



Max-Buchner-Forschungsstiftung FKZ: 2717

Katalytische Quecksilberoxidation als Vorstufe zur Abscheidung aus Feuerungsabgasen

Abschlussbericht

Dipl.-Ing. Raik Stolle; Dipl.-Ing. Katharina Zeng, Prof. Dr.-Ing. Heinz Köser

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Zentrum für Ingenieurwissenschaften
Professur Umweltschutztechnik
06099 Halle/Saale

Kurzfassung:

Die Quecksilberemissionen von Feuerungsprozessen sind weiter zu mindern. Vor diesem Hintergrund wurden Modelluntersuchungen zum Potential von metalloxid-dotierten SCR-DeNO_x-Katalysatoren zur Erhöhung der Quecksilberoxidation unter Feuerungsrohgas-Prozessbedingungen durchgeführt. Dotierungen mit Kupfer-, Chrom- und Zinkoxid erhöhen die Quecksilberoxidationsaktivität des Katalysators merklich.

Abstract:

Mercury emissions from incineration processes have to be reduced. Against this background model investigation on the potential of metal oxide impregnation of SCR-DeNO_x-catalysts on mercury oxidation under raw flue gas conditions have been carried out. Copper, chromium and zinc oxide increase the mercury oxidation activity of the catalyst.

Einleitung:

Der anthropogene Eintrag von Quecksilber in die Umwelt ist zu einem wesentlichen Teil durch die Quecksilberemission von Verbrennungsprozessen bedingt. Beim Verbrennungsprozess wird das in fossilen Brennstoffen bzw. in Abfällen gebundene Quecksilber freigesetzt [Pirrone2009]. Das Quecksilber tritt in den Feuerungsabgasen in elementarer (Hg^0), oxidierter (Hg^{ox}) und partikulär gebundener Form auf.

Infolge von Bioakkumulation wird das in den aquatischen Bereich eingetragene Quecksilber u. a. in Fischen angereichert. Über diesen Pfad gelangt Quecksilber, meist als toxikologisch wirksames Methylquecksilber, in die Nahrungskette des Menschen. Beim Menschen und anderen Säugetierorganismen kann Quecksilber zu neurotoxischen Effekten und zur Nerven- und Nierenzellenschädigung führen. Die neurotoxischen Entwicklungsstörungen können sich bei Kleinkindern als kritisch erweisen. Der aktuelle Grenzwert für Quecksilber in Feuerungsabgasen in Deutschland beträgt $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (d) nach TA Luft 2004 [TA2004].

Bestehende Abgasreinigungsverfahren, wie Wäscher und Adsorber, können genutzt werden um oxidiertes Quecksilber (Hg^{ox}) aus den Feuerungsabgasen zu entfernen, da oxidiertes Quecksilber reaktiv und wasserlöslich ist. Das nullwertige (elementare) Quecksilber (Hg^0) hingegen entzieht sich den herkömmlichen Abscheideverfahren. Ziel verschiedener neuer Entwicklungsarbeiten ist es daher, das in Feuerungsabgasen elementar vorkommende Quecksilber in die leichter abscheidbare oxidierte Form zu überführen.

In der Gegenwart von Halogenwasserstoffen kann im Rahmen der selektiven katalytischen Abgasentstickung (SCR-DeNO_x) elementares Quecksilber in die oxidierte Form überführt werden. Herkömmliche SCR-DeNO_x-Katalysatoren führen jedoch zu keiner vollständigen Quecksilberoxidation.

Ziel:

Ziel der Arbeit war es, die Quecksilberoxidationsaktivität eines kommerziellen SCR-DeNO_x-Katalysators durch Dotierung mit Metalloxiden zu erhöhen. Als Metalloxide wurden Chrom-, Kupfer-, Mangan-, Nickel- und Zinkoxid betrachtet.

