

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Juli 2009 (30.07.2009)

PCT

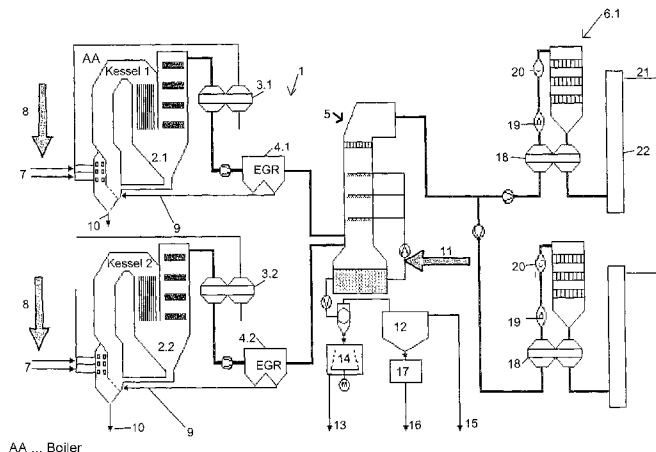
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2009/092575 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*B01D 53/50* (2006.01) *B01D 53/78* (2006.01)  
*B01D 53/64* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/000370
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Januar 2009 (22.01.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2008 005 742.8 23. Januar 2008 (23.01.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **VOSTEEN CONSULTING GMBH** [DE/DE]; Leopold-Gmelin-Strasse 80, 51061 Köln (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VOSTEEN, Bernhard, W.** [DE/DE]; Leopold-Gmelin-Str. 80, 51061 Köln (DE).
- (74) Anwalt: **GESKES, Christoph**; Maxton Langmaack & Partner, Postfach 51 08 06, 50944 Köln (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR MERCURY SEPARATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR QUECKSILBERABSCHIEDUNG



(57) Abstract: A method for separating mercury from flue gases of high-temperature facilities, particularly power plants and waste incineration plants, is proposed, wherein bromine and/or a compound containing bromine and/or a mixture of different compounds containing bromine is fed to the particularly multi-stage firing and/or the flue gas in a part of the facility connected downstream of the firing, wherein on contact of the compound containing bromine with the flue gas the temperature is at least 500°C, and incineration takes place in the presence of a sulfurous compound - such as sulfur dioxide SO<sub>2</sub>, optionally with the addition of sulfur and/or a sulfurous compound and/or a mixture of different sulfurous compounds. Next, the flue gas is subjected to multi-stage purification in particular, comprising at least one particularly multi-stage wet scrubbing process, wherein a substance is fed to a washing fluid of the wet scrubbing process in at least one of the washing stages, particularly the wet scrubbing process, comprising at least one alkali or earth alkali polysulfide or a mixture of several alkali or earth alkali polysulfides. In particular at least one polysulfide in the form of an aqueous solution is added for precipitating the dissolved mercury.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, vorgeschlagen, bei dem der insbesondere mehrstufigen Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500°C beträgt, und die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung - wie beispielsweise Schwefeldioxid SO<sub>2</sub>, gegebenenfalls

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/092575 A1



ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**(84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

---

unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt. Anschließend wird das Rauchgas einer insbesondere mehrstufigen Reinigung unterzogen wird, die mindestens eine insbesondere mehrstufige Nasswäsche umfasst, wobei einer Waschflüssigkeit der Nasswäsche in mindestens einer der Waschstufen insbesondere der Nasswäsche eine Substanz zugeführt wird, umfassend zumindest ein Alkali- oder Erdalkalipolysulfid oder eine Mischung mehrerer Alkali- und/oder Erdalkalipolysulfide zugeführt wird. Insbesondere wird zumindest ein Polysulfid in Form einer wässrigen Lösung zur Fällung des gelösten Quecksilbers zugesetzt.

## Verfahren zur Quecksilberabscheidung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur verbesserten und kostengünstigen nassen Abscheidung von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen und sonstigen thermischen Behandlungsanlagen.

In den Abgasströmen solcher Hochtemperaturanlagen ist häufig Quecksilber enthalten, das, einmal in die Umwelt gelangt, über die Nahrungskette auch vom Menschen aufgenommen wird. Die Quecksilberkonzentrationen im Abgas solcher Hochtemperaturanlagen, insbesondere von kohlegefeuerten Kraftwerken, sind zwar gering, aufgrund der großen Volumenströme ist die emittierte Quecksilberfracht jedoch erheblich. Es sind deshalb gesetzliche Emissionsgrenzwerte für die Quecksilberkonzentrationen bzw. die Quecksilberfrachten im emittierten Reingas insbesondere nach Abgasreinigung festgelegt worden, deren weitere Verminderung angestrebt wird.

Aus der Literatur sind eine Reihe von Verfahren zur Minderung solcher Quecksilberemissionen bekannt. Im Wesentlichen hat man zwischen Verfahren zur trockenen Quecksilberabscheidung, wie beispielsweise an Flugkoks als Teil der Flugasche und insbesondere Aktivkohlen, und Verfahren zur nassen Quecksilberabscheidung in Rauchgaswäschern zu unterscheiden. Trockene und nasse Abscheidungsverfahren erfordern eine möglichst weitgehende Quecksilberoxidation, vorzugsweise vorab, das heißt schon im Rohgas. Im Allgemeinen wird angestrebt, das im Hochtemperaturbereich zunächst elementar vorliegende, gasförmige Quecksilber in seine oxidierte Form, das so genannte ionische Quecksilber, zu überführen, das sich – im Gegensatz zum elementaren Quecksilber – weitgehend auswaschen beziehungsweise adsorptiv abscheiden lässt.

Ein besonders vorteilhaftes Verfahren ist in DE 102 33 173 B4 beschrieben. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass dem Rauchgas in der Hochtemperaturzone Brom zugeführt wird. Das Brom kann in Form von Bromverbindungen oder bromhaltigen Abfällen wie auch in elementarer Form zugesetzt werden. Hierbei wird das Quecksilber, vorzugsweise bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefeldioxid, sehr weitgehend in die oxidierte Form überführt. Schwefel braucht – von Ausnahmefällen wie der Verbrennung bromreicher (Sonder-)Abfälle abgesehen – häufig nicht zugesetzt werden, da er mit den verbrannten Stoffen, wie beispielsweise den Kohlen, in ausreichender Menge eingebracht wird.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zeichnet sich gegenüber bekannten Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen dadurch aus, dass die erwünschte vollständige Oxidation des Quecksilbers mit geringen Zusätzen an bromhaltigen Verbindungen und somit vergleichsweise geringen Betriebsmittelkosten erzielt wird; im Übrigen ist der apparative Aufwand zur Einbringung des Oxidationsmittels gering. Die Oxidation des Quecksilbers mittels bromhaltiger Zusätze ist – im Gegensatz zur Oxidation mit chlorhaltigen Zusätzen – effektiver und zugleich weitgehend unempfindlich gegen das Schwefeldioxid, wie es in Kraftwerksrauchgasen oder Rauchgasen aus Abfallverbrennungsanlagen meist vorliegt. Im Gegensatz zum freigesetzten Chlor wird nämlich das freigesetzte Brom im Bereich hoher Temperaturen nicht von  $\text{SO}_2$  verzehrt. Darüber hinaus ist das brombasierte Verfahren für die Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen von unterschiedlichsten Hochtemperaturprozessen geeignet.

Es hat sich nun gezeigt, dass das im Waschwasser der Rauchgaswäsche gelöste oxidierte Quecksilber teilweise zum hochflüchtigen elementaren Quecksilber reduziert und dann wegen seiner Wasserunlöslichkeit reemittiert wird, das heißt ins gewaschene Reingas übergehen kann. Diese Reduktion erfolgt überwiegend durch Hydrogensulfit, das im Wäscherwasser bei gleichzeitiger  $\text{SO}_2$ -Abscheidung gebildet wird. Dadurch sind der Quecksilberabscheidung Grenzen gesetzt, die man nur mit überhöhtem Halogenidgehalt im Wäscherwasser überwinden kann.

Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt, wie eine Reemission des Quecksilbers aus der wässrigen Phase von Rauchgaswäschern vermieden werden kann. Diesen Verfahren ist gemeinsam, dass versucht wird, eine Reduktion des gelösten oxidierten Quecksilbers zu verhindern. Dies kann beispielsweise durch eine Quecksilber-Komplexierung mittels Halogeniden wie im Wäscherwasser gelöstem Chlorid oder Bromid bewirkt werden, wobei Bromid nach Kanefke R. "Vollständige Entbindung von oxidiertem Hg ins Wäscherwasser mit Halogenwasserstoffen bzw. ihren Halogenidsalzen (Hg-Komplexierung)", VDI-Wissensforum, Seminar 431803 am 13. - 14.10.2004 nachweislich wirksamer ist als Chlorid. Eine weitere Möglichkeit besteht beispielsweise in der Fällung des gelösten Quecksilbers, sei es als Sulfid  $\text{HgS}$  oder z. B. als TMT-Hg-Komplex. Für eine sulfidische Fällung kommen anorganische wie auch organische Schwefelverbinden in Frage.

So beschreibt zum Beispiel US 7,037,474 B2 ein Verfahren, bei dem das Quecksilber zunächst mittels chlorhaltiger Zusätze oxidiert wird und dann im Wäscherwasser durch diesem zugesetzten Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  oder durch Zusatz anderer Substanzen wie beispielsweise sulfidischer Abwässer, Abwässer aus der Papierfabrikation, Thioacetamid

oder Alkalisulfide in Form von HgS ausgefällt wird. Hierzu sei auch auf Renninger, S.A. et al.: "Using wet FGD systems to absorb mercury", POWER im Oktober 2004, Seiten 44 bis 49, hingewiesen. Dabei ist zu bedenken, dass der technische Umgang mit Schwefelwasserstoff oder beispielsweise Natriumhydrogensulfid nicht unproblematisch ist.

5

US 6,447,740 B1 beschreibt die Fällung des oxidierten Quecksilbers mittels Alkalijodid. Dabei ist zu bedenken, dass Jod sehr teuer ist.

10

Likata, A. beschreibt in "Coal-Fired Power Plant Mercury Control by Injecting Sodium Tetrathiosulfide" im ICAC Forum 03 ein Verfahren zur Quecksilbersulfidierung schon im Rauchgas, dadurch gekennzeichnet, dass Natriumtetrathiosulfid  $\text{Na}_2\text{S}_4$  bei Temperaturen um  $170^\circ\text{C}$  ins Rauchgas injiziert wird. Das Natriumtetrathiosulfid zersetzt sich im heißen Rauchgas schnell und setzt hochaktiven Schwefel frei, der noch im Rauchgas oder beispielsweise an einem nachgeschalteten Gewebefilter zu HgS als Feinstaub führt.

15

Eine Einblasung von Natriumtetrathiosulfid in Kraftwerksrauchgas von ca.  $165^\circ\text{C}$  nach Elektrofilter und kurz vor REA-Wäscher und nachfolgendem Eintrag in den REA-Wäscher hinsichtlich der Quecksilberabscheidung keinen Erfolg. Das Akronym REA steht für Rauchgasentschwefelungsanlage.

20

In US 5,762,807 dagegen wird ein Verfahren zur Quecksilbersulfidierung vorgeschlagen, bei dem eine in definierter Weise hergestellte Mischung aus dem Reaktionsprodukt von Schwefel mit Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden unter Zusatz eines Alkalisulfits wie beispielsweise  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und/oder  $\text{NaHSO}_3$  als wässrige Lösung ins Rauchgas von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und/oder anderen Hochtemperaturprozessen oder in die Rauchgaswäsche erfolgen soll.

25

In DE 38 229 22 C2 und EP 0 349 671 B1 ist die Herstellung und Verwendung einer Calciumpolysulfidmischung für die Schwermetallfällung aus Abwässern beschrieben worden.

30

Eine weitere, vielfach mit Erfolg angewendete Methode zur Fällung von Quecksilber in Wäschern oder aus Wäscherabwässern fußt auf dem Einsatz von Trimercapto-s-triazin-Natriumsalz (TMT) als Fällungsmittel. TMT kann allerdings nicht in stark sauren Waschwässern eingesetzt werden, da es sich bei niedrigen pH-Werten zersetzt und damit unwirksam wird, das heißt der Einsatz von TMT beschränkt sich auf schwach saure oder neutral beziehungsweise alkalisch arbeitende Wäscher.

35

Allen vorgenannten Verfahren ist gemeinsam, dass ihre Wirkung von der spezifischen Rauchgasqualität des Hochtemperaturprozesses abhängt, das heißt von seiner Art – zum Beispiel Hochtemperaturverbrennung, wie in einem kohlegefeuerten Schmelzkammerkessel, oder Niedertemperaturverbrennung, wie in einer stationären oder zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung - sowie von dem Brennstoff und den zugehörigen Verbrennungsparametern. Darüber hinaus hängt die Wirkung auch von der Art der Rauchgaswäsche, wie beispielsweise ein ein- oder mehrstufiges Wäschersystem, und den zugehörigen Wäscherparametern – wie beispielsweise pH-Wert, Frischwasserabschlämmraten, Wäscherzwangsbelüftung, Gipsbildung bei kalksteinbasierter Entschwefelung, feststoffarme Entschwefelung mittels NaOH ab.

Beispielsweise lässt sich eine Fällung mit TMT nicht in den extrem sauren Waschwässern in der ersten Wäscherstufe hinter Abfallverbrennungsanlagen durchführen, wohl aber in der nachfolgenden schwach sauren, neutral oder alkalisch betriebenen zweiten Wäscherstufe.

Es wurde auch die Fällung mit TMT im Labormaßstab – so genanntes bench-scale – beziehungsweise im Pilotmaßstab – so genanntes pilot-scale - beziehungsweise in Kraftwerken selbst – so genanntes full-scale - untersucht. Beispielsweise erfolgten Untersuchungen an einem Modellwäscher im Labor, der mit nachgestellten Modellabgasen beaufschlagt und durch NaOH-Zugabe von Feststoffen freigehalten wurde. Bei pH-Werten von 5 bis 6 wurden dabei gute Ergebnisse erzielt. Solche guten Ergebnisse konnten jedoch im Betriebstest an mehreren kalksteinbasierten und daher gipshaltigen Kraftwerks-REAs (REA bedeutet Rauchgasentschwefelungsanlage) nicht reproduziert werden.

Außer der physikochemischen Fällwirkung ist natürlich der spezifische Verbrauch und der Preis der Fällmittel von Bedeutung. Zusätzlich interessieren daneben auch ökotoxikologische Eigenschaften der Fällmittel. Neben der möglichen Gefährdung im Umgang mit einem Fällmittel wie beispielsweise im Fall von Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid interessieren – im Hinblick auf den weiteren Verbleib der nachbehandelten Abwässer, zum Beispiel Schwermetall-Nachfällung – auch die aquatische Toxizität, Abbaubarkeit und Mutagenität der Fällmittel. Hinsichtlich aquatischer Toxizität zeigen einige organische Schwefelverbindungen, wie zum Beispiel Natriumtrithiocarbonat oder Dimethyldithiocarbamat, unter anderem eine erhebliche Fischtoxizität.

Bei kalksteinbasierter Rauchgasentschwefelung in Nass-REAs wird Gips beziehungsweise Calciumsulfat-dihydrat erzeugt, der – bei hinreichender Reinheit – in der Gipsindustrie

verwendet wird. Das Calciumsulfatdihydrat wird thermisch kalziniert, sei es in Stuckgipskochen oder Stuckgips-Drehrohröfen. Der gebrannte Gips dient zur Herstellung von Baustoffen für den Innenausbau. Bei der Kalzination des Gipses sollte kein Quecksilber freigesetzt werden. Auch die erzeugten Gipsprodukte dürfen kaum Quecksilber enthalten.

5 Deshalb sollte bei der Quecksilberfällung eine Verunreinigung des Gipses mit Quecksilberverbindungen jeder Art vermieden werden.

Aufgabe ist ein universell anwendbares, verbessertes Verfahren zur nassen Abscheidung von Quecksilber aus den Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen bereitzustellen. Das  
10 Verfahren soll sowohl bei der Kohleverbrennung in Kraftwerken als auch in der Abfallverbrennung einsetzbar und preiswert sein. Dabei soll es eine substanzielle Minderung der luft- und wasserseitigen Quecksilberemission bewirken. Ein Nebenprodukt wie Gips soll nur in geringem Maße mit Quecksilberverbindungen belastet sein. Insbesondere soll eine Restbelastung von Quecksilber im Gips in thermisch stabiler Form vorkommen.

