

Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Reingas-SCR-DeNOx-Anlagen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Dipl.-Ing. Sandra Straube
geboren am 11.07.1977 in Hennigsdorf

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Heinz Köser
Prof. Dr.-Ing. H. Fahlenkamp

Tag der öffentlichen Verteidigung 22.07.2010

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Umwelttechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Für die wissenschaftliche Betreuung und die Anregung zum Thema der Arbeit möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. H. Köser bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. H. Fahlenkamp danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Allen jetzigen und damaligen Kollegen des Institutes danke ich für die gute Zusammenarbeit und die herzliche und aufgeschlossene Atmosphäre; namentlich seien erwähnt Görge Baltin, Gergana Chapanova, Martin Ziegler, Raik Stolle und Heike Jakob.

Besonderer Dank gilt des Weiteren Herrn Dr. Edmund Welter, meinem Kollegen Raik Stolle sowie Herrn Reinhard Schimpfermann für die Unterstützung bei den EXAFS-Untersuchungen am HASYLAB Hamburg. Herrn Dr. André Wutzler danke ich für die Bereitstellung des thermogravimetrischen Analysators und seine hilfreichen Hinweise während der Versuche.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung, die mir auf unterschiedlichste Art und Weise gewährt wurde. Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Vater, Herrn Dr. Christian Bierögel für das schnelle Korrekturlesen bedanken.

Meinem Mann René Straube danke ich für den moralischen Rückhalt während der Promotionszeit und dafür, dass er immer für mich da war.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aktualität der Thematik	1
1.2	Problemstellung und Ziel der Arbeit	2
2	Literaturüberblick – Quecksilber und sein Verhalten an SCR-DeNOx-Katalysatoren	4
2.1	Der Luftschadstoff Quecksilber	4
2.2	Zum Verhalten von Quecksilber in Verbrennungsanlagen	7
2.2.1	Weg des Quecksilbers durch Verbrennungsanlagen	7
2.2.2	Stand der Quecksilber-Minderungstechnik	10
2.2.3	Stand des Wissens zum Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNOx-Katalysatoren	12
3	Theoretische Grundlagen	17
3.1	SCR-DeNOx-Verfahren in Verbrennungsanlagen	17
3.1.1	Stickoxide – Überblick über Bildung, Umweltrelevanz, Emissionsminderung	17
3.1.2	Funktionsweise und Schaltung von SCR-DeNOx-Anlagen	19
3.1.2	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ - DeNOx-Katalysatoren	22
3.2	Grundlagen der Adsorption	24
3.2.1	Das Adsorptionsgleichgewicht	24
3.2.2	Adsorptionswärme	27
4	Material und Methoden	29
4.1	Versuchsapparatur und -durchführung	29
4.2	Verwendete Katalysatoren	31
4.3	Angewandte Analysemethoden	32
4.3.1	Gasanalytik	32
4.3.2	Festkörperuntersuchungen	33
5	Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber an SCR-DeNOx-Katalysatoren	42
5.1	Adsorptionsverhalten von Hg ^{el} und Hg ^{ox} unter Gleichgewichtsbedingungen	43
5.1.1	Adsorptionsisothermen	44
5.1.2	Einfluss verschiedener Abgasbestandteile auf die Hg-Beladung	47
5.1.3	Ausspeicherung der adsorbierten Quecksilberverbindungen durch HCl	48
5.1.4	Adsorptionsverhalten an verschiedenen Katalysatoren	49
5.2	Bindungszustand des adsorbierten Quecksilbers	52
5.2.1	Sequentielle chemische Extraktion und thermische Desorption	52
5.2.2	XAFS-Messungen	54
5.2.3	Temperaturprogrammierte Desorption	58
5.3	Zusammenfassende Diskussion	63

6	Untersuchungen zur Oxidation von elementarem Quecksilber an SCR-DeNOx-Katalysatoren	66
6.1	Einführung	66
6.1.1	Durchführung der Oxidationsversuche	66
6.2	Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl	68
6.2.1	Kinetik der Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl	68
6.2.2	Einfluss der HCl-Konzentration auf die Quecksilberoxidation	74
6.3	Einfluss weiterer Abgaskomponenten auf die Quecksilberoxidation	75
6.4	Zusammenfassende Diskussion	77
7	Zusammenfassung	78
8	Literatur	81
	Anhang	90

1 Einleitung

1.1 Aktualität der Thematik

Bei der Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsanlagen stand in den letzten Jahrzehnten die Abscheidung der Massenschadstoffe Staub, SO₂ und NO_x im Vordergrund. Erst seit Ende der achtziger Jahre verlagerte sich das Interesse in Richtung der mengenmäßig untergeordneten Komponenten, denen jedoch ein weitaus höheres spezifisches human- und umwelttoxikologisches Potential zukommt. Zu dieser Gruppe zählen neben den Dioxinen und Furanen verschiedene Schwermetalle, unter denen das Quecksilber (Hg) aufgrund seiner besonderen Eigenschaften eine Sonderstellung einnimmt.

Quecksilber ist ein mobiler Schadstoff, der vor allem wegen seiner Langzeitwirkung und seiner Neigung zur Bioakkumulation zu den gefährlichsten Vertretern der toxischen Schwermetalle zählt. Quecksilberemissionen werden sowohl durch natürliche Quellen (Vulkanismus, Gesteinsverwitterung, Ausgasen aus der Erdkruste und Ozeanen) als auch durch anthropogene Quellen verursacht, wobei ein Großteil der anthropogen erzeugten Hg-Emissionen auf die Verbrennung von fossilen Brennstoffen zurückzuführen ist /UNEP/.

Das emittierte Quecksilber kommt in der Atmosphäre in zwei verschiedenen Formen vor:

- in elementarer Form, als wenig wasserlösliches und schlecht adsorbierbares, metallisches Quecksilber Hg^{el} (ca. 90%)
- in anorganischer, oxidiert Form zum geringen Teil als schwer lösliches Hg(I) und überwiegend als gut wasserlösliches Hg(II).

Elementares Quecksilber weist in der Atmosphäre aufgrund seiner geringen Reaktivität und Wasserlöslichkeit eine Verweilzeit von bis zu einem Jahr auf, was zu seiner globalen Verbreitung führt /UNEP/. Die Inhalation von dampfförmigem Quecksilber stellt beim Menschen jedoch nicht den Hauptaufnahmepfad dar; vielmehr erfolgt die Quecksilberaufnahme im Wesentlichen über die Nahrungskette, speziell über den Verzehr von quecksilberhaltigem Fisch. Die hohen Quecksilbergehalte in Fischen resultieren aus der mikrobiellen Umwandlung des durch Abwässer und Niederschläge in die Oberflächengewässer eingetragenen Quecksilbers in Methylquecksilber. Diese organische Quecksilberverbindung kann dann in allen aquatischen Lebewesen wiedergefunden werden, da sie sich in der Nahrungskette anreichert. Vor allem die Quecksilbervergiftungs-Vorfälle in Japan (Minamata) und im Irak führten zu einer Sensibilisierung der Öffentlichkeit gegenüber diesem Schwermetall und der Erkenntnis, dass der Gesamteintrag von Quecksilber in die Atmosphäre im Sinne des Schutzes der menschlichen Gesundheit und der Umwelt langfristig minimiert werden muss.

1.2 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Seit einigen Jahren ist das bei der Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen freigesetzte Quecksilber sowohl in Deutschland als auch weltweit Gegenstand intensiver Diskussionen. Neben der Einführung von Frachtbegrenzungen - in den USA ist z.B. geplant, die Hg-Emissionen aus Kraftwerken um 70-90% zu senken /EPA 2009/ - werden hierbei vor allem der Weg des Quecksilbers durch die Verbrennungsanlagen und sich somit ergebende Hg-Minderungsmöglichkeiten diskutiert.

Ein wichtiger Bestandteil von Verbrennungsanlagen mit moderner Abgasreinigungstechnik ist die SCR-DeNO_x-Anlage, mit deren Hilfe Stickoxide katalytisch zu Stickstoff reduziert werden. Anfang der 90er Jahre wurde über Messergebnisse an Rohgas-SCR-DeNO_x-Betriebsanlagen berichtet, denen zufolge elementares Quecksilber in Feuerungsabgasen im Hochtemperaturbereich bei der katalytischen Stickoxidminderung zu oxidiertem Quecksilber Hg(II) umgesetzt wird /Gut 92/. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit kann Hg(II) vergleichsweise einfach in einem nachgeschalteten Wäscher mit abgeschieden werden.

Da für heterogen katalysierte Reaktionen die Adsorption der entsprechenden Gaskomponente am Katalysator Grundvoraussetzung ist, liegt die Vermutung nahe, dass das elementare Quecksilber zunächst am SCR-DeNO_x-Katalysator eingespeichert wird. Betriebsversuche in einer Sondermüllverbrennungsanlage, bei denen die Reingas-DeNO_x-Anlage unter bestimmten Betriebsbedingungen in erheblichem Umfang Quecksilber ein- aber auch wieder aus-speichern konnte /Vos 02/, bestätigten diese Vermutung.

Um sowohl die Hg-Adsorption als auch die Oxidation am SCR-DeNO_x-Katalysator gezielt für die Hg-Minderung nutzen zu können, ist es notwendig, die zugrunde liegenden Mechanismen zu kennen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, vor allem die Adsorptionsvorgänge näher zu charakterisieren, die von maßgeblicher Bedeutung für das Verhalten von Quecksilber am SCR-DeNO_x-Katalysator sind. Dementsprechend sollten im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen u.a. Adsorptionsisothermen sowohl für Hg^{el} als auch für Hg^{ox} aufgenommen werden, um Rückschlüsse auf die Art der Adsorption (Chemisorption oder Physisorption) ziehen zu können. Neben der Untersuchung des Einflusses verschiedener Rauchgasbestandteile auf die Hg-Adsorption sollte weiterhin überprüft werden, wie sich katalysatorseitige Veränderungen (z.B. des V₂O₅-Gehaltes) auswirken.

Zur Identifikation der eingespeicherten Quecksilberspezies wurden Extraktions- und röntgenspektroskopische Analysen sowie Untersuchungen zum thermischen Verhalten an Hg-beladenen Katalysatorproben durchgeführt.

In einer weiteren Versuchsreihe ist zudem die Oxidation des elementaren Quecksilbers am SCR-DeNO_x-Katalysator in Anwesenheit von verschiedenen Abgasbestandteilen untersucht worden.

2 Literaturüberblick – Quecksilber und sein Verhalten an SCR-DeNOx-Katalysatoren

2.1 Der Luftschadstoff Quecksilber

Der Gehalt an Quecksilber in den verschiedenen Umweltmedien und in Lebensmitteln ist seit Beginn der Industrialisierung weltweit merklich gestiegen und hat dort teilweise Ausmaße erreicht, die das menschliche Leben und die Tierwelt negativ beeinflussen. Anthropogene Aktivitäten haben Schätzungen zufolge /Mun 01/ den Gesamtquecksilbergehalt in der Atmosphäre um den Faktor 3 erhöht. Die in das Umweltmedium Luft erfolgenden Quecksilberfreisetzungen verbreiten sich aufgrund des globalen Transportes sehr weitläufig, wodurch auch Regionen wie z.B. die Arktik, in denen keine signifikante natürliche Quecksilberfreisetzung stattfindet, von den negativen Auswirkungen betroffen sind. Hinzu kommt eine große Anzahl von Altlasten wie Deponien, Bergwerke, stillgelegte Industriegebiete, Böden und Sedimente, aus denen das Quecksilber freigesetzt werden kann. Der direkte anthropogene Eintrag von Quecksilber in den Wasserpfad (z.B. durch quecksilberkontaminierte Abwässer, Pestizide) spielt heutzutage eine vergleichsweise untergeordnete Rolle /UNEP/.

Die Bindungsform des freigesetzten Quecksilbers hängt von der Emissionsquelle und weiteren Faktoren ab. Neben einer Reihe von natürlichen Quellen, aus denen schätzungsweise jährlich 2700-6000 t emittiert werden, stellt die Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen mit 2000-3000 t/a eine der größten Quecksilberemissionsquellen dar /ATSDR/. Die Emissionen erfolgen überwiegend in Form von gasförmigem, elementarem Quecksilber. Während des globalen Transportes, der aufgrund einer durchschnittlichen Verweilzeit in der Atmosphäre von bis zu einem Jahr /Cla 02/ über mehrere tausend Kilometer erfolgen kann, kommt es zu einer Transformation des elementaren Quecksilbers in die oxidierte Form. Diese besitzt eine atmosphärische Aufenthaltsdauer von nur wenigen Tagen, da es leicht mit den Niederschlägen zur Deposition gebracht werden kann. Einmal niedergeschlagen und auf diese Weise in die Oberflächengewässer gelangt, findet eine mikrobiologische Metabolisierung des Quecksilbers statt. Das gebildete Methylquecksilber wird in den aquatischen Lebensformen vom Plankton bis hin zum Fisch akkumuliert und konzentriert sich so innerhalb der Nahrungskette auf /UNEP, Tch 03/.

Quecksilber und seine Verbindungen können aufgrund ihrer unterschiedlichen humantoxikologischen Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt werden: elementares Quecksilber Hg(0), anorganische Quecksilber(I)- und (II)-Salze sowie Organoquecksilberverbindungen.

Elementares Quecksilber kann durch die inhalative Aufnahme zu über 80% resorbiert werden und verursacht bei einer akuten Vergiftung chemische Pneumonitis. Das aufgenommene Quecksilber gelangt auf kurzem Weg an die Blut-Hirn- und die Plazentaschranke und durchdringt diese. In den Erythrozyten, in der Leber und im Gehirn erfolgt eine rasche Oxidation zu anorganischen Quecksilberverbindungen, die diese Barrieren kaum noch passieren können. Oxidiertes Quecksilber bindet sich an schwefelhaltige Biomoleküle (Glutathion, Hämoglobin, Enzyme), deren Funktion auf diese Weise beeinträchtigt wird. Eine chronische Vergiftung mit elementarem Quecksilber äußert sich in einer Vielzahl möglicher Symptome wie Tremor, Erethismus, Konzentrationsschwäche, Übererregbarkeit, Depressionen und Schäden am zentralen Nervensystem /Tch 03/.

Akute Vergiftungen mit anorganischen Quecksilberverbindungen äußern sich in Form von Stomatitis oder Verdauungsstörungen. Sehr hohe Konzentrationen führen außerdem zu Nierenschäden. Zu den Symptomen einer chronischen Vergiftung mit anorganischen Hg-Verbindungen zählen progressive Anämie, erhöhter Speichelfluss und metallischer Geschmack im Mund einhergehend mit Zahnverlust /Tch 03/.

Die Toxizität von organischen Quecksilberverbindungen hängt von der spezifischen Verbindung, dem Aufnahmepfad, der Dosis, der Aufnahmedauer und dem Alter der betroffenen Person zum Zeitpunkt der Aufnahme ab. Charakteristische Krankheitserscheinungen wie Entwicklungsstörungen bei Kindern aufgrund pre- oder postnataler Exposition, ZNS-Schädigung, Einschränkung des Sehvermögens, zerebrale Lähmung, Krämpfe und schließlich der Tod wurden erstmals mit dem Auftreten der sog. „Minamata-Krankheit“ mit der oralen Aufnahme organischer Quecksilberverbindungen in Verbindung gebracht. Neben diesen erwiesenen Folgen gibt es auch Hinweise auf die kanzerogene Wirkung des Quecksilbers beim Menschen /Tch 03/.

Die Weltgesundheitsorganisation WHO rät, die wöchentlich mit der Nahrung aufgenommene Menge an Methylquecksilber von 3,3 µg je kg Körpergewicht nicht zu überschreiten /UNEP/ und hat darüber hinaus in einer Richtlinie (CAC/GL 7-1991) Höchstwerte für den Hg-Gehalt von Fischen und anderen Lebensmitteln festgelegt: 0,5 bzw. 1,0 mg/kg für Fische bzw. Raubfische und 0,05 mg/kg für Lebensmittel /WHO/. Der Arbeitsplatzgrenzwert nach TRGS 900 (AGW, früher MAK) für Quecksilber liegt in Deutschland bei 100 µg/m³ /TRGS 900/.

Auf Grundlage der Erkenntnisse zur Toxizität und dem Umweltverhalten von Quecksilber wurden in den Industrieländern verschiedenen Bemühungen unternommen, um dessen anthropogen verursachten Eintrag in die Umwelt zu mindern. So wurden z.B. die durch die Alkali-

chlorid-Elektrolyse freigesetzten Hg-Emissionen, im Zeitraum von 1975-1985 um mehr als 90% gesenkt /Kel 89/. Heute ist dieses Verfahren, das in Deutschland den größten Anteil des verarbeiteten Quecksilbers ausmachte, fast vollständig aufgegeben. Während die Verwendung organischer Hg-Verbindungen in Saatbeizmitteln in Deutschland verboten ist, kommt es hingegen in Entwicklungsländern immer noch zu Hg-Belastungen aus dieser Quelle. Auch die Aufarbeitung quecksilberhaltiger Abfälle wie Hg-Leuchtstofflampen und Hg-Knopfzellen in Recyclingbetrieben kann zu neuen Belastungen führen.

Der Quecksilbereintrag in die Umwelt wird in Deutschland zu über 98% (8087,8 von insgesamt 8205 kg/a in 2004) nach /EPER/ durch Emissionen in die Luft verursacht. Über 5200 kg gehen davon auf das Konto von Kraftwerken (Verbrennungsanlagen > 300 MW); bei der Entsorgung gefährlicher Abfälle (Sondermüllverbrennungsanlagen) werden dagegen nur 42,8 kg/a Hg und Hg-Verbindungen emittiert. Nach /EPER/ wurde in 2004 bei der Beseitigung ungefährlicher Abfälle, der Verbrennung von Hausmüll, kein Quecksilber freigesetzt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Hg-Emissionen erst ab einem Schwellenwert von 10 kg/a und Anlage meldepflichtig sind. Schätzungen zufolge /Geb 05/ werden durch die Verbrennung von Hausmüll jährlich ca. 350 kg Quecksilber emittiert.

In Deutschland schreibt der Gesetzgeber mit der 17. BImSchV den Betreibern von Abfallverbrennungsanlagen folgende Hg-Gesamt-Grenzwerte vor /17. BImSchV/:

- Halbstundenmittelwert: 50 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$
- Tagesmittelwert: 30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Für Kohlekraftwerke hingegen existierte lange Zeit trotz der wesentlich höheren Hg-Frachten nach der 13. BImSchV kein Emissionsgrenzwert für Quecksilber. Diese Emission war lediglich als Summenwert zusammen mit anderen Schwermetallen limitiert. Eine Ausnahme bildete die sog. Co-Verbrennung von Sekundärbrennstoffen wie z.B. Klärschlämmen, bei der seitens der Behörden in Abhängigkeit vom Anteil der mitverbrannten Sekundärbrennstoffe Maßnahmen wie z.B. die kontinuierliche Hg-Messung und das Einhalten eines Hg-Grenzwertes gefordert werden konnte. Erst mit einer umfassenden Änderung der 13. BImSchV im Jahr 2004 /13. BImSchV/ wurden die Hg-Grenzwerte der 17. BImSchV übernommen.

In den folgenden Kapiteln werden der Weg des Quecksilbers durch die verschiedenen Stufen von Verbrennungsanlagen und die sich ergebenden Minderungspotentiale näher erläutert. Das Hauptaugenmerk richtet sich dabei auf das Verhalten des Quecksilbers in SCR-DeNOx-Anlagen.

2.2 Zum Verhalten von Quecksilber in Verbrennungsanlagen

Das Vorhandensein von Quecksilber in den verschiedenen Kohlearten ist eng mit der Entstehungsgeschichte der Kohle verbunden und auf Einlagerungsvorgänge in das pflanzliche Material vor, sowie auf Anreicherungsprozesse mit Komplexbildung während der Kohlebildung zurückzuführen. So sind z.B. in Steinkohle in 0,02 – 1,0 mg Quecksilber je kg Trockensubstanz (TS) enthalten /Swa 90/, wobei die in Deutschland verfeuerte Steinkohle geringere Hg-Konzentrationen von bis zu 0,2 mg/kg TS aufweist /Mar 00/. Die Quecksilbergehalte deutscher Braunkohle liegen zwischen 0,05 und 0,11 mg/kg TS /Bie 96/. Mit bis zu 10 mg/kg, waf (wasser- und aschefrei) treten in Klärschlämmen, Siedlungs- und Gewerbeabfällen wesentlich höhere Hg-Gehalte auf /Hoc 00/.

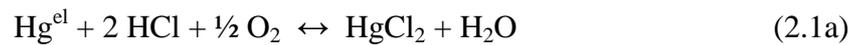
Quecksilber und seine Verbindungen finden trotz ihres toxikologischen Potentials auch heute vielfältige Anwendung als Zwischenprodukte für Arzneimittel, Antiseptika sowie in der Produktions- und Elektrotechnik /Gab 00/. Ein Großteil der bei diesen Applikationen entstehenden Abfallmengen muss Sonderabfallverbrennungsanlagen zugeführt werden, so dass hier z.T. Fraktionen mit erheblichen Hg-Gehalten verbrannt werden.

Das Verhalten der in den verschiedenen Brennstoffen enthaltenen Quecksilberverbindungen ist maßgeblich mit deren stofflicher und chemischer Zusammensetzung (Halogen-, Schwefel- und Aschegehalt) sowie der Brennstoffhomogenität verbunden. Im folgenden Kapitel ist dargestellt, wie sich das bei der Verbrennung freigesetzte Quecksilber in den verschiedenen Stufen von Verbrennungsanlagen verhält.

2.2.1 Weg des Quecksilbers durch Verbrennungsanlagen

Durch den Verbrennungsvorgang wird das als leichtflüchtig klassifizierte Quecksilber /Cla 92/ aus der organischen und der anorganischen Brennstoffmatrix freigesetzt und verlässt die Feuerung in Form von elementarem Quecksilber Hg^{el} als atomarer Dampf mit dem Abgas. Der Quecksilbergehalt des Rohgases liegt bei Kohlefeuerungen in der Regel um 10-15 µg/Nm³; bei Müllverbrennungsanlagen sind tendenziell höhere Gehalte anzutreffen.

Während des Abkühlvorgangs entlang des Rauchgasweges geht das elementare Quecksilber verschiedene Reaktionen ein, wobei für die Art der entstehenden Verbindungen das Vorkommen anderer Gasbestandteile bestimmend ist. Dabei sind nach Gutberlet et al. /Gut 92/ im Wesentlichen die Reaktionen mit den Rauchgasbestandteilen HCl bzw. Cl₂ von Bedeutung, die entsprechend Gl. 2.1a und Gl. 2.1b die Bildung von Quecksilberchlorid zur Folge haben.



Nach /Sei 94/ und /Ari 02/ reagiert freies Chlor wesentlich schneller mit elementarem Quecksilber als HCl. Wang et al. /Wan 05/ zufolge ist jedoch auch diese Reaktion in der homogenen Gasphase vergleichsweise langsam und die beobachtete, schnelle Bildung von HgCl_2 auf eine heterogen katalysierte Reaktion von Cl_2 und Hg^{el} zurückzuführen.

Die direkte Chlorierung von elementarem Quecksilber durch freies Chlor in Feuerungsabgasen setzt jedoch voraus, dass der Quecksilberoxidation zunächst die Bildung von Chlor vorangeht. Dies kann der Literatur zufolge zum einen über die Rekombination von Chloratomen zu molekularem Chlor /Sta 99/ und zum anderen über die sog. Deacon-Reaktion (Gl. 2.2) /Vos 02, Dom 96/ erfolgen:



Sliger et al. /Slig 00/ schlagen bezüglich des Mechanismus der Bildung von Quecksilberchlorid eine zwischen 400 und 700°C ablaufende Reaktion des elementaren Quecksilbers mit Chlorradikalen vor. In diesem Temperaturbereich kommt es demnach zu einer Anhäufung von Chlorradikalen, die zunächst in einer Zwischenreaktion (Gl. 2.3) zur intermediären Bildung von HgCl führt.



Das auf diese Weise gebildete HgCl kann anschließend mit HCl, freiem Chlor oder Chlorradikalen weiter zu HgCl_2 reagieren.

Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass in HCl-haltigen Gasen mit sinkenden Temperaturen die Bildung von HgCl_2 begünstigt wird und unter typischen Feuerungsbedingungen bei Temperaturen von ca. 200°C das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des HgCl_2 liegt /Sen 05/. Diese Reaktion ist jedoch - z.B. aufgrund der kinetischen Hemmung der Deacon-Reaktion /Hoc 00, Vos 03/ - kinetisch limitiert /Hoc 00a, Sen 05/, so dass am Kesselende bei Temperaturen < 400°C neben oxidiertem Quecksilber Hg^{ox} in Form

von HgCl_2 auch mit elementarem Quecksilber zu rechnen ist (vgl. linker Kurvenzug in Abb. 2.1). Bei der Müllverbrennung erfolgt die Bildung von Quecksilberchlorid aufgrund des höheren Angebotes an HCl bzw. Chlor schon bei höheren Temperaturen (rechter Kurvenzug in Abb. 2.1).

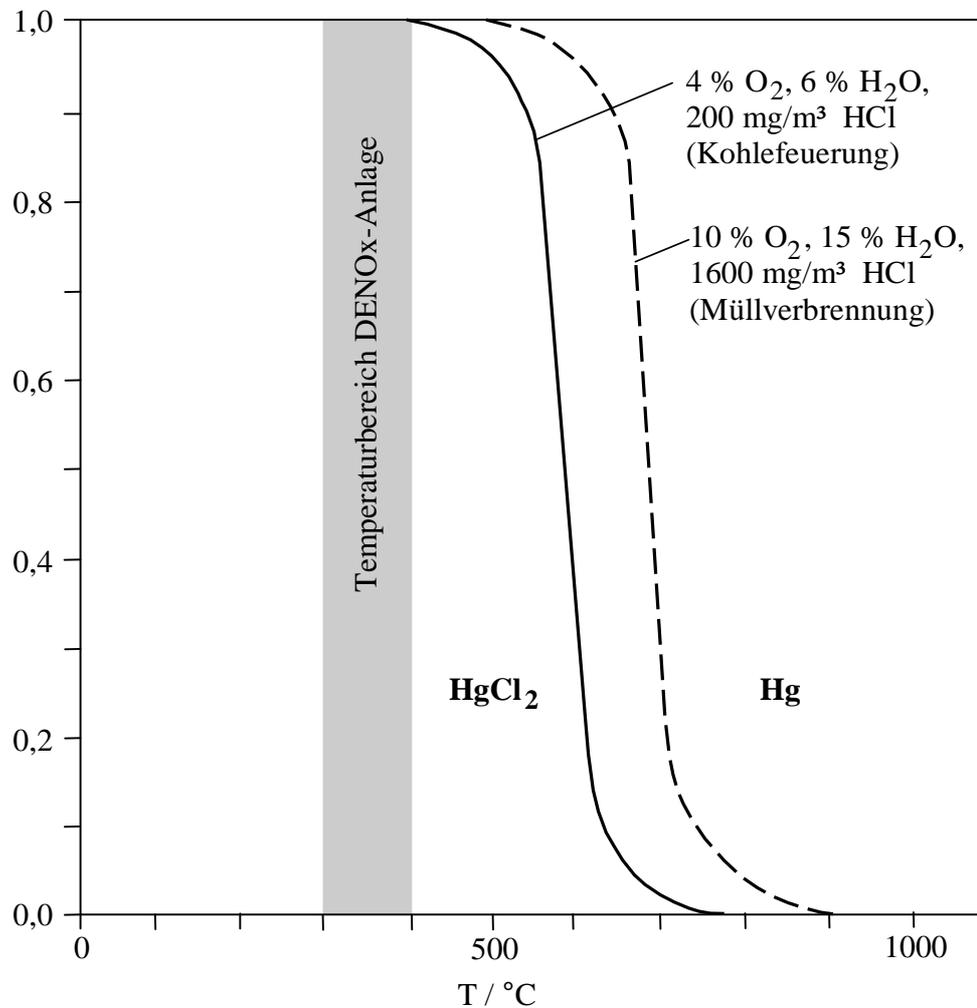


Abb. 2.1: Gleichgewichtslage zwischen Hg^{el} und HgCl_2 in Rauchgasen von Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen nach Gutberlet et al. /Gut 92/

Als Ergebnis dieser Vorgänge liegt das in die Rauchgasreinigung eintretende Quecksilber in Form von oxidiertem, elementarem und zum Teil als an Flugasche gebundenes Quecksilber vor, wobei der jeweilige Anteil der einzelnen Quecksilberspezies von der Art der Verbrennung bzw. dem Brennstoff abhängig ist.

Das oxidierte und das partikelgebundene Quecksilber wird, wie im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert, in den verschiedenen Stufen der Rauchgasreinigung abgeschieden. Der elementare Anteil passiert hingegen - sofern nicht gezielte Minderungsmaßnahmen vorgenommen werden - sowohl Elektrofilter als auch Nasswäsche weitgehend ungehindert und tritt über den Kamin aus.

2.2.2 Stand der Quecksilber-Minderungstechnik

Die derzeit angewendeten Quecksilberminderungstechniken konzentrieren sich hauptsächlich auf die Abscheidung von oxidiertem Quecksilber in Form von HgCl_2 . Dies liegt zum einen an dessen günstigen Eigenschaften und v.a. auch daran, dass im Allgemeinen davon ausgegangen wird, dass es sich dabei in den Anlagen, in denen die Hg-Emissionen gesenkt werden müssen, um die vorherrschende Quecksilberspezies handelt. Das ist für die Verbrennung von Abfällen und Sondermüll aufgrund der bereits angesprochenen, hohen Chlor- bzw. Halogenlast im Regelfall vermutlich zutreffend. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Oxidation des elementaren Quecksilbers nur unvollständig abläuft und auch eine Reduktion von bereits oxidiertem Quecksilber auftreten kann.

Bei der Verbrennung von deutscher Steinkohle liegt nach Gutberlet et al. /Gut 92/ der Anteil an Hg^{el} vor dem Eintritt in die Rauchgasreinigung bei 40-60%. Aus Sicht der Einhaltung der Quecksilbergrenzwerte ist es aufgrund der prinzipiell niedrigeren Hg-Konzentrationen in den Abgasen der Kohleverbrennung ausreichend, den oxidierten Anteil zu mindern. In Anbetracht der großen Abgasströme bei der Kohleverbrennung und den damit verbundenen hohen Quecksilberfrachten, wird jedoch angestrebt, zukünftig auch den Hg^{el} -Anteil der Abgase aus der Kohleverbrennung zu mindern.

Für die Abscheidung von HgCl_2 kommen nasschemische und adsorptive Verfahren zum Einsatz. Zu letzteren zählt das sog. Flugstromverfahren, mit dessen Hilfe das oxidierte Quecksilber bei Temperaturen unterhalb 150°C außer an der Flugasche an verschiedenen Adsorbentien wie z.B. imprägnierter Aktivkohle, Herdofenkoks, Sorbalit oder Na_2S_4 fixiert wird und nachfolgend durch Elektro- oder Gewebefilter abgeschieden wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Installation einer nachgeschalteten Feinreinigungsstufe (Polizeifilter) in Form eines Aktivkohle- oder Herdofenkoksadsorbers.

Die nasschemische Abscheidung von oxidiertem Quecksilber zielt darauf ab, den HgCl_2 -Eintrag in die saure Waschstufe in möglichst hohem Umfang zu realisieren. Trotz der guten

Wasserlöslichkeit wurden in der Vergangenheit immer wieder erhebliche Partialdrücke über Wäscherlösungen gemessen, die zum einen auf einen geringeren in die Ionen dissoziierten HgCl_2 -Anteil und zum anderen auf eine SO_2 -bedingte Reduktion des HgCl_2 und Reemission in Form von molekular gelöstem, elementarem Quecksilber zurückzuführen sind. Daher wird neben der Optimierung von Stoffdurchgangskoeffizient und Vergrößerung der Stoffaustauschfläche vor allem angestrebt, die Konzentration des in der wässrigen Phase gelösten HgCl_2 möglichst niedrig zu halten, um den Konzentrationsgradienten und damit die Triebkraft zu maximieren. Zu diesem Zweck werden dem Wäscher z.B. anorganische Sulfide oder organische Thioverbindungen zugesetzt, um eine Einbindung des HgCl_2 in den Wäscher in Form von schwerlöslichen Hg-Sulfiden zu erreichen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Komplexierung des gelösten HgCl_2 durch Erhöhung des Chlorid- bzw. Halogenideintrags /Kan 03/ in den Wäscher oder Zugabe von Chloriden. Der entstehende anionische $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Komplex kann anschließend über Hg-selektive Ionenaustauscher entfernt werden.

Für die Minderung von elementarem Quecksilber existieren derzeit nur wenige Verfahren, die zudem aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Kosten häufig nicht für die Anwendung in großen Abgasströmen geeignet sind. Dazu zählt u.a. das bei der Verbrennung von Hausmüll und Sonderabfall sowie bei der thermischen Bodensanierung angewendete MercOx-Verfahren, mit dessen Hilfe in einem Wäschersystem zunächst die Oxidation von Hg^{el} mit Wasserstoffperoxid und anschließend die Abscheidung von HgCl_2 , SO_2 und HCl erfolgt /Pau 98/. Eine weitere Möglichkeit zur Minderung des Gehalts an elementarem Quecksilber aus Abgasen besteht in der Ausnutzung dessen Fähigkeit, mit anderen Metallen Amalgame zu bilden. So wurde beispielsweise in der Müllverbrennungsanlage in Bonn ein vergoldeter Filter eingesetzt, an dem das elementare Quecksilber mittels Amalgamierung abgeschieden und anschließend gezielt wieder desorbiert wird /Hei 04/. Weiterhin wird über die Verwendung von metallbeschichteten Sorbentien berichtet /Kör 96, Mus 97, Ver 01/, die beispielsweise in Abgasen aus Krematorien angewendet werden könnten.

Neben den hohen Kosten, die diese Verfahren verursachen ist v.a. auch der nachträgliche Einbau der zusätzlichen Anlagenkomponenten von Nachteil, der zudem bei vielen bestehenden Anlagen aufgrund der räumlichen Situation oft nicht möglich ist.

Eine häufig diskutierte Methode zur Minderung des Hg^{el} -Anteils in Verbrennungsabgasen ist die Ausnutzung der vorhandenen SCR-DeNOx-Anlagen, um die mehrfach beobachtete Fähigkeit des SCR-DeNOx-Katalysators, elementares Quecksilber zu adsorbieren und zu oxidieren, gezielt nutzbar zu machen.

