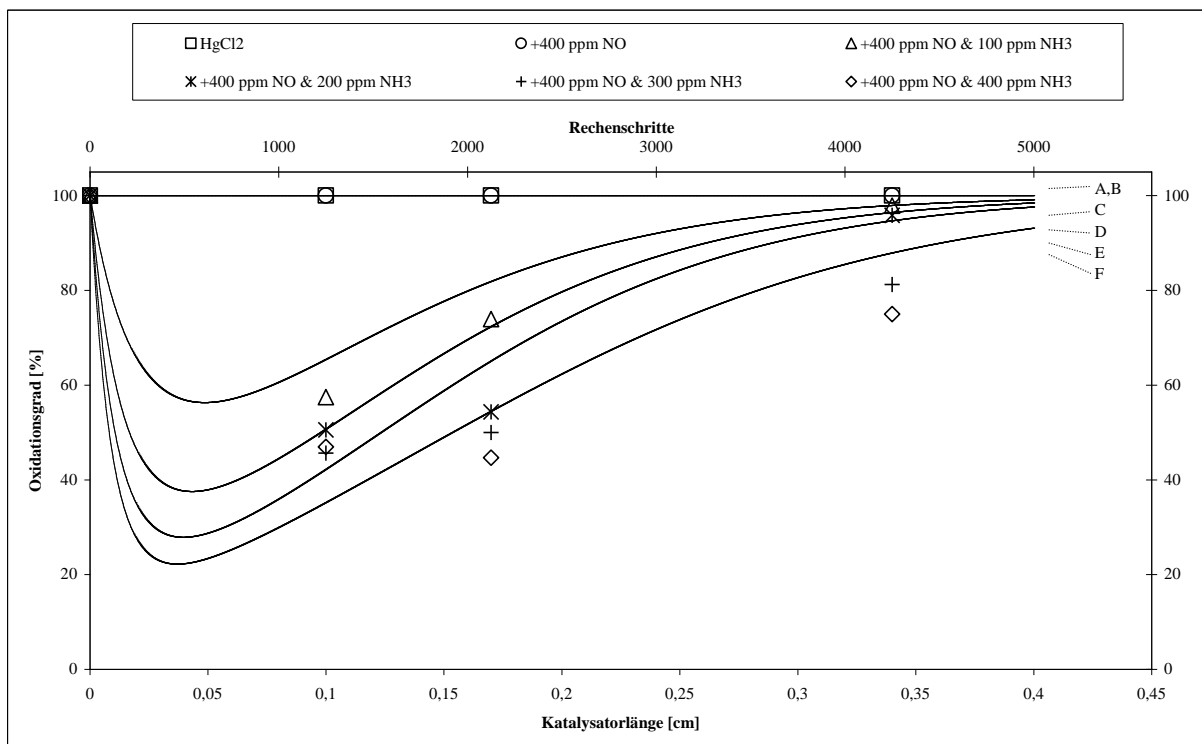


Abb. 7.8 Vergleich experimentell ermittelter Oxidationsgrade und theoretisch berechneter Verlauf am BASF-Wabenkatalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O) für oxidiertes Quecksilber vor Katalysator $a_{DeNO_x} = 0,05$