15

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mittels eines Verfahrens nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Es wird ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, vorgeschlagen, bei dem der insbesondere mehrstufigen Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas  
20 mindestens 500 °C beträgt, und die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung – wie beispielsweise Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$ , ohne oder unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt. Anschließend wird das Rauchgas einer insbesondere mehrstufigen Reinigung unterzogen, die mindestens eine insbesondere mehrstufige Nasswäsche umfasst, wobei einer Waschflüssigkeit der Nasswäsche in mindestens einer der Waschstufen insbesondere der Nasswäsche mindestens eine Substanz zugeführt wird, umfassend zumindest ein Alkali- oder Erdalkalipolysulfid oder eine Mischung mehrerer Alkali- und/oder Erdalkalipolysulfide zugeführt wird. Insbesondere wird  
30 zumindest ein Polysulfid in Form einer wässrigen Lösung zur Fällung des gelösten  
35 Quecksilbers zugesetzt.

Beansprucht ist auch ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, bei dem der ggf. mehrstufigen Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500 °C beträgt, die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung (SO<sub>2</sub>), unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt und anschließend das Rauchgas einer ggf. mehrstufigen Nasswäsche unterzogen wird, wobei der Waschflüssigkeit in mindestens einer der Waschstufen ein Alkali- oder Erdalkalipolysulfid oder eine Mischung mehrerer Alkali- und/oder Erdalkalipolysulfide zugeführt wird, gegebenenfalls auch mit weiteren Substanzen, insbesondere in Mischung mit einem und/oder mehreren Alkali- und/oder Erdalkalipolysulfiden.

15

Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens ist, dass das ausgewaschene Gips weitgehend quecksilberfrei ist und – so ein Restgehalt Quecksilber vorliegt – dieses als thermisch stabiles HgS im Gips gebunden ist. Des Weiteren sinkt überraschenderweise die zuzugebende Brommenge, so dass die entsprechenden Kosten für bromhaltige Verbindungen reduziert werden.

20

Hochtemperaturanlagen sind beispielsweise Kraftwerke, insbesondere Kohlekraftwerke, oder Abfallverbrennungsanlagen. Auch ist das Verfahren auf andere Hochtemperaturanlagen anwendbar.

25

In einer Ausgestaltung ist vorgesehen, dass die Feuerung einstufig ist. Eine weitere Ausgestaltung sieht eine zweistufige Feuerung vor. Auch ist in weiteren Ausgestaltungen vorgesehen, dass die Feuerung mehr als zwei Stufen aufweist.

30

Das Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen wird in einer Ausgestaltung der Feuerung zugeführt. In einer weiteren Ausgestaltung wird Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil zugeführt. In einer weiteren Ausgestaltung wird Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen der Feuerung und einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil zugeführt. Vorzugsweise wird Natriumbromid (NaBr), insbesondere in einer wässrigen Lösung, zugeführt. Wei-

35

terhin sind Ausgestaltungen vorgesehen, in denen  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{KBr}$  und/oder  $\text{NH}_4\text{Br}$  zugesetzt wird. Auch ist in einer Ausgestaltung vorgesehen, dass Bromverbindungen verwendet werden, die unter den Bedingungen des heißen Rauchgases  $\text{HBr}/\text{Br}_2$  freisetzen, beispielsweise mit Unterstützung durch Sulfatierung der Verbindungen mittels  $\text{SO}_2$  im  
5 Rauchgas. Insbesondere können auch organische Bromverbindungen, wie diese beispielsweise in Flammenschutzmitteln vorkommen, verwendet werden. Insbesondere können auch Abfälle von elektronischen Geräten wie beispielsweise Fernsehgeräthäuse und andere elektronische Abfälle mit vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Abfalls, Brom.

10

Die Verbrennung geschieht in einer Ausgestaltung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung. Beispielsweise ist Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) in einer Ausgestaltung vorgesehen. Insbesondere wird dem Feuerraum Schwefel zugeführt, aus dem durch die Verbrennung  $\text{SO}_2$  entsteht. So kann eine schwefelhaltige Verbindung in schwefelhaltigen Kohlen vor-  
15 handen sein. In einer weiteren Ausgestaltung ist vorgesehen, dass die Verbrennung unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt. So kann beispielsweise Schwefeldioxid dem Verbrennungsmaterial zugeführt und/oder in den Brennraum eingeführt werden. Auch ist in einer Ausgestaltung vorgesehen, dass die Verbrennung in Ge-  
20 genwart einer bereits vorzugsweise im Brenngut vorhandenen schwefelhaltigen Verbindung sowie unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt.

20

Die Zugabe einer bromhaltigen Verbindung führt zu einer Gasphasenreaktion zwischen  
25 Quecksilber und Brom in Gegenwart von Schwefeldioxid. Da bei üblichen Verbrennungs- und sonstigen Hochtemperaturprozessen in der Regel Schwefeldioxid, beispielsweise Kohle oder Abfall, entsteht, ist für eine Ausgestaltung des Verfahrens in der Regel ein ausreichendes Angebot einer schwefelhaltigen Verbindung vorhanden. Ein ausreichendes Angebot liegt vor, wenn unter Zugabe einer bromhaltigen Verbindung zu der Feuerung  
30 der Gehalt an Schwefeldioxid im Rauchgas vor der Rauchgasreinigung deutlich größer als Null ist. Wird beispielsweise bei einem Verbrennungsprozess kein oder nicht ausreichend Schwefeldioxid gebildet, kann dem Prozess eine schwefelhaltige Verbindung zugeführt werden. Dies kann in Form von freiem oder gebundenem Schwefel, beispielsweise Schwefelgranulat, Abfallschwefelsäure oder anderer schwefelreicher Abfallstoffe, erfol-  
35 gen. Darüber hinaus kann insbesondere auch zur Minderung eines zu hohen Gehalts an freien Halogenen im Rauchgas eine schwefelhaltige Verbindung zugesetzt werden, wenn zum Beispiel mehr bromhaltige Verbindung zugeführt worden ist, als zur Oxidation des

30

35

vorliegenden Quecksilbers notwendig ist. Die Zudosierung einer schwefelhaltigen Verbindung kann beispielsweise nach dem in Patentanmeldung DE 101 31 464 A1 beschriebenen Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogenierter Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen erfolgen. Die Offenbarung der DE 101 31 464 A1 wird hiermit vollumfänglich zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemacht. Nach diesem Verfahren wird in den primären und/oder sekundären Feuerraum Schwefel oder ein entsprechender Schwefelträger geregelt zudosiert. Die Regelung der Schwefelmenge erfolgt im Wesentlichen proportional zur mit den Abfällen eingetragenen aktuellen Halogengesamtfracht im Kesselrauchgas. Der zudosierte Schwefel verbrennt im Feuerraum zu Schwefeldioxid, was kesselintern zu einer weitgehenden Unterdrückung zwischenzeitlich gebildeter freier Halogene im Kesselrauchgas sowie nachfolgend zur stabilen Halogenbindung in der alkalischen Wäsche führt. Die Zudosierung von Schwefel wird so geregelt, dass der Soll-Schwefeldioxidgehalt im Rauchgas am Kesseleingang oder der Soll-Schwefeldioxidrestgehalt am Kesselende, das heißt im Kesselrohgas vor einer beispielsweise nassen Rauchgasreinigung, im stationären Betriebszustand über einen einfachen primären Regelkreis eingehalten werden.

Die Reinigung des Rauchgases erfolgt in einer bevorzugten Ausgestaltung in einer Stufe. In einer weiter bevorzugten Ausgestaltung sind zumindest zwei Stufen der Rauchgasreinigung vorgesehen. Vorzugsweise umfasst die Reinigung zumindest eine Rauchgaswäsche. In einer weiteren Ausgestaltung ist vorgesehen, dass die Rauchgaswäsche zumindest zweistufig ist.