2.2.3 Stand des Wissens zum Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren

Erste Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren wurden bereits Anfang der neunziger Jahre in mehreren Steinkohlefeuerungen von Gutberlet et al. /Gut 92/ durchgeführt. Ziel der Messungen war es, die Rauchgasreinigungsanlagen hinsichtlich einer verbesserten Quecksilberabscheidung zu optimieren. Dabei wurde erstmals eine Oxidation des elementaren Quecksilbers über DeNO_x-Katalysator festgestellt: der Hg^{el}-Anteil des Gases von ca. 40 – 60 % (6 bis 7 µg/Nm³) vor der untersuchten DeNO_x-Anlage fiel auf 2-12 % nach Katalysator. Fahlke et al. /Fah 95/ berichteten über ähnliche Beobachtungen bei Kraftwerksmessungen.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden vor dem Hintergrund einer möglichst vollständigen Quecksilberabscheidung in der Rauchgasreinigung von Verbrennungsanlagen mit einer intensiveren Erforschung der DeNO_x-katalysierten Quecksilberoxidation begonnen. In diesem Zusammenhang berichteten u.a. Hocquel et al. /Hoc 00a/ und Vosteen et al. /Vos 02/ ebenfalls über die Umsetzung von elementarem zu oxidiertem Quecksilber, wobei hier außerdem eine Adsorption des Quecksilbers am Katalysator festgestellt wurde. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass das Adsorptionsverhalten vermutlich in engem Zusammenhang mit der Anwesenheit von HCl-Gehalt im Rauchgas steht. So stellten Hocquel et al. /Hoc 00a/ in einer Versuchsanlage fest, dass bei niedrigen HCl-Konzentrationen von bis zu 10 mg/Nm³ 80 bis 90 % des aufgegebenen Quecksilbers (ca. 28 µg/Nm³ Hg^{ges}, 40 bis 60 % Hg^{el}) adsorbiert werden. Bei höheren HCl-Konzentrationen (100 mg/Nm³) sank der adsorbierte Anteil auf ca. 10%. Durch eine Beaufschlagung mit Spülgas mit einer HCl-Konzentration von 100 mg/Nm³ erfolgte eine spontane Freisetzung des adsorbierten Quecksilbers als oxidiertes Quecksilber.

Auch Vosteen et al. /Vos 02/ stellten in Betriebsversuchen an einer Sonderabfallverbrennungsanlage fest, dass die Adsorption und die Konvertierung des im Rauchgas enthaltenen Quecksilbers in einer Tail-End-SCR-Anlage (Betriebstemperatur ca. 300°C) vom HCl/Cl₂-Gehalt abhängig ist.

Nach der Installation kontinuierlich arbeitender Hg-Messgeräte in den Reingasströmen von Abfallverbrennungsanlagen wurde in den letzten Jahren außerdem mehrfach über Überschreitungen der Hg-Halbstunden- bzw. Tagesmittelwerte in verschiedenen Anlagen berichtet, die nicht direkt mit einer erhöhten Quecksilberkonzentration im Brennstoff in Verbindung standen /Geb 05/. Eine nähere Untersuchung der zugrunde liegenden Phänomene ergab, dass

die in Müllverbrennungsanlagen überwiegend in Tail-End-Schaltung angeordneten SCR-DeNOx-Katalysatoren aufgrund der üblicherweise sehr niedrigen HCl-Gasphasenkonzentration am Katalysatoreingang ($< 10 \text{ mg/Nm}^3$) erhebliche Mengen elementares Quecksilber einspeichern können /App 02/. Hinzu kommen verschiedene, nachfolgend aufgeführte Betriebszustände, in deren Folge merkliche Gehalte an Hg^{el} am DeNOx-Katalysator anstehen können und von diesem adsorbiert werden /App 02, Kno 03, Geb 05/:

- erhöhte Quecksilberfrachten im Brennstoff /Sch 02/,
- unzureichende Oxidation des Quecksilbers beim Abkühlvorgang infolge von Brennstoff- oder Lastwechseln sowie Brennstoffinhomogenitäten
- Reduktion von oxidiertem Quecksilber im Wäscher und Freisetzung in Form von Hg^{el}
- An- und Abfahrvorgänge /Kno 03/.

Diese Vorgänge sind an sich nicht bedenklich und im Sinne einer Quecksilberrückhaltung sogar erwünscht. Unter bestimmten Betriebsbedingungen, wie z.B. einer Betriebsstörung im Wäschersystem und einem daraus folgendem Eintritt von Abgasen mit höheren HCl-Konzentrationen, kann jedoch eine schlagartige Ausspeicherung des adsorbierten Quecksilbers stattfinden, was oft zu einer stunden- oder gar tagelangen Überschreitung der Hg-Grenzwerte führt /App 02, Geb 05/.

Je nach Abgaszusammensetzung ergeben sich demnach in Abhängigkeit von Schaltung und Fahrweise der SCR-Anlage verschiedene Möglichkeiten, die am SCR-DeNOx-Katalysator beobachteten Phänomene gezielt auszunutzen oder zu unterdrücken. Das setzt jedoch die Kenntnis der vorliegenden Reaktionsmechanismen und -kinetik voraus. Diesbezüglich werden in der Literatur verschiedene Ansätze diskutiert, die im Folgenden näher erläutert und zusammengefasst werden.

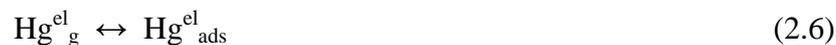
1. HCl wird an den aktiven V_2O_5 -Zentren des DeNOx-Katalysator adsorbiert und reagiert mit Gasphasen- oder schwach adsorbierten Hg^{el} /Nik 05/:



Niksa et al. /Nik 05/ schlagen bzgl. der Quecksilberoxidation einen Eley-Rideal-Mechanismus vor. Sie behaupten, dass Hg^{el} im Gegensatz zum HCl nicht oder nur schwach an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird. Das adsorbierte HCl reagiert unter Bildung von HgCl_2 mit dem Gasphasen- Hg^{el} . Diese These stützt sich v.a. auf die in verschiedenen Studien festgestellte Inhibierung der Quecksilberoxidation durch Ammoniak, die nach /Nik 05/ auf eine konkurrierende, bzw. die Anlagerung von HCl unterdrückende, Adsorption von NH_3 zurückzuführen ist.

Der vorgeschlagene Mechanismus berücksichtigt weder die mehrfach dokumentierte Adsorption von elementarem Quecksilber /Hoc 00a, Esw 05, Lee 03, Vos 02, App 02/, noch wird darauf eingegangen, dass die indirekte oxidative Chlorierung von Hg^{el} durch HCl aus kinetischen Gründen (vgl. Kap. 2.2.1) im Regelfall nicht abläuft. Zudem gibt es in der Literatur neben den Angaben zur Verschlechterung der Quecksilberoxidation mit steigendem NH_3/NO -Verhältnis /Mac 03, Lee 03, Hoc 04, Esw 05/ auch Hinweise darauf, dass NH_3 keinen signifikanten Effekt auf das Ausmaß der Quecksilberoxidation hat /Lau 02, Ric 02/.

2. Hg^{el} adsorbiert an den V_2O_5 -Zentren und reagiert mit HCl /Sen 06/:



Senior /Sen 06/ hält ebenfalls einen Eley-Rideal-Mechanismus für wahrscheinlich, wobei hier von einer Adsorption des elementaren Quecksilbers (Gl 2.6) und einer anschließenden Oxidation durch HCl aus der Gasphase ausgegangen wird (Gl 2.7).

Dieser Ansatz berücksichtigt neben der Adsorption von elementarem Quecksilber auch die Abhängigkeit der Quecksilberoxidation vom NH_3/NO -Verhältnis, wobei hier eine konkurrierende Adsorption von Hg^{el} und NH_3 als Ursache angegeben wird. Für die Aufstellung des Modells wurden Ergebnisse aus mehreren Untersuchungen im Labor- und Pilotmaßstab sowie aus Betriebsversuchen ausgewertet und implementiert, um dem Einfluss verschiedener Parameter wie Temperatur, Raumgeschwindigkeit (engl. space velocity, SV), HCl-Konzentration und Katalysatordesign Rechnung zu tragen.

Auch hier wird jedoch nicht berücksichtigt, dass die Chlorierung des elementaren Quecksilbers vermutlich nicht mittels HCl erfolgen kann.

3. Am Katalysator bildet sich nach Deacon freies Chlor (Gl. 2.2.), das mit Hg^{el} reagiert (Gl. 2.1b) /Gut 92, Hoc 00b/:

Bei diesem von Gutberlet et al. /Gut 92/ vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung von Quecksilberchlorid reagiert HCl zum freien Chlor, das in einer nachfolgenden Reaktion mit elementarem Quecksilber zu HgCl_2 umgesetzt wird. Es werden keine Angaben darüber gemacht, ob Hg^{el} in adsorbierter Form oder aus der Gasphase mit Cl_2 reagiert. Sowohl die DeNOx-katalysierte Chlorbildung /Gut 92, Bie 03/ als auch die Bildung von HgCl_2 aus Cl_2 und elementarem Quecksilber /Sei 94, Ari 02, Wan 05/ wurden nachgewiesen (vgl. Kap. 2.2.1).

4. Hg^{el} wird durch Sauerstoff zu HgO oxidiert (Gl. 2.8), welches mit HCl weiterreagiert /Gut 92/:



Dieser von Gutberlet et al. /Gut 92/ vorgeschlagene Mechanismus gibt keine nähere Auskunft darüber, ob eine der beiden Reaktionen am Katalysator stattfindet. Verschiedene Untersuchungen bestätigen jedoch die Möglichkeit einer intermediären Bildung von Quecksilberoxid am SCR-DeNOx-Katalysator. So schlägt sich Schofield /Sch 04/ zufolge das elementare Quecksilber in simulierten Feuerungsgasen in Form von HgO und HgSO_4 auf Edelstahl- oder Platinoberflächen nieder und wird bei Zugabe von HCl in Form von HgCl_2 freigesetzt. Granite et al. /Gra 00/ stellen für die Oxidation von Hg^{el} an V_2O_5 dotierten Sorbentien einen Mars-Maessen-Mechanismus auf. Dabei wird zunächst in einem Zwischenschritt elementares Quecksilber an der Oberfläche adsorbiert (Gl. 2.6) und reagiert anschließend mit dem Gittersauerstoff des V_2O_5 zu HgO (Gl. 2.10.a) und nach Aufoxidation des dabei reduzierten Vanadiumoxides (Gl. 2.10b) zu Quecksilbervanadat HgV_2O_6 (Gl. 2.10c):



Keiner der oben aufgeführten Mechanismen der SCR-DeNO_x-katalysierten Quecksilberoxidation konnte bis heute bestätigt werden /Pre 06/. Das ist einerseits darin begründet, dass bisher weder das Ausmaß sowie die Art der Adsorption des elementaren Quecksilbers (Chemi- oder Physisorption) näher untersucht wurden, noch Aufschluss über die möglicherweise auf der Katalysatoroberfläche gebildeten Quecksilberverbindungen erbracht werden konnte. Andererseits existieren in der Literatur zum Teil gegensätzliche Aussagen über den Einfluss verschiedener Parameter wie z.B. Temperatur, Rauchgasbestandteile sowie Katalysatordesign und -zusammensetzung auf das Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 SCR-DeNO_x-Verfahren in Verbrennungsanlagen

3.1.1 Stickoxide – Überblick über Bildung, Umweltrelevanz, Emissionsminderung

Die Bildung von Stickoxiden (NO_x) - der Summe aus Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂ - beruht bei industriellen Verbrennungsprozessen auf drei verschiedenen Entstehungsarten:

- **brennstoffabhängiges** Stickstoffmonoxid (Brennstoff-NO) – die Umwandlung des im Brennstoff enthaltenen, organisch gebundenen Stickstoffs in Stickstoffmonoxid. Diese bei Temperaturen von > 800°C vergleichsweise schnelle Reaktion ist auf die gegenüber dem Stickstoffmolekül geringere Bindungsenergie der einfachen Stickstoff-Kohlenstoff- oder Stickstoff-Wasserstoffbindung zurückzuführen.
- **thermisches** Stickstoffmonoxid (prozessabhängig), welches erst ab Temperaturen von 1300°C in einer stark endothermen Reaktion aus elementarem Stickstoff und Sauerstoff entsteht. Haupteinflussfaktoren auf die Quantität des gebildeten NO sind neben der Verbrennungstemperatur die Verweilzeit und das Stickstoffangebot.
- **promptes** Stickstoffmonoxid (prozessabhängig) bildet sich aufgrund des Angriffes von an der Flammenfront gebildeten Kohlenwasserstoffradikalen auf den molekularen Stickstoff der Luft /Kol 90/.

Bei technischen Feuerungen ist v.a. die Entstehung von Stickoxiden über das brennstoffabhängige sowie über das thermische Stickstoffmonoxid von Bedeutung. Der Anteil von NO₂ in Rauchgasen liegt in der Regel bei < 5 Vol.-% und entsteht hauptsächlich über die Oxidation des Stickstoffmonoxides durch Sauerstoff beim Abkühlen auf dem Weg zwischen Brennraum und Austritt in die Atmosphäre. Die NO_x-Konzentration liegt im Rohgas von Abfallverbrennungsanlagen im Bereich von ca. 400 mg/Nm³ (tr., angegeben als NO₂) oder 200 ppm.

Stickstoffmonoxid NO ist in den in der Atmosphäre vorliegenden Konzentrationen von 10 ppb nicht toxisch. Es wird jedoch schon bei Konzentrationen von 0,1 bis 0,2 ppm als stechender Geruch wahrgenommen und reagiert in der Umwelt schnell zu NO₂ /Rei 97/.

NO₂ ist gut wasserlöslich und reagiert mit Wasser zu Salpetersäure. Aufgrund der daraus resultierenden guten Resorbierbarkeit im Atemtrakt sind NO₂-Konzentrationen von > 100 ppm für den Menschen tödlich; schon eine Exposition mit > 2 ppm führt bei Mensch und Tier

zu messbaren Einschränkungen der Lungenfunktion. Auch Pflanzen reagieren auf das Vorhandensein von NO_2 . Hier sind ebenfalls schon Konzentrationen von wenigen ppm ausreichend um Schädigungen hervorzurufen /Kol 90/.

Auch die Folgeprodukte der Stickoxide besitzen ein umweltrelevantes Verhalten. So können sich in der Atmosphäre mit Wasser Salpetersäure-Tröpfchen bilden, welche sich in Form des sog. sauren Regens niederschlagen und aufgrund ihrer Säurewirkung Blätter, Wurzeln und sogar Gebäude und Denkmäler zerstören. Auch die sog. Photooxidantien, die als ursächlich für die Entstehung des Sommer-Smogs (LA-Smog) gelten, zählen zu den sekundären Luftschadstoffen der Stickoxide.

Aufgrund ihrer schädlichen Umweltwirkungen werden die Stickoxid-Emissionen je nach Entstehungsort durch verschiedene Verwaltungsvorschriften begrenzt. Die Emissionen von Abfallverbrennungsanlagen werden in Deutschland in der 17. /17. BImSchV/ und für Kraftwerke in der 13. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz /13. BImSchV/ festgelegt. Demnach dürfen Abfallverbrennungsanlagen NO_x -Tagesmittelwerte (tr., als NO_2) von 200 mg/Nm^3 und Kraftwerke je nach Feuerungsleistung im Jahresmittel Werte von 250 (50-100 MW) bzw. 100 mg/Nm^3 (> 100 MW) nicht überschreiten.

Zur Realisierung der geforderten Grenzwerte kommen primäre und sekundäre Emissionsminderungsmaßnahmen zum Einsatz. Bei den primären Maßnahmen handelt es sich um Veränderungen der Prozesstechnik mit dem Ziel, die Einflussgrößen Verbrennungstemperatur, Verweilzeit und Brennstoff- und Sauerstoffangebot hinsichtlich einer möglichst minimalen NO_x -Bildung zu optimieren. In der Regel reichen die Primärmaßnahmen jedoch nicht aus, um die NO_x -Emissionen auf Konzentrationen unterhalb der geforderten Grenzwerte zu senken, so dass zusätzlich Sekundärmaßnahmen ergriffen werden müssen. Dabei handelt es sich um Verfahren, mit deren Hilfe bereits entstandenes NO_x entfernt oder abgebaut wird, wobei man hier im Allgemeinen zwischen den trockenen und nassen Verfahren unterscheidet.

Für die Abscheidung von Stickoxiden aus Rauchgasen haben sich hauptsächlich trockene Verfahren wie die selektive und nicht-selektive Reduktion (beides auf katalytischer und nicht-katalytischer Basis), Adsorption und das Elektronenstrahlverfahren bewährt. Dabei finden v.a. die selektive katalytische Reduktion (SCR) und die selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR) eine breite Anwendung.

Die folgenden Unterkapitel geben einen Überblick über die Grundlagen der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

3.1.2 Funktionsweise und Schaltung von SCR-DeNO_x-Anlagen

Die Minderung des NO_x-Ausstoßes aus Kraftwerken und thermischen Abfallbehandlungsanlagen wird im Regelfall durch die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) realisiert. Grundlage dieses Verfahrens ist die Reaktion der Stickoxide mit äquimolar zudosiertem Ammoniak NH₃ zu elementarem Stickstoff und Wasser am sog. SCR-DeNO_x-Katalysator. Das als Reduktionsmittel dienende NH₃ wird benötigt, da die direkte Zersetzung von NO in die Moleküle N₂ und O₂ kinetisch stark gehemmt ist.

Die einzelnen Reaktionsschritte dieser heterogenen Katalyse laufen der Literatur zufolge /And 83, Tho 94/ wie folgt ab:

- 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
- Desorption der Produkte N₂ und H₂O
- Porendiffusion der Produkte zur Katalysatoroberfläche
- Diffusion durch die laminare Grenzschicht in die Gasphase
- Reoxidation der aktiven Vanadium-Zentren

Das SCR-Verfahren in Feuerungsabgasen beruht auf den folgenden chemischen Gleichungen (Hauptreaktionen) /Koe 01/:



Der DeNO_x-Katalysator beschleunigt diese Reaktionen derart, dass die gewünschten Umsätze innerhalb weniger Zehntelsekunden realisiert werden können. Aufgrund des hohen Oxidationspotentials des Katalysators werden jedoch auch verschiedene Nebenreaktionen katalysiert. So konnte z.B. gezeigt werden, dass SCR-DeNO_x-Katalysatoren die Bildung von elementaren Halogenen aus den entsprechenden Halogenwasserstoffen gemäß der sog. Deacon-Reaktion erheblich beschleunigen können /Bie 03/. Die katalytische Oxidation von

organischen Verbindungen, wie z.B. der umweltrelevanten Dioxine, stellt eine weitere Nebenreaktion an SCR-DeNO_x-Katalysatoren dar.

Bei der Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen wie z.B. der SO₂/SO₃-Konversion spielt neben der Anordnung des Katalysators im Rauchgasreinigungssystem (Schaltung) auch dessen Zusammensetzung eine wichtige Rolle /Sva 93/.

Für die katalytische Stickoxid-Minderung in Feuerungsabgasen werden heute überwiegend Katalysatoren auf TiO₂-Basis eingesetzt, die mit den aktiven Substanzen Vanadium (V)-oxid und Wolfram (VI)- bzw. Molybdän (VI)-oxid dotiert sind. Die Arbeitstemperaturen liegen je nach Schaltung des Katalysators zwischen 170 und 450°C /Kös 92/.

Die SCR-DeNO_x-Katalysatormaterialien werden häufig als Vollkörperkatalysatoren eingesetzt, d.h. sie bestehen insgesamt aus katalytischem Material. Diese Ausführung besitzt im Gegensatz zu den Tränkkatalysatoren Vorteile im Bezug auf Aktivitätsreserven bei Vergiftungen und mechanische Belastungen (Abrieb).

Die Katalysatoren werden in Form von monolithischen Wabenkörpern mit quadratischen Kanalquerschnitten, Pellets oder als Platten eingesetzt. Bei den Plattenkatalysatoren ist das aktive Katalysatormaterial auf geformte Steckgitter aufgebracht /Kös 92/. Die Waben und Plattenkatalysatoren zeichnen sich gegenüber den in gepackten Betten angeordneten Pellets durch einen geringen Druckverlust, bessere Beständigkeit gegenüber Verschleiß, geringere Verstopfungsgefahr und eine einheitliche Strömungsführung durch den Katalysator aus.

Der Einbau der katalytischen Abgasentstickungsanlage gemäß den Abbildungen 3.1a-c kann grundsätzlich an drei Stellen erfolgen: im heißen, staubhaltigen Bereich (High-Dust-Schaltung), zwischen Staubfilter und Rauchgasentschweflungsanlage (Low-Dust Schaltung) oder im sauberen, kalten Bereich (Tail-End-Schaltung).

In einer High-Dust-Schaltung (Abb. 3.1a) ist die DeNO_x-Anlage nach dem Kessel angeordnet. Das Abgas tritt dort unbehandelt in den DeNO_x-Reaktor ein. Vorteil dieser Variante ist eine hohe Wirtschaftlichkeit, da die Betriebstemperatur des Abgases bereits der Arbeitstemperatur des Katalysators entspricht. Problematisch sind allerdings Ablagerungen von Staub und die Bildung von SO₃-Reaktionsprodukten aufgrund der Konversion des SO₂ zum SO₃, die in nachfolgenden Anlageteilen zu Korrosion führen können. Zudem besteht eine erhöhte Deaktivierungsgefahr des Katalysators durch flüchtige Abgasnebenbestandteile. Die Arbeitstemperatur bei dieser Variante liegt zwischen 300 und 420°C /Fra 06/.

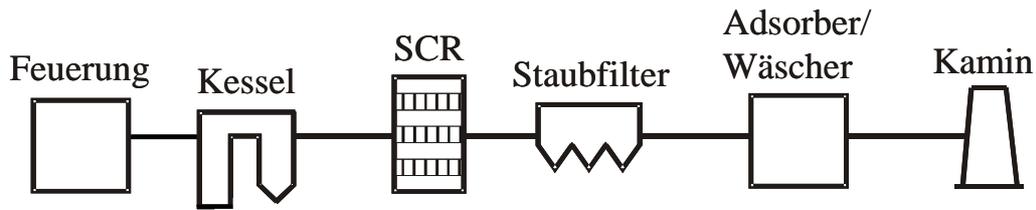


Abb. 3.1a: High-Dust Schaltung einer DeNOx-Anlage

Die Low-Dust-Schaltung (Abb. 3.1b) sieht den Einbau der DeNOx-Anlage nach dem Staubfilter vor. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Arbeitstemperaturen der Staubfilter ist eine Wiederaufheizung des Gasstromes auf die Arbeitstemperatur des Katalysators erforderlich.

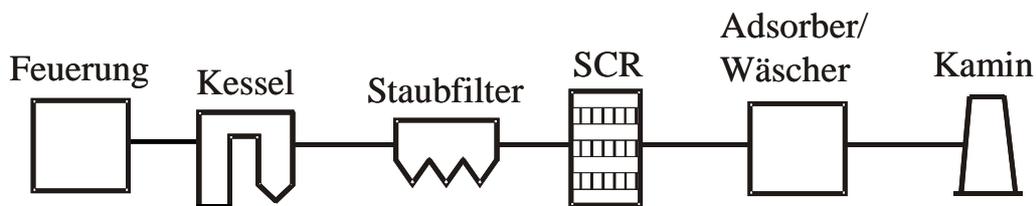


Abb. 3.1b: Low-Dust Schaltung einer DeNOx-Anlage

Die sog. Tail-End-Schaltung (Abb. 3.1c) kommt v.a. in Müllverbrennungsanlagen zum Einsatz. In Kohlekraftwerken wird sie dann realisiert, wenn der Einbau des DeNOx-Reaktors zwischen Kessel und Luftvorwärmer (LuVo) technisch nicht möglich ist.

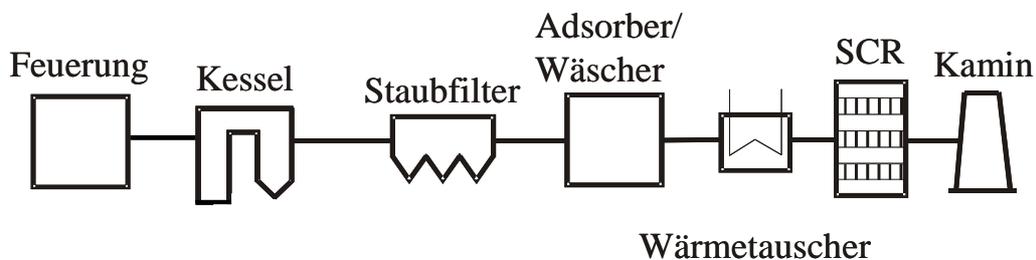


Abb. 3.1c: Tail-End (Reingas) Schaltung einer DeNOx-Anlage

Dies kann bei bestehenden Kraftwerken, die mit einer DeNO_x-Anlage nachgerüstet werden müssen, der Fall sein. Hierbei wird der DeNO_x-Reaktor nach der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) installiert. Ein Vorteil dieser Schaltung ist der geringere Verschleiß des Katalysators, da der Abgasstrom von korrosiven und erosiven Bestandteilen (insbes. SO₂ und Staubpartikel) befreit ist. Allerdings können Gipspartikel aus der Entschwefelungsanlage zu Ablagerungen auf dem Katalysator führen. Ein weiterer Nachteil sind die hohen Betriebskosten aufgrund der notwendigen Wiederaufheizung des abgekühlten Abgasstromes aus der REA mittels Wärmetauscher.

Neben Zusammensetzung, Ausführung und Anordnung des Katalysators im Abgasstrom kommt auch der Katalysator-Geometrie eine entscheidende Bedeutung zu: zur Unterdrückung der SO₂-Oxidation werden möglichst geringe Wandstärken angestrebt, ohne dabei die DeNO_x-Aktivität negativ zu beeinflussen. Dies ist dadurch möglich, dass die NO_x-Reduktion im Gegensatz zur SO₂-Oxidation sehr schnell und dementsprechend an der äußeren Oberfläche abläuft. Somit werden je nach Schaltung des Katalysators verschiedene Geometrien gewählt um der SO₂/SO₃-Konversion entgegenzuwirken (Tab. 3.1) /Bal 05/.

Tab. 3.1: Wanddicken und Kanalweiten verschiedener SCR-DeNO_x-Katalysatoren

	Reingas (low dust)	Rohgas (high dust)
Wandstärke (mm)	0,5-0,6	> 1
Kanalweite (mm)	3-4	7

Der niedrige Staubgehalt in der Reingasschaltung erlaubt den Einsatz von Katalysatoren mit geringen Kanalweiten und damit höheren volumenspezifischen Oberflächen. Zudem können Katalysatoren mit deutlich höherem Vanadiumgehalt und damit größerer Aktivität eingesetzt werden, da die SO₃-Bildung aufgrund der geringeren SO₂-Gehalte keine verfahrensbestimmende Reaktion mehr darstellt.

3.1.3 V₂O₅-WO₃/TiO₂ - DeNO_x-Katalysatoren

Bei den V₂O₅-WO₃/TiO₂-DeNO_x-Katalysatoren handelt es sich um ein ternäres System, bei dem das Titanoxid TiO₂ als Träger fungiert. Er dient dazu, die aktive Komponente Vanadium (V)-oxid V₂O₅ möglichst fein zu verteilen und auf der Oberfläche zu stabilisieren.

Die aktive Komponente V_2O_5 dient sowohl der Adsorption des Reduktionsmittels NH_3 als auch zur Reduktion des NO_x . In Abhängigkeit vom Gesamtvanadiumgehalt des Katalysators liegt auf der Oberfläche von V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -Katalysatoren eine Reihe von Oberflächengruppen nebeneinander in verschiedener prozentualer Ausprägung vor. Neben monomeren und polymeren Vanadylspezies (Abb.3.2a-c) können acide Zentren vom Lewis-Typ (VOH-Gruppen) vorliegen, aus denen sich durch H_2O acide Brönsted-Zentren bilden /Wen 92, Bus 98/.

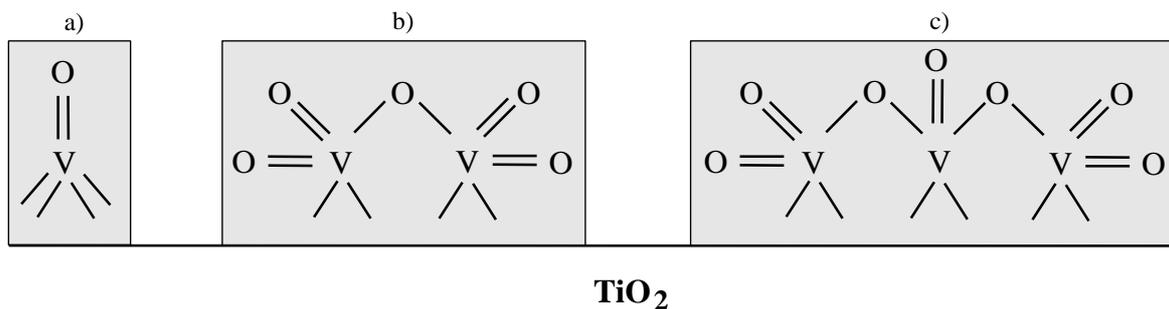


Abb. 3.2: Vanadylspezies auf der Oberfläche von V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -Katalysatoren

Die WO_3 -Dotierung bietet neben der Funktion als Strukturpromotor - das Sintern und die Rekristallisation des TiO_2 werden gehemmt und die TiO_2 -Anatas-Struktur stabilisiert - eine Reihe weiterer Vorteile. So werden z.B. die unerwünschte SO_2/SO_3 -Konversion und die NH_3 -Oxidation gehemmt und die Konzentration und Stärke der aciden Brönsted- und Lewis-Zentren erhöht, was zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit führt /Saz 94/.

3.2 Grundlagen der Adsorption

Im Allgemeinen wird die Adsorption als exotherme Anlagerung von Molekülen eines Stoffes (zu adsorbierende Komponente - Adsorptiv) an der Oberfläche des Adsorbens (adsorbierender Feststoff) verstanden. Der sich dabei durch Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorpt (bereits gebundene Form des Adsorptivs) aufbauende Adsorptionskomplex, wird als Adsorbat bezeichnet.

Die Adsorption kann als Überbegriff für die Chemisorption und Physisorption aufgefasst werden. Der Übergang zwischen Physisorption und Chemisorption ist fließend und die Zuordnung mitunter willkürlich /Bre 78/. Erfolgt die Bindung durch einfaches Anhaften der Komponente (Adsorptiv und Adsorbens sind unpolar), also durch physikalische Kräfte (van-der-Waals-Kräfte), so wird von Physisorption gesprochen. Die dabei auftretende Bindungsstärke, die sich in der Größe der Adsorptionswärme (vgl. Kap. 3.2.2) äußert, liegt im Bereich der Größenordnung von Kondensationsenthalpien und ist meist kleiner als 40 kJ/mol /Geg 99/. Bei der Chemisorption wird die zu adsorbierende Komponente aufgrund von Valenzkräften gebunden. An der Oberfläche des Adsorbens finden irreversible chemische Umsetzungen statt - es werden chemische Bindungen eingegangen. Die dabei chemisch gebundenen Moleküle sind wesentlich fester an der Oberfläche fixiert, so dass ihre Desorption entsprechend dem größeren Energieumsatz bei der Reaktion schwieriger als bei der physikalischen Adsorption ist /Wei 93, Kas 88/. Die Adsorptionswärme im Falle der Chemisorption ist mit den Reaktionsenthalpien chemischer Reaktionen vergleichbar und liegt im Bereich von 40-600 kJ/mol /Geg 99/.

Bei hohem Bedeckungsgrad und geringem Abstand der Adsorptmoleküle treten darüber hinaus sowohl bei der Chemisorption als auch bei der Physisorption Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen selbst auf /Bre 78/.

3.2.1 Das Adsorptionsgleichgewicht

Das Adsorptionsgleichgewicht ist durch die Fluidkonzentration, die Adsorbensbeladung und die Temperatur definiert. Die Verteilung eines Stoffes zwischen fluiden und fester Phase, also das Adsorptionsgleichgewicht, kann durch Angabe von Adsorptionsisothermen ($T = \text{const}$), Adsorptionsisobaren ($p = \text{const}$) und Adsorptionsisosteren (Oberflächenbedeckungsgrad $\theta = \text{const}$) beschrieben werden. Besondere Bedeutung kommt den Adsorptionsisothermen und -isobaren zu, die als Grundlage der mathematischen Beschreibung von Adsorptionsprozessen

dienen. Mit ihrer Hilfe können Aussagen über die Art der Adsorption (Chemi- oder Physisorption) getroffen werden, indem experimentell gefundene Abhängigkeiten mit den auf Basis bestimmter Modellvorstellungen abgeleiteten theoretischen Funktionen verglichen werden /Bre 78/.

Adsorptionsisothermen können abhängig von einer monomolekularen, mehrmolekularen Bedeckung oder der so genannten Kapillarkondensation sehr unterschiedlich verlaufen. Eine Klassifikation der Adsorptionsisothermen nach /Bru 40/ ist in Abbildung 3.3 aufgeführt.