Vorgehen:

In den Untersuchungen auf Laborebene wurden verschiedene Kennwerte zur Katalysatorbeschreibung ermittelt. Die DeNO_x-Aktivität, k_{DeNO_x} , gibt die Aktivität des Katalysators bezüglich der DeNO_x-Reaktion an. Sie wurde ermittelt nach:

$$k_{DeNO_x} = -AV \cdot \ln(1 - \eta_{DeNO_x})$$

mit η_{DeNO_x} ... Wirkungsgrad der DeNO_x-Reaktion =

$$\eta_{DeNO_x} = \frac{c_{ein} - c_{aus}}{c_{ein}}$$

c_{ein} ... Eingangskonzentration NO

c_{aus} ... Austrittskonzentration NO

und AV-Wert, auch area velocity [m/h] =

$$AV = \frac{\dot{V}_{Gas(feucht,N)}}{A_{ges}}$$

$\dot{V}_{Gas(feucht,N)}$... Gasvolumenstrom feucht

A_{ges} ... verfügbare Oberfläche des Katalysators

Da das Hauptziel des Einsatzes der verwendeten Katalysatoren die Rauchgasentstickung ist, sollte dieser Wert durch die Dotierung nicht gesenkt werden. Der Kennwert der Quecksilberoxidationsaktivität, k_{Hg} , hingegen charakterisiert die Umsetzung des elementaren zum oxidierten Quecksilber.

$$k_{Hg} = -AV \cdot \ln(1 - \eta_{Hg})$$

mit η_{Hg} ... Wirkungsgrad der Hg-Oxidationsreaktion

Als Standardkatalysator wurde ein kommerzieller V₂O₅-WO₃/TiO₂-Wabenkatalysator mit 0,65 Ma-% V₂O₅ genutzt. Der Dotierungsschritt ist im Tauchverfahren mit Metallsalzen flüchtiger Anionen durchgeführt worden. Die dotierten Katalysatoren wiesen homogenisiert einen Masseanteil von 2 - 3 % Cr₂O₃, CuO, MnO, NiO bzw. ZnO als Dotierungsmaterial auf.

Die Testbedingungen für die Katalysatoraktivität orientierten sich am Betriebszustand von Rohgas-SCR-DeNO_x-Anlagen. Die Aktivitätstests wurden bei einer Temperatur von 390 °C und einer Area Velocity von 20 m/h durchgeführt. Der Gasstrom enthielt 7 Vol.-% Feuchte und 4 Vol.-% Sauerstoff. Der HCl-Gehalt betrug 100 mg/m³. Außerdem wurden zeitweise 700 ppm (2000 mg/m³) SO₂, 400 ppm NO und NH₃ zudosiert.

Ergebnisse:

Die Dotierungen mit Kupfer(II)-, Mangan(II)- und Nickel(II)-oxid wirken sich nur geringfügig auf die DeNO_x-Aktivität der Katalysatoren aus, siehe Abbildung 1. Lediglich Zink(II)-oxid verringert die DeNO_x-Aktivität merklich um ca. 23 %. Der Katalysator 1 mit Chrom(III)-oxiddotierung zeigt ebenfalls eine verringerte DeNO_x-Aktivität, während der ebenfalls mit Chrom(III)-oxid dotierte Katalysator 1a keine Veränderung der DeNO_x-Aktivität aufweist.