Die DE 102 33 173 B4, deren Offenbarung hiermit vollumfänglich zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemacht wird, beschreibt eine brombasierte Oxidation des Quecksilbers. In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird eine brombasierte Oxidation des Quecksilbers insbesondere mit dem Zusatz wässriger Lösungen von Alkali- oder Erdalkalipolysulfiden direkt zum kalksteinbasierten REA-Wäscher, vorzugsweise nach Kohlekesseleln, beziehungsweise direkt zu den Wäscherstufen eines mehrstufigen Wäschersystems, insbesondere nach einer Abfallverbrennung oder anderen Hochtemperaturprozessen, kombiniert.

In einer weiteren Ausgestaltung ist das Polysulfid ein Gemisch von Natriumpolysulfiden. Insbesondere sind dem Polysulfid-Gemisch andere Sulfide und/oder schwefelhaltiger Anionen beigemischt. In einer Ausgestaltung umfasst das Gemisch zumindest Thiosulfat. Weiterhin ist in einer Variante vorgesehen, dass das Polysulfid ein Gemisch von Calcium-

polysulfiden ist. Insbesondere ist in einer Ausgestaltung eine Beimengung anderer Sulfide und/oder schwefelhaltiger Anionen, vorzugsweise zumindest Thiosulfat, vorgesehen.

- Eine weitere Ausgestaltung sieht vor, dass die Polysulfide der Waschflüssigkeit in Form einer wässrigen Lösung oder als Aufschlämmung zugeführt werden. Insbesondere werden die Polysulfide in homogener wässriger Lösung oder – bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenzen – als Aufschlämmung von suspendierenden Feststoffen in der wässrigen Phase zugeführt.
- 5
- 10 Gemäß einer weiteren Variante ist vorgesehen, dass das Polysulfid Anionen mit 3 und 4 Schwefelatomen als wesentliche Bestandteile enthält. Auch ist gemäß einer Variante vorgesehen, dass der Waschflüssigkeit oder der verwendeten Polysulfidlösung Alkali- oder Erdalkalibromid zugesetzt wird.
- 15 Das Massenverhältnis Polysulfid - gerechnet als fällungsaktiver Schwefel - zu Quecksilber  $Hg_{ges}$  ist gemäß einer Ausgestaltung zwischen 0,5 und 40. Das Massenverhältnis  $Br_{ges}$  zu  $Hg_{ges}$  beträgt in einer Ausgestaltung mindestens 10 mg  $Br_{ges}/mg Hg_{ges}$ , und liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 25 mg  $Br_{ges}/mg Hg_{ges}$  bis insbesondere etwa 1000 mg  $Br_{ges}/mg Hg_{ges}$ , weiterhin bevorzugt in einem Bereich bis etwa 500 mg  $Br_{ges}/mg Hg_{ges}$ , noch weiter
- 20 bevorzugt in einem Bereich bis etwa 300 mg  $Br_{ges}/mg Hg_{ges}$ .

Fällungsaktiver Schwefel ( $S_{akt}$ ) ist der Anteil des Schwefels, der als Sulfid-Ion ( $S^{2-}$ ) für die sulfidische Schwermetallfällung verfügbar ist. Analytisch ermittelt wird die Menge von  $S_{akt}$  durch Fällung mit geeigneten Schwermetallionen bei beispielsweise  $Cd^{2+}$  und analytischer

25 Bestimmung des sulfidisch gefällten Schwermetalls.

$Hg_{ges}$  als Hg-Fracht beziehungsweise Hg-Massenstrom im Rauchgas wird vorzugsweise berechnet aus dem analytisch ermittelten Hg-Gehalt des verbrannten Stoffes wie beispielsweise Abfall, Klärschlamm oder Kohle multipliziert mit dessen Mengenstrom. Die

30 entsprechende  $Hg_{ges}$ -Konzentration im Rauchgas ergibt sich, indem der genannte Hg-Massenstrom durch den Volumenstrom des Verbrennungsgases unter Standardbedingungen geteilt wird. Der Verbrennungsgasvolumenstrom lässt sich auf Basis einer Elementaranalyse und unter Bezug auf den Sauerstoffgehalt im Rauchgas berechnen. Die spezifische Verbrennungsgasmenge beträgt bei Verbrennungen deutscher Steinkohle

35 unter 3 Vol-% Rest- $O_2$  etwa 10  $Nm^3$  tr./kg wasserfreier Kohle. Die Einheit  $Nm^3$  steht dabei für Normkubikmeter. Bei Abfällen wie Klärschlamm kann dies beispielsweise 6 bis 8  $Nm^3$  tr./kg Klärschlamm Trockensubstanz sein, je nach Sauerstoffgehalt von beispielsweise

6 Vol-% bei Wirbelschichtfeuerung bis 11 Vol-% beispielsweise bei Drehrohrofen-Feuerung.

- 5 Auch ist in einer Ausgestaltung vorgesehen, dass insbesondere mit Alkali- und/oder Erdalkalibromiden versetzte Polysulfide REA-Wäschern kohlegefeuerter Kraftwerke zugesetzt werden. In einer weiteren Ausgestaltung ist vorgesehen, dass die gegebenenfalls mit Alkali- und/oder Erdalkalibromiden versetzte Polysulfide den Wäscherstufen von Abfallverbrennungsanlagen zugesetzt werden.
- 10 Insbesondere sieht eine Variante vor, dass die Dosierung von Polysulfiden und/oder von Brom oder Bromverbindungen als Oxidationsmittel automatisch nach dem beispielsweise kontinuierlich gemessenen Gehalt an Quecksilber im Reingas nachgeregelt wird. Auch kann der Gehalt an Quecksilber diskontinuierlich oder in Stichproben ermittelt werden.
- 15 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polysulfide lassen sich in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkali- oder Erdalkalihydroxide mit elementarem Schwefel herstellen, und sind bevorzugt Mischungen verschiedener schwefelhaltiger Salze umfassend als Hauptbestandteil Polysulfid-Verbindungen (Polysulfidgemisch), bevorzugt mit  $S_3^{2-}$ -,  $S_4^{2-}$ - und  $S_5^{2-}$ -Anionen. Sie enthalten bevorzugt neben geringen Mengen an Sulfid, Hydrogensulfid und anderen schwefelhaltigen Anionen größere Anteile an Thiosulfat sowie als wesentliche Bestandteile Polysulfide, mit Tri-, Tetra- und Polysulfid ( $S_3^{2-}$ -,  $S_4^{2-}$ - und  $S_5^{2-}$ -Anionen) als Hauptkomponenten, und sind bevorzugt in neutraler und alkalischer Lösung stabil. In saurer Lösung werden die den Polysulfiden zugrunde liegenden Polyschwefelwasserstoffe – so genannte Sulfane – freigesetzt, die langsam zu  $S_x$  beziehungsweise zu  $H_2S$  zerfallen. In einer bevorzugten Ausgestaltung einer Polysulfidmischung umfasst diese mehrere Polysulfide  $Na_2S_x$  mit im Mittel  $x > 5$ , also mehr S-Atomen als im Tetrasulfid  $Na_2S_4$  vorhanden, wobei bevorzugt für  $x$  eine Verteilung von 2 bis 7 vorgesehen ist. Vorzugsweise liegt bei  $x = 3, 4, 5$  das Maximum. Der füllungsaktive Schwefelgehalt der eingesetzten Polysulfid-Materials beziehungsweise -Mischung beträgt bevorzugt mindestens 18 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 22 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Materials beziehungsweise der Mischung.
- 20  
25  
30

- Weitere Komponenten in der Polysulfidmischung können unter anderem Natriumthiosulfat ( $Na_2S_2O_3$ ), Natriumhydroxid, Kaliumbromid und/oder ein anderes Alkali- oder Erdalkalibromid einschließlich Ammoniumbromid sein. Vorzugsweise weist die Polysulfidmischung Polysulfid-Anionen auf, die im Alkalischen zweifach negativ sind und zu  $2Na^+$  und  $S^{2-}$  ( $S^{2-}$ -Ionen) dissoziieren.  $Y$  kann 0, 1, 2, 3, 4 oder größer 4 sind.
- 35