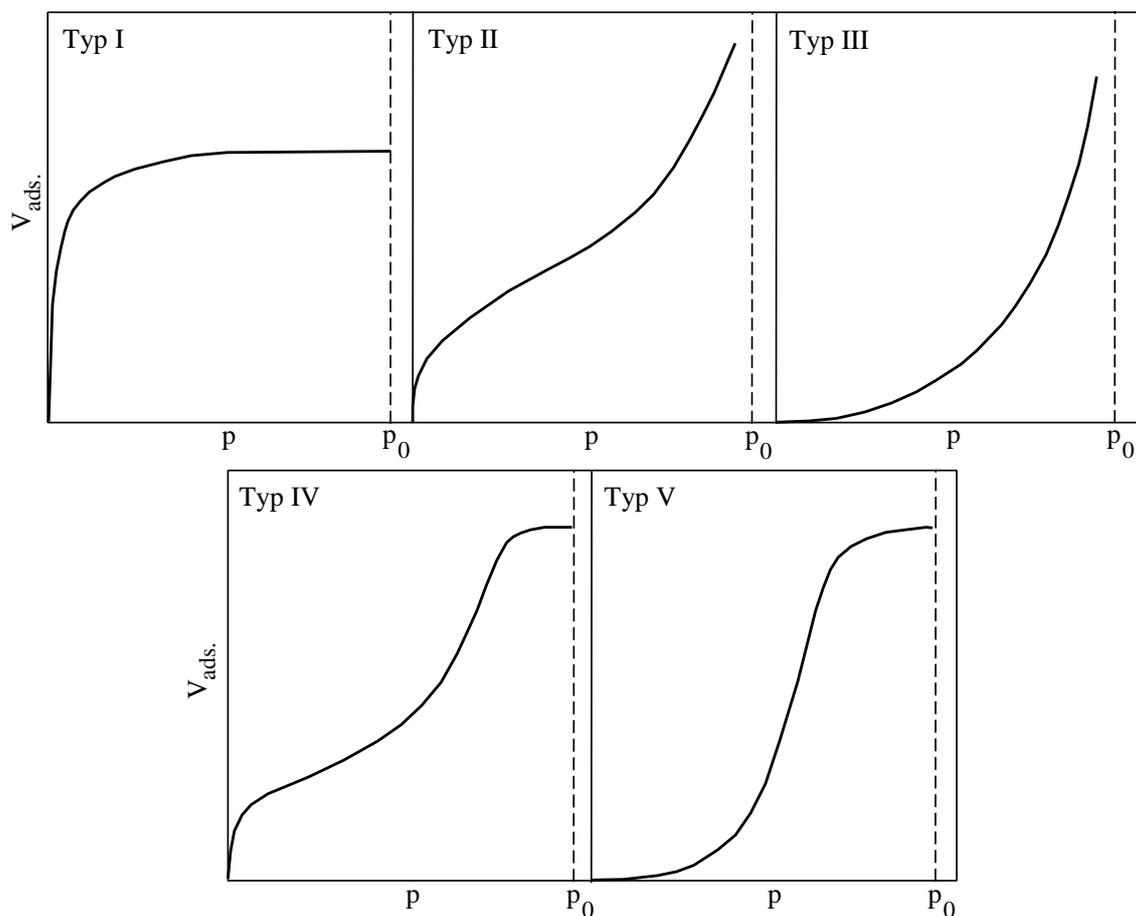


Abb. 3.3: Klassifikation nach dem Verlauf der Adsorptionsisotherme nach /Bru 40/

Bei der Isotherme des Typs I nähert sich die Beladung X bzw. das adsorbierte Volumen V_{ads} - nach einem zunächst linearen Anstieg bei kleinen Drücken p - mit steigendem Partialdruck einem Grenzwert, der monomolekularen Beladung. Typ II der Isothermen gibt die für die Mehrschichtenadsorption charakteristische „S“-förmige Isotherme wieder. Bei Typ III und V sind die Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten Molekülen und der Oberfläche kleiner

als die Wechselwirkungskräfte zwischen den gasförmigen Molekülen selbst, so dass die Ausbildung der Monoschicht energetisch nicht bzw. kaum begünstigt ist. *Typ V* repräsentiert einen stark porösen Feststoff. Der Kurvenverlauf bei hohen relativen Drücken p/p_0 ist auf Kapillarkondensation zurückzuführen /Kas 88, Bre 78/.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Adsorption von Quecksilber an SCR-DeNOx-Katalysatoren bewegen sich im Bereich technisch relevanter, in Bezug auf Adsorptionsvorgänge jedoch vergleichsweise niedriger Partialdrücke bzw. Konzentrationen. In Anbetracht dieser Tatsache ist demnach im untersuchten Hg-Konzentrationsbereich von 0-2000 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ein linearer Zusammenhang zwischen der Hg-Gasphasenkonzentration und Hg-Beladung des Katalysators - entsprechend der sog. Henry-Isotherme, einem Sonderfall der Isotherme *Typ I* - zu erwarten. Auf die zugrunde liegenden Überlegungen wird daher im Folgenden näher eingegangen.

Die Isotherme des *Typs I* wird als die so genannte Langmuirsche Isotherme bezeichnet. Langmuir ging davon aus, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Adsorbatphase einstellt, bei dem die gleiche Anzahl von Molekülen aus der Gasphase im Adsorbat gebunden wird, wie auch von der Adsorbatphase wieder in das Gas übertritt. Die aus dem Gas in das Adsorbat gelangende Menge wird proportional dem Partialdruck p_A der Komponente A im Gas und dem noch freien unbedeckten Flächenanteil auf der Adsorbensoberfläche sein, wenn davon ausgegangen wird, dass die Moleküle nur in einer monomolekularen Schicht bis zur gleichmäßigen Bedeckung (Bedeckungsgrad $\theta = 1$) angelagert und adsorbiert werden können /Kas 88/. Betrachtet man den belegten Oberflächenanteil θ als Verhältnis der realen Beladung X zur (theoretisch erreichbaren) maximal möglichen monomolekularen Beladung X_{mon} , d.h.:

$$\theta = \frac{X}{X_{mon}} \quad (3.2),$$

so ergibt sich die „klassische“ Langmuir-Gleichung:

$$X = X_{mon} \cdot \frac{b \cdot p_A}{1 + b \cdot p_A} \quad \text{mit } b = \text{Anpassungsparameter} \quad (3.3).$$

Voraussetzung für die Anwendung der Langmuir-Isothermengleichung für die Beschreibung der Chemisorption bzw. Physisorption ist, neben einer homogenen Oberfläche, dem Ausschluss einer Wechselwirkung zwischen den Adsorptmolekülen und der Unabhängigkeit der Adsorptionswärme vom Bedeckungsgrad, eine Monoschichtadsorption /Bre 78/.

Für kleine Dampfdrücke geht die Langmuir-Isotherme in die einparametrische Henry-Isotherme über. Diese sagt für eine monomolekulare Bedeckung einen linearen Verlauf voraus, der jedoch nur bei sehr niedriger Konzentration hinreichend genau erfüllt ist /Wei 93/:

$$X = k_H \cdot p_A \quad \text{mit } k_H = \text{Henry-Koeffizient der Adsorption} \quad (3.4)$$

bzw.
$$\frac{X}{X_{mon}} = \theta = b \cdot p_A \quad (3.5).$$

Der Henry-Koeffizient der Adsorption k_H hat eine andere Bedeutung als der Henry-Koeffizient bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten. Bei der Adsorption gibt der Henry-Koeffizient die Anfangssteigung einer Isotherme wieder, wenn der Adsorptivdruck und damit die Beladung gegen null gehen.

3.2.2 Adsorptionswärme

Wie bereits erläutert, kann die Größe der Adsorptionswärme über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorpt Aufschluss geben. Die Adsorptionswärme kann als die isotherm (q_{isost}) oder adiabatisch (q_a) ausgetauschte Wärmemenge abgegeben werden. Die Temperaturabhängigkeit der isosteren Adsorptionswärme q_{isost} kann durch eine Gleichung vom Typ *Clausius-Clapeyron* beschrieben werden:

$$\left[\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right]_{\theta} = \frac{q_{isost}}{R \cdot T^2} \quad \text{mit } R = 8,314 \text{ in } J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \quad (3.6)$$

T = Temperatur in K.

Die entsprechend ihrer Herleitung von der Temperatur unabhängige Adsorptionswärme q_{isost} kann nach /Bre 78/ aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Adsorptionsisothermen ermittelt werden. Dazu werden, wie in Abb. 3.4 dargestellt, Wertepaare aus der Isothermenschar für einen konstanten Bedeckungsgrad θ entnommen:

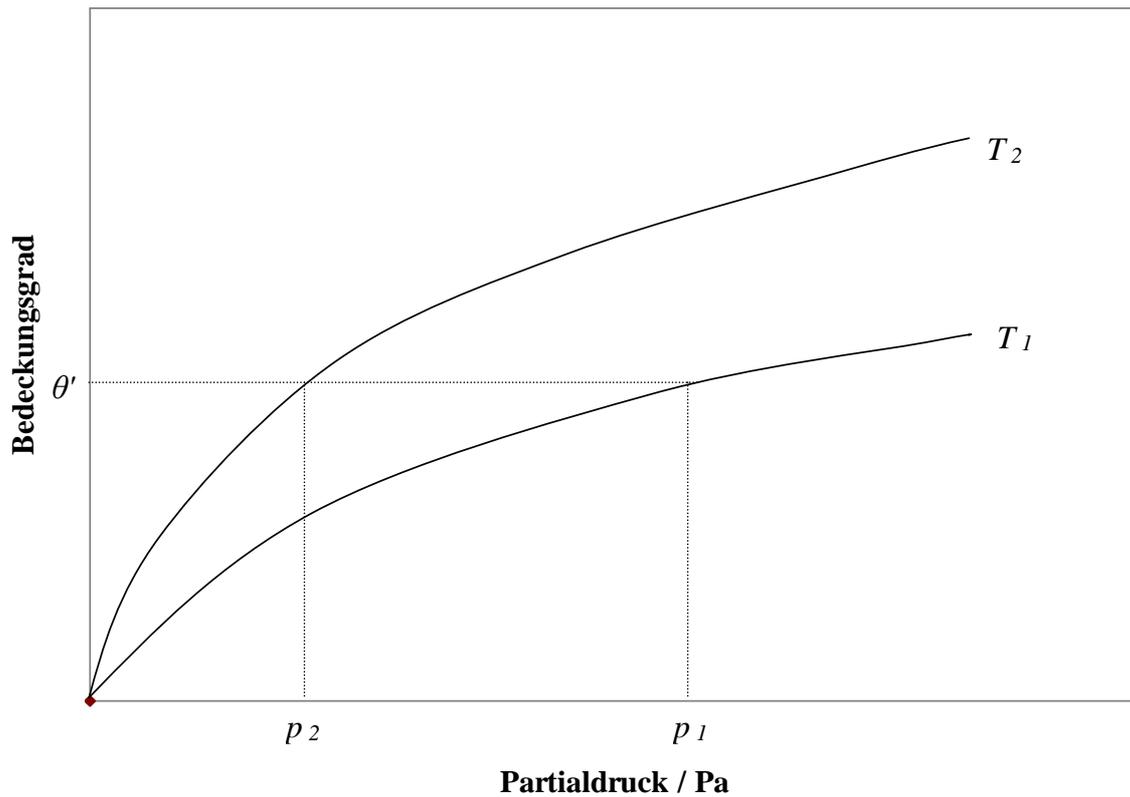


Abb. 3.4 Bestimmung der Partialdrücke p_1 und p_2 zur Berechnung der isosteren Adsorptionswärme für den Bedeckungsgrad θ' aus den Adsorptionsisothermen ($T_1 > T_2$) nach /Bre 78/

Der Auswertung liegt die integrierte Form der Gleichung 3.6 zugrunde:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{q_{isost}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.7).$$

Die isosterische Adsorptionswärme kann durch graphische Auftragung von $\ln p$ über $1/T$ ermittelt werden, wobei sich entsprechend der Temperaturunabhängigkeit von q_{isost} eine Gerade ergeben sollte. Die Steigung der Geraden entspricht dem Wert q_{isost}/R .

4 Material und Methoden

4.1 Versuchsapparatur und -durchführung

Für die Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren wurde eine Strömungsapparatur aufgebaut. Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt.

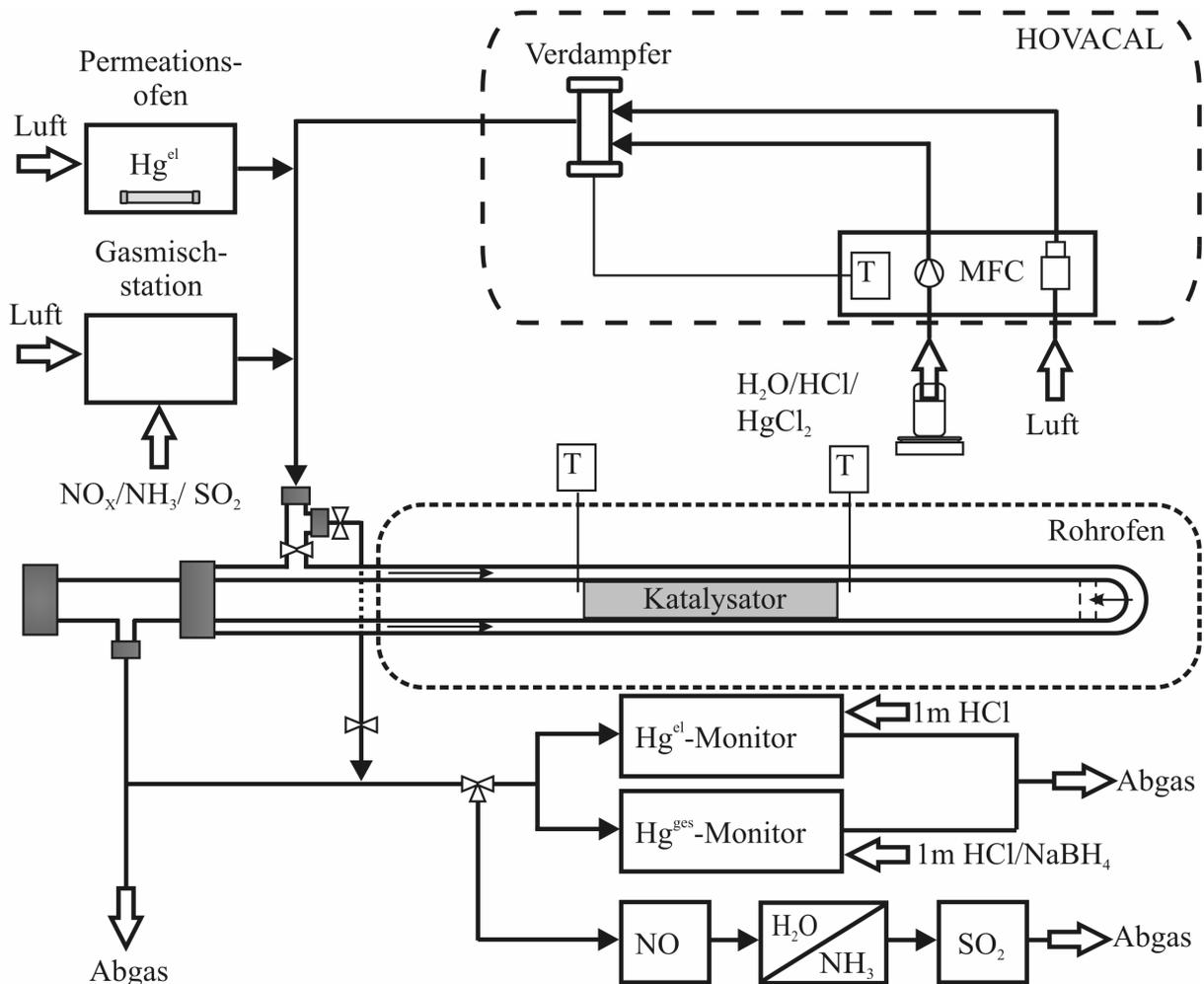


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

Alle gas- und damit Quecksilber-führenden Anlagenteile wurden in Glas oder PFA (Perfluoralkoxylalkan) ausgeführt und auf mindestens 180°C beheizt, um Adsorptions- und Konvertierungseffekte weitgehend zu verhindern. An kritischen Stellen erfolgte eine Kontrolle der Temperatur mittels NiCrNi-Thermoelementen.

Das Modell-Abgas ($170\text{-}240\text{ NI/h, tr.}$) setzt sich aus drei Teilgasströmen zusammen, für die im Regelfall trockene, entölte Luft als Trägergas verwendet wurde. Zur Dosierung von NO_x ,

NH_3 und SO_2 kam die so genannte Gasmischstation, bestehend aus einer Reihe von Massendurchflussreglern (MFC) der Fa. Bronkhorst, zum Einsatz. Der zweite Teilstrom wurde durch einen Permeationsofen der Fa. Breitfuss-Messtechnik zur temperaturgesteuerten Erzeugung von Hg^{el} -haltigen Gasen bereitgestellt. Über einen weiteren Teilstrom wurde mit Hilfe eines Kalibriergasgenerators HOVACAL der Fa. IAS/Schmäh wasserhaltiges Gas in das System einbracht. Die entsprechend des gewünschten Wassergehaltes von 15 Vol.-% benötigte Wassermenge (demineralisiertes Wasser) wurde mittels einer peristaltischen Pumpe zum Verdampfer gefördert, wobei der zu verdampfende Flüssigkeitsmassenstrom durch eine Präzisionswaage (Auflösung 0,1 mg) überwacht wurde. Im Verdampfer wurde der bei 190°C verdampfte Flüssigkeitsstrom mit dem über einen MFC bereitgestellten Trägergasstrom vermischt. HgCl_2 -, HCl - und HBr -haltige Gase wurden ebenfalls durch die Verdampfung entsprechender Lösungen erzeugt.

Der als Reaktionsraum dienende Ringspaltreaktor (L ca. 800 mm), bestehend aus zwei konzentrischen Glasrohren (\varnothing Außenrohr ca. 40 mm, \varnothing Innenrohr ca. 37 mm), wurde durch einen Einzonen-Rohrofen der Fa. Linn beheizt. Das eintretende Modellabgas wurde in dem äußeren Ring auf die gewünschte Temperatur gebracht, bevor der Abgasstrom umgekehrt und durch Ringspalte in den inneren Zylinder des Reaktors geleitet wurde, in dem sich der zu testende SCR-DeNOx-Katalysator befand. Während der Experimente wurde die Temperatur vor und nach Katalysator mit Thermoelementen überwacht, um isotherme Bedingungen zu gewährleisten.

Nach Verlassen des Reaktionsraumes wurde das Gas analysiert, wobei durch das Vorbeiführen des Modellgases am Reaktor auch Messungen im By-Pass bzw. vor Katalysator möglich waren. Neben der Bestimmung von Quecksilberkonzentration (Hg^{ges} und Hg^{el}) bestand auch die Möglichkeit, die Konzentration der Abgaskomponenten NO , NH_3 , H_2O und SO_2 zu ermitteln.

An der Versuchsanlage wurden sowohl die Untersuchungen zur Quecksilberoxidation als auch zur Quecksilberadsorption durchgeführt. Während für die Oxidationsversuche Katalysatorproben in Wabenform eingesetzt wurden, erfolgten die Adsorptionsexperimente an zerkleinertem Katalysatormaterial. Auf die jeweilige Versuchsdurchführung wird in den Kapiteln 5 und 6 detailliert eingegangen. Die verwendeten Katalysatoren und Analyseverfahren werden in den folgenden Ausführungen näher erläutert.

4.2 Verwendete Katalysatoren

Für diese Arbeit wurden kommerzielle V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -DeNO_x-Tränkkatalysatoren in Wabenform verwendet. Bei den Katalysatoren c 0 und c 2.5 handelte es sich um werksfrische Proben der Fa. KWH (Katalysatorenwerke Hüls), während c 4.5 bereits für 24.000 Betriebsstunden in einer Müllverbrennungsanlage (im Reingas hinter Koksadsorber) eingesetzt wurde. Wie aus Tab. 4.1 hervorgeht, unterscheiden sich die eingesetzten Katalysatoren kaum hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften.

Tab. 4.1: Physikalische Eigenschaften der untersuchten SCR-DeNO_x-Katalysatoren (eigene Messungen und Herstellerangaben)

	Katalysator		
	c 0	c 2.5	c 4.5
Pitch (mm)	4,2	4,2	4,3
Kanal (mm)	3,5	3,5	3,54
Geometrische Oberfläche (m ³ /m ³)	760	760	780
BET-Oberfläche (m ² /g)	58,4	63,5	50

Der Hauptunterschied bzgl. der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren lag im Gehalt an aktiver Komponente V_2O_5 (vgl. Tab. 4.2), wobei anzumerken ist, dass es sich bei c 0 um die ungetränkte Version von c 2.5 handelt.

Tab. 4.2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten SCR-DeNO_x-Katalysatoren (eigene Messungen und Herstellerangaben)

	Katalysator		
	c 0	c 2.5	c 4.5
V_2O_5 (Ma.-%)	0	2,5	4,5-5,45
WO_3 (Ma.-%)	8,7	7,9-9,3	6,8
TiO_2 (Ma.-%)	82,1	73,4	75,5
SO_3 (Ma.-%)	1	2,6	1,5

4.3 Angewandte Analysemethoden

4.3.1 Gasanalytik

Kontinuierliche Quecksilbermessung

Der Hg^{ges} - und Hg^{el} -Gehalt der Abgase vor (By-Pass) und hinter dem Reaktor wurde mit Hilfe von kontinuierlichen, nach dem UV-photometrischen Prinzip (Kaldampf-Atomadsorptionsspektrometrie, engl. CV -AAS) arbeitenden Analysatoren (Durag/Verewa EPM 791.907), gemessen.

Um den elementaren Anteil vom Gesamt-Quecksilber zu unterscheiden, wurde das Probegas nasschemisch aufbereitet. Zu diesem Zweck wurden ca. 20 ml/h einer NaBH_4 -Lösung (5 g/l NaBH_4) und 20 ml/h 1 n Salzsäure mittels peristatischer Pumpen in den Probegasstrom des Hg^{ges} -Monitors (ca. 80 l/h, beheizt auf 180°C) gefördert, um das oxidierte Quecksilber zum elementaren zu reduzieren und auf diese Weise das gesamte Quecksilber messen zu können.

Zur Ermittlung des elementaren Anteils des Probegases bzw. zur Entfernung des oxidierten Anteils an Quecksilber wurde der Probegasstrom des Hg^{el} -Monitors mit ca. 40 ml/h 1 n HCl gewaschen.

Anschließend wurde der Quecksilbergehalt des Probegasstromes bei beiden Monitoren nach Entfernung des Wasserdampfes durch Abkühlung der Gase auf 4°C und des SO_2 -Anteils durch einen NaOH-Adsorber mittels CV-AAS in einem Zweistrahlphotometer ermittelt.

In regelmäßigen Abständen erfolgte eine Kalibrierung der Hg-Monitore mit verschiedenen HgCl_2 -Lösungen bekannter Konzentration und dem HOVACAL-Kalibriergasgenerator. Die Nachweisgrenze der Hg-Monitore liegt bei $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Messsignal verhält sich bis zu einer Hg-Konzentration von $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ linear zur Soll-Konzentration; höhere Messwerte werden unter Zuhilfenahme einer zu diesem Zweck aufgenommenen Kalibrierkurve korrigiert.

NO

Für die NO-Analytik wurde das kontinuierlich messende Photospektrometer BINOS 1004 (Rosemount) mit den Messbereichen 0-250 und 0-2500 ppm NO eingesetzt. Vor der Messung wurden die Gase mittels Probegaskühler RAE/S/SL96 (Fisher-Rosemount) auf 4°C gekühlt. Als Kalibriergas wurden 896 ppm ($\pm 2\%$) NO der Reinheit 2.5 in Stickstoff verwendet.

NH_3 und H_2O

Zur Bestimmung der NH_3 - und H_2O -Konzentration wurde ein Heißgas-Photometer (180°C) MCS 100 HW (Perkin Elmer/Sick-Maihak) verwendet (Messbereiche 0-20/650 ppm NH_3 ,

0-40 Vol.-% H₂O). Die Kalibrierung des Photometers erfolgte über die Verdampfung von NH₃-Lösungen bekannter Konzentrationen über den HOVACAL-Kalibriergasgenerator.

SO₂

Die SO₂-Konzentration wurde bei Bedarf mit einem kontinuierlich messenden NDIR-Analysator (engl. non dispersive infrared analyzer) Binos 1001 (Rosemount) mit den Messbereichen 0-35 und 0-500 ppm SO₂ bestimmt. Als Kalibriergas wurden 405 ppm ($\pm 2\%$) SO₂ der Reinheit 3.8 in synthetischer Luft verwendet.

4.3.2 Festkörperuntersuchungen

Es wurden verschiedene Methoden angewendet, um Aussagen über Umfang und mögliche Bindungsformen des eingespeicherten Quecksilbers treffen zu können. Letzteres gestaltete sich jedoch aufgrund der niedrigen Quecksilbergehalte der Katalysatorproben sehr schwierig. Weder mit ESCA (Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse) noch mit IR-spektroskopischen Messungen war es möglich, die an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Quecksilberverbindungen zu identifizieren.

Aus diesem Grund war es nötig, auf vergleichsweise neue Untersuchungsmethoden wie die sequentielle chemische Extraktion und XAFS-Messungen (engl. X-ray absorption fine structure spectroscopy) zurückzugreifen. Diese Methoden zur Identifizierung von Quecksilberspezies kamen bisher hauptsächlich bei der Untersuchung von mit Quecksilber kontaminierten Böden und Bergbauabfällen /Kim 03/ sowie in biologischen Proben wie z.B. Fischen /Har 03/ oder Meeressäugern und Seevögeln /Ara 04/ zur Anwendung. Insbesondere die Arbeiten von Huggins et al. /Hug 03 und 99/, die sich mit der Quecksilber-XAFS-Charakterisierung auf verschiedenen Sorbentien beschäftigten, lieferten wichtige Informationen hinsichtlich der Ausführung und Analyse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XAFS-Experimente.

Für die Untersuchungen zum Bindungszustand des am SCR-DeNO_x-Katalysator adsorbierten Quecksilbers wurden Katalysatorproben analog zu den Adsorptionsexperimenten in der unter Kap. 4.1 beschriebenen Strömungsapparatur unter verschiedenen Randbedingungen (1,5-2 mg Hg/Nm³, 15 Vol.-% H₂O, 170 und 290°C) Hg^{el}- oder Hg^{ox}-haltigen (HgCl₂) Modellgasen beaufschlagt. Die angewendeten Methoden werden im Folgenden näher erläutert.

Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Katalysatorproben

Für die Untersuchungen zum Quecksilber-Adsorptionsgleichgewicht am SCR-DeNO_x-Katalysator wurden die beaufschlagten Katalysatoren nach Beendigung der Versuche gemahlen. Die Bestimmung des Hg^{ges}-Gehaltes erfolgte in einem externen Analysenlabor der Fa. InfraLeuna (InfraAnalytik, Leuna). Dazu wurden die Proben zunächst gemäß DIN 38414 S7 /DIN 83/ mit Königswasser aufgeschlossen und anschließend die Hg-Gehalte nach DIN EN 1483 E12 /DIN 97/ bestimmt.

Für eine Probemenge von 0,5 g lag die Nachweisgrenze bei 1 mg/kg.

XAFS-Messungen

Die XAFS-Spektroskopie (engl. X-ray absorption fine structure) zählt zu den röntgenspektroskopischen Messverfahren, bei denen als Strahlungsquelle Synchrotronstrahlung eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um eine intensive Röntgenstrahlung, die bei der Beschleunigung von Elektronen und Positronen in Elektronenbeschleunigern entsteht. Zur gezielten Erzeugung von Synchrotronstrahlung werden diese Teilchen in einem Speicherring durch starke Magnetfelder auf eine Kreisbahn und somit zu einer stetigen Richtungsänderung gezwungen. Bei diesem Beschleunigungsvorgang entsteht die charakteristische Synchrotronstrahlung. Der dabei auftretende Energieverlust wird ständig ausgeglichen, um die Energie des Teilchenstrahls und somit das Energiespektrum der Synchrotronstrahlung konstant zu halten.

Synchrotronstrahlung ist sehr energieintensiv und mit Hilfe von Monochromatoren in kleinen Energieschritten durchstimmbare. Beim Durchgang durch Materie wird die Strahlung abgeschwächt. Diese sog. Röntgenabsorption kann in Form des energieabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ dargestellt werden:

$$\mu(E) \cdot d = \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) \quad (4.1)$$

wobei d die Probendicke, I_1 die Intensität vor und I_2 die Intensität nach der Probe (transmittierte Strahlung) beschreiben.

Ist die Strahlungsenergie gleich der Bindungsenergie E_B eines kernnahen Elektrons im (Zentral-)Atom, kommt es zur sog. Röntgen-Resonanzabsorption, nach der zwei grundsätzlich verschiedene, sich z.T. überlagernde physikalische Effekte auftreten. Zum einen wird das Elektron durch die entstehende Resonanz aus seiner Kreisbahn um den Kern herausgeschlagen und breitet sich im quantenmechanischen Sinne als Kugelwelle um das Absorber-

atom aus. Durch die Reflektion an Nachbaratomen kommt es zur Interferenz zwischen der ausgesendeten und der reflektierten Welle. Dieser summarische Effekt wird im sog. Transmissionsmodus gemessen. Zum anderen kann das herausgeschlagene Elektron unter Abgabe der zuvor aufgenommenen Strahlungsenergie in Form von ungerichteter Strahlung wieder auf seine ursprüngliche Kreisbahn zurückspringen. Die Messung dieser charakteristischen Rekombinationsprozesse erfolgt im sog. Fluoreszenzmodus und bietet sich insbesondere für niedrig konzentrierte Proben und Messungen im oberflächennahen Bereich an.

Als Ergebnis der XAFS-Messungen in beiden Modi erhält man den Absorptionskoeffizienten μ aufgetragen über die Strahlungsenergie E . Für kleine Energien zeigt $\mu(E)$ zunächst einen monotonen, leicht abfallenden Verlauf und steigt bei Erreichen der Bindungsenergie E_B des untersuchten Absorberatoms in Form einer sog. Absorptionskante sprunghaft an. Die Analyse eines solchen, elementspezifischen Spektrums liefert sowohl Aussagen zum chemischen Bindungszustand des Zentralatoms des untersuchenden Elements als auch zur Art und der geometrischen Anordnung der Nachbaratome.

Die XAFS-Messungen wurden am HASYLAB (DESY/Hamburg) an der Beamline A1 mit regulärer Beamline-Konfiguration (Si(1, 1, 1)-Monochromator, drei Ionisationskammern) an der Quecksilber-L_{III}-Kante (12284 eV) durchgeführt. Für die Kalibrierung der Energieskala des Monochromators wurde eine Goldfolie verwendet (11990 eV). Vor dem Detektor wurde ein Aluminiumfilter installiert, um das Rauschen des Messsignals zu reduzieren.

Für die XAFS-Experimente wurden kleine Mengen des zu untersuchenden Katalysator-materials (ca. 100 mg) sowie Proben verschiedener Quecksilberverbindungen als Referenzsubstanzen (ca. 20 mg) mit Zellulose vermischt und anschließend aus dem Gemisch Presslinge (\varnothing 13 mm) hergestellt.

Alle Messungen an den Katalysatorproben wurden im Fluoreszenz-Modus unter Einsatz eines 7-pixel Ge-Detektors durchgeführt. Die Presslinge mit den Referenzsubstanzen wurden sowohl im Transmissions- als auch im Fluoreszenz-Modus vermessen.

Die Analyse der gemessenen Spektren erfolgte mit der IFFEFIT-Software Athena und bestand zunächst darin, das XAFS-Spektrum in zwei Regionen zu unterteilen: die sog. XANES-Region (engl. X-ray absorption near-edge structure) in unmittelbarer Umgebung der untersuchten Adsorptionskante und die EXAFS-Region (engl. extended X-ray absorption fine structure), der Bereich hinter der Adsorptionskante.

Die XANES-Region wurde in Anlehnung an /Hug 03/ analysiert. Dazu wurden zunächst die an der jeweiligen Probe gemessenen Spektren kalibriert, in dem die Energie des Maximums

der 1. Ableitung des Spektrums auf 12284 eV (Nullpunktenergie) gesetzt wurde. Anschließend wurden die innerhalb einer Messkampagne ermittelten Spektren übereinandergelegt und das resultierende Spektrum (Absorption über Strahlungsenergie E) ausgewertet, indem nach einer iterative Glättung die 1. ($d\text{Abs}/dE$) und die 2. Ableitung ($d^2\text{Abs}/dE^2$) gebildet wurden (vgl. Abb. 4.2).

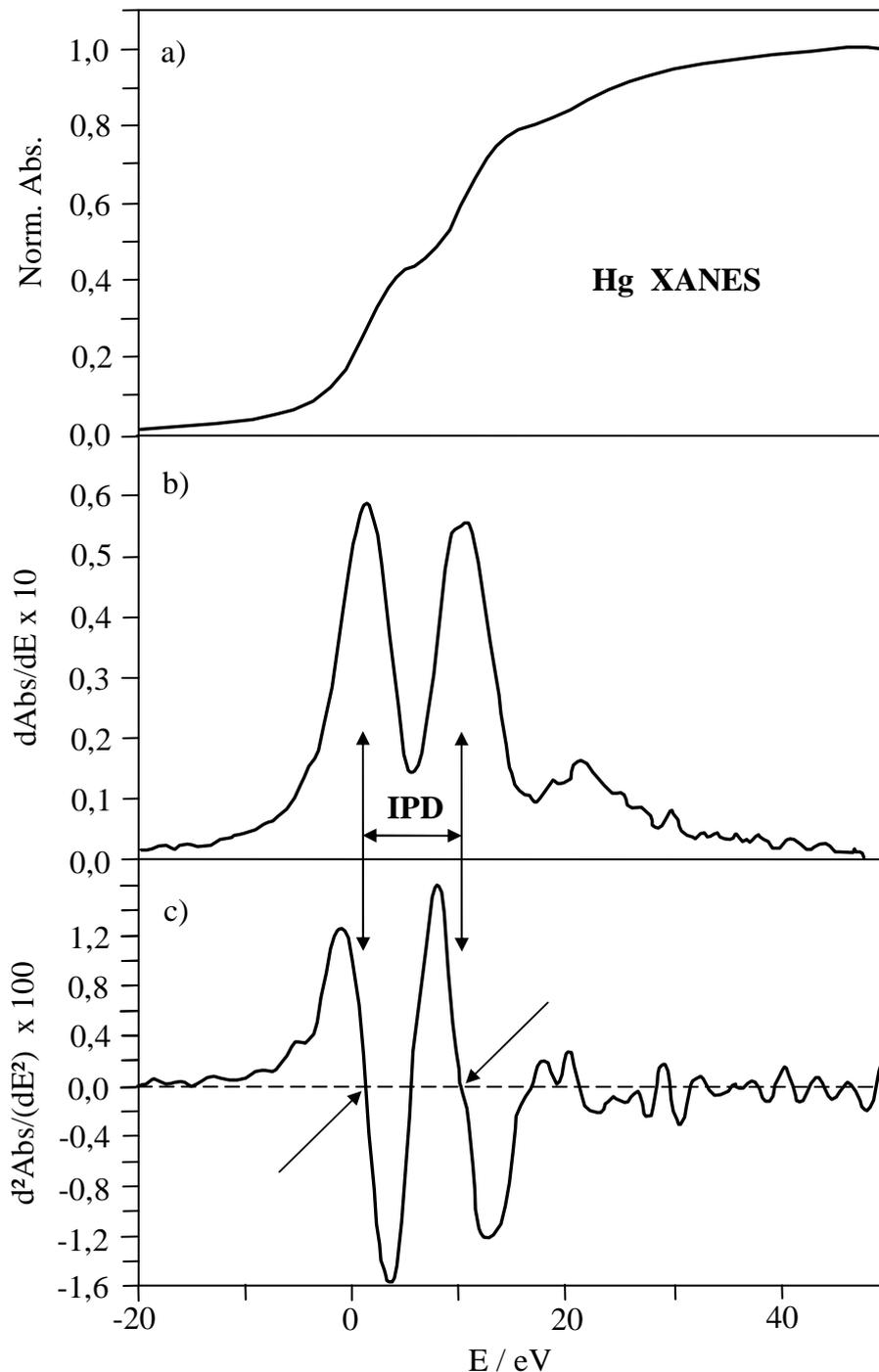


Abb. 4.2: Auswertung von Quecksilber-XANES-Spektren nach Huggins et al. /Hug 03/, Nullpunktenergie ($E=0$ eV) entspricht 12284 eV

Wie aus /Hug 03/ und /Ake 94/ hervorgeht, existieren an der Quecksilber-Adsorptionskante zwei typische Wendepunkte. Diese Wendepunkte führen beim Quecksilber zu zwei ausgeprägten Peaks im dAbs/dE-Spektrum, die nach /And 06/ hauptsächlich auf Übergänge zu $6s$ - und $6p$ -Orbitalen zurückzuführen sind.