Modellierung für einen Quecksilberoxidationsgrad vor Katalysator 50 %

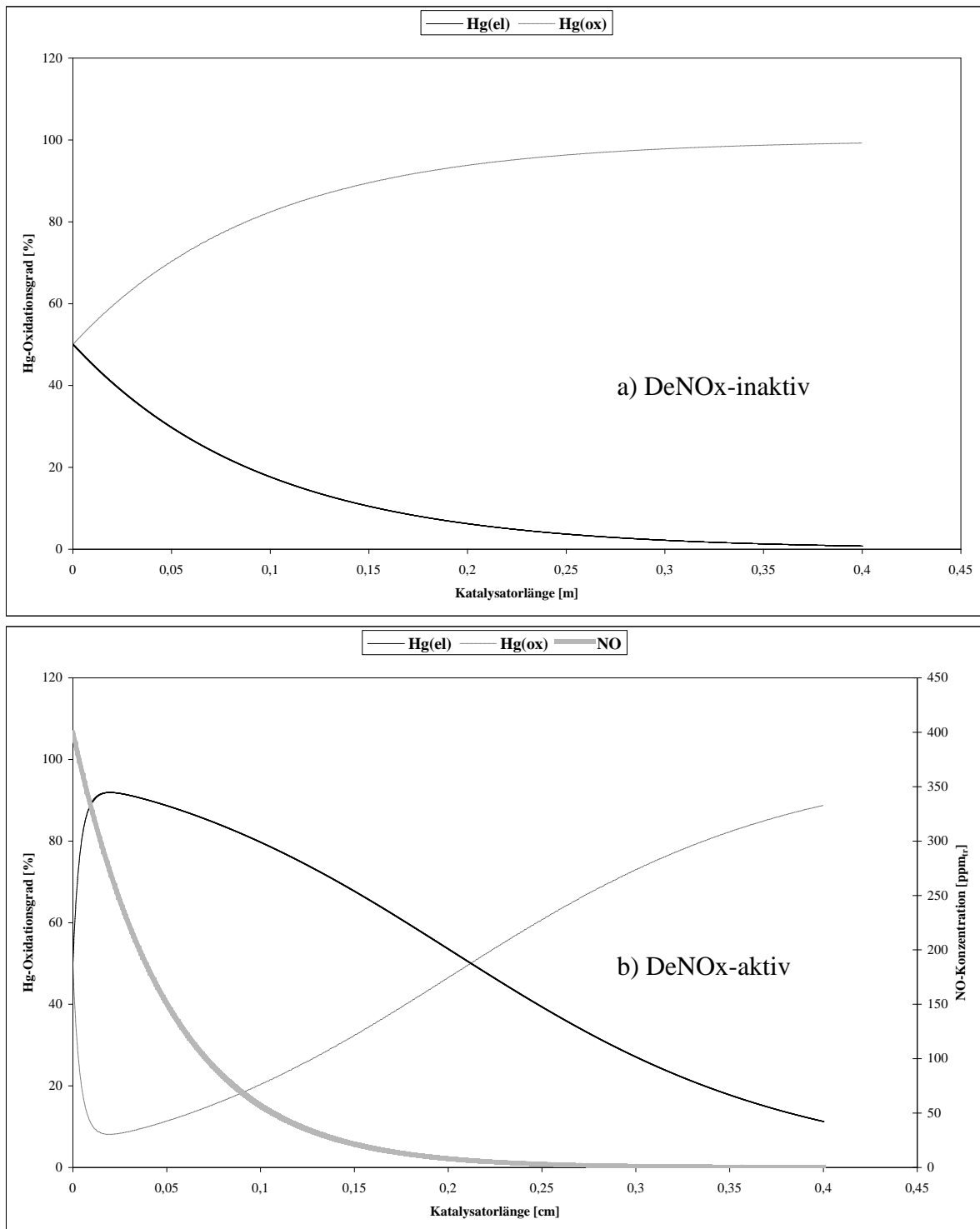


Abb. 7.9 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNOx-inaktiven (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl) und am b) DeNOx-aktiven BASF-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 400 ppm_{tr} NH₃) für 50 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator

Modellierung für einen Quecksilberoxidationsgrad vor Katalysator von 10 %

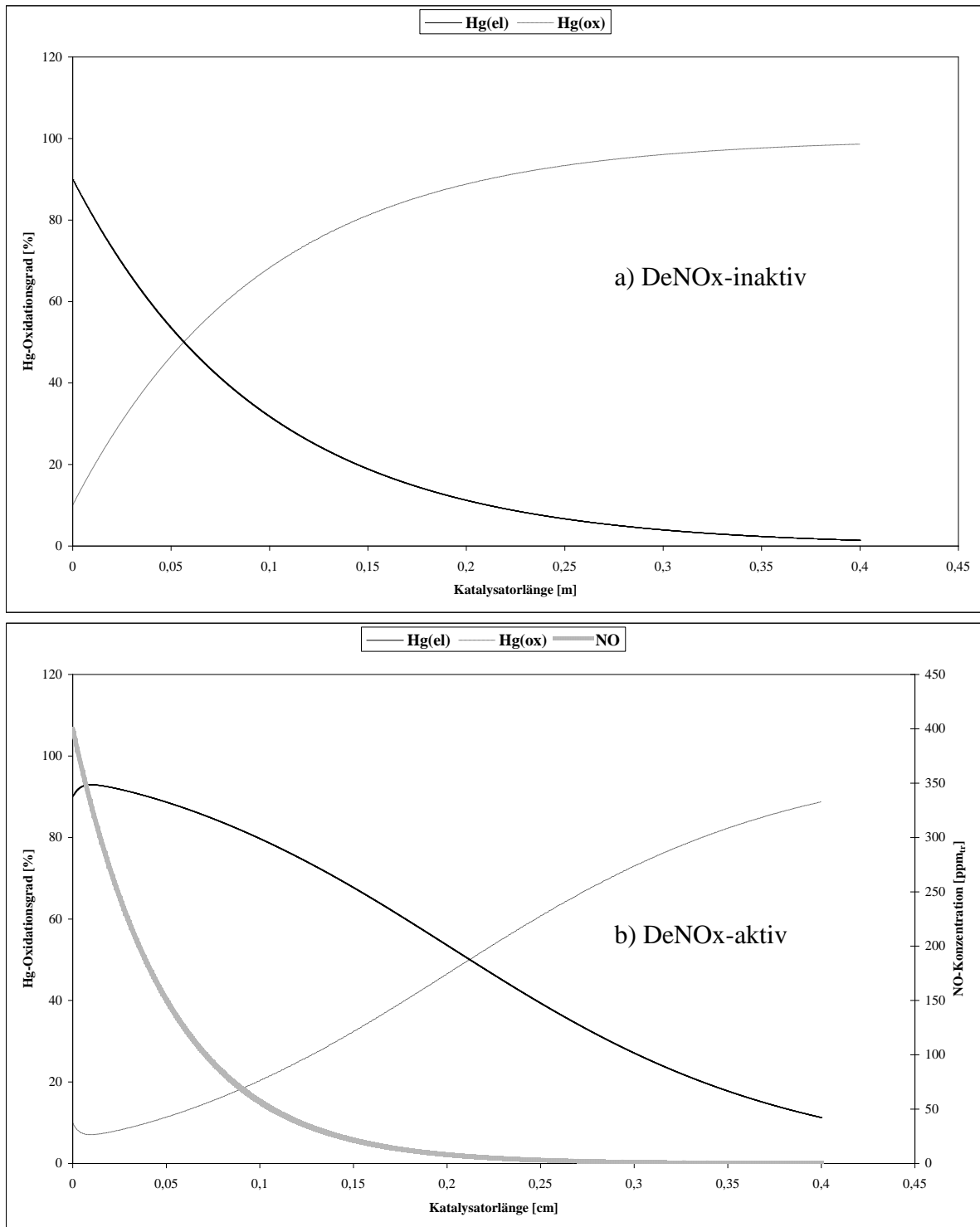


Abb. 7.10 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNOx-inaktiven (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl) und am b) DeNOx-aktiven BASF-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 400 ppm_{tr} NO, 400 ppm_{tr} NH₃) für 10 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator