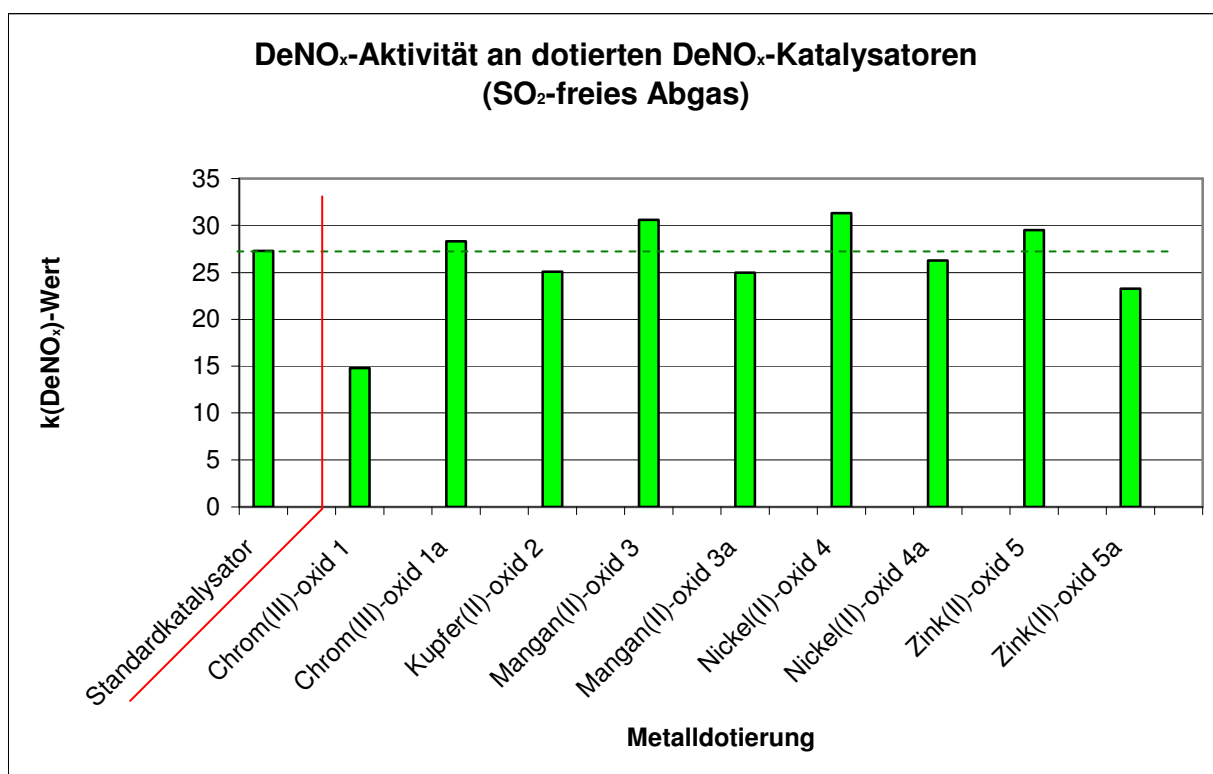


Abbildung 1 Einfluss der Dotierung auf die DeNO_x-Aktivität (in Abwesenheit von SO₂, NH₃/NO = 1)

Die Reihenfolge der Erhöhung der Quecksilberoxidationsaktivität durch die Dotierungen im DeNO_x-inaktiven Zustand und in Abwesenheit von SO₂ kann wie folgt angegeben werden Cu > Cr > Mn, siehe Abbildung 2 hellgrün dargestellte

Quecksilberoxidationsaktivitäten, k_{Hg} . Jedoch führt die Anwesenheit von SO_2 im Regelfall sowohl beim undotierten als auch beim dotierten Katalysator (als Standardkatalysator bezeichnet) zu einer Verringerung der Quecksilberoxidationsaktivität. Wobei die Quecksilberoxidationsaktivität bei der Chrom(III)-oxid Dotierung durch SO_2 am stärksten und bei der Nickel(II)-oxid dotierung am wenigsten verringert wird. Dagegen wird die Quecksilberoxidationsaktivität am Zink(II)-oxid dotierten Katalysator in Anwesenheit von $2000 \text{ mg/m}^3_{\text{trocken}}$ ($=700 \text{ ppm}$) erhöht, siehe Abbildung 2.