Aus den Spektren der 1. und 2. Ableitung kann der Abstand der beiden Wendepunkte ermittelt werden (vgl. Abb. 4.2b und c), der auch als IPD-Wert (engl. inflection point difference) bezeichnet wird.

Dieser Abstand und die relativen Intensitäten der Peaks in der 1. Ableitung (engl. peak height ratio, H_R) reflektieren nach /Hug 03/ die chemische Bindung des nächsten Nachbarn (NN) am Quecksilber-Atom. Dabei korreliert der IPD-Wert im Allgemeinen mit dem Unterschied der ionischen Beschaffenheit der Hg-NN-Bindung: Ionischere Quecksilberverbindungen wie HgO, in denen das Quecksilberatom von vergleichsweise kleinen Sauerstoff-Anionen umgeben ist, weisen große IPD-Werte auf, während sich kovalente Bindungen wie z.B. bei HgCl₂ in kleineren IPD-Werten widerspiegeln /Hug 03, Rid 02/.

Huggins et al. /Hug 03/ fanden außerdem einen Zusammenhang zwischen dem Peak-Höhenverhältnis H_R der beiden Peaks und der sorptiven Bindung des Quecksilbers. Demnach weist ein sehr großes H_R bzw. das Vorhandensein von nur einem Peak auf die Physisorption von elementarem Quecksilber hin, während die Ausbildung von zwei Peaks für eine chemisorptive Bindung spricht.

Die Analyse der EXAFS-Region bestand darin, die Daten zunächst anzupassen, in dem der Untergrund vom Gesamtbetrag des Adsorptionskoeffizienten abgezogen wird. Im nächsten Schritt erfolgte die Normierung der Spektren, um Proben unterschiedlicher Dicke vergleichbar zu machen. Das auf diese Weise erzeugte chi-Spektrum wird unter Bildung der sog. $\chi(k)$ -Funktion in den k -Raum transformiert und anschließend an dieser die Fourier-Transformation durchgeführt. Die mit k^3 -gewichtete, resultierende Funktion wird auch als radiale Strukturfunktion (RSF) bezeichnet und repräsentiert die lokale Struktur um das Absorberatom bzw. die Bindungslängen zwischen dem Quecksilberatom und seinen nächsten Nachbarn. Nach /Hug 03/ korreliert die RSF-Peakposition verschiedener Quecksilberverbindungen gegenläufig mit der Höhe des IPD-Wertes der entsprechenden XANES-Spektren.

Sequentielle chemische Extraktion (SCE)

Die Experimente zur Bestimmung der Quecksilberspezies mittels sequentieller chemischer Extraktion (SCE) wurden entsprechend einer von Bloom et al. /Blo 03/ entwickelten Vorschrift durchgeführt. Sie dient ursprünglich dazu, Informationen über die biochemisch relevanten Quecksilberfraktionen in Sedimenten und Böden bereitzustellen. Dabei liefert die Methode weniger speziesbezogene Informationen, sondern soll eine Einteilung in verschiedene Klassen wie z.B. wasserlösliche Verbindungen ermöglichen, denen sich wiederum mehrere Quecksilberverbindungen zuordnen lassen (Tab. 4.3).

Für die Untersuchungen wurden 0,4 g Probe - sowohl gemahlene als auch ungemahlene Katalysatormaterial - schrittweise jeweils mit einer Flüssigkeit : Feststoff-Verhältnis von 100 : 1 mit verschiedenen Extraktionslösungen (vgl. Tab. 4.3) gewaschen.

Tab. 4.3: Extraktionslösungen nach Bloom et al. /Blo 03/

Schritt	Extraktionslösung	Beschreibung	Typ. Hg-Verbindungen
F1	demineralisiertes Wasser	Wasserlöslich	HgCl ₂
F2	0,1 m CH ₃ COOH + 0,01 m HCl	„Magensäure“	HgO, HgSO ₄
F3	1 m KOH	Org. Komplexe	Hg ₂ Cl ₂ , CH ₃ Hg
F4	12 m HNO ₃	Stark komplexiert	Hg ₂ Cl ₂ , Hg ⁰
F5	Königswasser (4:1 HCl:HNO ₃)	Hg-Sulfide	HgS, HgSe

Bei jedem Extraktionsschritt wurden die Probe und die entsprechende Extraktionslösung über einen Zeitraum von 18±3 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert und der klare Überstand über einen 0,45 µm Teflonfilter filtriert. Die Extraktionsprozedur wurde an dem verbleibenden Feststoff wiederholt, indem dieser in der gleichen Extraktionslösung resuspendiert, noch einmal zentrifugiert und der Überstand wieder abfiltriert wurde. Die beiden vereinigten klaren Lösungen wurden nach der Stabilisierung mit Kaliumdichromat auf 100 ml aufgefüllt. Die Bestimmung des Hg-Gehaltes der Extraktionslösungen erfolgt durch die Fa. InfraAnalytik, Leuna.

Nach Kim et al. /Kim 03/ eignet sich die sequenzielle chemische Extraktion aufgrund der ihr anhaftenden Einschränkungen nur bedingt zur eindeutigen Bestimmung von Quecksilberspezies. Dies ist neben den oben angeführten Aspekten hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass während der Extraktion prinzipiell eine Transformation der Quecksilberverbindungen

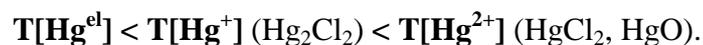
erfolgen kann. Dementsprechend ist es sinnvoll, die sequentielle chemische Extraktion mit anderen Methoden zur Quecksilber-Spezififizierung zu kombinieren.

Temperaturprogrammierte Desorption

Die Bestimmung von Quecksilber-Phasen mittels thermischer Desorption basiert auf der Freisetzung von Quecksilberverbindungen aus Feststoffen als Funktion der Temperatur. Dabei handelt es sich um einen indirekten Nachweis der vorliegenden Quecksilberspezies, der in den vergangenen Jahren verschiedentlich zur Anwendung kam /Bie 02, Fen 04, Lu 05, Val 06/.

Die in der Literatur beschriebenen Apparate zur Hg-Thermo-Desorption bestehen in der Regel aus zwei Einheiten: einem Ofen mit programmierbarer Temperaturreglung und einem Quecksilberanalysator mit vorgeschalteter Probegasaufbereitung.

Neben den verschiedenen Analysenmethoden wie z.B. ICP-MS (engl. inductively coupled plasma – mass spectroscopy) /Lu 05, Fen 04/ oder AAS /Bie 02, Val 06/ unterscheidet sich die Vorgehensweise hauptsächlich hinsichtlich der verwendeten Heizraten (30-50K/min) und dem Trägergas (Art des Gases und Gasvolumenstrom). Dies hat zur Folge, dass die in der Literatur angegebenen Freisetzungstemperaturen für Quecksilberstandards z.T. erheblich voneinander abweichen. Zur Einordnung der eigenen Messergebnisse empfiehlt es sich deshalb, eine individuelle Bestimmung der Freisetzungstemperaturen verschiedener Quecksilberverbindungen an der verwendeten Apparatur vorzunehmen. Prinzipiell stimmen jedoch alle Untersuchungen darin überein, dass die Freisetzung von Quecksilberverbindungen aus Feststoffen der folgenden Rangordnung unterliegt /Win 96, Val 06/:



Dies spiegelt sich auch in den in Abb. 4.3 dargestellten Thermogrammen wider.

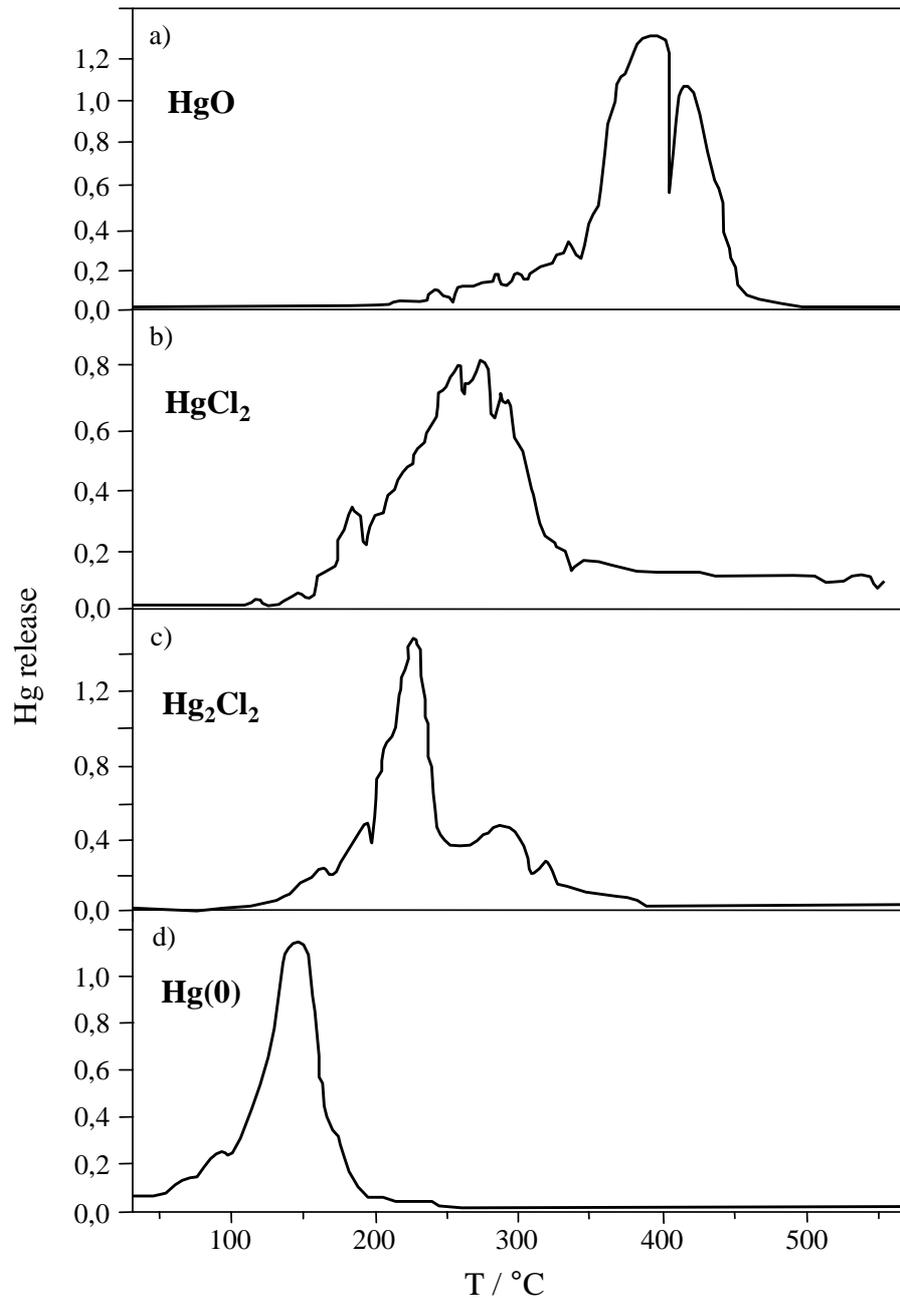


Abb. 4.3: Thermogramme verschiedener Quecksilberverbindungen /Val 06/

Die Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Desorption wurden an der in Abb. 4.4 schematisch dargestellten Versuchsanlage durchgeführt.

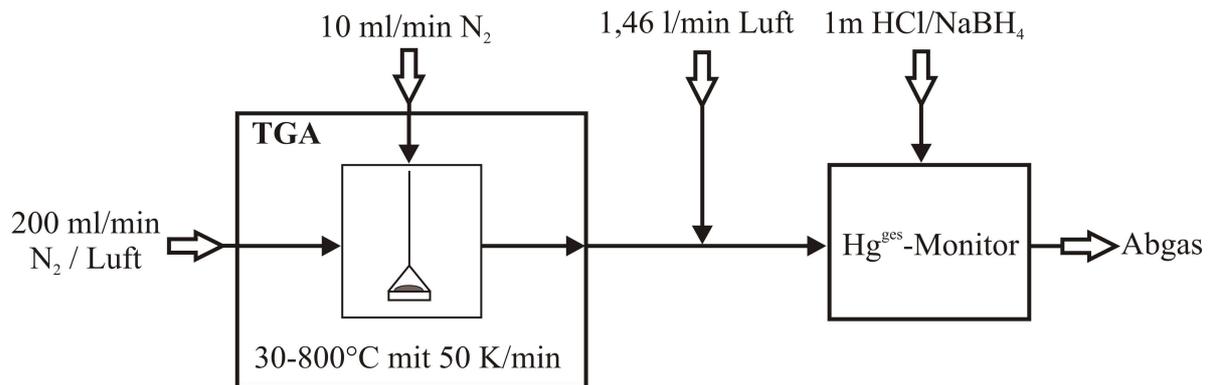


Abb. 4.4: Versuchsaufbau für die temperaturprogrammierten Desorption von Quecksilberverbindungen

Zum Ausheizen der Probe wurde ein thermogravimetrischer Analysator TGA Q50 der Fa. TA Instruments verwendet, mit dessen Hilfe während der Versuchsdauer neben der Temperatur auch das Gewicht der Probe bzw. der Gewichtsverlust aufgezeichnet werden konnten. In den mit Quarzglas ausgekleideten Ofen konnte eine maximale Probenmenge von 1g eingebracht werden. Das temperaturkompensierende Wägesystem des Analysators arbeitet mit einer Wägepräzision von $\pm 0,01$ % und einer Messempfindlichkeit von $0,1 \mu\text{g}$. Die auf ein Al_2O_3 -Wägeschiffchen aufgebrachten Proben wurden mit einer Aufheizrate von $50\text{K}/\text{min}$ bei einem N_2 - bzw. Luftvolumenstrom von $210 \text{ ml}/\text{min}$ von ca. 30°C bis auf 800°C erwärmt. Das aus dem thermogravimetrischen Analysator austretende Probegas wurde nach einer Verdünnung durch einen weiteren Luftstrom über eine beheizte Messgasleitung zu einem Hg^{ges} -Monitor (Durag/Verewa EPM 791.907) mit nasschemischer Probegasaufbereitung (vgl. Kap. 4.3.1) geleitet.

5 Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren

Die Adsorption einer oder mehrere Reaktionspartner stellt eine Grundvoraussetzung für den Ablauf heterogen katalysierter Reaktionen dar. Aus diesem Grund ist die Analyse des Adsorptionsprozesses ein wichtiger Schritt bei der Untersuchung des Mechanismus derartiger Reaktionen. Bezüglich der Adsorption von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren wurde bisher lediglich über die beobachteten Phänomene berichtet; es wurden weder zum Ausmaß noch zur Art der adsorptiven Bindung Aussagen getroffen. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die Adsorptionsvorgänge zu quantifizieren und tiefer gehend zu charakterisieren.

Dazu erfolgten zum einen Adsorptionsuntersuchungen unter Gleichgewichtsbedingungen, auf deren Grundlage im Temperaturbereich von 260-320°C an einem SCR-DeNO_x-Katalysator Adsorptionsisothermen für elementares Quecksilber und - als Vertreter der oxidierten Quecksilberspezies – Quecksilber(II)-chlorid aufgestellt werden konnten. Außerdem wurde der Einfluss verschiedener Abgasbestandteile sowie katalysatorseitiger Parameter auf die Quecksilber-gleichgewichtsbeladung untersucht.

Zum anderen wurde versucht, mittels verschiedener Analysemethoden, die an den Katalysatorproben eingespeicherten Quecksilberspezies zu identifizieren.

Die Details zur Durchführung dieser Versuche sowie die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

5.1 Adsorptionsverhalten von Hg^{el} und Hg^{ox} unter Gleichgewichtsbedingungen

Die Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber und Quecksilberchlorid wurden in der in Kapitel 4.1 beschriebenen Versuchsanordnung an zerkleinertem Katalysatormaterial durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde je Versuch 1g Katalysatormaterial - bestehend aus zwei Teilmengen à 0,5 g, um eine Doppelbestimmung des Hg-Gehaltes zu ermöglichen - in Glaswolle eingebettet und in einen speziell angefertigten Halter (vgl. Abb. 5.1) eingebracht. Dieser Halter samt Katalysatormaterial wurde mit Quarzwolle gegen den Glasringspaltreaktor abgedichtet, so dass das quecksilberhaltige Probegas den Reaktorraum nur über das Katalysatormaterial passieren konnte.

Die Adsorptionsversuche wurden unter Gleichgewichtsbedingungen ($T = \text{const.}$, $c_{\text{Hg, ein}} = \text{const.}$) durchgeführt, in dem das Katalysatormaterial über mehrere Tage einem Hg^{el} - oder HgCl_2 (Hg^{ox})-haltigen Probegas ausgesetzt und die Hg-Konzentration am Reaktorausgang gemessen wurde. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes ($c_{\text{Hg, ein}} = c_{\text{Hg, aus}}$) wurde das Experiment noch ein bis zwei Tage fortgeführt, um sicherzustellen, dass die Hg-Gleichgewichtsbeladung erreicht war.

Im Anschluss an die Versuche wurde das Katalysatormaterial gemahlen und der Hg-Gehalt bestimmt.



Abb. 5.1: Probenhalter mit Katalysatormaterial

5.1.1 Adsorptionsisothermen

Für die Aufstellung der Isothermen wurde Katalysatormaterial des Katalysators c 2.5 bei 260, 290 und 320°C unter ansonsten identischen Versuchsbedingungen (Trägergas Luft, 170 NI/h mit 15 Vol.-% H₂O) mit Quecksilberkonzentrationen bzw. -partialdrücken (Hg^{el} und Hg^{ox}) zwischen 10 und 1700 µg/Nm³ beaufschlagt. Auf die Zugabe weiterer Gasbestandteile wurde bei diesen Versuchen verzichtet, da hier das System Quecksilber - SCR-DeNOx-Katalysator im Vordergrund stand. Zugleich sollte mit Hilfe der gewonnenen Daten der im „worst case“ (Abwesenheit von HCl) zu erwartende Quecksilbergehalt in Tail-End-DeNOx-Anlagen abgeschätzt werden.

Abbildung 5.2 zeigt die bei den untersuchten Temperaturen ermittelten Hg^{el}-Adsorptionsisothermen, dargestellt als Hg-Beladung des Katalysators aufgetragen über die eingesetzte Hg-Konzentration bzw. den -partialdruck.

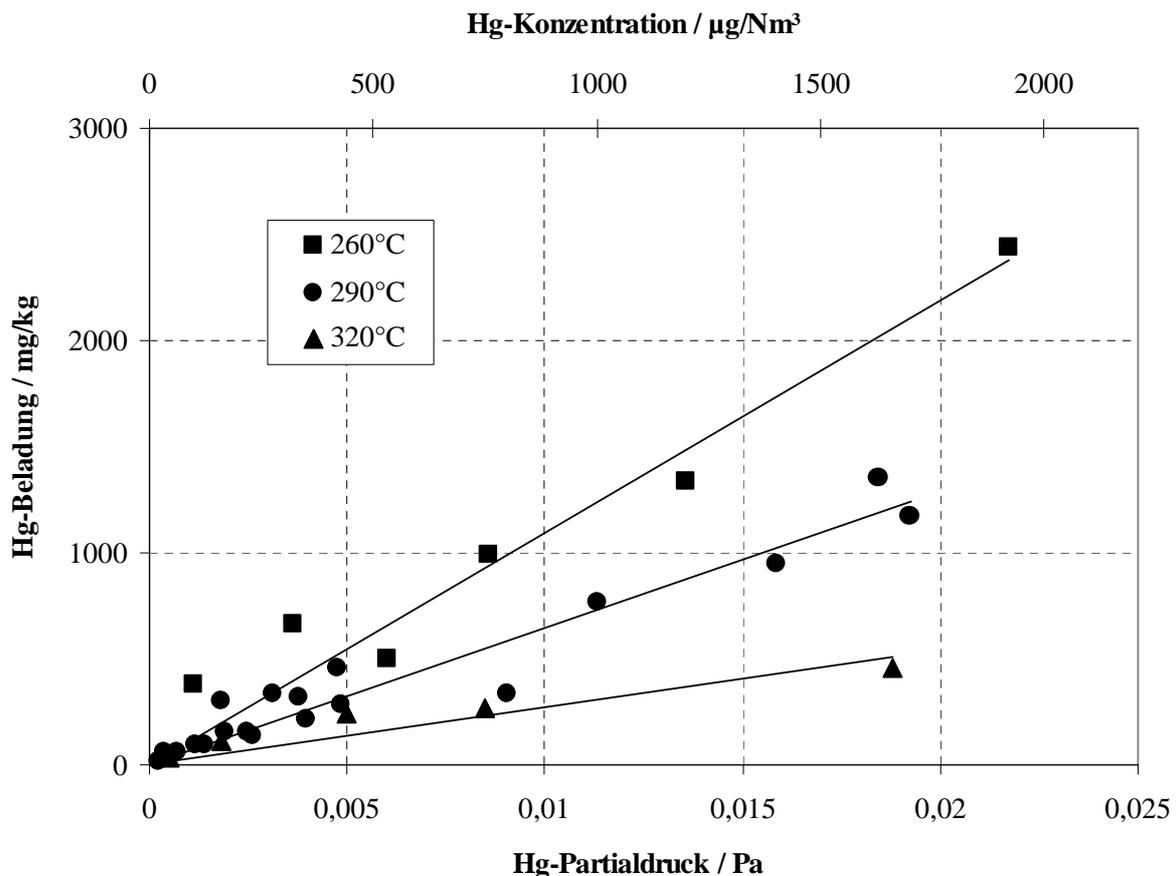


Abb. 5.2: Hg^{el}-Adsorptionsisothermen an einem SCR-DeNOx-Katalysator (c 2.5, Hg^{el}-haltige Luft mit 15 Vol.-% H₂O)

Wie erwartet, besteht im untersuchten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen Hg^{el} -Partialdruck und der Quecksilberbeladung des Katalysators. Dieses, für niedrige Partialdrücke und Beladungen häufig beobachtete Verhalten, ist typisch für den Anfangsbereich der Langmuir-Isotherme, die unter diesen Bedingungen in eine lineare Beziehung nach Henry übergeht.

Es konnten Quecksilberbeladungen bis zu einer Höhe von 2500 mg/kg erzielt werden. Ein Vergleich mit der näherungsweise berechneten monomolekularen Beladung des untersuchten Katalysators (vgl. Anh. C), die sich auf 300 mg/g beläuft, zeigt, dass unter den gegebenen Bedingungen maximal ca. 1% der monomolekularen Beladung erreicht werden konnte.

Die in diesem Temperaturbereich mit Hg^{ox} (HgCl_2) aufgestellten Isothermen zeigen ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen der Gasphasenkonzentration und der Hg-Beladung X des Katalysators. Die resultierenden Hg^{el} - und Hg^{ox} -Isothermengleichungen, dargestellt in Form der Henry-Gleichung (Gl. 3.4), sind in Tabelle 5.1 gegenübergestellt.

Tab. 5.1: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Hg^{el} und HgCl_2 an einem SCR-DeNOx-Katalysator (c 2.5, Luft mit 15 Vol.-% H_2O)

	Hg^{el}	Hg^{ox} (HgCl_2)
260°C	$X \text{ (mg/kg)} = 109,4 \cdot 10^3 \cdot p \text{ (Pa)}, R^2=0,93$ $= 1,24 \cdot c \text{ (}\mu\text{g/Nm}^3\text{)}$	$X \text{ (mg/kg)} = 141,3 \cdot 10^3 \cdot p \text{ (Pa)}, R^2=0,92$ $= 1,6 \cdot c \text{ (}\mu\text{g/Nm}^3\text{)}$
290°C	$X \text{ (mg/kg)} = 64,8 \cdot 10^3 \cdot p \text{ (Pa)}, R^2=0,93$ $= 0,73 \cdot c \text{ (}\mu\text{g/Nm}^3\text{)}$	$X \text{ (mg/kg)} = 131,8 \cdot 10^3 \cdot p \text{ (Pa)}, R^2=0,64$ $= 1,49 \cdot c \text{ (}\mu\text{g/Nm}^3\text{)}$
320°C	$X \text{ (mg/kg)} = 26,9 \cdot 10^3 \cdot p \text{ (Pa)}, R^2=0,82$ $= 0,31 \cdot c \text{ (}\mu\text{g/Nm}^3\text{)}$	$X \text{ (mg/kg)} = 96,2 \cdot 10^3 \cdot p \text{ (Pa)}, R^2=0,93$ $= 1,09 \cdot c \text{ (}\mu\text{g/Nm}^3\text{)}$

Wie aus dem ebenfalls in Tabelle 5.1 angegebenen Bestimmtheitsmaß R^2 zu entnehmen ist, unterliegen die ermittelten Hg-Beladungen z. T. erheblichen Schwankungen.

Tendenziell lässt sich jedoch sagen, dass die aus der Beaufschlagung mit HgCl_2 -haltigem Modellgas resultierenden Beladungen um den Faktor 2-4 höher als die durch Hg^{el} erzielten Hg-Gleichgewichtsbeladungen sind. Dies spiegelt sich sowohl im Anstieg der Isothermen als auch in den Ergebnissen von Einzelmessungen wieder. Dabei fällt auf, dass die Abweichung mit steigender Temperatur zunimmt, d.h. bei höheren Temperaturen deutlich mehr Hg^{ox} als Hg^{el} eingespeichert wird.

Auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsprozesses bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Hg^{el} und Hg^{ox} -Isothermen. Die entsprechend Gl. 3.7 aus dem Anstieg der Geraden $\ln p$ über $1/T$ bei einer Hg-Beladung X von 500 mg/kg (vgl. Abb. 5.3) berechnete isosterische Adsorptionswärme q_{isost} beträgt für Hg^{el} 61,1 kJ/mol. Mit einem Wert von 16,7 kJ/mol ist die Adsorptionswärme von HgCl_2 wesentlich geringer.

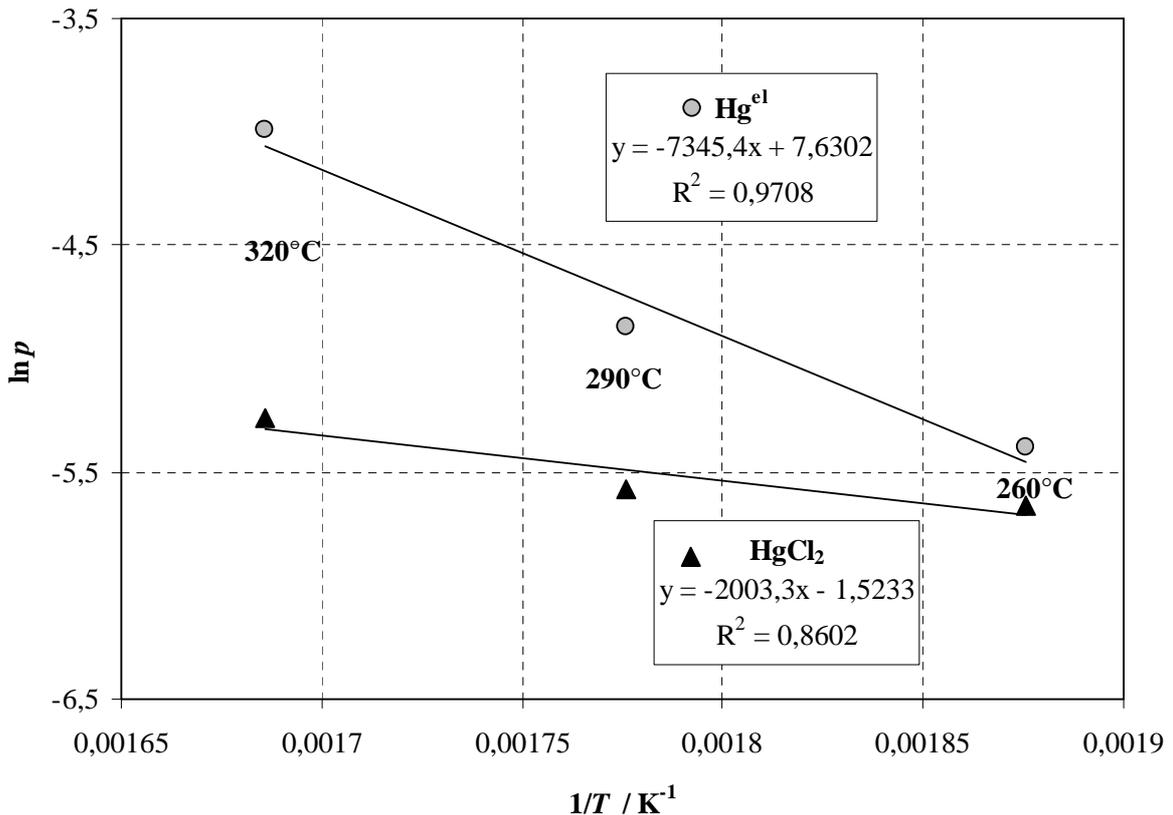


Abb. 5.3: Berechnung der isosterischen Adsorptionswärme q_{isost} bei $X = 500$ mg/kg für Hg^{el} - und HgCl_2 -haltige Gase (Luft mit 15 Vol.-% H_2O) an einem SCR-DeNOx-Katalysator (c 2.5)

Dieser deutliche Unterschied legt zunächst die Vermutung nahe, dass sich die der Adsorption von Hg^{el} und HgCl_2 zugrunde liegenden Mechanismen voneinander unterscheiden. Der für die Adsorption von HgCl_2 berechnete Wert ist vermutlich auf eine physisorptive Bindung zurückzuführen, während die vergleichsweise hohe Hg^{el} -Adsorptionswärme im Übergangsbereich zwischen physikalischer und chemischer Bindung anzusiedeln ist /Geg 99/.

Ein Vergleich der berechneten Adsorptionswärmen mit der Verdampfungsenthalpie von elementarem Quecksilber (59,1 kJ/mol /Gre 84/) zeigt, dass diese nur unwesentlich geringer ausfällt als die ermittelte Adsorptionswärme von Hg^{el} .

5.1.2 Einfluss verschiedener Abgasbestandteile auf die Hg-Beladung

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert, scheint sich die Anwesenheit von HCl im Abgas negativ auf die Adsorption von elementarem Quecksilber auszuwirken /Hoc 04/. Bezüglich des Einflusses weiterer Abgasbestandteile wie NO, NH₃ und SO₂ existieren in der Literatur kaum Angaben. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, dass sich die bisherigen Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren auf die Oxidation von Hg^{el} konzentrieren. Auf Grundlage der dadurch gewonnenen Erkenntnisse wurden teilweise Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten von Quecksilber gezogen. So wird z.B. aufgrund der von einigen Arbeitsgruppen beobachteten Verschlechterung der Hg-Oxidation mit steigender NH₃-Konzentration vermutet, dass Ammoniak die Adsorption von elementarem Quecksilber nachteilig beeinflusst /Sen 06/.

Zur Untersuchung des Einflusses von NO, NH₃, SO₂ und HCl wurde zerkleinertes Katalysatormaterial des Katalysators c 2.5 unter ansonsten identischen Bedingungen (Trägergas Luft mit 15 Vol.-% H₂O, 290°C) mit 160 µg/Nm³ Hg^{el} in Anwesenheit jeweils eines dieser Gase beaufschlagt und die Gleichgewichtsbeladung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche, einschließlich eines Versuches ohne Zugabe von Wasser, sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tab. 5.2: Einfluss verschiedener Abgasbestandteile auf die Hg^{el}-Adsorption an einem SCR-DeNO_x-Katalysator (c 2.5, Luft mit 15 Vol.-% H₂O und 160 µg/Nm³ Hg^{el})

	Modellgasbestandteil					
	tr.	15 Vol.-% H ₂ O	+ 400 ppm NO	+ 400 ppm NH ₃	+ 70 ppm SO ₂	+ 3 ppm HCl
Hg-Beladung / mg/kg *	161±10	151±2	180±3,5	142±33	250±7	3,5±0,2

* Mittelwert und Standardabweichung

Bei dem als Ausgangspunkt für die weiteren Versuche gewählten Experiment bei einem Wassergehalt von 15 Vol.-% Wasser wurde eine Hg-Beladung von ca. 151 mg/kg ermittelt. Die Abwesenheit von Wasser sowie die Anwesenheit von 400 ppm NO haben nur einen geringen Effekt auf die Hg^{el}-Adsorption. In Gegenwart von 400 ppm NH₃ tritt lediglich eine leichte Verschlechterung der Hg^{el}-Adsorption ein, während 70 ppm SO₂ einen Anstieg der Hg-Gleichgewichtsbeladung verursachen. Hocquel /Hoc 04/ konnte in seinen Untersuchungen keinen Effekt von SO₂ auf die Adsorption von elementarem Quecksilber feststellen. Übereinstimmend mit Hocquel konnte jedoch ein massiver Rückgang der Hg^{el}-Adsorption in

Anwesenheit von HCl festgestellt werden. Schon die geringe HCl-Konzentration von 3 ppm (5 mg/Nm^3) führt zu einem Absinken der Hg-Gleichgewichts-beladung auf $3,5 \text{ mg/kg}$.

In einem weiteren Versuch wurde der Katalysator c 2.5 unter identischen Bedingungen (290°C , 15 Vol.-% H_2O , 3 ppm HCl) mit $160 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Hg}^{\text{ox}}$ (HgCl_2) statt Hg^{el} beaufschlagt. Auch hier erfolgt eine erhebliche Beeinträchtigung der Quecksilbereinspeicherung. Die erzielte Hg-Beladung beträgt nur $1,8 \text{ mg/kg}$, obwohl die in Abwesenheit von HCl vom Katalysator adsorbierte Hg-Menge bei HgCl_2 -Beaufschlagung sogar noch höher ist als bei Hg^{el} -Beaufschlagung.

Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, dass sowohl durch die Adsorption von elementarem als auch von oxidiertem Quecksilber an der Katalysatoroberfläche eine durch HCl freisetzbare Hg-Verbindung entsteht oder eine Verdrängung der eingespeicherten Hg-Spezies durch HCl erfolgt. Auf die Auswirkungen der Anwesenheit von HCl auf bereits eingespeichertes Quecksilber wird im Folgenden näher eingegangen.

