

Beiträge zum Umweltschutz

Band 5/2008

Rico Kanefke

**Durch Quecksilberbromierung verbesserte
Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von
Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen**

Shaker Verlag
Aachen 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Halle, Univ., Diss., 2008

Copyright Shaker Verlag 2008

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-7241-8

ISSN 1611-8057

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

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

Kurzfassung

Die bromgestützte Quecksilberabscheidung ist eine kostengünstige Technologie zur Verringerung der Quecksilberemissionen von Kohlekraftwerken und anderen Verbrennungsanlagen. Das in 2000 erfundene Verfahren wurde von Bayer Industry Services GmbH & Co. oHG (BIS) in 2002 weltweit zum Patent angemeldet. In der vorliegenden Arbeit werden einige dem Verfahren zugrundeliegende Mechanismen näher untersucht.

Der erste Teil beschäftigt sich mit den Vorgängen im Kesselrohgas. Grundlage der verbesserten Quecksilberabscheidung ist die Bromierung des elementaren Quecksilbers im Rohgas ($\text{Hg}^{\text{el}} + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{HgBr}_2$), da die oxidierte Form effizienter in der Abgasreinigung abscheidbar ist. Es wird gezeigt, dass im Fall Br_2 das SO_2 im Abgas – anders als beim Cl_2 – die Quecksilberoxidation nicht beeinflusst. Somit steht alles Br_2 für die Quecksilberoxidation zur Verfügung. Damit werden im Vergleich zum Chlor geringere Bromüberschüsse benötigt, um das elementare Quecksilber zu oxidieren.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Vorgängen der Quecksilberabscheidung in der nassen Rauchgasreinigung, die durch den Quecksilber-(II)-Dampfdruck begrenzt ist. Außerdem kann im Wäscher abgeschiedenes zweiwertiges Quecksilber wieder zu elementarem Quecksilber umgewandelt und ins Reingas freigesetzt werden. Es wird der Einfluss der Parameter Wäscher temperatur, pH-Wert, Quecksilber-(II)-Konzentration, Chlorid- und Bromidkonzentration und Redoxpotential auf den Quecksilberdampfdruck über quecksilberhaltigen Wäscherlösungen untersucht und ihr Einfluss auf die Reduktionsstabilität dargelegt. Durch das Bromid (Quecksilberkomplexierung) in der Wäscherlösung wird der Quecksilberdampfdruck erheblich gesenkt und die Reduktionsstabilität gegenüber Sulfid bzw. Hydrogensulfid deutlich erhöht.

Im dritten Teil der Arbeit werden Minderbefunde bei der kontinuierlichen Gesamtquecksilbermessung in Gegenwart von Brom und HCl aufgedeckt. Dieses Problem wird behoben, indem Brom und HCl an Metallspänen bei 170 bis 200°C adsorbiert werden, ohne die Hg^{ges} -Konzentration zu beeinflussen. Besonders geeignet ist das Rotguss RG7, z.B. als Schüttung in einer kompakten Vorschaltadsorptionseinheit vor den kontinuierlichen Hg^{ges} -Messgeräten, um auftretenden brom- bzw. HCl-bedingte Messfehler zu verhindern.

Abstract

The bromine-enhanced mercury abatement process is a low cost technology for reducing mercury emissions from coal fired power plants and other incinerators. The process was developed in 2000 by Bayer Industry Services, Germany. Worldwide patents are pending. This dissertation investigates some mechanisms of the bromine-enhanced mercury abatement process.

Part one of this dissertation is concerned with the chemical reactions in raw gases. The bromination of elemental mercury ($\text{Hg}^{\text{el}} + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{HgBr}_2$) is the basis for better mercury abatement, because oxidized mercury can be removed more efficiently by existing flue gas cleaning devices. It is shown that SO_2 is not affecting the mercury oxidation by bromine, as it does in the case of chlorine. Therefore the total amount of bromine is available for the oxidation of elemental mercury.

The second part of this dissertation looks behind the mercury abatement process in wet scrubbers, which is limited by the vapor pressure of divalent mercury. This divalent mercury could also be reduced by sulfite or hydrogensulfite to the elemental form, which then re-emitted to the stack gas. The influence of the temperature and pH-value of the mercury-solution, dissolved mercury- and halogenide-concentrations and redox-potential on the mercury vapour pressure and the reduction stability is investigated. The complexation of dissolved mercury by bromides is reducing the vapor pressure and raising the stability against reduction caused by sulfites and hydrogensulfites.

False low readings of continuous total mercury measuring devices in the presence of bromine and HCl are the topic of the third part of this dissertation. This problem is solved by adsorption of bromine and HCl on a red brass based sorption unit at 170°C , without changing the gas-phase mercury concentration. A upstream sorption unit was developed, which prevents the bromine and HCl-caused false low readings of continuous total mercury measuring devices.