Modellierung für einen Quecksilberoxidationsgrad vor Katalysator von 10 % mit $1 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ HBr im Abgas

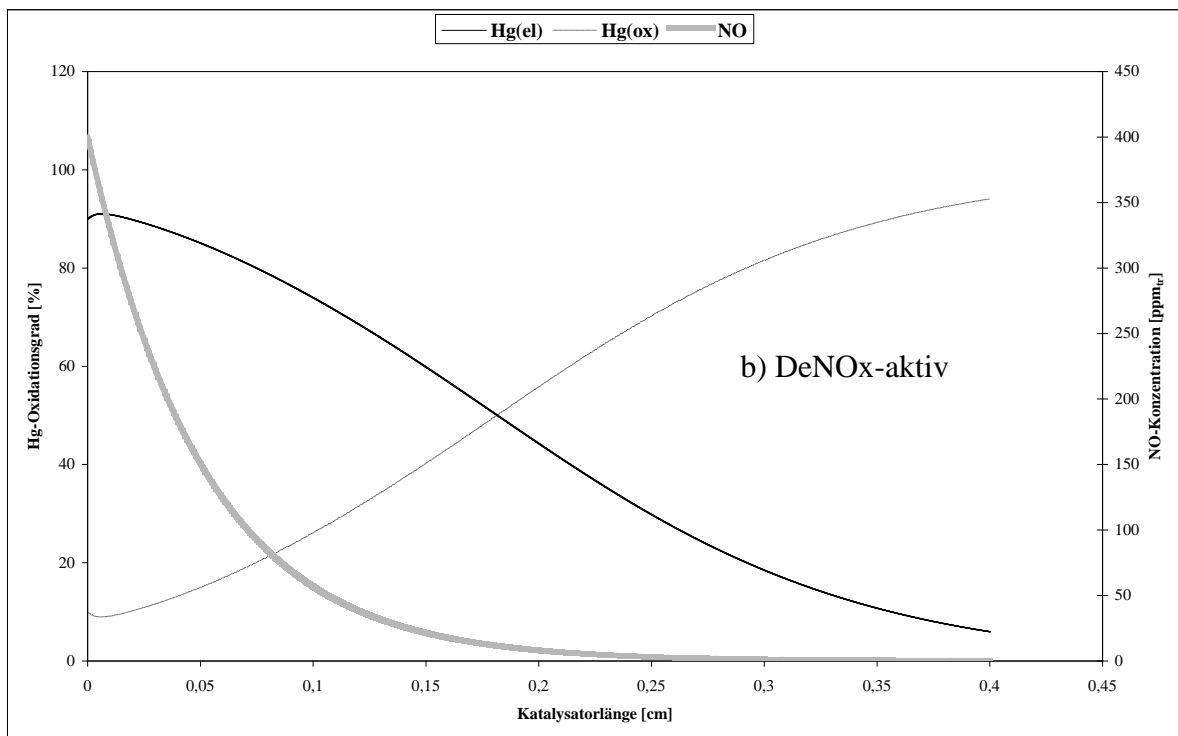
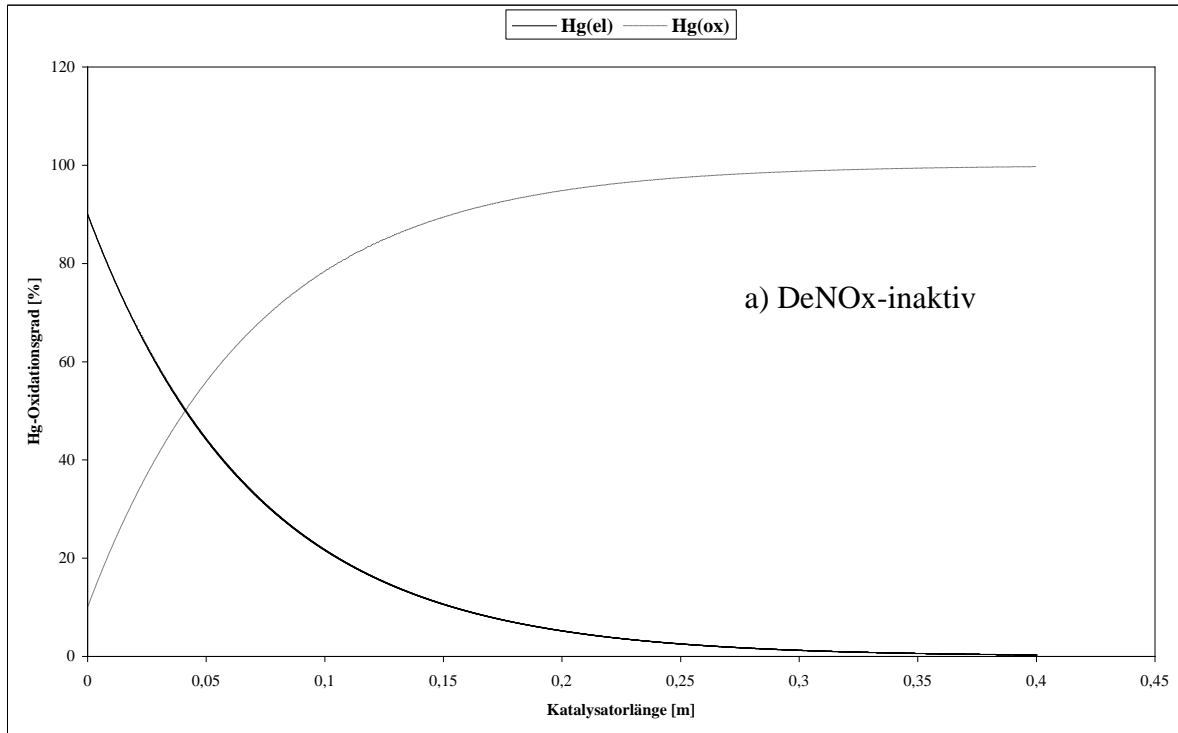