5.1.3 Ausspeicherung der adsorbierten Quecksilberverbindungen durch HCl

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigten u.a., dass SCR-DeNOx-Katalysatoren, wie schon von verschiedenen Autoren vermutet (vgl. Kap. 2.2.3, /App 02, Kno 03, Geb 05/), offensichtlich in der Lage sind, beträchtliche Mengen an Quecksilber aus Abgasen mit sehr geringen Gehalten an HCl zu adsorbieren. Der bei den Versuchen verwendete Standardkatalysator c 2.5 adsorbiert beispielsweise bei 290°C in einem HCl-freien Abgas mit einer Quecksilberkonzentration von $10 \mu\text{g/Nm}^3$ (in Form von Hg^{el}) ca. $7,3 \text{ mg Hg je kg Katalysator}$.

Wie verschiedene Desorptionsversuche zeigten, kann dieses an der Katalysatoroberfläche eingespeicherte Quecksilber durch im Abgas enthaltenes HCl leicht wieder freigesetzt werden. Schon geringe HCl-Konzentrationen von wenigen mg/m^3 bewirken eine spontane Freisetzung des adsorbierten Quecksilbers über einen vergleichsweise kurzen Zeitraum, wodurch ein starker Anstieg der Quecksilberkonzentration auf mehrere hundert $\mu\text{g/m}^3$ im Abströmbereich des SCR-DeNOx-Katalysators verursacht wird.

Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der nach dem Katalysator gemessenen Hg-Konzentration in An- und Abwesenheit von HCl.

Ein im Abstrom der SCR-Anlage betriebenes, kontinuierlich arbeitendes Quecksilbermessgerät wird solche Vorfälle aufzeichnen, was - wie bereits mehrfach beobachtet /App 02, Geb 05/ - mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Überschreitung von mehreren Halbstunden- oder sogar von Tagesmittelwerten führen wird.

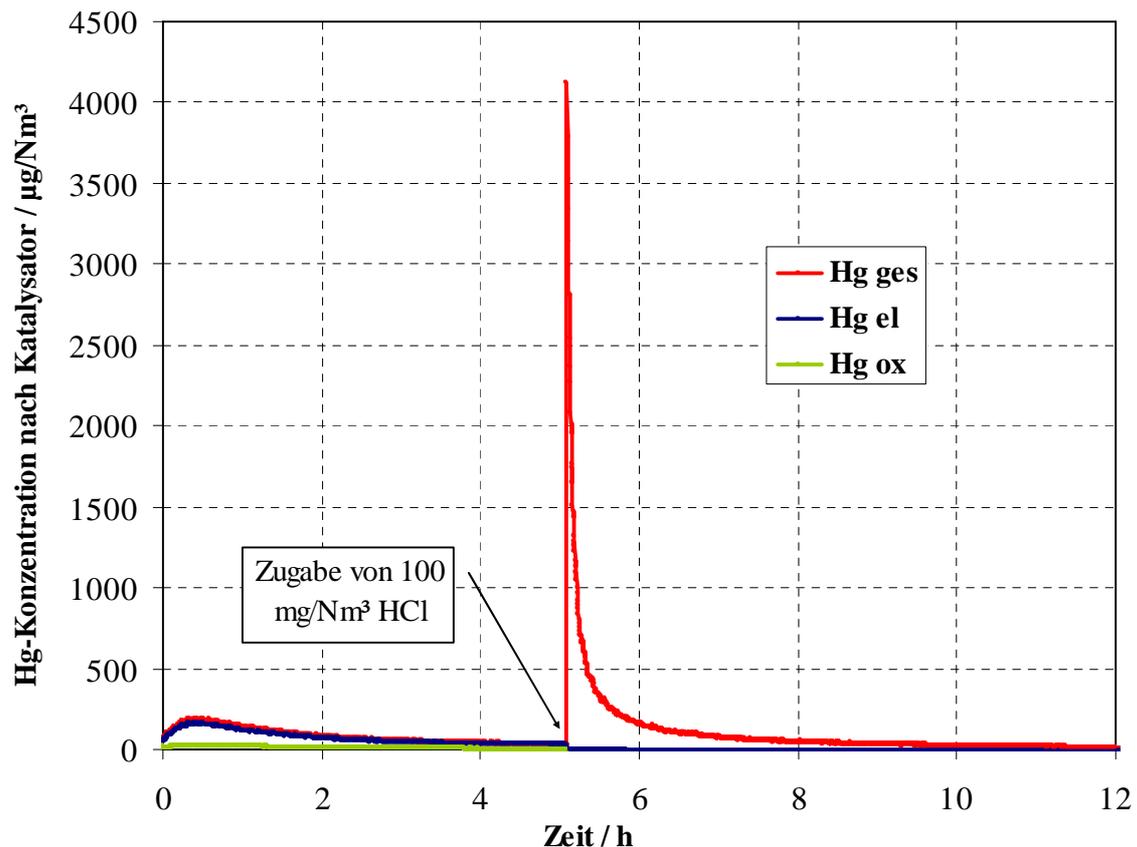


Abb. 5.4: Zeitlicher Verlauf der Desorption bei 290°C in Ab- und Anwesenheit von HCl (100 mg/Nm³ HCl) an einer mit Hg^{el} beladenen Katalysatorprobe (c 2.5), Desorptionsgas: Luft mit 15 Vol.-% H₂O

5.1.4 Adsorptionsverhalten an verschiedenen Katalysatoren

Bei den untersuchten Katalysatoren handelt es sich um poröse TiO₂-Träger mit WO₃ als Strukturpromoter und V₂O₅ als DeNOx-aktiver Komponente. Um zu klären, ob möglicherweise eine dieser Substanzen bezüglich der Quecksilberadsorption als aktives Zentrum fungiert, wurden die im Folgenden erläuterten Versuche durchgeführt.

Es wurde zerkleinertes Katalysatormaterial von drei verschiedenen Katalysatoren (c 0, c 2.5 und c 4.5) hintereinander in den Probenhalter eingebracht und bis zum Erreichen des Gleich-

gewichtszustandes bei 290°C einer konstanten Hg^{el} - bzw. HgCl_2 -Konzentration von $160 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ Hg ausgesetzt. Im Anschluss wurde die Hg-Beladung der Katalysatorproben ermittelt.

Die an den verschiedenen Katalysatoren bestimmten Hg-Beladungen sind in Abb. 5.5 dargestellt.

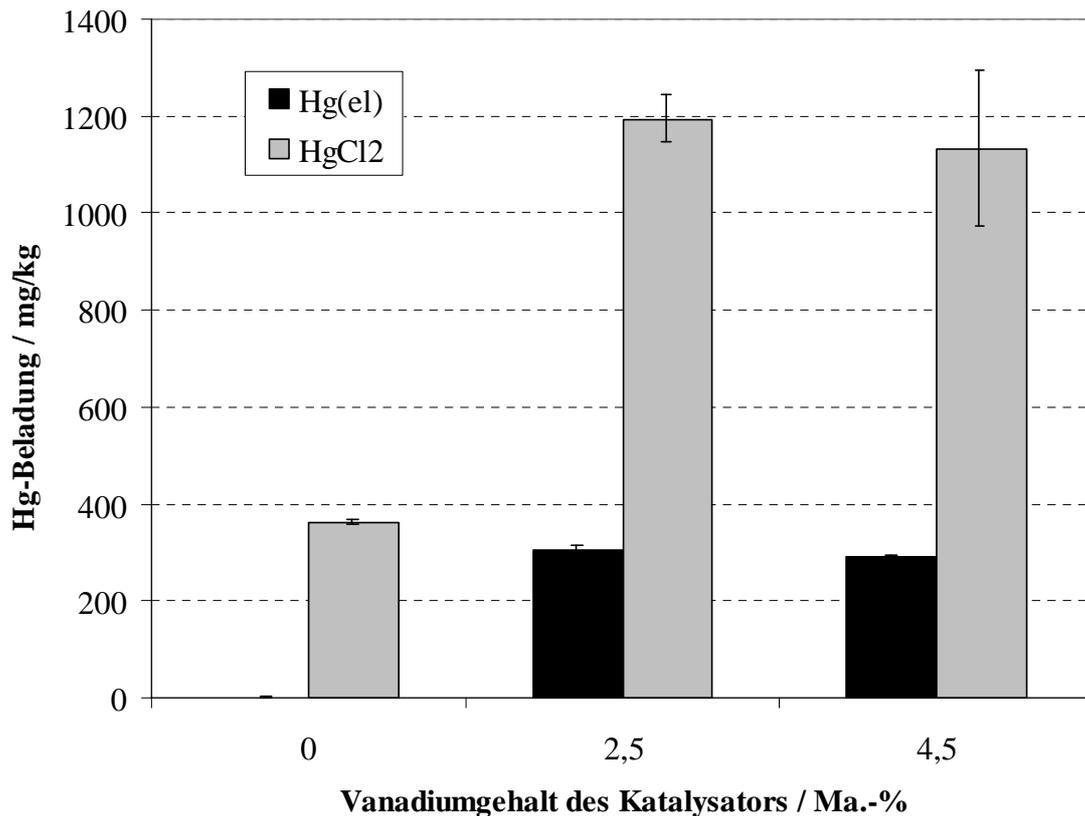


Abb. 5.5: Hg-Gleichgewichtsbeladung verschiedener SCR-DeNOx-Katalysatoren bei 290°C, Beaufschlagung mit Hg^{el} - und HgCl_2 -haltiger ($160 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ Hg) Luft mit 15 Vol.-% H_2O

Die Adsorption von elementarem Quecksilber an dem V_2O_5 -freien Träger ist vernachlässigbar gering, während an diesem Katalysator jedoch eine merkliche Adsorption von HgCl_2 stattfindet. An dem Katalysator c 2.5 werden - wie bereits gezeigt - beide Quecksilberspezies adsorbiert, wobei die erzielte Hg-Gleichgewichtsbeladung durch Beaufschlagung mit HgCl_2 um den Faktor drei größer ist als mit Hg^{el} . Eine Erhöhung des Gehaltes an V_2O_5 auf ca. 4,5 Ma.-% durch Einsatz des Katalysators c 4.5 resultiert sowohl für die Hg^{el} - als auch für die HgCl_2 -Beaufschlagung nicht in einem weiterem Anstieg der Hg-Beladung des Katalysators.

Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der DeNO_x-aktiven Komponente V₂O₅ für die Adsorption von Quecksilber und korrelieren mit Beobachtungen von Hocquel /Hoc 04/. Hocquel verzeichnete ebenfalls einen Anstieg der Hg^{el}-Adsorption mit steigendem V₂O₅-Anteil. Er vermutete jedoch, dass die Adsorption von elementarem Quecksilber durch die BET-Oberfläche des Katalysators beeinflusst wird. Diese Vermutung gründet sich auf der Untersuchung eines inaktiven keramischen Trägers („Dummy“), der eine BET-Oberfläche von <0,1 m²/g - aber auch nur einen V₂O₅-Gehalt von 0,02 Ma.-% aufweist. Die vernachlässigbar geringe Adsorption von Hg^{el} an diesem Träger führte Hocquel auf das Nichtvorhandensein einer porösen Struktur zurück.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Katalysator c 0 unterscheidet sich dahingehend von dem „Dummy“, dass es sich hierbei um einen nicht getränkten, aber ansonsten mit dem Katalysator c 2.5 identischen TiO₂-Träger mit einer BET-Oberfläche* von 58,4 m²/g handelt. Diese unterscheidet sich kaum von den BET-Oberflächen der Katalysatoren c 2.5 bzw. c 4.5 (63,5 bzw. 50 m²/g), was bedeutet, dass allein der Unterschied im V₂O₅-Gehalt ausschlaggebend für die Hg^{el}-Adsorption ist.

Über die Adsorption von HgCl₂ an SCR-DeNO_x-Katalysatoren lagen bisher keine Erkenntnisse vor. Die im Gegensatz zur Adsorption von Hg^{el} auch am V₂O₅-freien Trägermaterial stattfindende HgCl₂-Adsorption bestätigt die anhand der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Adsorption dieser beiden Hg-Spezies getroffene Annahme, dass die zugrunde liegenden Mechanismen differieren.

** Anmerkung: Die Bestimmung der BET-Oberfläche der Katalysatoren wurde mit Stickstoff als Sorptionsgas durchgeführt. Die Verwendung der BET-Oberfläche der untersuchten Katalysatoren als Interpretationsgröße für das Verhalten von Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren ist somit aufgrund der verschiedenen Molekülgrößen von Quecksilber und Stickstoff nur eingeschränkt möglich.*

5.2 Bindungszustand des adsorbierten Quecksilbers

Für die Untersuchung der an den SCR-DeNO_x-Katalysatoren adsorbierten Quecksilberspezies erfolgte zunächst die Herstellung von Hg-haltigen Katalysatorproben. Dazu wurde zerkleinertes Katalysatormaterial des Katalysators c 2.5 analog zu der in Kapitel 5.1 dargestellten Vorgehensweise mit hohen Konzentrationen (1,5-2 mg/Nm³) an elementarem oder oxidiertem Quecksilber (HgCl₂) beaufschlagt. Diese bei 290°C in feuchter Luft (15 Vol.-% H₂O) beladenen Proben wurden mit Hilfe der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Methoden zur Quecksilberspezifizierung untersucht. Zusätzlich wurden auch noch weitere Proben mit verschiedenen Katalysatoren und unter veränderten Versuchsbedingungen erzeugt.

Vor der Probenpräparation wurden die Katalysatorproben homogenisiert und z.T. gemahlen. In einer entnommenen Teilprobe erfolgte außerdem die Bestimmung des Hg-Gehaltes.

5.2.1 Sequentielle chemische Extraktion und thermische Desorption

Die Untersuchungen mittels sequentieller chemischer Extraktion erfolgten jeweils an einer bei 290°C in feuchter Luft (15 Vol.-% H₂O) mit Hg^{el}- und einer mit HgCl₂-beaufschlagten Probe des Katalysators c 2.5. Dabei wurde die Prozedur einmal an einer gemahlene und einmal an einer ungemahlene Probe durchgeführt. Die Hg-Beladungen der verwendeten Katalysatorproben betragen 1678 (Hg^{el}) bzw. 2010 mg/kg (HgCl₂).

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 5.6 in Form des bei dem jeweiligen Extraktionsschritt extrahierten, gemittelten Quecksilberanteils an der Hg-Gesamtbeladung der Katalysatorprobe dargestellt.

Die Reproduzierbarkeit der Resultate aus den beiden Messungen erwies sich als relativ gut. So variierte z.B. der im Extraktionsschritt F2 entfernte prozentuale Anteil an der Hg-Gesamtbeladung um ± 10% des Mittelwerts für den Hg^{el}- und um ± 7% für den HgCl₂-beladenen Katalysator. Im Fall der mit Hg^{el} beaufschlagten Probe beträgt die durch die Lösungen F1-F5 insgesamt extrahierte Quecksilbermenge ca. 75% des adsorbierten Quecksilbers. Bei der mit HgCl₂ beladenen Probe sind es 82%. Diese vertretbaren Minderbefunde sind vor allem auf Katalysatormasseverluste während der Extraktionsschritte zurückzuführen.

Die Extraktionsprofile der Hg^{el}- und der HgCl₂-beaufschlagten Probe weisen eine erstaunliche Analogie auf und zeigen, dass in beiden Fällen der überwiegende Teil des adsorbierten Quecksilbers durch die Extraktionslösung F2 entfernt wird. Dieses Ergebnis lässt den Schluss

zu, dass es sich bei den Quecksilberspezies an der Katalysatoroberfläche um ähnliche Verbindungen handelt.

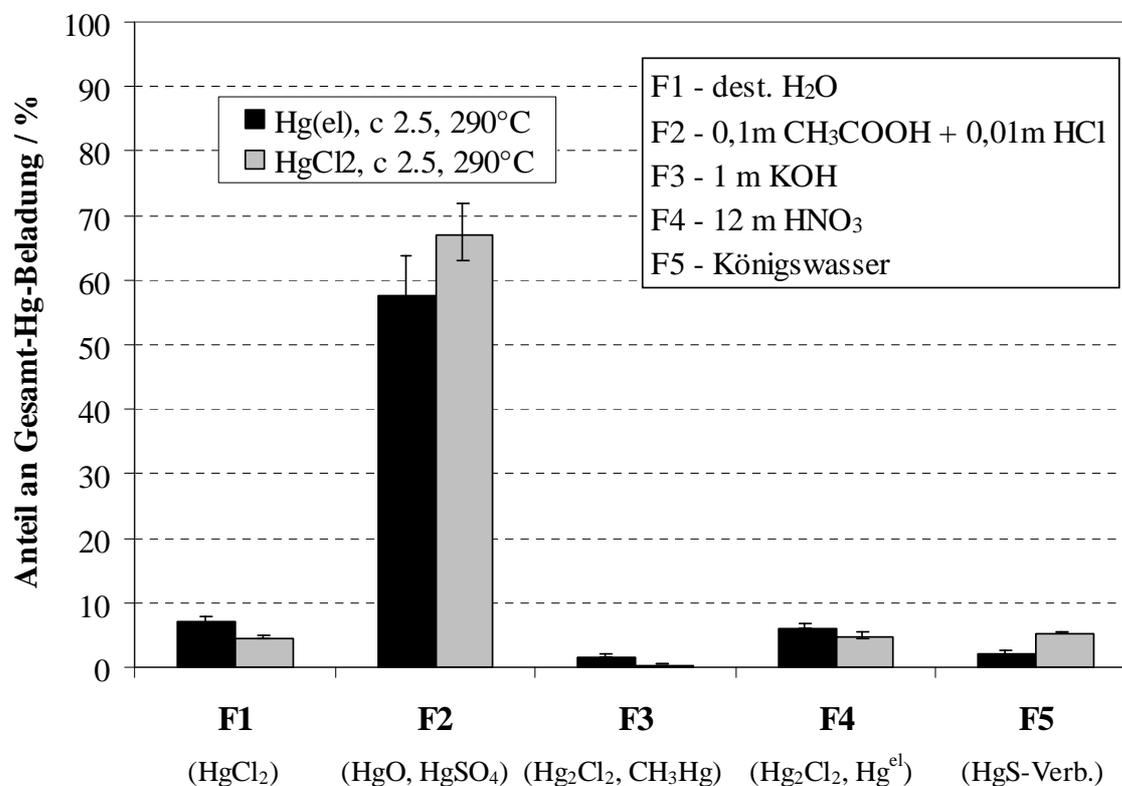


Abb. 5.6: Sequentielle chemische Extraktion von Quecksilber an Hg^{el}- und HgCl₂-beladenen SCR-DeNOx-Katalysatoren (c 2.5, beladen bei 290°C in feuchter Luft)

In der Extraktionslösung F1 konnte nur sehr wenig Quecksilber gefunden werden, was nach Bloom et al. /Blo 03/ darauf hindeutet, dass die Proben nur sehr wenig HgCl₂ enthalten. In der Lösung F2 hingegen, mit deren Hilfe hauptsächlich aus HgO und/oder HgSO₄ stammendes Quecksilber entfernt wird, wurden ca. zwei Drittel der gesamten Quecksilbermenge gefunden. Entsprechend geringe Mengen an Quecksilber wurden durch die nachfolgend applizierten Lösungen F3-F5 extrahiert.

Sowohl die Quecksilbereinspeicherung in Form von HgO als auch von HgSO₄ erscheint plausibel. Die Bildung von HgO auf der Katalysatoroberfläche wurde schon mehrfach diskutiert /Gut 92, Gra 00/ und könnte das Resultat einer Reaktion zwischen dem V₂O₅ an der Oberfläche des Katalysators und dem elementarem Quecksilber sein. Die Möglichkeit der Bildung von HgSO₄ wird bisher in der Literatur bis auf die Untersuchungen von Schofield an Edelstahl- oder Platinoberflächen /Sch 04/ kaum betrachtet. Der Tatsache geschuldet, dass die

hier untersuchten Katalysatorproben für die Beladung mit Quecksilber einem SO₂-freien Gas ausgesetzt waren, ist diese Möglichkeit zunächst auszuschließen. SCR-DeNOx-Katalysatoren enthalten jedoch aufgrund ihres Herstellungsprozesses im Allgemeinen 1 bis 3 Ma.-% Sulfat, so dass die Bildung von HgSO₄ prinzipiell in Betracht zu ziehen ist.

Bezüglich der Adsorption von elementarem Quecksilber scheinen die Ergebnisse der sequentiellen chemischen Extraktion ebenfalls eine chemisorptive Bindung am SCR-DeNOx-Katalysator zu bestätigen. Entgegen der aufgrund der Auswertung der Adsorptionsisothermen getroffenen Annahme, scheint jedoch auch HgCl₂ chemisorptiv, in Form einer zumindest ähnlichen Quecksilberbindung wie bei der Adsorption von Hg^{el} beobachtet, am SCR-DeNOx-Katalysator gebunden zu sein. Die Tatsache, dass im Extraktionsschritt F2 ein großer Teil des eingespeicherten Quecksilbers ausgewaschen werden kann, eröffnet zudem die Möglichkeit einer gezielten Entfernung von adsorbiertem Quecksilbers mittels einer ähnlichen, Chlorwasserstoff- und Essigsäure enthaltenen Lösung im Rahmen einer sog. Katalysatorwäsche. Dabei handelt es sich um ein industriell etabliertes Verfahren zur Katalysatorregeneration, das von verschiedenen, spezialisierten Firmen angeboten wird /Har 01/. Da bei diesem Extraktionsschritt jedoch auch ein Verlust an aktiver Komponente V₂O₅ von ca. 10 Ma.-% auftrat, sollte eine zusätzliche Wäsche mit vandiumhaltiger Lösung durchgeführt werden.

5.2.2 XAFS-Messungen

Messungen an Referenzproben

Für die Zuordnung des Bindungszustandes von Quecksilber an SCR-DeNOx-Katalysatoren mit Hilfe der XAFS-Spektroskopie wurden im Vorfeld Messungen an verschiedenen Quecksilberverbindungen (Referenzproben) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zunächst Presslinge, jeweils bestehend aus Cellulose und der zu untersuchenden Quecksilberverbindung, hergestellt und sowohl im Transmissions- als auch im Fluoreszenzmodus vermessen (vgl. Kapitel 4.3.2).

In diesem Zusammenhang wurde eine Vielzahl zumeist kommerziell erhältlicher Quecksilberverbindungen untersucht (vgl. Anh. D, Tab D.1). Das möglicherweise bei der Hg-Einspeicherung an der Katalysatoroberfläche entstehende Quecksilbervanadat HgV₂O₆ wurde entsprechend Angenault /Ang 70/ bzw. Mormann /Mor 01/ aus Quecksilberoxid und Vanadiumpentoxid hergestellt. Dazu wurden gelbes HgO und V₂O₅, beides in p.A.-Qualität, im Verhältnis 1:1 und 2:1 miteinander vermischt und in evakuierten, luftdicht verschlossenen

Quarzampullen mit einer Rampe von ca. 300K/h auf eine Temperatur von 420°C erhitzt. Die entstandenen Gemische wurden für 4h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend analysiert. Die zu diesem Zweck durchgeführten pulverdiffraktrometrischen Aufnahmen zeigten, dass es sich bei der im Verhältnis 1:1 entstandenen Verbindung tatsächlich um HgV_2O_6 handelt, wobei sowohl die α - als auch die β -Modifikation vertreten waren (vgl. Anh. C, Abb. C.1). Es wurden kaum Fremdreﬂexe gefunden, die auf die Anwesenheit weiterer Quecksilberverbindungen hindeuten würden.

Die Messungen an den Referenzproben lieferten sowohl im XANES- als auch im EXAFS-Bereich gut auswertbare Spektren. Die entsprechend der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Vorgehensweise ausgewerteten XANES-Spektren ausgewählter Referenzsubstanzen bzw. auch einiger Mischungen von HgO (gelb) und HgCl_2 sind in Abbildung 5.7a dargestellt.

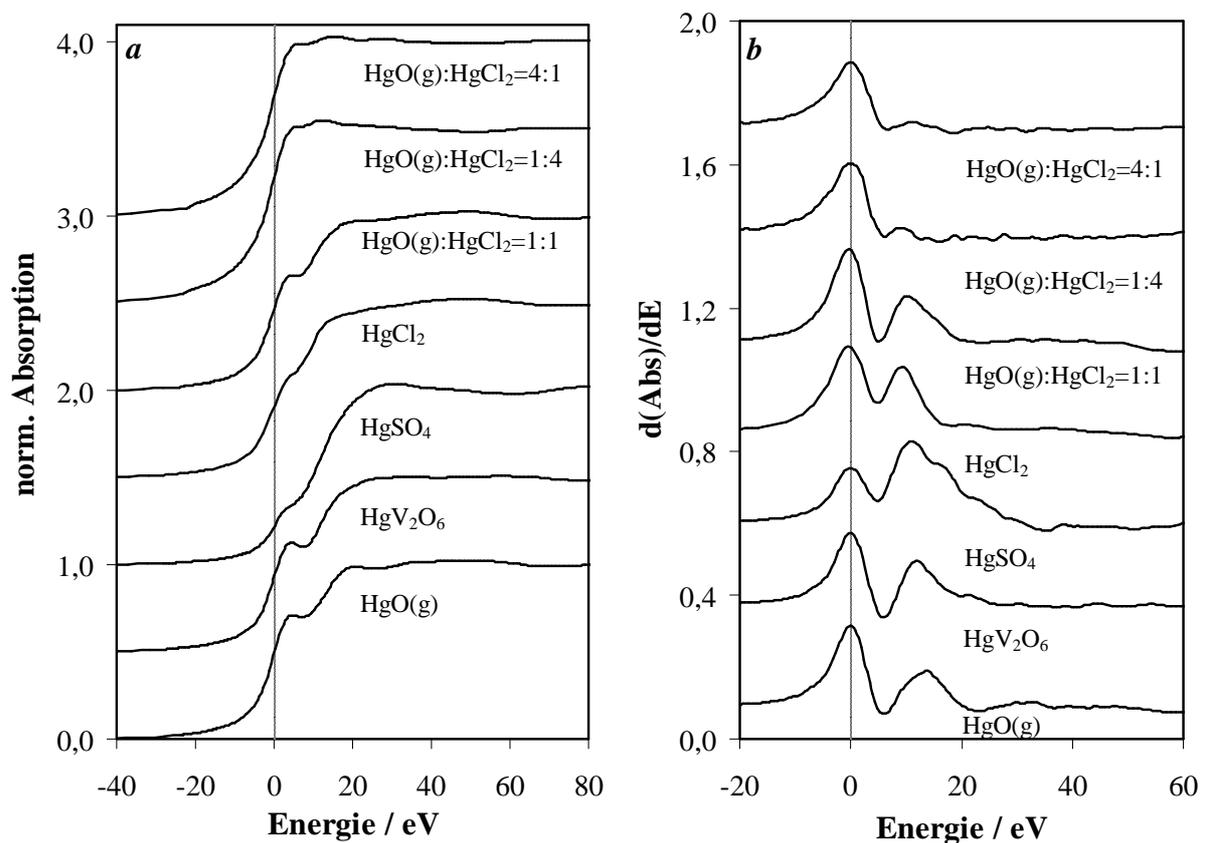


Abb. 5.7: XANES- und $d\text{Abs}/dE$ -Spektren verschiedener Quecksilberverbindungen, Energie an der Nullstelle ($E=0$ eV) entspricht 12284 eV

Alle Spektren zeigen die für die Quecksilber- L_{III} -Adsorptionskante typischen Wendepunkte, die sich in Form von zwei charakteristischen Peaks im entsprechenden $d\text{Abs}/dE$ -Spektrum äußern (vgl. Abb. 5.7b).

Der auf das Vorliegen von ionischem Quecksilber zurückzuführende, zweite Peak im Spektrum der 1. Ableitung /Hug 03/ ist bei allen Proben mehr oder weniger stark ausgeprägt. Bei der HgO(g)/HgCl₂-Mischung sowohl im Verhältnis 4:1 als auch 1:4 tritt hingegen nur ein vergleichsweise kleiner zweiter Peak in Erscheinung. Die Ursachen für dieses Phänomen sind unklar.

Die entsprechend der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Vorgehensweise aus dem Abstand der Wendepunkte im dAbs/dE- bzw. d²Abs/d²E-Spektrum bestimmten IPD-Werte ausgewählter Quecksilberverbindungen sowie die aus der Analyse des EXAFS-Bereichs erhaltenen RSF-Werte sind in Tabelle 5.3 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 5.3: Charakteristische XAFS-Daten verschiedener Quecksilberverbindungen, RSF-Werte nicht phasenkorrigiert

Quecksilberverbindung	IPD / eV	RSF / Å
HgO (r)	13,3 / 12,8 ^a	1,65 / 1,68 ^a
HgO (g)	13,6 / 13,3 ^a / 13,6 ^b	1,64
HgV ₂ O ₆	12	1,74
HgSO ₄	10,9 / 9,5 ^a	1,86
HgCl ₂	9,2 / 8,4 ^a / 8,8 ^b	1,87 / 1,92 ^a
HgO(g):HgCl ₂ = 1:1	10,3	1,78
HgO(g):HgCl ₂ = 1:4	9,1	1,74
HgO(g):HgCl ₂ = 4:1	11,3	1,67
Hg ^{el} (flüssig)	0 ^a	

^a Huggins et al. [Hug 03], ^b Riddle et al. [Rid 02]

Sowohl die IPD- als auch die RSF-Werte zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturwerten. Im Ergebnis der Untersuchung der Referenzproben ist festzustellen, dass die Sauerstoff enthaltenden Verbindungen wie HgO und HgV₂O₆ die größten IPD-Werte bei vergleichsweise geringen RSF-Werten besitzen.

Messungen an Katalysatorproben

Die Untersuchung der quecksilberbeladenen Katalysatorproben konnte aufgrund des geringen Quecksilbergehaltes der Proben (0,8-5,3 g/kg Quecksilber, vgl. Anh. D, Tab. D.2) nur im Fluoreszenzmodus erfolgen. Obwohl je Probe zwischen 9 und 22 Scans durchgeführt wurden, war es bei der Mehrzahl der Proben nicht möglich ein ausreichend starkes EXAFS-Signal zu

erhalten. Dieser Umstand schlägt sich in einem schlechten Signal- Untergrund-Verhältnis nieder, so dass es nicht möglich war, aus den Spektren sinnvolle radiale Strukturfunktionen (RSF) zu ermitteln.

Auch die XANES- und die daraus resultierenden $dAbs/dE$ -Spektren der untersuchten Katalysatorproben (vgl. Abb. 5.8a/b) sind im Vergleich zu den Spektren der Referenzproben wesentlich verrauschter. Unabhängig davon weisen auch diese Spektren den für Quecksilberverbindungen typischen Doppelpeak im $dAbs/dE$ -Spektrum auf, so dass die Bestimmung der IPD-Werte (vgl. Tab. 5.4) erfolgen konnte.

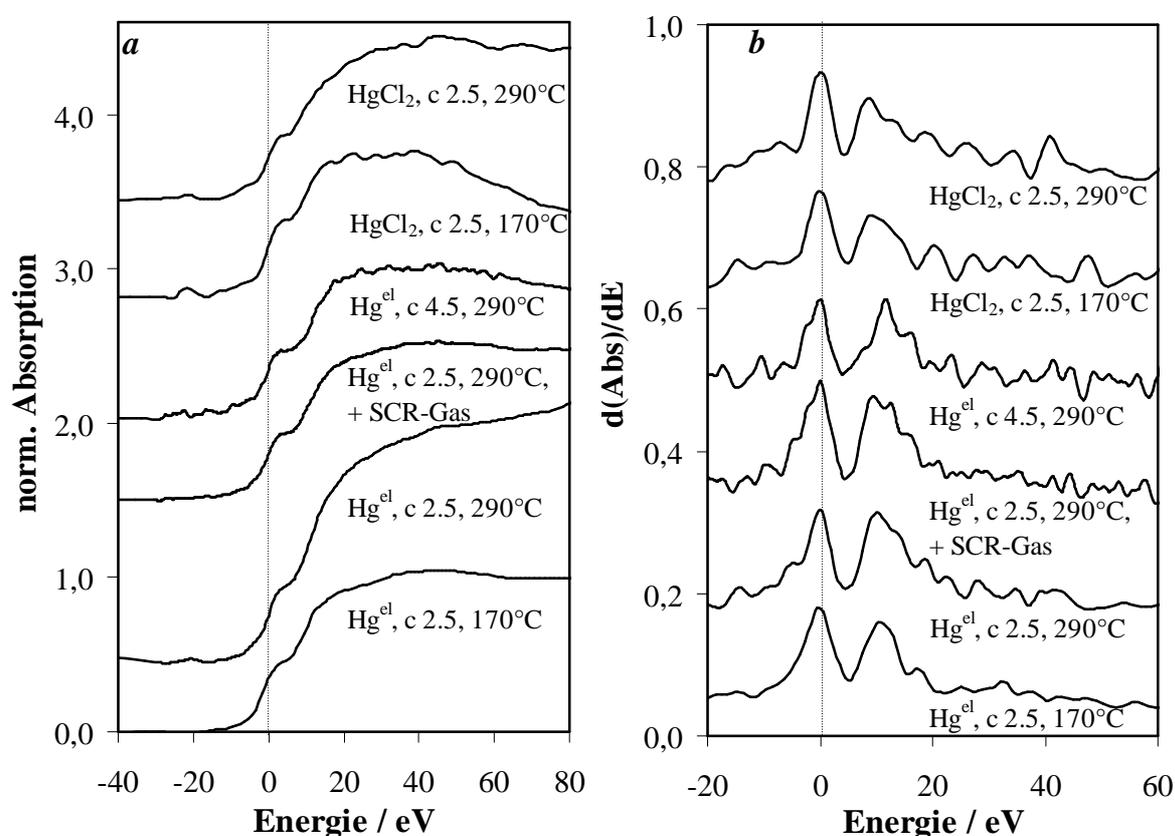


Abb. 5.8: XANES- und $dAbs/dE$ -Spektren verschiedener Katalysatorproben, Energie an der Nullstelle ($E=0$ eV) entspricht 12284 eV

Bemerkung zu den Beladungs-Bedingungen: Katalysator: 1 g c 2.5 und c 4.5, zerkleinertes Material; Gaszusammensetzung: Luft, 15 Vol.-% H_2O , 1500-2000 $\mu g/Nm^3$ $Hg^{el}/HgCl_2$; SCR-Gas: zusätzl. 70 ppm SO_2 , 400 ppm NO , 300 ppm NH_3 , 0,3 ppm HCl , Gasvolumenstrom: 170l/h

Alle IPD-Werte der unter verschiedenen Bedingungen mit Quecksilber beladenen Katalysatorproben liegen im Bereich von ca. 10 eV. Dabei ist weder ein Einfluss von Temperatur und Katalysatormaterial, noch ein nennenswerter Unterschied zwischen elementarem Quecksilber und Quecksilberchlorid festzustellen. Auch die Beaufschlagung eines mit Hg^{el}

beladenen Katalysators mit „SCR-Gas“ (70 ppm SO₂, 400 ppm NO, 300 ppm NH₃, 0,3 ppm HCl) resultiert lediglich in einer leichten Verringerung des IPD-Wertes von 10,2 auf 9,6 eV. Diese hohen IPD-Werte sind charakteristisch für Hg-O-Bindungen und bestätigen zudem die Ausbildung einer chemisorptiven Bindung des Quecksilbers an der Katalysatoroberfläche unabhängig davon, welche Hg-Spezies beim Beladen des Katalysators vorherrscht. Es ist jedoch anzumerken, dass die IPD-Werte der mit HgCl₂ beaufschlagten Katalysatorproben etwas geringer (0,3-05 eV) ausfallen als die der unter identischen Bedingungen mit Hg^{el} beladenen Proben.