Überraschend hat sich gezeigt, dass sich für die Abscheidung von Quecksilber aus den Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen die Kombination von Brom als Oxidationsmittel und von Polysulfid als dem Wäschersystem direkt zugesetztes Fällungsmittel in besonderer Weise eignet und dabei sowohl in der Reinigung der Rauchgase von Kraftwerksfeuerungen als auch von Abfallverbrennung oder anderen Hochtemperaturprozessen vorteilhaft eingesetzt werden kann, obwohl die Bedingungen in den betreffenden Wäschersystemen sehr verschieden sind.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen gehen aus den nachfolgenden Zeichnungen hervor. Die dort dargestellten Weiterbildungen sind jedoch nicht beschränkend auszulegen, vielmehr können die dort beschriebenen Merkmale untereinander und mit den oben beschriebenen Merkmalen zu weiteren Ausgestaltungen kombiniert werden. Des Weiteren sei darauf verwiesen, dass die in der Figurenbeschreibung angegebenen Bezugszeichen den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung nicht beschränken, sondern lediglich auf die in den Figuren gezeigten Ausführungsbeispiele verweisen. Gleiche Teile oder Teile mit gleicher Funktion weisen im Folgenden die gleichen Bezugszeichen auf. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Skizze eines kohlebefeueren Industriekraftwerks,
- 20 Fig. 2 eine Skizze einer Drehrohrfeuerung,
- Fig. 3 ein Diagramm zum Anstieg der Quecksilberbelastung eines REA-Gipses mit der Hg-Fracht im Rohgas,
- Fig. 4 eine Skizze einer mehrstufigen Rauchgaswäsche,
- Fig. 5 ein betriebliches Messergebnis an einer Ofenanlage,
- 25 Fig. 6 ein Diagramm einer Optimierung einer Klärschlamm-Verbrennungsanlage,
- Fig. 7 eine Analyse einer Variation des Massenverhältnisses  $S^{2-}/Hg$  und Natriumbromid, und
- Fig. 8 die Analyse nach Fig. 7 mit geänderter Abzisse.

30 Fig. 1 zeigt beispielhaft die Skizze eines kohlebefeueren Industriekraftwerks 1 mit zwei parallelen Schmelzkammerkesseln 2.1, 2.2 mit Luftvorwärmern 3.1, 3.2, Elektrofiltern 4.1, 4.2, und nachfolgend mit einer gemeinsamen, kalksteinbasierter Nass-REA 5 und sowie zwei nachgeschalteten tail-end-SCR-DeNOx-Entstickungsanlagen 6.1. 6.2.

35 Insbesondere ist aus Fig. 1 ein erfindungsgemäßer Verfahrensablauf einer Abgasreinigung zu erkennen. Kohle 7 wird mit  $CaBr_2$  8 angereichert. Diese wird den Schmelzkesseln 2 zugeführt. Mittels der Elektrofilter 4 wird Staub aus dem Abgas gefiltert und über

eine Staubrückführung 9 dem Schmelzkesseln 2 wieder zugeführt. Ein Granulat 10, das insbesondere Schlacke aufweist, wird aus dem Schmelzkessel 2 entfernt und vorzugsweise deponiert oder wiederverwertet.

5 Das von Staub befreite Gas wird einem Nass-REA 5 zugeführt. Dort wird Polysulfid 11 zugeführt. Ein REA-Gips 13 wird über eine Zentrifuge 14 abgeschieden. Eine Hydrozyklonbehandlung 12 scheidet Abwasser 15 vom RAA-Schlamm 16. Der RAA-Schlamm 16 wird vorzugsweise in einer Filterpresse 17 gepresst beziehungsweise entwässert. RAA-Schlamm steht hier für REA-Abwasser-Aufbereitungs-Schlamm beziehungsweise Fein-  
10 schlamm im REA-Abwasser, der mit diesem zur REA-Abwasser-Aufbereitungsanlage strömt.

Das Gas wird anschließend in den DeNOx-Entstickungsanlagen 6 entstickt. Die DeNOx-Entstickungsanlage 6 weist zumindest einen Gasvorwärmer 18, einen Erdgasbrenner 19  
15 und eine Ammoniakdosierung 20 auf. Danach verlässt das Reingas 21 den Kamin 22.

Fig. 2 zeigt als weiteres erfindungsgemäßes Beispiel eine Drehrohrfeuerung für feste, pastöse und flüssige Sonderabfälle mit Abhitzekeessel 23 und nachfolgend mit einer zweistraßigen mehrstufigen Nasswäsche 24, Kondensationselektrofilter 25 und mit einer  
20 gemeinsamen tail-end-SCR-DeNOx-Entstickungsanlage 6.

Weiterhin zeigt Fig. 2, dass Gebindemüll 26, Flüssigabfall 27 und Bunkermüll 28 erst in einem Drehrohofer-Brenner 29 daraufhin in einem Nachbrennkammer-Brenner 30 und im Anschluss im Abhitzekeessel 23 verbrannt werden. Vor der Verbrennung wird der Müll 26,  
25 27, 28 mit NaBr 31 angereichert.

Dem sauren Wäscher 32 wird in einer Ausgestaltung Polysulfid 33 zugegeben. In einer weiteren Ausgestaltung wird dem alkalischen Wäscher 34 Polysulfid 33 zugegeben. Die Zugabe des Polysulfids 33 kann erfindungsgemäß sowohl zu dem alkalischen Wäscher  
30 34 als auch zu dem sauren Wäscher 32 oder beiden erfolgen. Insbesondere wird dem SRW 35 Wasser 36 zugeführt. Das saure Abwasser 37 und das alkalische Abwasser 38 werden abgeführt.

Dem Gas wird Feinstaub 39 über den Kondensationsfilter 25 entzogen. Gegebenenfalls  
35 werden Rauchgase 40 zugeführt und dieses dann in der DeNOx-Entstickungsanlage 6 entstickt. Das Reingas 21 verlässt danach den Kamin 22.

In solchen Anlagen ohne vorgeschaltete SCR-DeNO<sub>x</sub>-Entstickungsanlage 6 vor Nass-Wäscher 24 beträgt das für eine über 90 %-ige Quecksilberabscheidung erforderliche Massenverhältnis Br zu Hg bis zu 500 mg Br<sub>ges</sub>/mg Hg<sub>ges</sub>, während in Anlagen mit vorgeschalteter SCR-DeNO<sub>x</sub>-Entstickungsanlage nur etwa 50 bis 200 mg Br<sub>ges</sub>/mg Hg<sub>ges</sub> (erforderlich sind, was den erheblichen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt.

Solche Br zu Hg-Massenverhältnisse gewährleisten eine vollständige Quecksilberoxidation; sie stellen aber noch nicht unbedingt sicher, dass das oxidierte Quecksilber im Waschwasser verbleibt, das heißt weitgehend vollständig zurückgehalten wird, insbesondere in Anlagen mit heißgehender SCR-DeNO<sub>x</sub>-Entstickungsanlage 6 vor Nasswäsche 24 und somit besonders niedrigem Brombedarf für die Quecksilberoxidation. Dies wird über die Zugabe einer geeigneten Menge eines Polysulfides oder einer Mischung solcher oder einer polysulfidhaltigen Mischung geregelt.

In der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt der Einsatz von Alkali- oder Erdalkalibromid als Oxidierungszusatz und Natriumpolysulfid als Fällmittel. Beide Substanzen werden bevorzugt als wässrige Lösungen eingesetzt. Die Bromkomponente wird dabei entweder dem Verbrennungsgut beispielsweise in Fig. 1 als Kohle oder in Fig. 2 als Festabfall beigemischt oder in die Hochtemperaturzone der Verbrennung eingespritzt, sei es in eine Hauptfeuerung oder in eine Nachbrennkammer. Das Polysulfid wird dem beziehungsweise den Wäscherwasserumläufen zugesetzt. Fig.1 zeigt beispielsweise, dass im Fall einer Nass-REA 5 hinter dem Kraftwerk 1 die Polysulfid-Zugabe beispielsweise in einen der Umpumpkreisläufe der REA-Suspension erfolgen kann. Im Fall mehrstufiger Wäschersysteme wie beispielsweise in Fig. 2, wie sie in der Abfallverbrennung üblich sind, kann die Polysulfidzugabe sowohl zum alkalischen Wäscherbereich 32 als auch zum sauren Wäscherbereich 34 erfolgen.