Abb. 7.11 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNOx-inaktiven ($390 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% H_2O , $100 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ HCl, $1 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ HBr) und am b) DeNOx-aktiven BASF-Katalysator ($390 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% H_2O , $100 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ HCl, $1 \text{ mg/m}^3_{\text{tr}}$ HBr, $400 \text{ ppm}_{\text{tr}}$ NO, $400 \text{ ppm}_{\text{tr}}$ NH_3) für 10 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator

Modellierung für einen Quecksilberoxidationsgrad vor Katalysator von 50 % – Vergleich von werksfrischem und gealtertem Katalysator

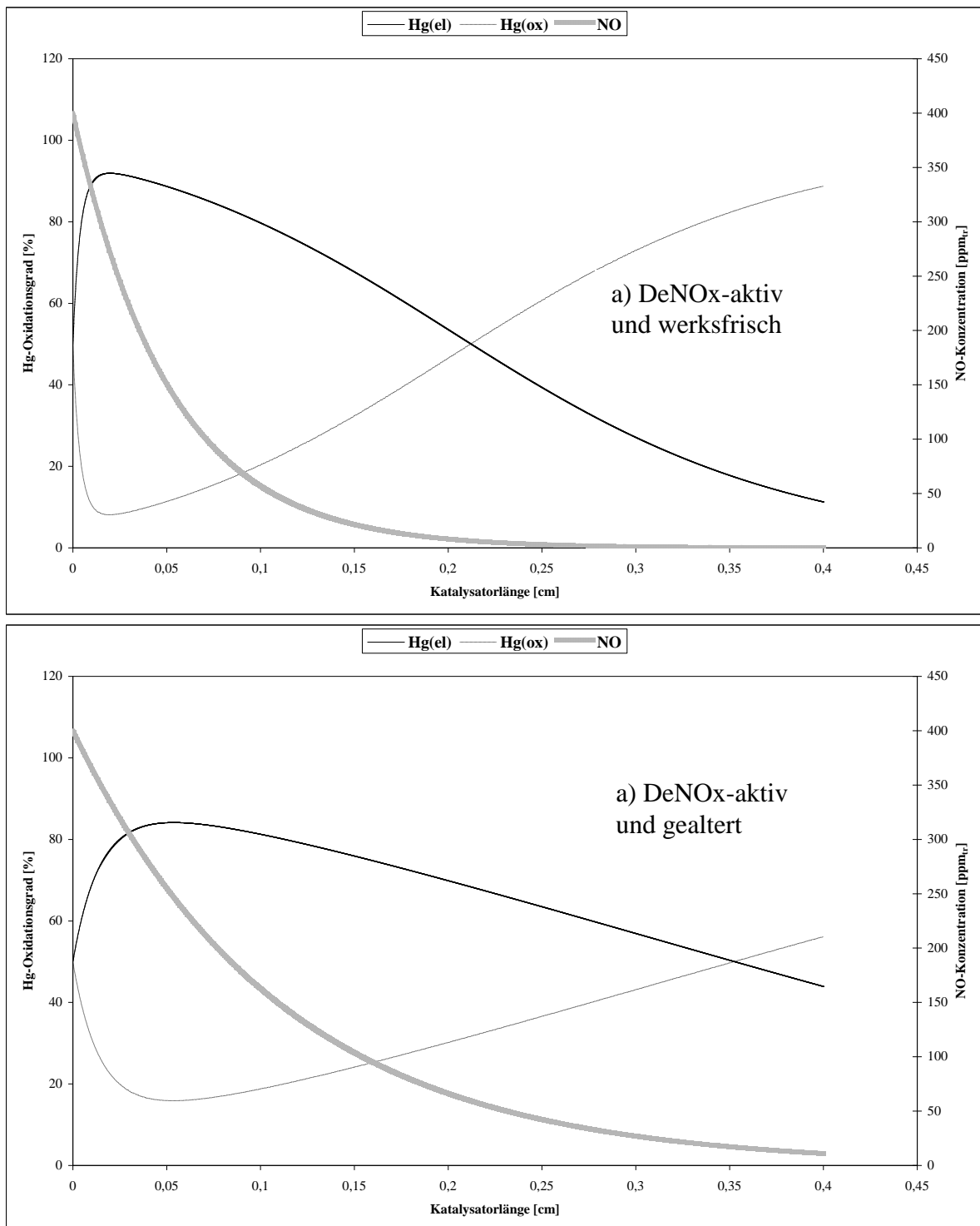


Abb. 7.12 Theoretischer Verlauf der Quecksilberkonzentration am a) DeNOx-aktiven und werksfrischen (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 1 mg/m³_{tr} HBr) und am b) DeNOx-aktiven und gealterten BASF-Katalysator (390 °C, 4 Vol.-%_{tr} O₂, 7 Vol.-% H₂O, 100 mg/m³_{tr} HCl, 1 mg/m³_{tr} HBr, 400 ppm_{tr} NO, 400 ppm_{tr} NH₃) für 50 % Hg-Oxidationsgrad vor Katalysator

IV Literaturverzeichnis

- [AFO 2001] **Afonso, R.; Senior, L.:** “Assessment of mercury removal by existing air pollution control devices in full scale power plants”, AWMA Mega Symposium: specialty conference on mercury emissions: fate, effects and control, Chicago IL, USA, 20. – 23. Aug. 2001
- [ALE 1996] **Aleman, L.J.; Berti, F.; Busca, G.; Ramis, G.; Robba, D.; Toledo, G.P.; Trombetta, M.:** Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts, Applied Catalysis B 10 (1996), 299 – 311
- [ALL 1971] **Allen, M.; Clark, A.J.:** Rev. Pure Appl. Chem. 21 (1971), 145 zitiert in [HIS 1995]
- [AMI 1999] **Amiridis, M.D.; Duevel, R.V.; Wachs, I.E.:** The effect of metal oxide additives on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, Applied Catalysis B 20 (1999), 111 – 122
- [ARI 2002] **Ariya, P.; Khalizov, A.; Gidas, A.:** Reactions of Gaseous Mercury with Atomic and Molecular Halogens: Kinetics, Product studies, and Atmospheric Implications, The Journal of physical Chemistry 106 (2002), 7310 – 7320
- [BAL 2005] **Baltin, G.:** Bildung und Verhalten von Sulfaten auf V₂O₅-WO₃/TiO₂-Katalysatoren während des SCR-DeNO_x-Prozesses im Niedertemperaturbereich, Shaker-Verlag (2005)
- [BAR 1989] **Barin, I.:** Thermochemical Data of Pure Substances, Verlag Chemie, Berlin (1989)
- [BIE 1996] **Bierbaum, K.; Greif, H.-G.:** Mitverbrennung von Produktionsrückständen und Klärschlämmen in Braunkohlekesselanlagen, BWK/TÜ/Umwelt 10 (1996), 18 – 26