Tab. 5.4: Charakteristische XAFS-Daten verschiedener quecksilberbeladener Katalysatorproben, RSF-Werte nicht phasenkorrigiert

Probe	IPD / eV	RSF / Å
Hg ^{el} , c 2.5, 170°C	10,4	1,83
Hg ^{el} , c 2.5, 290°C	10,2	
Hg ^{el} , c 2.5, 290°C + SCR-Gas	9,6	
Hg ^{el} , c 4.5, 290°C	11,3	
HgCl ₂ , c 2.5, 170°C	10,1	
HgCl ₂ , c 2.5, 290°C	9,7	

Bemerkung zu den Beladungs-Bedingungen: Katalysator: vgl. Abb. 5.7

5.2.3 Temperaturprogrammierte Desorption

Um weitere Anhaltspunkte bzgl. der Spezifikation des adsorbierten Quecksilbers zu erhalten, wurden zunächst an den mit Quecksilber beladenen Katalysatorproben Vorversuche zu deren thermischer Desorption durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die bei 290°C unter Standardbedingungen mit ca. 1000 µg/Nm³ Quecksilber als Hg^{el} oder HgCl₂ beladenen Proben aufeinander folgend jeweils über einen Zeitraum von 24 h bei 290, 300 and 350°C einem quecksilberfreien Luftstrom ausgesetzt. Während dieser Experimente sank der Quecksilbergehalt von 770 auf 26 mg/kg für den mit Hg^{el}- bzw. von 2010 auf 62 mg/kg für den mit HgCl₂ beladenen Katalysator. In beiden Fällen blieben auch bei einer Temperatur von 350°C ca. 3% des eingespeicherten Quecksilbers adsorbiert.

Zur Quantifizierung der beobachteten Freisetzungseffekte wurden Untersuchungen mittels temperaturprogrammierter Desorption (vgl. Kap. 4.3.2) durchgeführt, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Messungen an Referenzproben

Zur genaueren Beurteilung des Freisetungsverhaltens der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Hg-Spezies wurden zunächst sog. Referenzproben untersucht. Dazu wurden ca. 10 mg verschiedener Hg-Verbindungen (HgCl_2 , HgO (gelb), HgSO_4 , HgV_2O_6) mit ca. 1 g gemahlenem Katalysatormaterial (Katalysator c 2.5) vermischt. Die auf diese Weise erzeugten Referenzproben wurden anschließend in der in Kap. 4.3.2 beschriebenen Apparatur untersucht.

Das Ergebnis der temperaturprogrammierten Desorption sind sog. Thermogramme, aus denen hervorgeht, bei welcher Temperatur bzw. in welchem Temperaturbereich die jeweilige Quecksilberverbindung freigesetzt wird.

Die Abbildung 5.9 zeigt die Thermogramme von vier untersuchten Quecksilberverbindungen, wobei als Trägergas Luft eingesetzt wurde. Je Probe wurden nur zwei bis drei Messungen durchgeführt, da sich die Ergebnisse sehr gut reproduzieren ließen (vgl. Tab. 5.5).

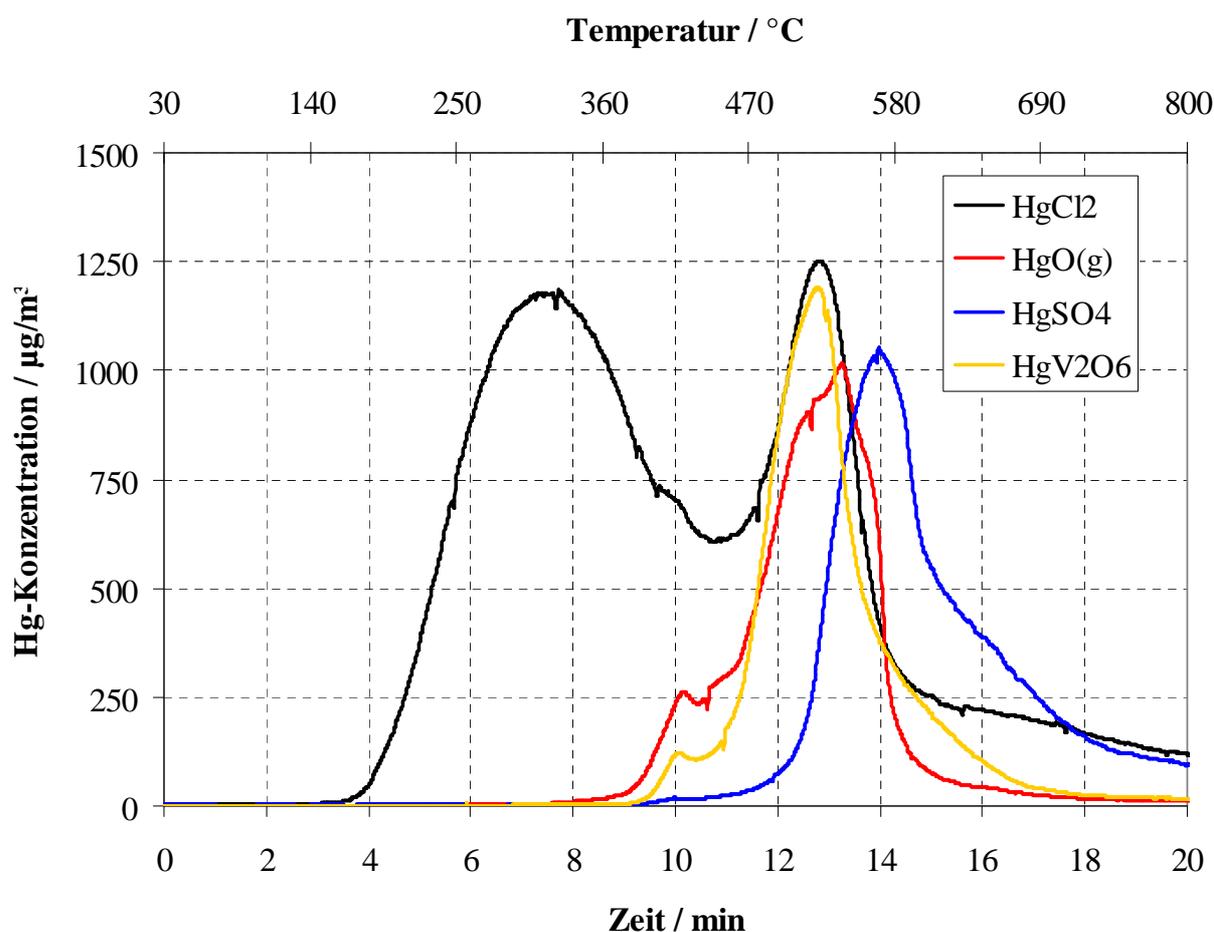


Abb. 5.9: Vergleich der Thermogramme verschiedener, reiner Quecksilberverbindungen (Referenzproben), Desorptionsgas: Luft, Aufheizrate 50 K/min

Übereinstimmend mit der Literatur /Bie 02, Fen 04, Lu 05, Val 06/ konnte festgestellt werden, dass HgCl_2 von den hier untersuchten Quecksilberbindungen bei der niedrigsten Temperatur freigesetzt wird. Dabei erfolgt die Freisetzung in einem vergleichsweise breiten Temperaturbereich (160-580°C) mit einem Maximum bei ca. 325 °C. Ein zweites Maximum ist bei einer Temperatur von ca. 511°C anzutreffen, was vermutlich auf die Oxidation des Quecksilbers durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist.

Die Freisetzung der zweiwertigen Salze HgO (g), HgV_2O_6 und HgSO_4 beginnt bei ca. 360°C. Bei HgO (g) und HgV_2O_6 liegt das Maximum der Freisetzung bei ca. 534 bzw. 526°C; wobei bei beiden Substanzen außerdem bei ca. 420-430°C ein wesentlich kleinerer, vorgelagerter Peak in Erscheinung tritt. Die Freisetzungstemperatur von HgSO_4 ist mit 573°C am höchsten. Eine Wiederholung der Untersuchungen an den Referenzproben mit Stickstoff als Trägergas ergab vergleichbare Ergebnisse (vgl. Tab. 5.5).

Tab. 5.5 Freisetzungstemperaturen (Maximum) verschiedener Quecksilberverbindungen (Referenzproben), Trägergas: Luft und Stickstoff, Aufheizrate 50 K/min

Hg-Verbindung	Freisetzungstemperatur / °C	
	in Luft	in N_2
HgCl_2	325±5 / 511±4	340
HgO(g)	431±3 / 534±2	533±6
HgSO_4	573±1	560
HgV_2O_6	420 / 526±2	435±1 / 532±4

Messungen an Katalysatorproben

Die unter verschiedenen Bedingungen mit Hg^{el} und HgCl_2 beaufschlagten Katalysatorproben (Probemenge je nach Hg-Gehalt ca. 2 bis 60 mg) wurden analog zu den Referenzproben der temperaturprogrammierten Desorption unterzogen. Dabei kam sowohl Luft als auch Stickstoff als Desorptionsgas zum Einsatz. Bei der Verwendung von Stickstoff als Trägergas ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Katalysator im Laufe der Untersuchung reduziert wird und dies eine Veränderung der adsorbierten Hg-Spezies zur Folge haben kann.

Die Thermogramme (Desorptionsgas Luft) von sechs untersuchten Katalysatorproben sind in Abb. 5.10 dargestellt.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Quecksilberfreisetzung sowohl aus den Hg^{el} - als auch aus den HgCl_2 -beaufschlagten Proben des Katalysators c 2.5 bei relativen hohen Temperaturen

erfolgt. Bei allen vier Proben beginnt die Freisetzung bei ca. 300°C, die Maxima liegen im Temperaturbereich zwischen 515 und 540°C. Ein Vergleich mit den Referenzproben legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den eingespeicherten Quecksilberverbindungen um HgO oder HgV₂O₆ handelt.

Die vergleichsweise bei tiefen Temperaturen erfolgte Hg-Freisetzung aus dem in Gegenwart von SCR-Gas (zusätzlich 70 ppm SO₂, 400 ppm NO, 300 ppm NH₃, 0,3 ppm HCl) beaufschlagten Katalysator deutet darauf hin, dass sich aus dem chemisorbierten Quecksilber in Form von HgO oder HgV₂O₆ intermediär eine andere Quecksilberverbindung auf der Katalysatoroberfläche gebildet haben muss. Dabei könnte es sich beispielsweise um HgCl₂ handeln, wobei anzumerken ist, dass die Freisetzungstemperatur der Katalysatorprobe (ca. 273°C) im Vergleich zur HgCl₂-Referenzprobe (ca. 325°C) niedriger ausfällt.

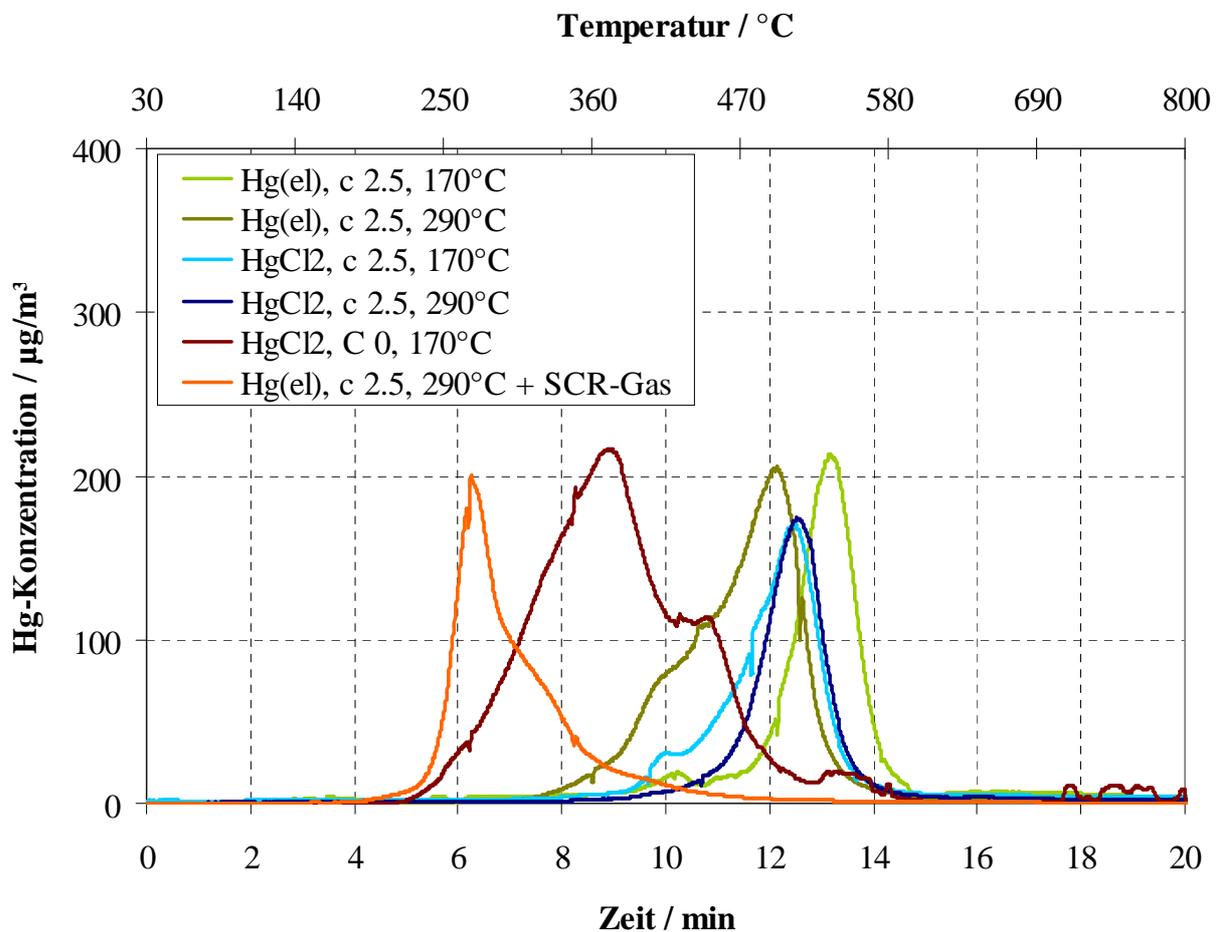


Abb. 5.10: Vergleich der Thermogramme verschiedener Katalysatorproben, Desorptionsgas: Luft, Aufheizrate 50 K/min

Bemerkung zu den Beladungs-Bedingungen: Katalysator: 1 g c 2.5 und c 0, zerkleinertes Material; Gaszusammensetzung: Luft, 15 Vol.-% H₂O, 1500-2000 µg/Nm³ Hg^{el}/HgCl₂; SCR-Gas: zusätzl. 70 ppm SO₂, 400 ppm NO, 300 ppm NH₃, 0,3 ppm HCl, Gasvolumenstrom: 170l/h

Das Thermogramm des bei 170°C mit HgCl₂ beladenen, vanadiumfreien Katalysators c 0 deutet auf ein abweichendes Hg-Freisetzungsverhalten hin. Die Freisetzung des eingespeicherten Quecksilbers findet hier zwischen ca. 230°C und 580°C mit einem Maximum bei ca. 383°C statt. Dieses Verhalten sowie die Ergebnisse der Beladungsversuche an verschiedenen SCR-DeNOx-Katalysatoren (vgl. Kap. 5.1.3) unterstützen die These einer von der Anwesenheit von Vanadium abhängigen Bildung einer chemisorptiv gebundenen, sauerstoffhaltigen Quecksilberverbindung an der Katalysatoroberfläche. Während elementares Quecksilber gar nicht erst am V₂O₅-freien Träger adsorbiert wird, läuft bei Beaufschlagung des Katalysators mit HgCl₂ in Abwesenheit der aktiven Katalysatorkomponente offensichtlich ein anderer Vorgang als an V₂O₅-haltigen Katalysatoren ab, der jedoch dem Desorptionsverhalten der HgCl₂-Reinsubstanz gleicht.

In Tab. 5.6 erfolgt eine Gegenüberstellung der aus der Desorption mittels Luft und Stickstoff resultierenden Hg-Freisetzungstemperaturen der Katalysatorproben.

Tab. 5.6: Hg-Freisetzungstemperaturen verschiedener quecksilberbeladener Katalysatorproben, Trägergas: Luft und Stickstoff, Aufheizrate 50 K/min

Probe	Freisetzungstemperatur / °C	
	in Luft	in N ₂
Hg ^{el} , c 2.5, 170°C	541±1	270
Hg ^{el} , c 2.5, 290°C	515±5	377±1
Hg ^{el} , c 2.5, 290°C + SCR-Gas	273±1	324±4
HgCl ₂ , c 2.5, 170°C	512±3	426±5
HgCl ₂ , c 2.5, 290°C	515±7	497±4
HgCl ₂ , c 0, 170°C	383±5 / 450±7	265

Bemerkung zu den Beladungs-Bedingungen: vgl. Abb. 5.9

Wie bereits erläutert, führt der Einsatz von Stickstoff als Desorptionsgas zu einer Reduzierung des Katalysators, was sich - im Vergleich zum Einsatz von Luft - bei den Katalysatorproben in Form von deutlich veränderten Freisetzungstemperaturen äußert. Die Freisetzungstemperatur verringert sich durch den Einsatz von Stickstoff in der überwiegenden Zahl der untersuchten Fälle

Abschließend ist festzustellen, dass die Versuche zur temperaturprogrammierten Desorption die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen bestätigen konnten.

5.3 Zusammenfassende Diskussion

Durch die Untersuchungen zur Adsorption von elementarem und oxidiertem Quecksilber am SCR-DeNOx-Katalysator konnte gezeigt werden, dass in HCl-freien bzw. -armen Abgasen, die v.a. in Tail-End-SCR-Anlagen anzutreffen sind, erhebliche Mengen sowohl an Hg^{el} als auch an Hg^{ox} eingespeichert werden. Es wurden Quecksilberbeladungen bis zu einer Höhe von 2500 mg/kg erzielt, was unter den gegebenen Bedingungen ca. 1% der monomolekularen Beladung entspricht. Sowohl die für Hg^{el} als auch die für Hg^{ox} (HgCl_2) aufgestellten Isothermengleichungen deuten im untersuchten Konzentrationsbereich auf einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration an Hg^{el} bzw. Hg^{ox} und der Quecksilberbeladung des Katalysators hin. Dieses Verhalten ist typisch für den Anfangsbereich der Langmuir-Isotherme, bzw. eine lineare Beziehung nach Henry. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch in der Höhe der Quecksilberbeladung des Katalysators. Bei Beaufschlagung des Katalysators c 2.5 waren die resultierenden Hg-Beladungen bei Beaufschlagung mit Hg^{ox} um den Faktor 2-4 mal höher als bei Hg^{el} .

Auch bezüglich der berechneten isosterische Adsorptionswärme q_{isost} , deren Höhe über die Bindungsstärke des Adsorpts Auskunft gibt, konnten klare Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Hg-Spezies festgestellt werden. So beträgt die isosterischen Adsorptionswärme für Hg^{el} 61,1 kJ/mol und für HgCl_2 16,7 kJ/mol. Bei chemischen Bindungen ist die Adsorptionswärme mit Reaktionsenthalpien chemischer Reaktionen vergleichbar und liegt im Bereich von 40-600 kJ/mol, während man bei einer Adsorptionswärme kleiner 40 kJ/mol von einer physisorptiven Bindung ausgeht /Geg 99/. Somit scheinen sich die der Adsorption von Hg^{el} und HgCl_2 zugrunde liegenden Mechanismen voneinander zu unterscheiden. Die experimentell ermittelten Adsorptionswärmen für Hg^{ox} deuten auf eine Physisorption hin, wohingegen elementares Quecksilber Hg^{el} offensichtlich stärker, in Form einer chemischen Bindung, an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird.

Durch Adsorptionsversuche an verschiedenen SCR-DeNOx-Katalysatoren konnte zudem die Bedeutung der DeNOx-aktiven Komponente V_2O_5 für die Hg-Adsorption gezeigt werden. Die Adsorption von elementarem Quecksilber an dem V_2O_5 -freien Träger ist vernachlässigbar gering, während an diesem Katalysator jedoch eine merkliche Adsorption von HgCl_2 stattfindet. An den vanadiumhaltigen Katalysatoren werden beide Hg-Spezies adsorbiert, wobei die erzielte Hg-Gleichgewichtsbeladung durch Beaufschlagung mit HgCl_2 um den Faktor drei größer ist als mit Hg^{el} . Die BET-Oberflächen der drei untersuchten Katalysatoren mit 0 und 2,5 als auch 4,5 Ma.-% V_2O_5 unterscheiden sich nur unwesentlich. Das bedeutet, dass allein die Anwesenheit von V_2O_5 ausschlaggebend für die Hg^{el} -Adsorption ist.

Die Anwesenheit typischer Abgasbestandteile wie HCl, NO, NH₃ und SO₂ auf die Hg^{el}-Adsorption am SCR-DeNOx-Katalysator zeigte lediglich im Fall von HCl Auswirkungen bzw. eine erhebliche Beeinträchtigung der Quecksilbereinspeicherung. Schon geringe HCl-Konzentrationen von wenigen ppm führten zu einem massiven Absinken der Hg-Gleichgewichtsbeladung, unabhängig von der im Abgas vorliegenden Hg-Spezies. Offenbar entsteht sowohl durch die Adsorption von elementarem als auch von oxidiertem Quecksilber an der Katalysatoroberfläche eine durch HCl freisetzbare Hg-Verbindung oder es erfolgt eine Verdrängung der eingespeicherten Hg-Spezies durch HCl. Bereits an der Katalysatoroberfläche eingespeichertes Quecksilber kann durch in geringen Konzentrationen an im Abgas enthaltenen HCl leicht über einen vergleichsweise kurzen Zeitraum wieder freigesetzt werden. Dadurch wird ein spontaner, starker Anstieg der Hg-Konzentration auf mehrere hundert µg/m³ im Abströmbereich des SCR-DeNOx-Katalysators verursacht, der in SCR-DeNOx-Anlagen zu den bereits mehrfach beobachteten Überschreitungen der Hg-Grenzwerte führt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der gewonnen Erkenntnisse aus den Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht von Hg^{el} und Hg^{ox} am SCR-DeNOx von verschiedenen Mechanismen auszugehen ist. Vor allem die im Gegensatz zur Adsorption von Hg^{el} auch am V₂O₅-freien Trägermaterial stattfindende HgCl₂-Adsorption sowie die unterschiedlichen Bindungswärmen der Adsorption dieser beiden Hg-Spezies scheinen diese Annahme zu bestätigen. Bei der Adsorption beider Hg-Spezies liegt jedoch eine durch HCl freisetz- oder verdrängbare Quecksilberverbindung an der Katalysatoroberfläche vor.

Die zur Identifikation der eingespeicherten Hg-Spezies durchgeführten Festkörperuntersuchungen konnten die aufgrund der Gleichgewichtsuntersuchungen getroffenen Annahmen zumindest teilweise bestätigen. So deuten die Ergebnisse der sequentiellen chemischen Extraktion bezüglich der Adsorption von Hg^{el} ebenfalls auf eine chemisorptive Bindung - z.B. in Form der Bildung von HgO als Resultat einer Reaktion des Quecksilbers mit V₂O₅ an der Katalysatoroberfläche - am SCR-DeNOx-Katalysator hin. Entgegen der aufgrund der Auswertung der Adsorptionsisothermen getroffenen Annahme, dass die Bindung von Hg^{ox} an der Katalysatoroberfläche physisorptiv erfolgt, scheint jedoch auch HgCl₂ chemisorptiv gebunden zu sein. Dies geschieht offenbar in Form einer zumindest ähnlichen Quecksilberbindung wie bei der Adsorption von Hg^{el} beobachtet. Mit der Anwendung einer Chlorwasserstoff- und Essigsäure enthaltenden Lösung im Rahmen einer Katalysatorregeneration ergibt sich aus den Ergebnissen der Extraktionsuntersuchungen zudem eine Möglichkeit zur großtechnischen Ausnutzung der beobachteten Phänomene, in dem eingespeichertes Quecksilber gezielt mittels Katalysatorwäsche vom Katalysator entfernt werden kann.

Auch die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen bestätigen die Ausbildung einer chemisorptiven Bindung bei der Adsorption von Hg^{el} am SCR-DeNO_x-Katalysator. Es wurden jedoch Hinweise auf das Vorliegen von Hg-O-Bindungen gefunden, unabhängig davon, welche Hg-Spezies beim Beladen des Katalysators vorherrscht.

Ähnliche Resultate lieferten auch die Untersuchungen mittels temperaturprogrammierter Desorption: Die Quecksilberfreisetzung sowohl aus den Hg^{el}- als auch aus den HgCl₂-beaufschlagten Katalysatorproben erfolgt bei relativ hohen Temperaturen, was beim Vergleich mit den Referenzproben die Vermutung nahe legt, dass es sich bei den eingespeicherten Quecksilberverbindungen um HgO oder HgV₂O₆ handelt. Die Vermutung, dass sich bei der Adsorption von elementarem Quecksilber eine von der Anwesenheit von Vanadium abhängige, chemisorptiv gebundene, sauerstoffhaltige Quecksilberverbindung an der Katalysatoroberfläche bildet, konnte bestätigt werden. Durch die Beaufschlagung von HCl-haltigem Abgas scheint sich aus dem chemisorbierten Quecksilber in Form von HgO oder HgV₂O₆ intermediär eine andere, leicht freisetzbare Quecksilberverbindung auf der Katalysatoroberfläche wie z.B. HgCl₂ zu bilden.

Versuche an einem mit HgCl₂ beladenen, vanadiumfreien Katalysator, die ein abweichendes Hg-Freisetzungsverhalten zeigten, unterstützen wiederum die aus den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen hervorgegangenen These, dass der Adsorption von Hg^{el} und Hg^{ox} verschiedene Mechanismen zugrunde liegen. Bei der Einspeicherung von Hg^{ox} am SCR-DeNO_x-Katalysator in Abwesenheit der aktiven Katalysatorkomponente läuft offensichtlich ein anderer Vorgang als an V₂O₅-haltigen Katalysatoren ab. An einem vanadiumhaltigen Katalysator könnten demnach beide Vorgänge ablaufen: die Einspeicherung einer physisorptiv gebundenen, vom Vanadiumgehalt des Katalysators unabhängigen Quecksilberverbindung sowie die Bildung einer chemisorptiven Bindung unter Beteiligung des V₂O₅.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht sowie zum Bindungszustand des eingespeicherten Quecksilbers lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

Elementares Quecksilber wird unter Bildung einer chemisorptiven Bindung am SCR-DeNO_x-Katalysator adsorbiert. Dafür ist das Vorhandensein der aktiven Katalysatorkomponente V₂O₅, die unter Bildung einer Hg-O-Verbindung mit dem Hg^{el} reagiert, notwendig.

Die Bindung von oxidiertem Quecksilber am SCR-DeNO_x-Katalysator erfolgt vermutlich sowohl chemi- als auch physisorptiv. Dabei findet die physisorptive Bindung unabhängig von der Anwesenheit von V₂O₅ statt, während sich mit dem V₂O₅ außerdem eine ähnliche Hg-Verbindung wie bei der Adsorption von Hg^{el} bildet.

6 Quecksilberoxidation an SCR-DeNO_x-Katalysatoren

6.1 Einführung

In Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass Quecksilber in beträchtlichen Mengen aus Abgasen mit sehr geringen Gehalten an HCl an SCR-DeNO_x-Katalysatoren adsorbiert und an deren Oberfläche vermutlich in Form von Hg-O-Verbindungen eingespeichert wird. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für das Stattfinden einer heterogen katalysierten Oxidation des elementaren Quecksilbers erfüllt.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von SCR-DeNO_x-Katalysatoren in Tail-End-SCR-Anlagen durchgeführten Versuche sowie deren Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

6.1.1 Durchführung der Oxidationsversuche

Für die Oxidationsexperimente wurden Elemente des in Kap. 4 beschriebenen, kommerziellen Wabenkatalysators c 2.5 (2,5 Ma.-% V₂O₅) mit 4 x 4 Kanälen und einer Länge von bis zu 250 mm - je nach benötigtem AV (engl. area velocity, Flächengeschwindigkeit) - verwendet (Berechnung AV s. Anh. E). Diese wurden zunächst über mehrere Stunden in einem Hg^{el}-haltigen Luftstrom (290°C und 15 Vol.-% H₂O) vorkonditioniert.

Anschließend erfolgte das eigentliche Oxidationsexperiment: Der Katalysator wurde in einem feuchten Luftstrom unter folgenden Standardbedingungen mit einer konstanten Hg^{el}-Konzentration und je nach Versuchsbedingungen mit weiteren Gaskomponenten beaufschlagt.

- Gasvolumenstrom 240 Nm³/h tr. mit 15 Vol.-% H₂O
- c Hg^{el}, ein = 160 µg/Nm³

Folgende Reaktionsbedingungen und Gaszusammensetzungen wurden untersucht:

- Temperaturbereich: 260 ... 320°C
- AV: 5 ... 20 m/h
- HCl-Konzentration: 0 ... 5 mg/Nm³ (3 ppm)
- HBr-Konzentration: 0 ... 0,5 mg/Nm³ (0,14 ppm)
- SO₂-Konzentration: 0 ... 2000 mg/Nm³ (700 ppm)
- NO-Konzentration: 0 ... 820 mg/Nm³ (400 ppm)
- NH₃-Konzentration: 0 ... 380 mg/Nm³ (500 ppm)

Während im Leerrohr unter diesen Versuchsbedingungen keine Hg-Oxidation beobachtet werden konnte, stellte sich mit Katalysator nach einer kurzen Einlaufzeit ein entsprechender Anteil an Hg^{ox} im Abströmbereich des Katalysators ein, der über mehrere Stunden stabil war.

Der Verlauf eines solchen Oxidationsversuches ist in Abbildung 6.1 exemplarisch dargestellt. Der Oxidationsversuch wurde bei 290°C , einem AV von 10 m/h und einer HCl-Konzentration von $0,5 \text{ mg/Nm}^3$ HCl durchgeführt. Das Diagramm zeigt den zeitlichen Verlauf der Hg^{ges} -, Hg^{el} - und Hg^{ox} -Konzentration nach Katalysator.

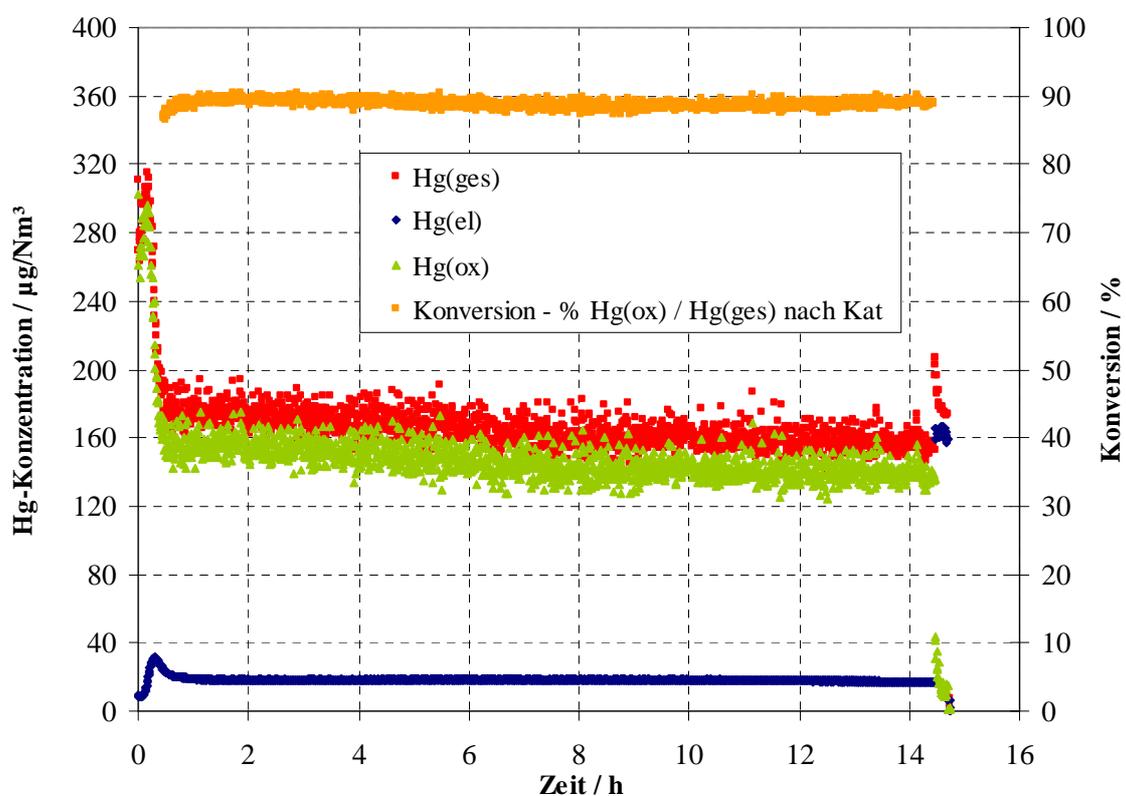


Abb. 6.1: Zeitlicher Verlauf von Hg^{ges} -, Hg^{el} - und Hg^{ox} -Konzentration während eines Oxidationsversuches (290°C , AV 10 m/h, $0,5 \text{ mg/Nm}^3$ HCl)

Das Ergebnis dieser Versuche stellt das in den folgenden Kapiteln als Konversion oder Konversionsrate bezeichnete Verhältnis aus dem Mittelwert des oxidierten Anteils des Quecksilber Hg^{ox} zur gemittelten Hg^{ges} -Konzentration nach Katalysator dar:

$$\text{Konversion} = \frac{c_{\text{Hg}^{\text{ges}}_{\text{aus}}} - c_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{aus}}}}{c_{\text{Hg}^{\text{ges}}_{\text{aus}}}} \quad (6.1)$$

Für den in Abb. 6.1 gezeigten Versuch lag diese bei 89 % bzw. 0,89. Die auf diese Weise ermittelte Konversion zum Hg^{ox} musste minimal über einen Zeitraum von 2 Stunden stabil sein. Die überwiegende Zahl der Versuche wurde mindestens zweimal durchgeführt, wobei sich die Versuchsergebnisse als gut reproduzierbar erwiesen.