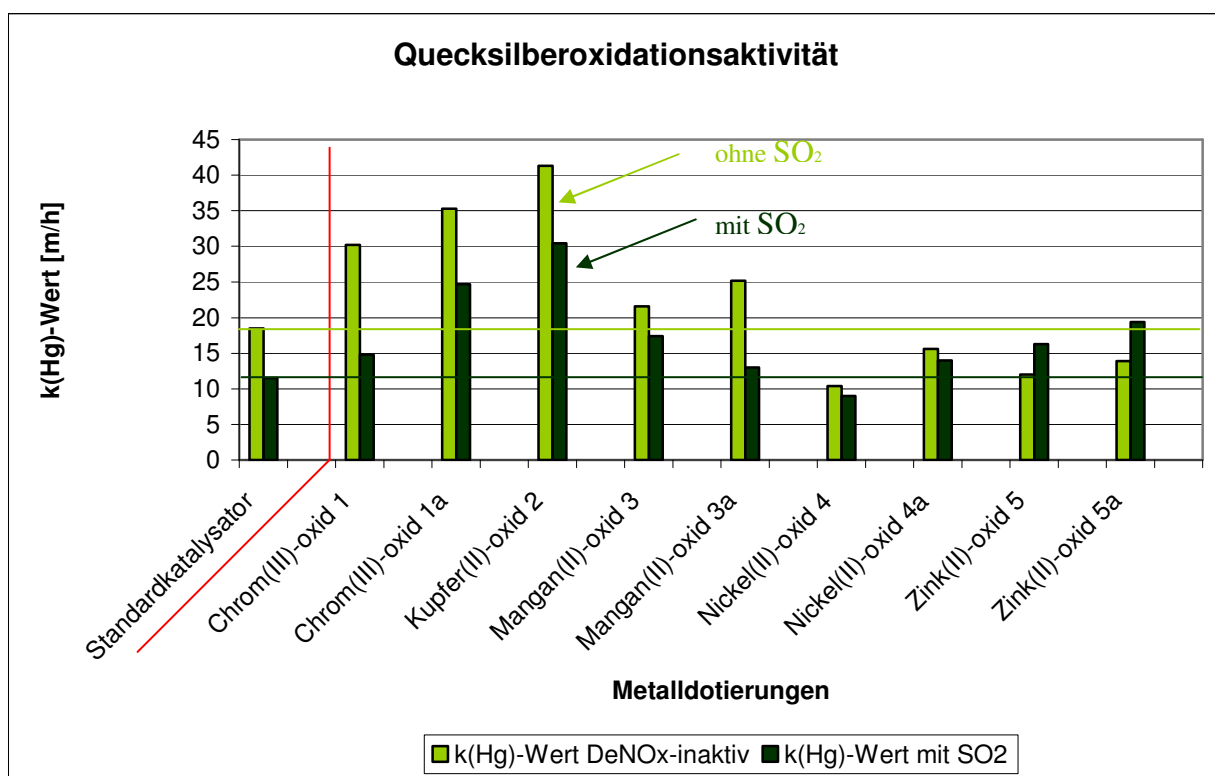


Abbildung 2 Einfluss der Dotierung auf die Quecksilberoxidationsaktivität der DeNO_x-Katalysatoren (Abwesenheit von SO_2 bzw. mit $2000 \text{ mg/m}^3_{\text{trocken}}$ ($=700 \text{ ppm}$) SO_2 , $NH_3/NO = 0$)

Zusammenfassung:

Die untersuchten Metalloxiddotierungen beeinflussen die DeNO_x-Aktivität des SCR-DeNO_x-Katalysators nur geringfügig.

Die beobachtete Erhöhung der Quecksilberoxidationsaktivität durch die Dotierungen im DeNO_x-inaktiven Zustand und in Anwesenheit von SO_2 kann wie folgt angegeben

werden $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn}$. SO_2 verringert die Wirkung der Cu, Cr und Mn-Dotierung auf die Quecksilberoxidationsaktivität erheblich.

Ausblick:

Die SO_2 -Resistenz der Quecksilberoxidationsaktivität ist über längere Zeiträume als bisher zu verfolgen. Außerdem ist der Einfluss der Dotierung auf die SO_2/SO_3 -Konvertierung der Katalysatoren zu untersuchen, da diese Größe ebenfalls von erheblicher technischer Bedeutung ist.

Literatur:

- [Pirrone2009] Pirrone, N., Manson, R., „Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere-Emissions, Measurements and Models“, Springer-Verlag, Heidelberg, 2009
- [TA2004] Kalmbach, S., „Technisch Anleitung zur Reinhaltung der Luft“, 5. Auflage, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, 2004

Veröffentlichungen im Rahmen der Arbeit:

Zeng, K.; Köser, H.:

„Quecksilberoxidation an Metalloxid-dotierten SCR-DeNO_x-Katalysatoren“

Poster ProcessNet Jahrestagung Mannheim 8. – 10. September 2009