- [BIE 2003] **Bierögel, S.; Baltin, G.; Köser, H.:** Wichtige Nebenreaktionen in SCR-DeNO_x-Anlagen – Untersuchungen zur Halogenbildung, Chemie Ingenieur Technik 75 (2003), 1066 – 1067
- [BIM 2013] Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen) vom 02. Mai 2013 (BGBl. I S. 1021, 1023) http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_13_2013/inhalts_bersicht.html
- [BRA 1986] **Braun, H.; Metzger, M.; Vogg, H.:** Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen der Müllverbrennung, Müll und Abfall (1986), 89 – 95

- [BRA 1988] **Braun, H.; Metzger, M.; Vogg, H.:** Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Müllverbrennung, *Chemie Ingenieur Technik* 60 (1988), 135
- [BRA 1999] **Brandt, F.:** Brennstoffe und Verbrennungsrechnung, Fachverband Dampfkessel-, Behälter- und Rohrleitungsbau e.V. – 3. Auflage, Vulkan Verlag, Essen (1999)
- [BUR 2001] **Burkardt, A.:** Stickstoffoxidminderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zur Struktur und Acidität vanadiumoxidhaltiger Katalysatoren, Dissertation, Karlsruhe (2001)
- [BUS 1998] **Busca, G.; Lietti, L.; Ramis, G.; Berti, F.:** Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998), 1 – 36
- [CHE 1993] **Chen, J.P.; Yang, R.T.:** Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on SO₂/TiO₂ Superacid Catalysts, *Journal of Catalysis* 139 (1993), 277 – 288
- [CRI 1993] **Cristiani, C.; Bellotto, M.; Forzatti, P.; Bregani, F.:** On the morphological properties of tungsta-titania denoxing catalysts, *Journal of Materials Research* 8 (1993), 2019 – 2025
- [DAU 2005] **Daunerer, M.:** Gifte im Alltag. Wo sie vorkommen. Wie sie wirken. Wie man sich dagegen schützt, Verlag C.H. Beck, München (2005)
- [DUM 1996] **Dumesic, J.A.; Topsøe, N.-Y.; Topsøe, H.; Chen, Y., Slabiak, T.:** Kinetics of Selective Catalytic reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania, *Journal of Catalysis* 163 (1996), 409 – 417
- [EER 2006] **Energy and Environmental Research Center (EERC):** Technical Newsletter from the Center for Air Toxic Metals (CATM) 12, University of North Dakota, (2006)
- [EFS 1995] **Efstathiou, A.M.; Fliatoura, K.:** Selective Catalytic reduction of Nitric Oxide with Ammonia over V₂O₅/TiO₂ Catalysts: A Steady-state and Transient Kinetic study, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995), 35 – 59
- [ENG 1976] **Engel, W.F.; Waale, M.J.; Muller, S.:** Recent Developments in the Oxidative Recovery of Chlorine from Hydrochloric Acid, *Chemistry & Industry* (1962), 67 – 83
- [EPE 2004] Europäisches Schadstoffemissionsregister EPER, Daten 2004 für Deutschland Online Ausgabe:
<http://www.eper.de/>
- [EPR 2000] **Electric Power Research Institute:** An Assessment of Mercury Emissions from U.S. Coal-fired Power Plants, E1000608, Final Report (2000)