6.2 Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl

Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Oxidation von elementarem Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren wurde zunächst eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen sich neben Hg^{el} nur HCl als zusätzliche Gaskomponente im Modellabgas befand. In diesem System wurde der Einfluss der HCl-Konzentration sowie der Temperatur und der Verweilzeit bzw. der Flächengeschwindigkeit AV unter den in Kap. 6.1.1 beschriebenen Standardbedingungen untersucht.

6.2.1 Kinetik der Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl

Reaktionsordnung und Geschwindigkeit

Um weiterführende Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus der Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl anstellen zu können, wurde zunächst die Ordnung dieser Reaktion überprüft.

Zu diesem Zweck wurde notwendigerweise die Eingangskonzentration an elementarem Quecksilber $c_{\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{ein}}}$ im Bereich von 20 bis max. 570 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ Hg^{el} bei konstanter HCl-Konzentration (0,5 mg/Nm^3) variiert, um die Abhängigkeit der Hg-Oxidation bzw. Konversion von der Hg^{el}-Eingangskonzentration untersuchen zu können. Eine konstante Konversion, unabhängig von der Konzentration an Hg^{el} würde auf eine Reaktion erster Ordnung, bezogen auf die Hg-Konzentration, hindeuten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 6.2 grafisch dargestellt.

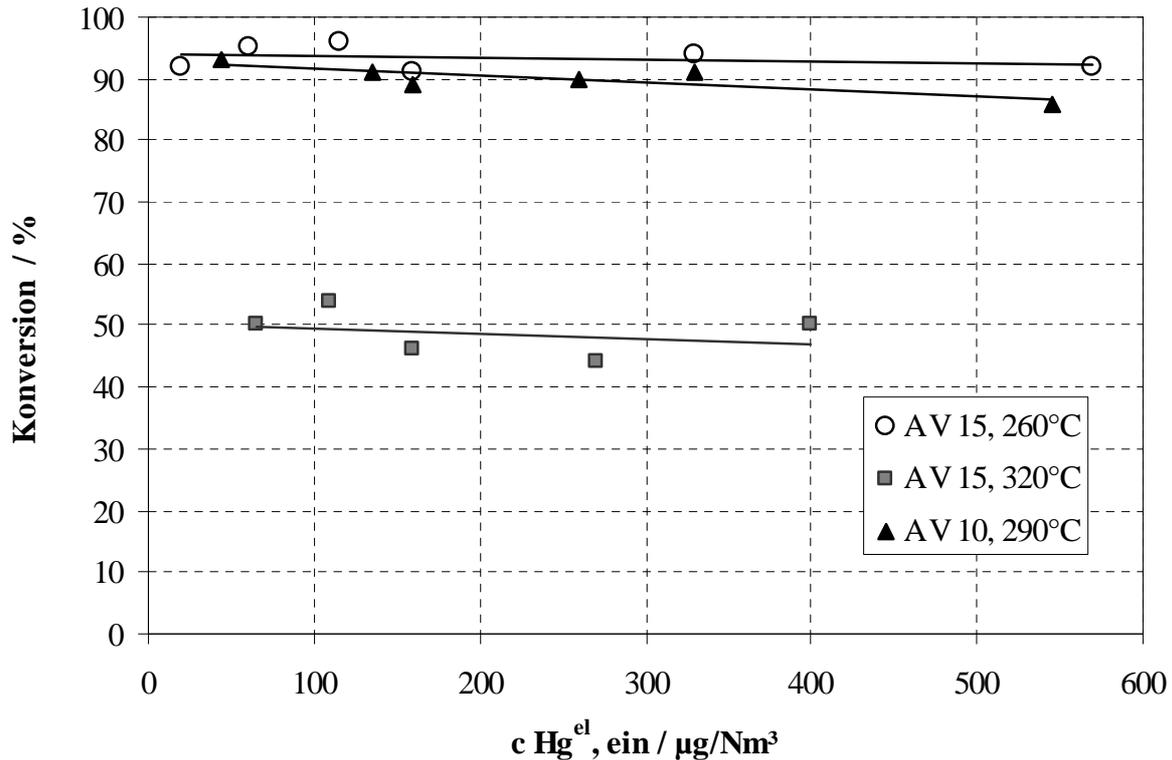


Abb. 6.2: Einfluss der Eingangskonzentration $c \text{ Hg}^{\text{el}}_{\text{ein}}$ auf die Konversion zum Hg^{ox} (Luft mit 15 Vol.% H_2O , $0,5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ tr. HCl)

Bei allen drei Versuchsreihen wurde, unabhängig von der Eingangskonzentration an elementarem Quecksilber, eine in erster Näherung gleich bleibende Konversion zum oxidierten Quecksilber festgestellt. Dieses Verhalten - die Unabhängigkeit des Umsatzes zu Hg^{ox} von der Quecksilbereingangskonzentration - legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der SCR-DeNOx-katalysierten Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl um eine Reaktion erster Ordnung, in Bezug auf das Hg , handelt. Diese Reaktionsordnung konnte ebenfalls bei einer Reihe weiterer Reaktionen am SCR-DeNOx-Katalysator wie z.B. der DeNOx-Reaktion selbst sowie der Benzol-Oxidation /Laz 06/ gefunden werden.

Zur Verifizierung der Reaktionsordnung wurde außerdem die Beziehung zwischen Konversion zum Hg^{ox} und der Verweilzeit am Katalysator bei drei verschiedenen Temperaturen sowie bei drei verschiedenen Flächengeschwindigkeiten AV überprüft.

Die entsprechende grafische Darstellung (vgl. Abb. 6.3), $-\ln(1 - \text{Konversion}) = f(1/\text{AV})$, ist auf die folgende Beziehung (6.2) zurückzuführen

$$k = -AV \cdot \ln(1 - \text{Konversion}) \quad (6.2)$$

und sollte bei Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung eine durch den Nullpunkt des Koordinatensystems verlaufende Gerade ergeben, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k widerspiegelt.

Den drei in Abbildung 6.3 gezeigten Versuchsreihen bei 260, 290 und 320°C liegen die in Tabelle 6.1 zusammengefassten, experimentellen Daten zugrunde.

Tab. 6.1: Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl bei verschiedenen Temperaturen und AV (240 NI/h Luft mit 15 Vol.-% H₂O, 0,5 mg/Nm³ HCl, 160 µg/Nm³ c Hg^{el}_{ein})

Temperatur / °C	AV / m/h	AV / m/s	1/AV / s/m	Konversion	-ln (1-Konversion)
260	10	0,0028	360	0,97	3,507
	15	0,0042	240	0,91	2,408
	20	0,0056	180	0,85	1,897
290	10	0,0028	360	0,89	2,207
	15	0,0042	240	0,74	1,347
	20	0,0056	180	0,63	0,994
320	10	0,0028	360	0,7	1,204
	15	0,0042	240	0,5	0,693
	20	0,0056	180	0,49	0,673

Wie Abbildung 6.3 zeigt, ergibt die grafische Darstellung der Beziehung nach Gl. 6.2 für die Quecksilberoxidation bei allen drei Versuchsreihen eine Gerade.

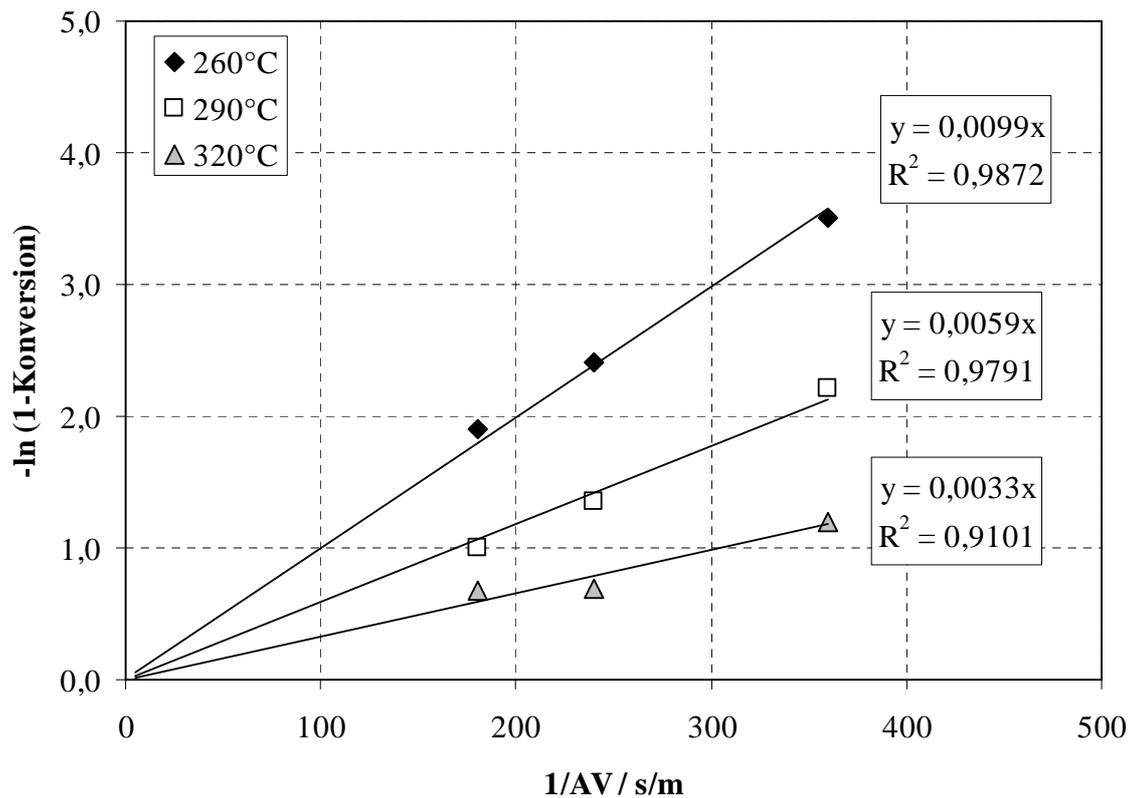


Abb. 6.3: Experimentelle Verifikation der Reaktionsordnung der Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl, Versuchsbedingungen: 240 NI/h Luft mit 15 Vol.-% H₂O, AV = 10, 15, 20 m/h, 0,5 mg/Nm³ HCl, 160 µg/Nm³ c Hg^{el}_{ein}

Dieses Resultat bestätigt die bereits gewonnenen Erkenntnisse, so dass mit hinreichender Sicherheit vom Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen werden kann.

Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die untersuchten Reaktionstemperaturen und HCl-Gehalte ergeben sich für den Katalysator c 2.5 wie folgt:

- 260°C: $k = 0,0099 \text{ m/s} = 35,6 \text{ m/h}$
- 290°C: $k = 0,0059 \text{ m/s} = 21,2 \text{ m/h}$
- 320°C: $k = 0,0033 \text{ m/s} = 11,9 \text{ m/h}$.

Aktivierungsenergie und Reaktionsmechanismus

Die Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl bzw. der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion, ermöglichen zudem die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A der Gesamtreaktion.

Gemäß der Arrhenius-Gleichung

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (6.3)$$

kann die Aktivierungsenergie E_A einer Reaktion aus der Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k über der reziproken Temperatur ermittelt werden.

Die dementsprechende grafische Darstellung dieser Beziehung in Abb. 6.4 ergibt für die drei untersuchten Flächengeschwindigkeiten AV in guter Näherung jeweils einer Gerade, aus deren Steigung die scheinbare Aktivierungsenergie E_A^I berechnet werden kann.

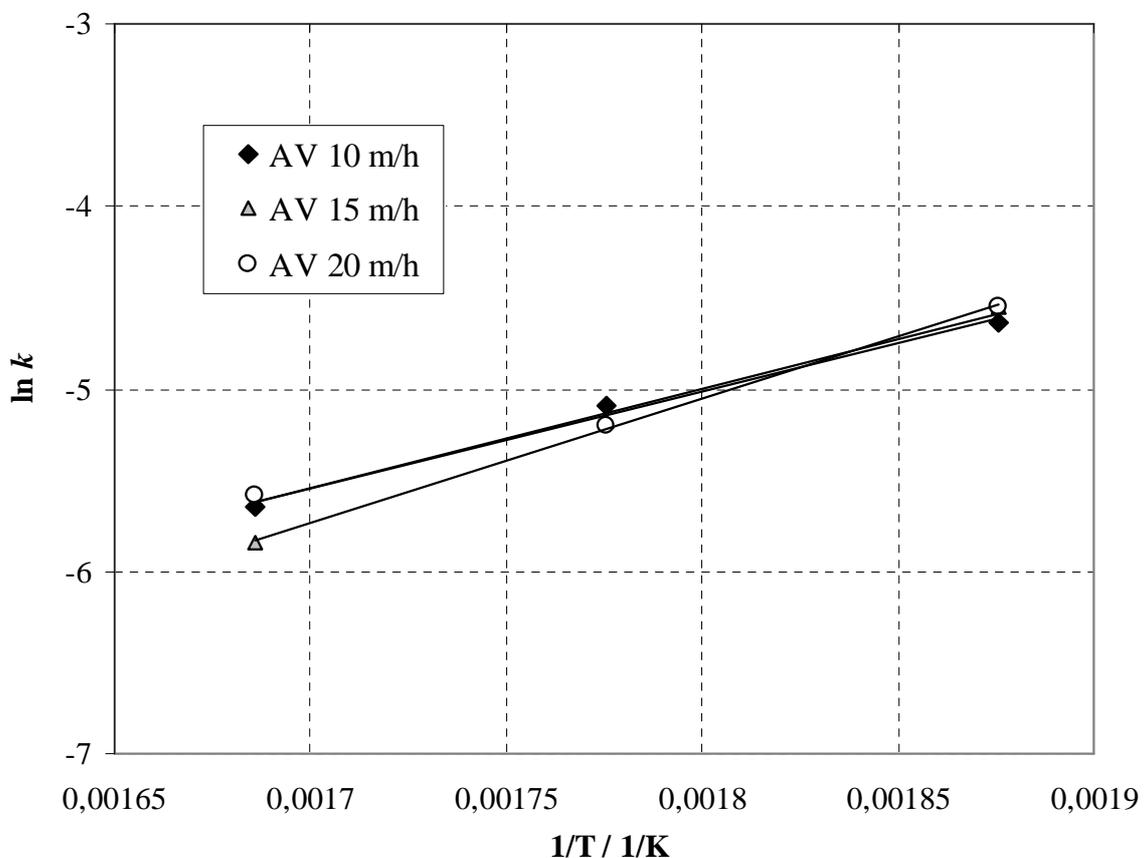


Abb. 6.4: Arrhenius-Diagramm für die Quecksilberoxidation in Gegenwart von HCl am SCR-DeNOx-Katalysator c 2.5 (Luft mit 15 Vol.-% H₂O, 160 µg/Nm³ c Hg^{el}_{ein} und 0,5 mg/Nm³ HCl)

Die auf diese Weise ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Tab. 6.2: Aktivierungsenergien der Quecksilberoxidation in Anwesenheit von HCl am SCR-DeNO_x-Katalysator c 2.5 (160 µg/Nm³ c Hg^{el}_{ein} 0,5 mg/Nm³ HCl)

AV / m/h	Scheinbare Aktivierungsenergie E'_A / kJ/mol
10	-44,29, $R^2 = 0,99$
15	-56,58, $R^2 = 1,00$
20	-45,55, $R^2 = 0,99$

Die beobachtete, negative Temperaturabhängigkeit der Quecksilberoxidationsreaktion - die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit steigender Temperatur - resultiert dementsprechend in einer scheinbaren Aktivierungsenergie E'_A mit negativem Vorzeichen und ist untypisch für chemische Reaktionen.

Eine Erklärung für diesen Befund ist, dass die Quecksilberoxidationsreaktion nicht in einem einfachen Schritt abläuft, sondern vielmehr ein komplexer, vermutlich mehrstufiger Reaktionsmechanismus vorliegt. Dabei bildet ein Reaktionsschritt ein so genanntes vorgelagertes Gleichgewicht [Atk 90], das aufgrund seiner starken Exothermie die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion entsprechend scheinbar mindert. Bei diesem vorgelagerten Gleichgewicht könnte es sich um einen die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmenden Adsorptionsschritt handeln, infolgedessen auf der Katalysatoroberfläche zunächst eine reaktive Spezies gebildet wird.

Im vorliegenden Fall der Quecksilberoxidation am SCR-DeNO_x-Katalysator stellt vermutlich die in Kapitel 5 beschriebene, chemisorptive Bindung des elementaren Quecksilbers an der Katalysatoroberfläche in Form einer Hg-O-Verbindung ein solches vorgelagertes Gleichgewicht dar. Für diesen Vorgang wurde eine freiwerdende Adsorptions- bzw. Bindungswärme in Höhe von 61,1 kJ/mol ermittelt. Addiert man diese zu der gemessenen scheinbaren Aktivierungsenergie E'_A so ergibt sich für ein AV von 10 m/h die wahre Aktivierungsenergie E_A der Oxidationsreaktion in Höhe von 16,8 kJ/mol.

6.2.2 Einfluss der HCl-Konzentration auf die Quecksilberoxidation

In reiner Luft (mit 15 Vol.-% H₂O) findet keine messbare Oxidation des elementaren Quecksilbers am Katalysator statt (vgl. Abb. 6.5). Schon bei sehr geringen HCl-Konzentration von 0,5 mg/Nm³ (0,3 ppm) ist hingegen eine ausgeprägte Konversion zum Hg^{ox} zu verzeichnen.

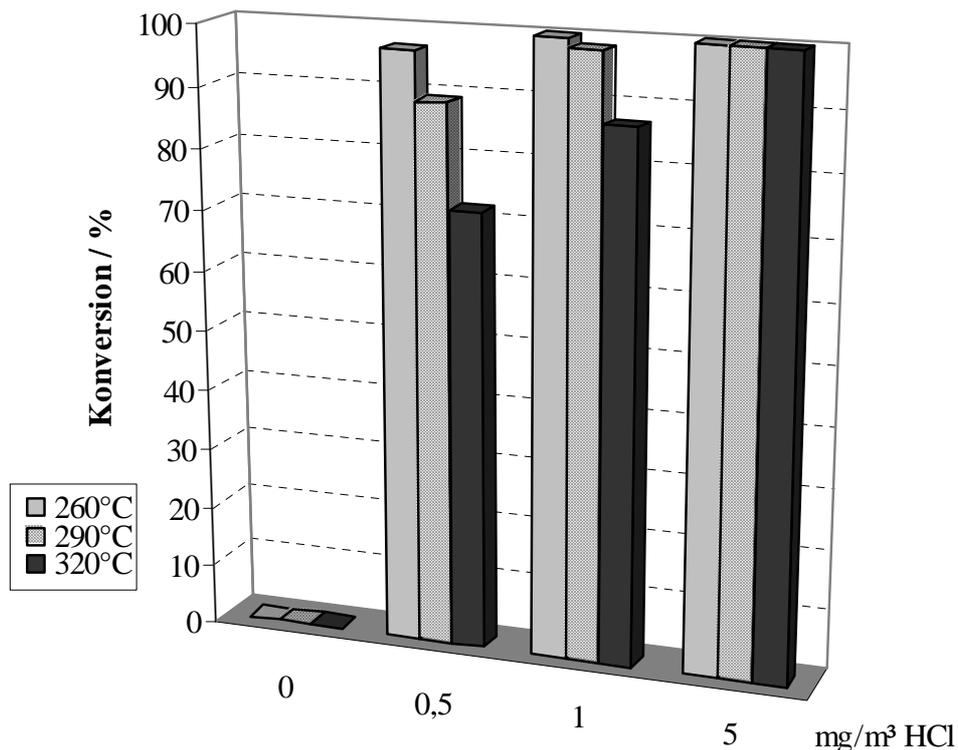


Abb. 6.5: Konversion zum Hg^{ox} bei verschiedenen HCl-Konzentrationen am SCR-DeNOx-Katalysator c 2.5 (Luft mit 15 Vol.-% H₂O, 160 µg/Nm³ c Hg^{el}_{ein})

Mit steigender HCl-Konzentration erhöht sich auch die Konversionsrate, wobei unter den Versuchsbedingungen insbesondere im unteren Konzentrationsbereich von 0,5-1 mg/Nm³ HCl wieder die negative Abhängigkeit der Quecksilberoxidationsreaktion von der Temperatur zu beobachten ist.

Schon bei einer vergleichsweise niedrigen HCl-Konzentration von 5 mg/Nm³ (3 ppm) konnte im untersuchten Temperaturbereich von 260-320°C eine vollständige Konversion zum oxidierten Quecksilber festgestellt werden. Diese könnte auch temperaturabhängig sein, was jedoch unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht messbar war.

6.3 Einfluss weiterer Abgaskomponenten auf die Quecksilberoxidation

In Kapitel 5.1.2 wurden die Ergebnisse der Versuche zum Einfluss verschiedener Abgasbestandteile wie HCl, NO, NH₃ und SO₂ auf die Adsorption von elementarem Quecksilber vorgestellt. Inwieweit diese in Tail-End-SCR-Anlagen die Gesamtreaktion der Oxidation von elementarem Quecksilber unter Reingasbedingungen beeinflussen, wurde im Rahmen der nachfolgend beschriebenen Oxidationsversuche untersucht.

Zu diesem Zweck wurden analog der unter Kapitel 6.1.1 beschriebenen Vorgehensweise Katalysatorelemente des Katalysators c 2.5 bei einer Flächengeschwindigkeit von 10 m/h untersucht. Mit diesem Wert wurde annähernd das AV über den Gesamtreaktor eines zweilagigen Katalysators einer Reingas-SCR-Anlage simuliert. Neben elementarem Quecksilber wurde die Katalysatorproben auch mit den Abgasbestandteilen NO, HBr sowie einem Modell-SCR-Gas bestehend aus HCl, NO, NH₃ sowie SO₂ beaufschlagt und die Konversion zum Hg^{ox} ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

Tab. 6.3: Quecksilberoxidation in Anwesenheit verschiedener Abgaskomponenten am SCR-DeNOx-Katalysator c 2.5 (Luft mit 15 Vol.-% H₂O, 160 µg/Nm³ c Hg^{el}_{ein}, 15 Vol.-% H₂O und AV 10 m/h)

	Temperatur/ (°C)	Abgaskomponente				
		400 ppm NO	0,14 ppm HBr	0,3 ppm HCl	3 ppm HCl	0,3 ppm HCl, 400 ppm NO, 300 ppm NH ₃ , 70 ppm SO ₂
Konversion	260	0,10	1	0,97	0,97	0,43
	290	0,07	1	0,89	1	0,10
	320	0,06	0,99	0,72	1	0,08

Es konnte gezeigt werden, dass 400 ppm NO nur eine schwache Oxidationswirkung haben. In Gegenwart von lediglich 0,5 mg/Nm³ HBr (0,14 ppm) bzw. 5 mg/Nm³ HCl hingegen kann eine vollständige Oxidation des Hg^{el} erreicht werden. Die Oxidationsversuche mit Hg^{el}-haltigen Abgasen an SCR-DeNOx-Katalysatoren unter Reingasbedingungen zeigten, dass neben HCl insbesondere HBr bereits in Konzentrationen von unter 1 mg/Nm³ eine weitgehende Oxidation herbeiführen kann.

Unter DeNOx-Bedingungen, d.h. Zugabe von SCR-Gas mit 400 ppm NO, NH₃/NO = 0,75, 70 ppm SO₂, 0,5 mg/Nm³ HCl, wird die Quecksilberoxidation jedoch merklich inhibiert. Diese Inhibierung zeigt sich um so deutlicher, je höher die Temperatur ist.

Abb. 6.6 zeigt einen Vergleich der Konversion zum Hg^{ox} in An- und Abwesenheit von SCR-Gas im Arrhenius-Diagramm.

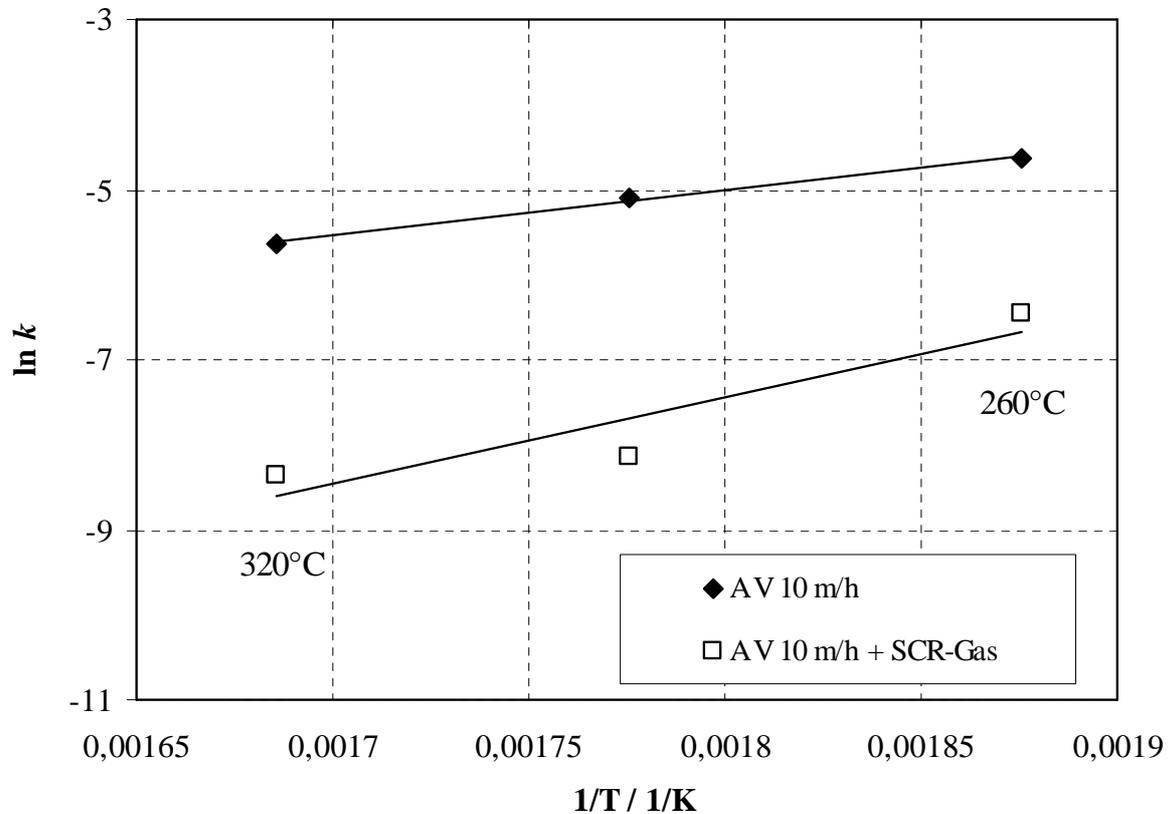


Abb. 6.6: Arrhenius-Diagramm für die Quecksilberoxidation in Gegenwart von HCl am SCR-DeNOx-Katalysator c 2.5 (Luft mit 15 Vol.-% H_2O , $160 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ c $\text{Hg}^{\text{el}}_{\text{ein}}$ und $0,5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ HCl) in An- und Abwesenheit von SCR-Gas (+ 400 ppm NO, 300 ppm NH_3 , 70 ppm SO_2)

Die aus dem Anstieg der Geraden ermittelte, scheinbare Aktivierungsenergie der Quecksilberoxidation in Anwesenheit von SCR-Gas liegt bei $-84,66 \text{ kJ/mol}$. In Kapitel 5.1.2 konnte gezeigt werden, dass sich keiner der hier untersuchten zusätzlichen Abgasbestandteile maßgeblich mindernd auf die Adsorption von Hg^{el} am SCR-DeNOx-Katalysator auswirkt. Das lässt den Schluss zu, dass entweder durch das Zusammenspiel der Abgaskomponenten eine negative Auswirkung auf die Hg^{el} -Adsorption bewirkt wird oder durch das SCR-Gas der Oxidationsschritt gehemmt wird.

6.4 Zusammenfassende Diskussion

Die Oxidation von elementarem Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren in Gegenwart von HCl lässt sich auf Basis der durchgeführten Untersuchungen durch eine Reaktion 1. Ordnung, bezogen auf die Quecksilberkonzentration, beschreiben. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion sinkt mit steigender Temperatur und resultiert dementsprechend in einer scheinbaren Aktivierungsenergie mit negativem Vorzeichen. Dieses Verhalten ist typisch für komplexe Reaktionsmechanismen und lässt sich vermutlich durch ein vorgelagertes Gleichgewicht erklären. Bei diesem, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmenden, Reaktionsschritt könnte es sich um die chemisorptive Bindung des elementaren Quecksilbers an der Katalysatoroberfläche und die Bildung einer reaktiven Hg-O-Verbindung handeln.

Schon bei einer vergleichsweise niedrigen HCl-Konzentration von 5 mg/Nm³ (3 ppm) konnte jedoch im untersuchten Temperaturbereich von 260-320°C und einer Flächengeschwindigkeit AV von 10 m/h eine vollständige Konversion zum oxidierten Quecksilber festgestellt werden. Mit steigender HCl-Konzentration steigt auch die Konversionsrate, wobei insbesondere im unteren Konzentrationsbereich von 0,5-1 mg/Nm³ HCl wieder die negative Abhängigkeit der Quecksilberoxidationsreaktion von der Temperatur zu beobachten ist.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass 400 ppm NO nur einen schwachen Einfluss auf die Oxidation haben, während in Anwesenheit von lediglich 0,5 mg/Nm³ HBr (0,14 ppm) bzw. 5 mg/Nm³ HCl eine vollständige Oxidation des Hg^{el} herbeigeführt werden kann.

Unter DeNO_x-Bedingungen, d.h. Zugabe von SCR-Gas (400 ppm NO, NH₃/NO = 0,75, 70 ppm SO₂, 0,5 mg/Nm³ HCl) wird die Quecksilberoxidation jedoch spürbar gehemmt, wobei auch hier wieder eine Verringerung der Quecksilberoxidation mit steigender Temperatur zu beobachten ist.

7 Zusammenfassung

Die Arbeit befasste sich mit dem Verhalten des toxischen Schwermetalls Quecksilber in Reingas-DeNO_x-Anlagen. Die Minderung des Quecksilbergehaltes von Abgasen aus Anlagen zur Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen ist in den Industrieländern seit Beginn der neunziger Jahre Gegenstand intensiver Diskussionen. Im Zusammenhang mit den Möglichkeiten zur Hg-Minderung wurde u.a. über die Einspeicherung und Oxidation von elementarem Quecksilber Hg^{el} in SCR-DeNO_x-Katalysatoren, mit deren Hilfe Stickoxide katalytisch zu Stickstoff reduziert werden, berichtet. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die der Adsorption und der Oxidation von Quecksilber am SCR-DeNO_x-Katalysator zugrunde liegenden Mechanismen im Labormaßstab zu untersuchen, um diese gezielt für die Hg-Minderung nutzen zu können.

Gegenstand des ersten Teils der Arbeit war es, vor allem die Adsorptionsvorgänge näher zu charakterisieren, die von maßgeblicher Bedeutung für das Verhalten von Quecksilber am SCR-DeNO_x-Katalysator sind. Die Aufnahme von Adsorptionsisothermen sowohl für Hg^{el} als auch für oxidiertes Quecksilber Hg^{ox} stellte einen zentralen Aspekt der durchgeführten Untersuchungen dar und ermöglichte Rückschlüsse auf die Art der Adsorption (Chemi- oder Physisorption). Neben der Untersuchung des Einflusses verschiedener Rauchgasbestandteile auf die Hg-Adsorption wurde überprüft, wie sich katalysatorseitige Veränderungen wie z.B. des V₂O₅-Gehaltes auf das Adsorptionsverhalten auswirken. Zur Identifikation der eingespeicherten Quecksilberverbindungen wurden Extraktions- und röntgenspektroskopische Analysen sowie Untersuchungen zum thermischen Verhalten an mit Quecksilber beladenen Katalysatorproben durchgeführt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Oxidation des elementaren Quecksilbers am SCR-DeNO_x-Katalysator in Anwesenheit von verschiedenen Rauchgasbestandteilen untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Adsorption von elementarem und oxidiertem Quecksilber am SCR-DeNO_x-Katalysator konnten zeigen, dass in HCl-freien bzw. -armen Abgasen, die v.a. in Tail-End-SCR-Anlagen anzutreffen sind, erhebliche Mengen sowohl an Hg^{el} als auch an Hg^{ox} eingespeichert werden. Es wurden Quecksilberbeladungen bis zu einer Höhe von 2500 mg/kg erzielt. Sowohl die für elementares als auch die für oxidiertes Quecksilber aufgestellten Isothermengleichungen deuten im untersuchten Konzentrationsbereich auf einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration an Hg^{el} bzw. Hg^{ox} im Abgas und der Quecksilberbeladung des Katalysators hin. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch in der

Höhe der Quecksilberbeladung des Katalysators: die resultierenden Hg-Beladungen waren bei Beaufschlagung des Katalysators mit Hg^{ox} um den Faktor 2-4 mal höher als bei Hg^{el} .

Die aus den Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht von Hg^{el} und Hg^{ox} am SCR-DeNOx-Katalysator gewonnen Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass bei der Adsorption der beiden Hg-Spezies von verschiedenen Mechanismen auszugehen ist. Die experimentell ermittelte Adsorptionswärme für Hg^{ox} ($q_{\text{isost}} = 16,7 \text{ kJ/mol}$) deutet auf eine Physisorption hin, wohingegen elementares Quecksilber Hg^{el} offensichtlich stärker, in Form einer chemischen Bindung ($q_{\text{isost}} = 61,1 \text{ kJ/mol}$), an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird. Die im Gegensatz zur Adsorption von Hg^{el} auch am V_2O_5 -freien Trägermaterial stattfindende HgCl_2 -Adsorption bestätigt diese Annahme. Die Anwesenheit typischer Abgasbestandteile wie HCl, NO, NH_3 und SO_2 auf die Hg^{el} -Adsorption am SCR-DeNOx-Katalysator zeigte lediglich im Fall von HCl Auswirkungen bzw. eine erhebliche Beeinträchtigung der Quecksilbereinspeicherung. Bei der Adsorption beider Hg-Spezies liegt offenbar eine durch HCl freisetzung oder verdrängbare Quecksilberverbindung an der Katalysatoroberfläche vor.