In besonderen mehrstufigen Schaltungen, bei denen das alkalische Abwasser 38 – quasi im Gegenstrom zum Rauchgas – in den vorgeschalteten sauren Wäscherbereich 32 zurückgeleitet wird, kann man sich insbesondere auf eine einzige Polysulfidzugabe, nämlich die jeweilige zum stromab gelegenen alkalischen Wäscherbereich 34 beschränken, weil das dann überschüssig zudosierte Polysulfid 33 mit dem alkalischen Abwasser 38 schließlich auch in den vorgeschalteten sauren Wäscherbereich 32 gelangt.

In Anlagen mit getrennter Polysulfidzugabe zum sauren Wäscherbereich 32 einerseits und zum alkalischen Wäscherbereich 34 andererseits beeinflusst die Verteilung des Polysulfids auf die Wäscherbereiche 32, 34 die Quecksilberabscheidung insgesamt. Eine Ma-

ximierung der Quecksilberabscheidung gelingt beispielsweise dadurch, dass der weitaus größte Teil des Polysulfids der ersten, stark sauren Wäscherstufe zugeführt wird.

Wie sich überraschend zeigte, führt eine Polysulfidzugabe auch in einen ersten, stark sauren Wäscherbereich 32, in dem bei geringer Abschlämrate ein niedrigen pH-Wert < 1 und demzufolge eine weitgehende Quecksilberkomplexierung erwarten werden darf, zu einer erheblichen Verringerung des sonst erforderlichen Brombedarfs, das heißt eine Abstimmung des Polysulfidzusatzes 33 mit dem Bromidzusatz kann zu einer Minimierung der Reagenzienkosten und der Betriebsmittelkosten insgesamt führen.

10

Die erforderlichen, aufeinander abgestimmten Mengen an Reagenzien werden entsprechend der Höhe der Quecksilberkonzentration im Rauchgas in bestimmten Massenverhältnissen eingestellt und nachgeregelt. In einer üblichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, das beispielsweise mit einem oder mehreren kontinuierlich messenden sogenannten AAS-Quecksilbermonitoren, bei denen die Hg-Messung auf Basis der Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt wird, ausgerüstet ist, kann die abgestimmte Mengennachregelung automatisch erfolgen.

15

Wie schon oben ausgeführt, ist bei der Mengennachregelung die gegebenenfalls vorhandene NO<sub>x</sub>-Entstickungstechnik mit zu berücksichtigen. In Anlagen mit heißgehender SCR-DeNO<sub>x</sub>-Entstickung 6 vor Nass-REA 5 verringert sich der für die Quecksilberoxidation erforderliche Brombedarf drastisch. Ursache dafür ist, dass auch die Quecksilberoxidation und alle mitbeteiligten Reaktionen im SCR-Katalysatorbett 41 mitkatalysiert werden.

20

Unter Bezug der Bromzugabe auf den Hg-Massenstrom, angegeben als Gesamteintrag von Quecksilber mit dem Rauchgas, der sich als Produkt von Rauchgas-Volumenstrom und Hg-Konzentration im Rohgas berechnet, ist gemäß DE 102 33 173 B4 von Br<sub>ges</sub>/Hg<sub>ges</sub>-Massenstromverhältnissen im Bereich von 100 bis 10000 auszugehen. Ohne dem Rauchgaswäscher vorgeschaltete SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlage benötigt man häufig etwa Br<sub>ges</sub>/Hg<sub>ges</sub> = 500 oder mehr, mit dem Rauchgaswäscher vorgeschalteter SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlage aber häufig auch nur etwa Br<sub>ges</sub>/Hg<sub>ges</sub> = 100.

30

Die Zugabe von Polysulfid, beschrieben mit dessen Gehalt an fällungsaktivem Schwefel S<sup>2-</sup>, kann ebenfalls auf den Hg-Massenstrom bezogen werden. Erfindungsgemäß sind S<sup>2-</sup>/Hg-Massenstromverhältnisse im Bereich 0,5 bis 50 erforderlich.

35

Erfolgt erfindungsgemäß neben der Bromid-Zugabe auch eine Polysulfid-Zugabe, so kann man das erforderliche  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}}$ -Massenstromverhältnis durch Erhöhung des  $\text{S}^2/\text{Hg}$ -Massenstromverhältnisses deutlich verringern und umgekehrt.

5 Ein überraschendes Ergebnis der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf kalksteinbasierte Nass-REAs 5 von kohlegefeuerten Kraftwerken 1 ist, dass sich fast das gesamte abgeschiedene Quecksilber im Feinschlamm 16 findet und nur unwesentliche Mengen im Gips 13 verbleiben.

10 Es wurde insbesondere gezeigt, dass  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgO}$  und  $\text{HgS}$  nicht nennenswert bei etwa  $180\text{ °C}$  mobilisiert werden. Ein erhebliches Mobilisierungspotential besitzen dagegen  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nimmt eine mittlere Stellung ein.

Die folgenden Beispiele sind nicht einschränkend auszulegen und sollen das erfindungsgemäße Verfahren lediglich erläutern:

#### Vergleichsbeispiel 1

20 Dieses Beispiel zeigt die eingeschränkte Verwendungsmöglichkeit von Natrium-tetrasulfid und TMT15, das eine Trimercapto-s-triazin-Natriumsalz in einer 15 Gew.-%-igen Lösung des Herstellers Evionik-Degussa ist, bei der Abscheidung von Quecksilber. TMT15 ist der Handelsname eines Trimercapto-s-triazin-Natriumsalz in einer 15 Gew.-%-igen Lösung des Herstellers Evionik-Degussa, beziehbar über die Evonik Industries AG, Rellinghauser Straße 1 - 11, 45128 Essen, Deutschland.

25 Als die Wirkung von Brom gemäß DE 102 33 173 B4 noch nicht bekannt war, erfolgten an einer kohlegefeuerten Anlage mit Nass-REA 5 gemäß Fig. 1 umfangreiche Betriebsversuche unter Zugabe von Natriumchlorid zur Kohle, insbesondere einer Mischung deutscher Steinkohle mit kolumbianischer Importkohle mit Eindüsung einer 40 %-igen wässrigen  
30 Tetrasulfid-Lösung ins heiße, schwachfeuchte Rauchgas hinter Elektrofilter und somit vor der Nass-REA 5. Das Temperaturniveau von  $170\text{ °C}$  versprach – aufgrund der Erfahrungen im MHKW Kassel gute Ergebnisse; allerdings war stromab kein Gewebefilter vorhanden. In diesem Betriebsversuch wurde keine nennenswerte Verbesserung der nassen Quecksilberabscheidung erzielt.

35 Parallel dazu wurde der Nass-REA 5 ( $\text{pH } 5,3$ ), wie aus Fig. 3 hervorgeht, an zwei Tagen eine verdünnte TMT15-Lösung zugegeben. Die Versuche wurden mit  $\text{Hg}/\text{Cl}$ -dotierter Koh-

le und angehobener Hg-Abscheidung im REA bei Nulllast durchgeführt. Die Tendenzkurve L gibt die Einspeicherung in den Gips mit wachsender Hg-Fracht durch Hg-Spiking des Rohgases bis  $660 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  tr. wieder. Die Tendenzkurve L beginnt schneidet nicht die Null auf der Abszissenachse, da beispielsweise über Kalkstein zu einem Hg-Fremdeintrag M  
5 kommt. Die Werte mit dem Bezugszeichen K geben das Verhältnis mg Hg/kg Gips-TS nach einer TMT15-Zugabe zum REA-Wäscher. Hierbei zeigte sich ein gewisser, aber nur geringer Effekt: Die Abscheidung von oxidiertem Quecksilber, das überwiegend als zweiwertiges Quecksilber  $\text{Hg}^{2+}$  in Form des  $\text{HgCl}_2$  vorgelegen haben dürfte – in geringer Menge aber vermutlich auch als einwertiges Quecksilber in der Form  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  –, erhöhte sich,  
10 jedoch blieb der  $\text{Hg}_{\text{ges}}$ -Abscheidegrad nahezu konstant. Im Übrigen wurde festgestellt, dass sich mit TMT15-Zugabe die Hg-Belastung des REA-Gipses 13 auf etwa die Hälfte verringerte.