- [EON 2004] Dry Sampling Method used by E.ON for Mercury Speciation in Flue Gas, EPRI Workshop Pittsburgh, (2004)
- [EU 2006] Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 DER KOMMISSION vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln
- [FAH 1993] **Fahlke, J.:** Spurenelementbilanzierung bei Steinkohlefeuerungen am Beispiel einer Trocken- und einer Schmelzfeuerung unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen, Dissertation Universität Stuttgart (1993)
- [FAH 1995] **Fahlke, J.; Bursik, A.:** Impact of the state-of-the-Art of Flue Gas Cleaning on Mercury Species Emissions from Coal-Fired steam Generators, Water, Air and Soil Pollution 80 (1995), 209 – 215
- [FEN 1999] **Feng, X.; Hong, Y.:** Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China, Fuel 78 (1999), 1181 – 1188
- [FIE 1980] **Fiermans, L.; Clauws, P.; Lambrecht W.; Vandenbroucke, J.; Vennik, J.:** Single crystal V₂O₅ and lower oxides. A survey of their electronical, optical, structural and surface properties, Physica status solidi 58 (1980), 485 – 504
- [FRA 2006] **Frank, M.J.; Gutberlet, H.; Brandenstein, J.:** Betrieb von Rauchgasentstickungsanlagen mit DeNO_x-Katalysatoren, VGB PowerTech (2006), 72 – 77
- [FRI 1992] **Fritz, W.; Kern, H.:** Reinigung von Abgasen, Vogel Verlag, Würzburg, 3. Auflage (1992)
- [GEB 2005] **Gebhardt, P.:** Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung, Salzböden (2005)
- [GIB 2000] **Gibb, W.H.; Clark, F.; Mehta, A.K.:** The fate of coal mercury during combustion, Fuel Processing Technology (2000), 365 – 377
- [GUT 1992] **Gutberlet, H., et al.:** Zum Verhalten des Spurenelements Quecksilber in Steinkohlefeuerungen mit Rauchgasreinigungsanlagen, VGB Kraftwerkstechnik (1992), 636 – 641
- [GUT 1993] **Gutberlet, H.; Schallert, B.:** Selective Catalytic Reduction of NO_x from Coal Fired Power Plants, Catalysis Today 16 (1993), 207 – 235
- [GUT 2004] **Gutberlet, H.; Tembrink, J.:** Dry Sampling Method used by E.ON for Mercury Speciation in Flue Gas, EPRI Workshop, Pittsburgh, PA (2004)
- [GRA 2000] **Granite, E.J.; Pennline, H.W.; Hargis, R.A.:** Novel sorbents for mercury removal from flue gas, Industrial & engineering chemistry research 39 (2000), 1020 – 1029
- [GRE 1984] **Greenwood, M.R.; von Burg, R.:** Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim (1984), 511 – 539

- [HAL 1991] **Hall, B.; Schager, P.; Lindqvist, O.:** Chemical reactions of mercury in combustion flue gases, *Water, Air, & Soil Pollution* 56 (1991), 3 – 14
- [HEI 1996] **Heintz, A.:** Chemie und Umwelt: Ein Studienbuch für Chemiker, Physiker, Biologen und Geologen, Braunschweig, Wiesbaden (1996)
- [HIS 1995] **Hisham, M.; Benson, S.W.:** Thermochemistry of the Deacon Process, *Journal of physical chemistry* 99 (1995), 6194 – 6198
- [HOC 2000] **Hoqucel, M., et al.:** Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung, Studie, Stuttgart (2000)
- [HOC 2001] **Hoqucel, M., et al.:** Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des gasförmigen Anteils, VDI Berichte 1540 „Wege des Abfalls“, Stuttgart (2001)
- [HOC 2004] **Hocqucel, M.:** Fortschritt-Berichte VDI “The Behaviour and Fate of Mercury in Coal-Fired Power plants with Downstream Air Pollution Control Devices”, Dissertation, Universität Stuttgart (2004)
- [HOI 2001] **Hoinkins, J.; Lindner, E.:** Chemie für Ingenieure, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001)
- [KAN 2008] **Kanefke, R.:** Beiträge zum Umweltschutz – Durch Quecksilberbromierung verbesserte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, Shaker Verlag, Aachen (2008)
- [LAM 2002] **Lamborg, C.H.; Fitzgerald, W.F.; O'Donnell, J.; Torgersen, T.:** A non-steady-state compartmental model of global scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (2002), 1105 – 1118
- [LIE 1993] **Lietti, L.; Svachula, J.; Forzatti, P.; Busca, G.; Ramis, G.; Bregani, P.:** Surface and catalytic properties of Vanadia-Titania and Tungsta-Titania systems in the Selective Catalytic Reduction of nitrogen oxides, *Catalysis Today* 17 (1993), 131 – 139
- [LIN 2001] **Linak, W.P.; Ryan, J.V.:** Issues Related to Solution Chemistry in Mercury Sampling Impingers *Journal of the Air & Waste Management Association* (2001), 688 – 698
- [LUR 1993] **Lurgi engineering:** Company information regarding the removal of mercury, (September 1993), author Herden H.
- [MAR 1954] **Mars, P.; van Krevelen, D.W.:** Oxidation carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chemical Engineering Science* (1954), 41 – 59