Die zur Identifikation der adsorbierten/eingespeicherten Hg-Spezies durchgeführten Festkörperuntersuchungen konnten die aufgrund der Adsorptionsgleichgewichtsuntersuchungen getroffenen Annahmen zumindest teilweise bestätigen. Die Ergebnisse der sequentiellen chemischen Extraktion sowie der EXAFS-Untersuchungen und der temperaturprogrammierten Desorption konnten bezüglich der Adsorption von Hg^{el} ebenfalls zeigen, dass elementares Quecksilber in Form einer chemisorptiven Bindung am SCR-DeNOx-Katalysator adsorbiert wird. Dafür ist das Vorhandensein der aktiven Katalysatorkomponente V_2O_5 , die zur Bildung einer Quecksilber-Sauerstoff-Verbindung wie z.B. HgO oder HgV_2O_6 aus Hg^{el} führt, notwendig. Durch die Beaufschlagung von HCl-haltigem Abgas scheint sich aus dem chemisorbierten Quecksilber intermediär eine leicht freisetzbare Quecksilberverbindung auf der Katalysatoroberfläche wie z.B. HgCl_2 zu bilden.

Die Bindung von oxidiertem Quecksilber am SCR-DeNOx-Katalysator erfolgt - entgegen der aufgrund der Auswertung der Adsorptionsisothermen getroffenen Annahme - vermutlich sowohl chemi- als auch physisorptiv. An einem vanadiumhaltigen Katalysator könnten demnach beide Vorgänge ablaufen: die Einspeicherung einer physisorptiv gebundenen, vom Vanadiumgehalt des Katalysators unabhängigen Quecksilberverbindung sowie die Bildung einer chemisorptiven Bindung unter Beteiligung des V_2O_5 ähnlich wie bei der Adsorption von Hg^{el} .

Die Oxidation von elementarem Quecksilber an SCR-DeNO_x-Katalysatoren in Gegenwart von HCl lässt sich auf Basis der durchgeführten Untersuchungen durch eine Reaktion 1. Ordnung, bezogen auf die Quecksilberkonzentration, beschreiben. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion sinkt mit steigender Temperatur und resultiert dementsprechend in einer scheinbar negativen Aktivierungsenergie. Dieses Verhalten ist typisch für komplexe Reaktionsmechanismen und lässt sich vermutlich durch ein vorgelagertes Gleichgewicht erklären. Bei diesem, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmenden, Reaktionsschritt könnte es sich um die bereits beschriebene chemisorptive Bindung des elementaren Quecksilbers an der Katalysatoroberfläche und die Bildung einer reaktiven Hg-O-Verbindung handeln.

Schon bei einer vergleichsweise niedrigen HCl-Konzentration von 5 mg/Nm³ bzw. in Gegenwart von lediglich 0,5 mg/Nm³ HBr konnte im untersuchten Temperaturbereich von 260-320°C eine vollständige Konversion zum oxidierten Quecksilber festgestellt werden. Unter DeNO_x-Bedingungen, wird die Quecksilberoxidation jedoch spürbar gehemmt, wobei auch hier wieder eine Verringerung der Quecksilberoxidation mit steigender Temperatur zu beobachten ist.

Entsprechend den vorgestellten Ergebnissen stellen Abfallverbrennungsanlagen mit Reingas-DeNO_x-Anlagen vor allem bei besonderen Betriebszuständen wie z.B. An- und Abfahrvorgängen oder der Verbrennung von Hg-reichen oder halogenarmen Abfällen einen Hg-Speicher dar. Die schlagartige Freisetzung des eingespeicherten Quecksilbers in Gegenwart von HCl kann zu einem starken Anstieg des Quecksilbergehaltes im Reingas, verbunden mit den bereits mehrfach beobachteten Hg-Grenzwert Überschreitungen, führen.

Um das Auftreten dieser unerwünschten Phänomene zu vermeiden, ergeben sich aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse verschiedene Möglichkeiten. Ein Weg besteht darin, die Einspeicherung von Quecksilber in den SCR-DeNO_x-Katalysatoren auf ein Minimum zu beschränken. Dies könnte beispielsweise durch eine Verbrennung von Abfällen mit ausreichendem Halogengehalt oder - wenn dies z.B. beim Anfahren der Anlage nicht gewährleistet werden kann - eine gezielte Zugabe von HCl oder HBr zum Abgas erreicht werden.

Die Ausnutzung der Adsorptionseffekte durch gezieltes Entfernen des eingespeicherten Hg durch eine Katalysatorwäsche mit einer Chlorwasserstoff- und Essigsäure enthaltenen Waschlösung stellt eine weitere Möglichkeit dar, die im Rahmen der Katalysatorregeneration durchgeführt werden könnte. Bei dieser Vorgehensweise müssen jedoch schlagartige Temperaturerhöhungen sowie erhöhte Halogenwasserstoffkonzentrationen am SCR-DeNO_x-Katalysator vermieden werden.

8 Literaturverzeichnis

- /Ake 94/ Akeson, R., Persson, I., Sandström, M., Wahlgreen, W.
Structure and bonding of solvated mercury(II) and thallium(III) dihalide and dicyanide complexes by XAFS spectroscopic measurements and theoretical calculations
Inorganic Chemistry 33 (1994), 3715-3723
- /And 06/ Andrews, J. C.
in D. M. P. Mingos, D. A. Atwood (Eds.)
Recent Development in Mercury Science,
Structure and Bonding 120 (2006), Berlin Heidelberg 2006, 2-32
- /And 83/ Ando, J.
NOx abatement for stationary sources in Japan
Final report to the U.S Environmental Agency EPA-600/7-83-027
Chuo University Tokyo, Japan 1983
- /Ang 70/ Angenault, J.
Contribution à l'étude chimique et cristallographique des systèmes formés par l'hémipentoxyde de vanadium V₂O₅ et un oxyde MO (M = Zn-Cd-Hg)
Revue de Chimie minérale 7 (1970), 651-699
- /App 02/ Appl, H., Koenig, Th., Hocquel, M., Unterberger, S., Hein, K.R.G.
Dynamic behavior of Hg at SCR-DeNOx catalysts
Tagungsbericht (2002) „Thermische Abfallverwertung 2002“
- /Ara 04/ Arai, T., Ikemoto, T., Hokura, A., Terada, Y., Kunito, T., Tanabe, S., Nakai, I.
Chemical forms of mercury and cadmium in marine mammals and seabirds as determined by XAFS analysis
Environmental Science Technology 38 (2004), 6468-6474
- /Ari 02/ Ariya, P.A., Khalizov, A., Gidas, A.
Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: kinetics, product studies, and atmospheric implications
J. Phys. Chem. A 106 (2002), 7310-7320
- /ATSDR/ Agency for Toxic Substances and Disease Registry
Toxicological Profile for Mercury: TP-93/10
Atlanta, Georgia (1999), Centers for Disease Control
- /Atk 90/ Atkins, P.W.
Physikalische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1990
- /Bal 05/ Baltin, G.
Bildung und Verhalten von Sulfaten auf V₂O₅-WO₃/TiO₂-Katalysatoren während des SCR-DeNOx-Prozesses im Niedertemperaturbereich
Dissertation, Shaker Verlag Aachen 2005

- /Bie 06/ Bierbaum, K., Greif, H.-G.
Mitverbrennung von Produktionsrückständen und Klärschlämmen in Braunkohlekesselanlagen
BWK/TÜ/Umwelt 10 (1996), 18-26
- /Bie 02/ Biester, H., Müller, G., Schöler, H.F.
Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants
The Science of the Total Environment 284 (2002), 191-203
- /Bie 03/ Bierögel, S., Baltin, G., Köser, H.
Wichtige Nebenreaktionen in SCR-DeNO_x-Anlagen – Untersuchungen zur Halogenbildung
Chemie Ingenieur Technik 75 (2003), 1066-1067
- /Blo 03/ Bloom, N. S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M.,
Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils
Analytica Chimica Acta 489 (2003), 233-248
- /Bre 78/ Bremer, H., Wendlandt, K.-P.
Heterogene Katalyse - Eine Einführung
Akademie-Verlag Berlin 1978
- /Bru 40/ Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Teller, E.
On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases
J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 1723–1732
- /Bus 98/ 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
- /Cla 92/ Clarke, L.B., Sloss, L.L.
Trace elements – emissions from coal combustions and gasification
IEA Coal Research. London 1992
- /Cla 02/ Clarkson, T.W.
The three modern faces of mercury
Environmental Health Perspectives Supplements 110 (2002), 11-23
- /DIN 83/ DIN 38414-S7, 1983 – 01
Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen
- /DIN 97/ DIN EN 1483 E12, 1997 – 08
Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber mit Atomabsorptionsspektrometrie nach Reduktion mit Natriumtetrahydroborat ohne Anreicherung

- /Dom 96/ Domschke, T., Steinbrunner, K., Christill, M., Seifert, H.
Verbrennung chlorierter Kohlenwasserstoffe –Die Deacon-Reaktion in
Rauchgasen während der Abkühlung
Chemie Ingenieur Technik 68 (1996), 575-579
- /EPA 09/ Clean Air Mercury Rule
Informationen der U.S. Environmental Protection Agency
www.epa.gov/camr/ (22.12.2009)
- /EPER/ Europäisches Schadstoffemissionsregister EPER
www.eper.de (22.12.2009)
- /Esw 05/ Eswaran, S., Stenger, H.
Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR)
Catalysts
Energy Fuels 19 (2005), 2328-2334
- /Fah 95/ Fahlke, J., Bursik, A.
Impact of the state-of-the-art of flue gas cleaning on mercury emissions from
coal fired steam generators
Water, Air, and soil Pollution 80 (1995), 209-215
- /Fen 04/ Feng, X., Lu, J.Y., Grègoire, D.C., Hao, Y., Banic, C.M., Schroeder, W.H.
Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate
matter/aerosols: method development
Analytical and Bioanalytical Chemistry 380 (2004), 683-689
- /Gab 00/ Gabske, V., Meyer, U.
Auf Spurensuche
Müllmagazin 01 (2000), 58-64
- /Geb 05/ Gebhardt, P.
Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung
Ingenieurbüro für Umweltschutztechnik
Salzböden, September 2005
- /Geg 99/ Gege, I.
Studien zur Sorption von Quecksilberchlorid an einer metallbeschichteten
porösen Keramik
Dissertation Karlsruhe 1999
- /Gra 00/ 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 84/ Greenwood, N.N., Earnshaw, A.
Chemistry of the elements
Pergamon Press, Oxford 1984

- /Fra 06/ Frank, M.J., Gutberlet, H., Brandenstein, J.
Betrieb von Rauchgas-Entstickungsanlagen mit DENOX-Katalysatoren
VGB Powertech 86 (2006), 72-77
- /Har 01/ Hartenstein, H.-U., Schlutig, A., Servatius, P., Gutberlet, H.
Experience with full-scale commercial regeneration of SCR-DeNOx catalyst
In Proceedings of "The Mega Symposium 2001", Paper 38
Chicago 2001
- /Har 03/ Harris, H.H., Pickering I.J., George, G.N.
Brevia: The chemical form of mercury in fish
Science 29 (2003), 1203
- /Hei 04/ Heidrich, R.
Minderung von Hg-Emissionen in Rauchgasen von Müllverbrennungs-
anlagen durch Goldamalgam-Bildung dargestellt am Beispiel der MVA Bonn
VDI-Wissensforum 431803 „Quecksilber-Emissionen, Mess- und
Minderungstechniken“ 13./14.10.2004 in Ratingen
- /Hoc 00a/ Hocquel, M., Hein, K.R.G., Unterberger, S.
Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung
Studie im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen
Stuttgart, 2000
- /Hoc 00b/ Hocquel, M., Unterberger, S., Spliethoff, H., Hein, K.R.G.
Verhalten von Quecksilber bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in
Kraftwerken
VDI Berichte Nr. 1540
VDI Verlag Düsseldorf 2000
- /Hoc 04/ Hocquel, M.
The behaviour and fate of mercury in coal-fired power plants with
downstream air pollution control devices
Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 251
VDI Verlag Düsseldorf 2004
- /Hug 03/ Huggins, F.E., Yap, N., Huffman, G.P., Senior C.L.
XAFS characterisation of mercury captured from combustion gases on
sorbents at low temperatures
Fuel Processing Technology 82 (2003), 167-196
- /Hug 99/ Huggins, F.E., Huffman, G.P.
XAFS examination of mercury sorption on three activated carbons
Energy & Fuels 13 (1999), 114-121
- /Kan 03/ Kanefke, R., Vosteen, B., Köser, H.
Vollständige Einbindung von oxidiertem Hg ins Wäscherwasser mittels
gleichartiger und/oder ungleichartiger Halogenwasserstoffe bzw. ihrer
Halogenidsalze („Hg-Komplexierung“)
VDI-Wissensforum 431802 „Quecksilber-Emissionen, Mess- und
Minderungstechniken“ 29./30.09.2003 in Düsseldorf

- /Kas 88/ Kast, W.
Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren
VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York 1988
- /Kel 89/ Keldenich, K.
Sorption von Quecksilber und anderen Schwermetallen an Aktivkohlen für die Reinhaltung von Wasser und Luft
Dissertation, Essen 1989
- /Kim 03/ Kim, C.S., Bloom, N.S., Rytuba, J.J., Brown, G.E. Jr.
Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods
Environmental Science Technology 37 (2003), 5102-5108
- /Koe 01/ Koebel, M., Elsener, M., Madia, G.
Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures
Industrial & Engineering Chemistry Research 40 (2001), 52-59.
- /Kol 90/ Kolar, J.
Stickstoffoxide und Luftreinhaltung: Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen, Wirkungen
Berlin u.a., Springer Verlag 1990
- /Kör 96/ Körber, R.W.
Studien zur Sorption von Quecksilber aus Abluftströmen an beschichteten Sorbentien mit anschließender Desorption und Wiedergewinnung des Metalls
Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 159
VDI Verlag Düsseldorf 1996
- /Kös 92/ Köser, H., Rosenthal, J.
Eigenschaften, Beurteilung und technischer Einsatz von Katalysatoren für die Stickoxidminderung in:
SCR-DeNOx-Katalysatoren - Qualitätssicherung, Beurteilung und neue Entwicklungen, 2 - 19
Haus der Technik Fachbuchreihe, Vulkan-Verlag Essen 1992
- /Laz 07/ Lazar, L., Köser, H., Balasanian, I., Bandrabur, F.
Catalytic destruction of aromatic VOCs on SCR-DeNOx commercial catalyst
Environmental Engineering and Management Journal - "Gh. Asachi"
Technical University of Iasi, Romania, 6 (2007), 13-20
- /Lee 03/ Lee, C.W., Srivastava, R.K., Ghorishi, S.B., Hastings, T.W., Stevens, F.M.
Study of speciation of mercury under simulated SCR NOx emission control conditions
In "Proceedings of the DOE-EPRI-USEPA-AWM Combined Power Plant Air Pollutant Control Symposium – The Mega Symposium" 2003

- /Lu 05/ Lu, J., Grégoire, D.C.
Speciation of inorganic mercury associated with solid matrices by thermal desorption coupled with ICP-MS
in "Mercury: Sources, measurements, cycles, and effects", Chapter 5, 79-93
London, Ontario 2005
- /Mac 03/ Machalek, T., Ramavajjala, M., Richardson, M., Richardson C.
Pilot evaluation of the flue gas mercury reactions across a SCR unit
in "Proceedings of the DOE-EPRI-USEPA-AWM Combined Power Plant
Air Pollutant Control Symposium – The Mega Symposium" 2003
- /Mar 00/ Martel, C.
Brennstoff- und lastspezifische Untersuchungen von Schwermetallen in
Kohlestaubfeuerungen
Dissertation Universität Stuttgart 2000
Fortschritt Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 225
VDI Verlag Düsseldorf 2000
- /Mor 01/ Mormann, Th. J., Jeitschko, W.
Redetermination of the chrytal structure of high-temperature modification of
the mercury (II) hexaoxodivanadate (V), β -HgV₂O₆
Z. Kristallogr. NCS 216 (2001), 3-4
- /Mun 01/ Munthe, J., Wängberg, I., Iverfeldt, Å., Petersen, G., Ebinghaus, R.,
Schmolke, S., Bahlmann, E., Lindquist, O., Strömberg, D., Sommar, J.,
Gårdfeldt, K., Feng, X., Larjava, K., Siemens, V.
Mercury species over Europe (MOE). Relative importance of depositional
methylmercury fluxes to various ecosystems
Final report for the European Commission
Directorate General XII. September 2001
- /Mus 97/ Muster, U.
Quecksilberfeingasreinigung mittels metall- und salzpartikelbelegter Träger-
materialen, Teil 2
UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 9 (1997), 23-32
- /Nik 05/ 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
- /Pau 98/ Paur, H.-R. , Büchele, H., Andreasson, S., Willms, R.
Minderung der Quecksilberemission einer Klärschlamm-Verbrennungs-
anlage
Chemie Ingenieur Technik 70 (1998), 310-314
- /Pre 06/ Presto, A.A, Granite, E.J.
Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas
Environmental Science Technology 40 (2006), 5601 -5609

- /Rei 97/ Reichl, F.-X.
Taschenatlas der Toxikologie – Substanzen, Wirkungen, Umwelt
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1997
- /Ric 02/ Richardson, C., Machalek, T., Miller, S., 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
- /Rid 02/ Riddle, S.G., Tran, H.H., Dewitt, J.G., Andrews, J.C.
Field, laboratory, and X-ray absorption spectroscopic studies of mercury
accumulation by water hyacinths
Environmental Science Technology 36 (2002), 1965-1970
- /Saz 94/ Sazonova, N.N., Tsykoza, L.T., Simakov, A.V., Barannik, G.B.,
Ismagilov, Z.R.
Relationship between sulfur dioxide oxidation and selective catalytic NO
reduction by ammonia on V₂O₅-TiO₂ catalysts doped with WO₃ and Nb₂O₅
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 52 (1994), 101-106
- /Sch 02/ Schröder, K.-D.
Messtechnische Begleitung einer zeitweisen Betriebsstörung einer MVA
durch erhöhten Quecksilbereintrag über den Müll
VDI-Wissensforum 431801 „Quecksilber-Emissionen, Mess- und
Minderungstechniken“ 26./27.09.2002 in Düsseldorf
- /Sch 04/ Schofield, K.
Let them eat fish: hold the mercury
Chemical Physics Letters 386 (2004), 65-69
- /Sei 94/ Seigneur, C., Wrobel, J., Constaninou, E.
A Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Inorganic Mercury
Environmental Science Technology 28 (1994), 1589-1597
- /Sen 05/ Senior, C.
Mercury oxidation across SCRs in coal-fired power plants
AWMA 98th Annual Conference 2005, Minneapolis, Paper 1202
- /Sen 06/ Senior, C.L.
Oxidation of mercury across catalytic reduction catalysts in coal-fired power
plants
Journal of the Air and Waste Management Association 56 (2006), 23-31
- /Sli 00/ Sliger, R.N., Kramlich, J.C., Marinov, N.M.
Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous
oxidation of mercury by chlorine species
Fuel Processing Technology 65-66 (2000), 423-438
- /Sta 99/ Stapf, D., Domschke, T.
Verbrennung chlorierter Kohlenwasserstoffe –
Cl₂-Bildung während der Rauchgasabkühlung
Chemie Ingenieur Technik 71 (1999), 1282-1285

- /Str 05/ Straube, S., Köser, H., Hahn, T., Vosteen, B.
Adsorption und Oxidation/Reduktion von Quecksilber in Reingas-SCR-
DeNOx-Anlagen
Chemie Ingenieur Technik 77 (2005), 1207-1208
- /Sva 93/ 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 & Engineering Chemistry Research 32 (1993), 826-834.
- /Swa 90/ Swaine, D.
Trace Elements in Coal
Butterworths & Co. (Publishers) Ltd. Sydney 1990
- /Tch 03/ Tchounwou, P.B., Ayensu, W.K., Ninashvili, N., Sutton, D.
Environmental Exposure to Mercury and Its Toxicopathologic Implications
for Public Health
Environmental Toxicology 18 (2003), 149-175
- /Tho 94/ Thomé-Kozmiensky, K. J.
Thermische Abfallbehandlung
EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, München 1994
- /TRGS 900/ Technische Regel für Gefahrstoffe 900
Ausgabe Januar 2006
- /UNEP/ United Nations Environment Program – Chemicals
Global Mercury Assessment
Geneva, Switzerland 2002
[http://www.chem.unep.ch/MERCURY/Report/Final%20report/final-
assessment-report-25nov02.pdf](http://www.chem.unep.ch/MERCURY/Report/Final%20report/final-assessment-report-25nov02.pdf) (22.12.2009)
- /Val 06/ do Valle, C.M., Santana, G.P., Windmüller, C.C.
Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by
thermodesorption analysis
Chemosphere 65 (2006), 1966-1975
- /Ver 01/ Vermeulen, T., Kaiser, G.
Catalysts in combustion equipment, stack gas purification simplified
Umwelt 7/8 (2001), 41-43
- /Vos 02/ Vosteen, B., Beyer, J., Bonkhofer, Th.-G.
Hg-Rückhaltung im reingasseitigen SCR-Katalysatorbett nach der Rauchgas-
wäsche einer Sonderabfall-Verbrennungsanlage
VDI-Wissensforum 431801 „Quecksilber-Emissionen, Mess- und
Minderungstechniken“ 26./27.09.2002 in Düsseldorf
- /Wei 93/ Weiß, S., Miltitzer, K.-E., Gramlich, K.
Thermische Verfahrenstechnik
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart 1993

- /Wen 92/ Went, G.T., Leu, L.J., Bell, A.T.
Quantitative structural analysis of dispersed vanadia species in TiO₂(anatase) supported vanadium pentoxide
Journal of Catalysis 134 (1992), 479-491
- /WHO/ WHO Guideline CAC/GL 7-1991
Guideline Levels for Methylmercury in Fish
http://siweb.dss.go.th/standard/Fulltext/codex/CXG_007E.pdf (22.12.2009)
- /Win 96/ Windmüller, C.C, Wilken, R.-D., Jardim, W.
Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis
Water, Air, and Soil Pollution 89 (1996), 399-416
- /17. BImSchV/ 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen
in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. August 2003
- /13. BImSchV/ 13. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen
in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. Juli 2003

Anhang

Anhang A: Symbolverzeichnis

Anhang B: Berechnung der monomolekularen Beladung

Anhang C: Ergänzende Daten zu den Versuchen aus Kapitel 5

Anhang D: Ergänzende Daten zu den Versuchen aus Kapitel 6

Anhang A: Symbolverzeichnis**a) Formelverzeichnis**

A	Oberfläche	mm^2
A_{Spez}	spezifische Oberfläche der Katalysatorelemente	m^2/m^3
a_m	Platzbedarf des adsorbierten Moleküls	m^2
B	Breite	mm
b	Anpassungsparameter	
d	Probendicke	mm
E	Strahlungsenergie	eV
E_A	Aktivierungsenergie der Reaktion	kJ/mol
E_A^I	scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion	kJ/mol
E_B	Bindungsenergie	eV
H	Höhe	mm
I	Intensität	
k	Geschwindigkeitskonstante	m/h
k_H	Henry-Koeffizient der Adsorption	$\text{mg/kg}\cdot\text{Pa}^{-1}$
n_m	monomolekulare Beladung	mol/g
N_L	Loschmidtsche Zahl	mol^{-1}
L	Länge	mm
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck	Pa
q_{isost}	isotherm ausgetauschte Wärmemenge	kJ/mol
q_a	adiabatisch ausgetauschte Wärmemenge	kJ/mol
R	universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
R^2	Bestimmtheitsmaß	
S	innere (BET-)Oberfläche	m^2/g
T	Temperatur	$\text{K}/^\circ\text{C}$
V_{Kat}	Katalysatorvolumen	mm^3
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/h
V_{ads}	adsorbiertes Volumen	ml
X	Beladung	mg/g
X_{mon}	monomolekulare Beladung	mg/g

\varnothing	Durchmesser	mm
θ	Bedeckungsgrad	
$\mu(E)$	energieabhängiger Absorptionskoeffizient	

b) Indizes

ads	adsorbiert
aus	Ausgang
ein	Eingang
el	elementar
g	Gasphase
geo	geometrisch
ges	gesamt
kat	Katalysator
ox	oxidiert
0	Anfangszustand

c) Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett und Teller
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
IPD	Inflection Point Difference
ppm	parts per million
RSF	Radial Structure Function
SCE	Sequentielle Chemische Extraktion
SCR	Selective Catalytic Reduction (Selektive Katalytische Reduktion)
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure

Anhang B: Berechnung der monomolekularen Beladung

Nach /Kas 88/ kann die innere Oberfläche eines technischen Adsorbens wie folgt bestimmt werden:

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_L \quad (C1)$$

mit n_m = monomolekulare Beladung

S = innere (BET-)Oberfläche in m^2/g

a_m = Platzbedarf des adsorbierten Moleküls in m^2

N_L = Loschmidtsche Zahl ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Dementsprechend kann bei Kenntnis der BET-Oberfläche ($S \text{ (BET)} = 63,5 \text{ m}^2/\text{g}$ für c 2.5 die monomolekulare Beladung berechnet werden. Die auf diese Weise ermittelten Werte für n_m sind jedoch nur bedingt anwendbar, da die mit verschiedenen Gasen bzw. Dämpfen ermittelten Werte für BET nicht identisch sind.

Hg^{el}

Molekülradius 151 pm \rightarrow Platzbedarf $a_m = 7,07 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

$\rightarrow n_m = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol Hg}^{\text{el}}/\text{g Kat} = \mathbf{300 \text{ mg Hg/g Kat}}$

HgCl₂

Molekül-, „Länge“ ca. $6,5 \text{ \AA} = 6,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Molekül-, „Höhe“ ca. $2,8 \text{ \AA} = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \rightarrow \text{max. Platzbedarf} = 1,82 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$

$\rightarrow n_m = 4,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol Hg}^{\text{el}}/\text{g Kat} = \mathbf{158 \text{ mg Hg/g Kat}}$

Anhang C: Ergänzenden Daten zu den Versuchen aus Kapitel 5

Tab. C.1 Überblick über die mittels XAFS untersuchten Referenzproben

Bezeichnung	Formel
Quecksilbervanadat	$\text{HgV}_2\text{O}_6 - \text{HgO(g):V}_2\text{O}_5 = 1:1$ $\text{HgO(g):V}_2\text{O}_5 = 2:1$
Quecksilber (I)-chlorid	Hg_2Cl_2
Quecksilber (II)-chlorid	HgCl_2
Quecksilber (I)-bromid	Hg_2Br_2
Quecksilber (II)-bromid	HgBr_2
Quecksilber (I)-iodid	Hg_2I_2
Quecksilber (II)-iodid	HgI_2
Quecksilberoxid (gelb)	HgO (g)
Quecksilberoxid (rot)	HgO (r)
Quecksilbersulfat	HgSO_4 $(\text{HgNH}_2)\text{Cl}$ $\text{HgN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Quecksilberoxid (rot)/Quecksilber(II)-chlorid-Gemisch, 1:1	$\text{HgO(r):HgCl}_2 = 1:1$
Quecksilberoxid (rot)/Quecksilber(II)-chlorid-Gemisch, 4:1	$\text{HgO(r):HgCl}_2 = 4:1$
Quecksilberoxid (rot)/Quecksilber(II)-chlorid-Gemisch, 1:4	$\text{HgO(r):HgCl}_2 = 1:4$

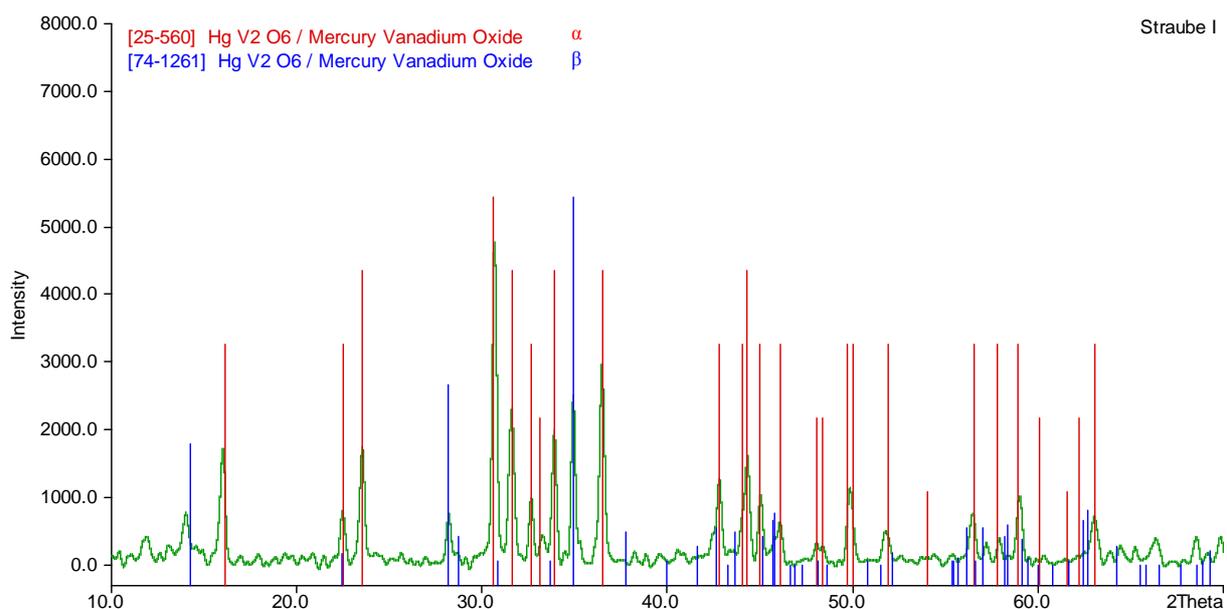


Abb. C.1 Ergebnis der pulverdiffraktometrischen Aufnahmen des Gemisches von HgO (g) und V_2O_5 ; $\text{HgO (g) : V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$

Tab. C.2 Quecksilbergehalte der mittels XAFS untersuchten Katalysatorproben

Probe	Hg-Gehalt / mg/kg
Hg ^{el} , c 2.5, 170°C	5020-5320
Hg ^{el} , c 2.5, 290°C	1640-3361
Hg ^{el} , c 2.5, 290°C + SCR-Gas	4541
Hg ^{el} , c 4.5, 290°C	1690
HgCl ₂ , c 2.5, 170°C	1410
HgCl ₂ , c 2.5, 290°C	791-1492

Anhang D: Ergänzenden Daten zu den Versuchen aus Kapitel 6

a) Berechnung von Flächen und Raumbelastung der eingesetzten Katalysatoren

Aus der Größe (Breite = B , Höhe = H , Länge = L) und der spezifischen Oberfläche A_{spez} der Katalysatorelemente sowie aus dem Gasvolumenstrom \dot{V} lässt sich gemäß Gleichung (D1) die Flächengeschwindigkeit AV und aus Gleichung (D2) die Raumgeschwindigkeit SV berechnen:

$$AV = \frac{\dot{V}}{A_{Kat, geo}} \quad \text{mit } A_{Kat, geo} = (A_{spez} \cdot B \cdot H \cdot L) \text{ mm}^2 \quad (D1)$$

$$SV = \frac{\dot{V}}{V_{Kat}} \quad \text{mit } V_{Kat} = (B \cdot H \cdot L) \text{ mm}^3 \quad (D2)$$

Tabelle D.1 gibt einen Überblick über die Abmessungen der eingesetzten Katalysatorproben und die gewählten Volumenströme sowie sich die daraus ergebenden Kennwerte AV und SV .

Tab. D.1: Kennwerte der eingesetzten Katalysatorelemente, $A_{spez} (c 2.5) = 760 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Katalysator	Volumenstrom, trocken [NI/h]	Volumenstrom, feucht [NI/h]	Länge des Elements [mm]	Breite/Höhe des Elements [mm]	AV [m/h]	SV [1/h]
c 2.5	240	282,4	250	17,5	4,9	3.670
	240	282,4	125	17,5	9,7	7380
	240	282,4	81	17,5	15	11.380
	240	282,4	62,5	17,5	19,4	14.750

In der Praxis liegen die Raumgeschwindigkeiten SV stationärer SCR-DeNO_x-Anlagen zwischen 300 und 40000 1/h, die entsprechenden Flächengeschwindigkeiten AV liegen zwischen 6 und 12 m/h /Kol 90/.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Sandra Straube, geboren am 11.07.1977 in Hennigsdorf, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Reingas-SCR-DeNOx-Anlagen“

selbständig verfasst habe und dass ich bei den der Dissertation zugrunde liegenden Arbeiten nur die Hilfe in Anspruch genommen habe, die ich in der Dissertation in Zitaten, Fußnoten oder einer Danksagung genannt und gewürdigt habe.

Halle, 23.12.09

Dipl.-Ing. Sandra Straube

Angaben zur Person und zum Bildungsgang

Sandra Straube geb. Bierögel
geboren am 11.07.1977 in Hennigsdorf,
wohnhaft in 06114 Halle, Wielandstr.23,
verheiratet, 2 Kinder

Ausbildung

<i>1984 - 1987</i>	POS Valentina Tereschkova Merseburg
<i>1987 - 1991</i>	POS Hermann Matern Merseburg mit erweitertem Russischunterricht
<i>1991 - 1996</i>	Domgymnasium Merseburg, Abschluss: Abitur (1,3)
<i>Fremdsprachen</i>	Englisch, Russisch, Französisch
<i>1996 - 2002</i>	Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachrichtung Umweltechnik, Thema der Diplomarbeit: Untersuchungen zur Chlor- und Brombildung an SCR-DeNO _x -Katalysatoren in thermischen Abfallbehandlungsanlagen, Abschluss: Diplom (1,6)

Praktika und Berufserfahrung

<i>28.07.1997 - 22.08.1997/ 04.05.1998 - 29.05.1998</i>	Grundpraktikum bei Atofina Deutschland GmbH, Niederlassung Leuna, Betriebsstätte Wasserstoffperoxid
<i>02.06.1998 - 31.03.2000</i>	Befristetes Arbeitsverhältnis (mit Unterbrechungen) als Laborantin bei Elf Atofina Deutschland GmbH, Niederlassung Leuna, Betriebsstätte Wasserstoffperoxid
<i>04.12.2000 - 09.02.2001</i>	Industriepraktikum bei SeitzSchenk Filtersystems GmbH Waldstetten
<i>19.02.2001 - 29.04.2001</i>	Industriepraktikum bei Lurgi Life Science GmbH Chemnitz
<i>01.05.2001 - 31.08.2001</i>	Werkstudentin bei Lurgi Life Science GmbH Chemnitz
<i>01.09.2002 - 14.09.2007</i>	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Umweltechnik des FB Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Arbeitsgruppe Luftreinhalte (z.T. als Promotionsstudentin mit Graduiertenförderung)
<i>seit 17.09.2007</i>	Betriebsingenieurin für Umweltschutz und Anlagensicherheit bei der Dow Olefinverbund GmbH Schkopau

Halle, 23.12.2009

Dipl.-Ing. Sandra Straube