### Beispiel 2

15

Fig. 4 zeigt einen mehrstufigen Rauchgaswäscher 69. In einem Klärwerk werden zwei stationäre Wirbelbett-Feuerungen (WBF) zur Verbrennung der dort anfallenden Klärschlämme betrieben. Den beiden Feuerungen ist jeweils ein Elektrofilter (EGR) und nachfolgend der mehrstufigen Rauchgaswäscher 69 der Bauart LAB nachgeschaltet.

20

Weiterhin zeigt Fig. 4 das Rohgas A im ersten Wäscher 32 mit zugeführten Sicherheitswasser F über einen Zerstäuber 70 behandelt wird. Bei den Wäschern handelt es sich insbesondere um GRANILAB Wäscher G1, G2. Diese bestehen vorzugsweise aus jeweils einem elektrofiltrierenden Venturirohr 77, einem dynamischen Filter und einem nachgeschalteten Tropfenabscheider 79.  
25

In der ersten Wäscherstufe I herrscht ein pH Wert von 0,5 bis 1 (sauer). Insbesondere weist die erste Wäscherstufe I ein Wäschersumpf-Volumen von  $2\text{m}^3$  auf. Weiterhin vorgesehen, dass die erste Wäscherstufe I einen Durchsatz von  $0,1\text{m}^3/\text{h}$  aufweist. Wobei der  
30 Durchsatz die Abschlammung beziehungsweise den Abwasserstrom aus dem Wäscher angibt.

In der zweiten Wäscherstufe J herrscht ein pH Wert von etwa 7,2 (alkalisch). Insbesondere weist die zweite Wäscherstufe J ein Wäschersumpf-Volumen von  $4\text{m}^3$  auf. Weiterhin ist  
35 vorgesehen, dass die zweite Wäscherstufe J einen Durchsatz von  $0,75\text{m}^3/\text{h}$  aufweist.

Das Venturirohr 77 des filtrierenden Moduls M weist in einer Ausgestaltung eine mit einer auf der Längsachse angeordneten, vorzugsweise an einen Hochspannungsgenerator angeschlossenen Elektrode und einen Zerstäuber 78 am Austritt auf. Im Venturirohr 77 werden die gesättigten Rauchgase beschleunigt. Die daraus folgende adiabatische Entspannung bewirkt eine Kondensation von Wasserdampf auf den feinen Staubpartikeln, die hierbei als Kondensationskeime wirken.

Die durch den umhüllenden Kondenswasserfilm vergrößerten und elektrisch leitend gewordenen Partikel laden sich auf dem Weg entlang der genannten Elektrode negativ auf. Weiterhin werden die vom Zerstäuber 78 ausgedüsten Wassertröpfchen durch die polarisierende Wirkung der Elektrodenspitze positiv aufgeladen.

Am Austritt des Venturirohrs durchströmt das Gas mit den negativ geladenen Partikeln einen nicht weiter dargestellten Fangschirm, der aus mit hoher Geschwindigkeit im Gegenstrom gesprühten positiv geladenen Tröpfchen besteht. Die negativ geladenen Partikel werden durch elektrostatische Anziehung am positiv geladenen Fangschirm weitestgehend abgeschieden.

Die Waschflüssigkeit für den Fangschirm wird aufgefangen und wiederverwendet. Vorzugsweise werden Verdunstungsverluste durch das Zuführen von Frischwasser B in den Kreislauf ausgeglichen. Eine Abschlammung kann vorzugsweise in den GRANILAB-Wäscher G1, G2 erfolgen. Der nachgeschaltete Radialtropfenabscheider CYCLOLAB 79 dient der sicheren Abscheidung von mitgerissenen Wassertröpfchen durch einen Zentrifugaleffekt. Schließlich befördert ein Gebläse 80 das Reingas C in den Kamin 22.

Die Wäscherabschlammung H wird einem Reaktionsbecken 71 zugeführt. Weiterhin wird in das Reaktionsbecken 71, Kalkmilch 72, ein Flockungsmittel 73 und ein spezielles Fällungsmittel 74 eingeleitet. In einem Absetzbecken 75 wird Klarwasser D vom Schlamm abgeschieden. Der Schlamm geht durch eine Filterpresse 76 und wird zu Filterkuchen E gepresst.

Diese Anlage wurde hinsichtlich Hg-Abscheidung bisher nach dem LAB-Verfahren betrieben, nämlich unter Zusatz des insbesondere teuren Oxidationsmittels  $\text{NaClO}_2$  am Eintritt des Rauchgases in die erste, stark saure Wäscherstufe 1 in dem Wäscher 32 und unter Zusatz von TMT15 zur zweiten, nur schwach alkalischen Wäscherstufe 2 in dem Wäscher 34. Die Quecksilbermessung am Kamin 22 erfolgt mit einem TÜV-zugelassenen MERCEM-Kontinuessgerät der Firma Sick-Maihack. Die so erzielte Quecksilberabschei-

5            dung war, abgesehen von gelegentlich störenden Schwankungen der Hg-Konzentration am Kamin 22, gut, jedoch teuer.

10            Der auf 43 % Trockensubstanz (TS) vorgetrocknete Nassklärschlamm hatte einen Quecksilbergehalt von ca. 1 bis 1.5 mg/kg TS. Dies führt im Kesselrohgas vorzugsweise bei etwa 15.000 Nm<sup>3</sup> tr./h zu einer Quecksilberkonzentration von etwa 150 µg/Nm<sup>3</sup> tr. Gemäß 17. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz soll die Quecksilberkonzentration am Kamin 22 unter dem zulässigen Halbstundenmittelwert von 30 µg/Nm<sup>3</sup> tr. ( bei 11 Vol-% O<sub>2</sub>) liegen, vorzugsweise deutlich niedriger bei 10 bis 15 µg/Nm<sup>3</sup> tr.

10

15            Fig. 5 zeigt ein beispielhaftes Messergebnis an der Anlage WSB2 gemäß Fig. 4 nach erfolgter Umstellung auf das erfindungsgemäße Verfahren und bei optimierter Brom-Zugabe und Polysulfid-Zugabe im Hinblick auf eine möglichst niedrige Quecksilberkonzentration am Kamin. Insbesondere wurde am Kamin 10µg Hg/Nm<sup>3</sup> tr. (11 Vol-% O<sub>2</sub>) eingestellt. der Versuch lief ohne gezielte Parametervariation bei optimierten Einstellungen. Eingestellt wurde  $Br_{ges}/Hg_{ges} = 252 \text{ mg/mg}$  und  $S^2-/Hg_{ges} = 19,9 \text{ mg/mg}$ . Der schmale spitze Peak 81 um 10:40 Uhr beruhte auf einer kurzzeitigen Störung in der betrieblichen Stromversorgung im Umfeld des Hg<sub>ges</sub>-Kontinmessgeräts.

20

Fig. 6 beschreibt den Weg einer dahin führenden Optimierung. Während des Versuchslaufs wurden an der Klärschlamm-Verbrennungsanlage gemäß Fig. 4 die Parameter variiert, um die erfindungsgemäß vermuteten Zusammenhänge zwischen Bromidzugabe und Polysulfidzugabe herauszufinden.

25

Das Diagramm zeigt eine erste Messkurve 82 für Hg<sub>ges</sub> am Kamin, eine zweite Messkurve 83 für S<sup>2</sup>-/Hg zu den Wäschern 1 und 2 insgesamt, eine dritte Messkurve 84 für S<sup>2</sup>-/Hg<sub>ges</sub> nur zum Wäscher 2 und eine vierte Messkurve 85 für ein Br-/Hg Massenverhältnis.

30

Hg<sub>ges</sub> bezeichnet in den Massenverhältnissen als Bezugsgröße den Massenstrom an Quecksilber im Rohgas von etwa 2,25 g/h. Dieser Wert ergibt sich aus der oben genannten Hg<sub>ges</sub>-Konzentration im Rohgas – 150 µg/Nm<sup>3</sup> tr. oder mehr – und einem unter ca. 80 % Teillast gefahrenen mittleren Rauchgasvolumenstrom von vorzugsweise 15.000 Nm<sup>3</sup> tr./h.