- [MAR 2000] **Martel, C.:** Brennstoff und lastspezifische Untersuchungen von Schwermetallen in Kohlestaubfeuerungen, Dissertation, Universität Stuttgart (2000)
- [MEI 1989] **Meij, R.:** The fate of the trace elements at coal-fired power plants, Report 32561-Moc 92-3641, KEMA Arnhem (1989)
- [MEI 2001] **Meij, R.:** Background concentrations of gaseous mercury and other trace elements in the Netherlands and the contribution of coal-fired power plants, AWMA Mega Symposium, Chicago (2001)
- [MEI 2005] **Meij, R.; te Winkel, H.:** The Emissions of Heavy Metals and POP's from modern Coal-Fired Power Stations, TFEIP & ESPREME workshop Heavy Metals and POP's Emissions, Inventories and Projections, Finland (2005)
- [MET 1987] **Metzger, M.; Braun, H.:** In-situ mercury speciation in flue gas by liquid and solid sorption systems, Chemosphere 16 (1987), 821 – 832
- [NIK 2005] **Niksa, S.; Fujiwara, N.:** A predictive mechanism for mercury oxidation on selective reduction catalysts under coal-derived flue gas, Journal of the Air and Waste Management Association 55 (2005), 1866 – 1875
- [NRI 1990] **Nriagu, J.O.:** Global Metal Pollution: poisoning the biosphere?, Environment: Science and Policy for Sustainable Development 32 (1990), 7 – 33
- [NOR 2005] Normag GmbH, Ilmenau, Technische Information Borosilicatglas, 2005
- [ODE 1986] **Odenbrand, C.U.I.; Andersson, L.A.H.; Brandin, J.G.M.:** Selective catalytic reduction of NO_x over acid-leached mordenite catalysts, Catalysis Today 4 (1989), 173 – 185
- [OLI 1989] **Oliveri, G.; Busca, G.; Lorenzelli, V.:** Structure and surface evolution of vanadia-on-titania powders upon heat treatment, Materials Chemistry and Physics 22 (1989), 511 – 521
- [ORS 1996] **Orsenigo, C.; Beretta, A.; Forzatti, P.; Svachula, J.; Tronconi, E.; Bregani, F.; Baldacci, A.:** Theoretical and experimental study of the interaction between NO_x reduction and SO₂ oxidation over DeNO_x-SCR catalysts, Catalysis Today 27 (1996), 15 – 21
- [ORS 1998] **Orsenigo, C.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P.; Bregani, F.:** Dynamic Investigation of the Role of the Surface Sulfates in NO_x Reduction and SO₂ Oxidation over V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts, Industrial and Engineering Chemistry Research 37 (1998), 2350 – 2359
- [PAC 2005] **Pacyna, J.M., et al.:** “Emissions and legislation outside North America and the EU project – ESPREME”, 2nd International Experts' Workshop Mercury Emissions from Coal - MEC2, Ottawa – Kanada (2005)
- [RAM 1990] **Ramis, G.; Busca, G.; Bregani, F.; Forzatti, P.:** Fourier Transform-Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Oxide and

- Ammonia on Vanadia-Titania and Mechanism of Selective Catalytic Reduction, *Applied Catalysis* (1990), 259 – 278
- [RAM 1992] **Ramis, G.; Busca, G.; Cristiani, C.; Lietti, L.; Forzatti, P.; Bregani, F.:** Characterization of tungsta-titania catalysts, *Langmuir* 8 (1992), 1744 – 1749
- [RIC 2002] **Richardson, C.; Machalek, T.; Miller, T.; Dene, C.; Chang, R.:** Effect of NO_x control processes on mercury speciation in utility flue gases, *Journal of the Air and Waste Management Association* 52 (2002), 941 – 947
- [SAY 2004] **Sayzev, P., et al.:** Untersuchungen an katalytisch aktiven Oberflächenverbindungen. VII. Katalytische Eigenschaften von Vanadiumoxid-Chromoxid-Aufschicht-Katalysatoren, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 8 (1981), 199 – 211
- [SEI 1994] **Seigneur, C.; Wrobel, J.; Constaninou, E.:** A Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Inorganic Mercury, *Environmental Science & Technology* 28 (1994), 1589 – 1597
- [SEN 2006] **Senior, C.:** Oxidation of mercury across catalytic reduction catalysts in coal-fired power plants, *Journal of the Air and Waste Management Association* 56 (2006), 23 – 31
- [SMI 1980] **Smith, R.D.:** The trace element chemistry of coal during the combustion and the emissions from coal-fired power plants, *Progress in Energy and Combustion Science* 6 (1980), 53 – 119
- [STA 1999] **Stapf, D.; Domschke, T.:** Verbrennung chlorierter Kohlenwasserstoffe – Cl₂-Bildung während der Rauchgasabkühlung, *Chemie Ingenieur Technik* 71 (1999), 1282 – 1285
- [STR 2006] **Strauß, K.:** Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2006)
- [STR 2010] **Straube, S.:** Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Reingas-SCR-DeNOx-Anlagen, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg (2010)
- [SVA 1993] **Svachula, J.; Alemany, L.J.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Tronconi, E.; Bregani, F.:** Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over honeycomb DeNOxing catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32 (1993), 826 – 834
- [TAU 1988] **Tauber, C.:** Spurenelemente in Flugaschen, *Kohle-Kraftwerk-Umwelt*, Verlag TÜV Rheinland (1988)
- [THO 1994] **Thomé-Kozmiensky, K.J.:** Thermische Abfallbehandlung, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, München (1994)
- [TOP 1995] **Topsøe, N.-Y.; Dumesic, J.A.; Topsøe, H.:** Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Ammonia: I.I. Studies of

- Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles, *Journal of Catalysis* 151 (1995), 241 – 252
- [TOP 1997] **Topsøe, N.-Y.:** Selective Catalytic reduction of NO_x by Ammonia, Fundamental and Industrial aspects, *CATTECH* 1 (1997), 125 – 134
- [TRG 2012] **Technische Regeln für Gefahrstoffe**, TRGS 900, Ausgabe Januar 2006 zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2012 S11 [Nr. 1]
- [RUH 1984] **Ruhrkohlen Handbuch**, Verlag Glückauf GmbH, Essen (1984)
- [UNE 2002] **UNEP:** “The GLOBAL MERCURY ASSESSMENT Report“, UNEP Chemicals, Genf (2002)
- [UNE 2008] **UNEP:** “Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, Models and Policy Implications“, Interim Report of the UNEP Global Mercury Partnership, (2008)
- [VGB 1998] **VGB-Richtlinie 302 H**, Richtlinie zur Prüfung von DENOX-Katalysatoren (1998)
- [VOS 2002] **Vosteen, B.W., et al.:** Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen, Deutsche Offenlegungsschrift DE 100 233 173 A1 (angemeldet am 22. Juli 2002)
- [VOS 2003] **Vosteen, B.W.; Kanefke, R.:** Bromgestützte Quecksilber-Abscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen, Studie im Auftrag des Landesumweltamts Nordrhein-Westfalen, Köln (2003)
- [VOS 2003b] **Vosteen, B.W., et al.:** Hg-Rückhaltung im reingasseitigen SCR-Katalysatorbett hinter der Rauchgaswäsche einer Sonderabfall-Verbrennungsanlage, *VGB PowerTech* (2003), 82 – 91
Online Ausgabe:
http://www.vosteen-consulting.de/downloads/2003_04_Vosteen_Consulting_VGB.pdf
- [VOS 2005] **Buschmann, J.; Lindau, L.; Vosteen B.W.:** The KNXTM Coal Additive Technology, A Simple Solution for Mercury Emissions Control, *Power Gen USA* (2005),
Online Ausgabe:
http://www.vosteen-consulting.de/downloads/2005_12_Vosteen_Consulting_KNX_TM_Coal_Additive_Technology_PowerGen_USA.pdf
- [WAN 2000] **Wang, Q.; Shen, W.; Ma, Z.:** Estimation of Mercury Emission from Coal Combustion in China, *Environmental Science & Technology* 24 (2000), 2711 – 2713
- [WAN 2009] **Wang, S., et al.:** Mercury emissions and speciation of coal fired power plants in China, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (2009), 1183 – 1192

- [WHO 2007] **World Health Organization:** “Exposure to Mercury: A major public health concern”, World Health Organization, Geneva (2007)
Online Ausgabe:
<http://www.who.int/ipcs/features/mercury.pdf>
- [WIT 1999] **Witko, M.; Hermann, K.; Tokarz, R.:** Adsorption and reactions at the V_2O_5 surface: cluster model studies, *Catalysis Today* 50 (1999), 553 – 565

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst wurde.

Ich erkläre, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Von mir genutzten Hilfsmittel sowie die wörtlichen oder dem Sinne nach anderen Veröffentlichungen entnommenen Stellen wurden von mir kenntlich gemacht.

Die vorliegende Arbeit ist weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung einer in- oder ausländischen Fakultät als Dissertation oder Arbeit zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt worden.

Hannover, den 14.08.2013

Raik Stolle

Angaben zur Person

Familienname: Stolle
Vorname: Raik
Akademischer Grad: Dipl.-Ing.
Geburtsdatum: 24.01.1979
Geburtsort: Sangerhausen
Geschlecht: männlich
Wohnsitz: Von-Alten-Allee 15
30449 Hannover
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Fachgebiet der Promotion Umweltechnik

Wissenschaftlicher Werdegang

1997 Abitur am Goethegymnasium in Kelbra
1998 - 2004 Studium des Diplomstudiengangs Umweltechnik an der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2004 Abschluss als Dipl.-Ing. für Umweltechnik
2004 - 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Umweltechnik

Hannover, den 14.08.2013

Raik Stolle