35

Bei der Analyse der in Fig. 6 dargestellten Ergebnisse zeigt sich folgendes: Zu Beginn wurde mit hohem Br<sub>ges</sub>/Hg<sub>ges</sub>-Verhältnis angefahren, da die Wäscher geleert und frisch gefüllt worden waren; der Wäscher 1 wird beim Anfahren mit Salzsäure angesäuert. Bald aber

wurde das  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}}$ -Massenverhältnis auf etwa 200 zurückgenommen und gehalten, um den Zusatz an Natriumpolysulfid zu variieren. Das verwendete Natriumpolysulfidgemisch mit dem Produktnamen PRAVO enthielt 25 Gew.-% an fällungsaktivem Schwefel  $\text{S}^{2-}$ . Bei  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}} = \text{ca. } 200$  wurde das Massenverhältnis  $\text{S}^{2-}/\text{Hg}$  variiert, zunächst durch Zugabe des Polysulfidgemischs nur zum schwach alkalischen Wäscher 2, wechselnd zwischen  $\text{S}^{2-}/\text{Hg} = 0$  und 4,5. Später wurde dann das Natriumpolysulfid auch zum stark sauren Wäscher 1 mit einem pH-Wert von vorzugsweise 0,5 zugesetzt, ansteigend von  $\text{S}^{2-}/\text{Hg} = 0$  auf etwa 20.

10 Insbesondere ist unter einem erfindungsgemäßen Polysulfidgemisch wie PRAVO ein Gemisch zu verstehen, das vorzugsweise Natriumhydroxid mit einem Gewichtsanteil von etwa 1 % bis etwa 5 % aufweist. Weiterhin ist in einer Ausgestaltung vorgesehen, dass das Gemisch Natriumpolysulfid mit einem Gewichtsanteil von etwa 10 % bis etwa 20 % aufweist. Auch ist gemäß einer Weiterbildung vorgesehen, dass das Gemisch Schwefel, vorzugsweise aktiven Schwefel, mit einem Gewichtsanteil von etwa 10 % bis etwa 30 % aufweist. Die Gewichtsanteile sind jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Gemisches. Weiterhin kann das Gemisch gemäß einer Ausgestaltung Wasser aufweisen. Vorzugsweise weist das Gemisch einen pH-Wert von etwa 12,8 bis etwa 13,6 auf (PANchemie Dr. Gábor Fülöp e.K. in Kerpen, Deutschland).

20

Dabei zeigte sich überraschend, dass die Zugabe des Natriumpolysulfidgemischs mit dem Handelsnamen PRAVO, das im Gegensatz zu TMT15 auch im sauren Milieu wirksam bleibt, bei mittleren  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}}$ -Verhältnissen eine beträchtliche Verbesserung der Quecksilberabscheidung bewirkt. Man geht nämlich bei pH-Werten  $\ll 1,5$  davon aus, dass dann a) eine starke Komplexierung des gelösten ionischen Quecksilbers erfolgt, die den Dampfdruck des oxidierten Quecksilbers im gewaschenen Rauchgas gering hält, und b) das gelöste ionische Quecksilber vor  $\text{SO}_2$ -bedingter Reduktion durch Sulfitionen  $\text{SO}_3^{2-}$  geschützt ist, zumal  $\text{SO}_2$  im stark sauren Wasser kaum löslich ist, so dass auch kein elementares Quecksilber emittiert wird.

30

Später wurde dann die NaBr-Zugabe zunächst auf etwa  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}} = 250$  angehoben und danach zunehmend stärker auf  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}} = \text{ca. } 480$ . Danach wurde  $\text{Br}/\text{Hg}$  – bei konstant hohem  $\text{S}^{2-}/\text{Hg}_{\text{ges}} = 19,9$  – in kleinen Schritten bis  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}} = 100$  zurückgenommen. Man erkennt am Absinken der Quecksilber-Konzentration am Kamin, dass bei einem bestimmten  $\text{Br}/\text{Hg}$ -Verhältnis ein niedrigster Emissionswert von nur ca.  $5 \mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$  tr. bei 11 Vol-%  $\text{O}_2$  erreicht wurde; in diesem Fall waren beide Zugaben stark angehoben, nämlich  $\text{Br}_{\text{ges}}/\text{Hg}_{\text{ges}} = \text{ca. } 500$  und  $\text{S}^{2-}/\text{Hg}_{\text{ges}} = \text{ca. } 20$ . Allerdings ist dabei zu bedenken, dass die

35

absoluten Mengen der Zusätze aufgrund der niedrigen Quecksilbermenge noch immer gering sind.

Fig. 7 zeigt nun eine erste Analyse der Variation von PRAVO, also des Massenverhältnisses  $S^2/Hg_{ges}$  einerseits, und von Natriumbromid, also des Massenverhältnisses  $Br_{ges}/Hg_{ges}$  andererseits. Der Pfeil O zeigt eine Variation von  $S^2/Hg$  bei annähernd konstanter  $Br/Hg$ . Abszisse ist in das Massenverhältnis  $S^2/Hg_{ges}$ . Der Pfeil P zeigt eine Variation von  $Br/Hg$  bei annähernd konstantem  $S^2/Hg_{ges}$ . Man erkennt beispielsweise, dass sich ein Hg-Abscheidegrad  $> 90\%$  auf unterschiedliche Weise erzielen lässt, bei niedrigem  $Br_{ges}/Hg_{ges}$  durch Anhebung von  $S^2/Hg_{ges}$  oder umgekehrt. Bei niedrigem  $S^2/Hg_{ges}$  durch Anhebung von  $Br_{ges}/Hg_{ges}$ . Noch deutlicher erkennt man dies in Fig. 8. Diese zeigt die gleichen Messdaten. Hier wurde aber das Massenverhältnis  $Br_{ges}/Hg_{ges}$  als Abszisse gewählt.

Fig. 8 zeigt weiterhin Messdaten 86, bei denen NaBr dem Schlamm hinzugefügt wurde, und Messdaten 87, bei denen NaBr über drei Lanzen injiziert wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Zugabe von Brom zwei Aufgaben erfüllt: a) die Quecksilberoxidation im Kesselrauchgas und b) die Quecksilberkomplexierung in einer sauren Wäscherstufe 1 wie beispielsweise gemäß Fig. 4, zu der nicht nur Bromid beiträgt, sondern auch gegebenenfalls das aus der Klärschlammverbrennung stammende Chlorid. Wie oben dargestellt worden ist, wurde für Anlagen ohne heißgehende SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlage bisher ein Massenverhältnis  $Br/Hg$  bis zu etwa 500 empfohlen, ein Wert der spürbar über dem stöchiometrischen Brombedarf der Quecksilberoxidation selbst liegt: Einem stöchiometrischen Molverhältnis  $Br_2/Hg = 1 \text{ mol/mol}$  entspräche ein  $Br_{ges}/Hg_{ges}$  Massenverhältnis von nur  $0,8 \text{ mg/mg} \ll 500$ ; der demnach große Bromüberschuss, vorzugsweise der Hauptanteil des Bromüberschusses, gelangt mit dem Rauchgas – überwiegend als im Kesselbereich nachgebildetes freies Brom ( $Br_2$ ) – in die erste saure Wäscherstufe, wo es zu Bromid reduziert wird und dann – zusätzlich zum nativen Chlorid – für die Komplexierung des zunächst molekular gelösten Quecksilbers bereitsteht.

Überraschender Weise zeigten nun die beschriebenen Betriebsversuche, dass die Aufgabe des beschriebenen Bromüberschusses, nämlich die Dampfdruckabsenkung und Komplexierung, wenn auch auf ganz andere und verblüffende Weise insbesondere schon im sauren Wäscher von geeigneten Polysulfiden übernommen werden kann, nämlich durch Quecksilberfällung als HgS. Die spezifischen Kosten von Brom insbesondere als Alkali- oder Erdalkalibromid und von Polysulfiden wie auch ihre je nach gewählter Fahrweise

benötigten Mengen unterscheiden sich beträchtlich. Dies eröffnet somit die überraschende Möglichkeit, den Einsatz beider Reagenzien – erfindungsgemäß – sowohl unter dem Gesichtspunkt des Quecksilberabscheidegrads als auch unter Kostengesichtspunkten zu optimieren und so eine beachtliche Kostenabsenkung zu erzielen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen von Hochtemperaturanlagen, insbesondere von Kraftwerken (1) und Abfallverbrennungsanlagen, bei dem der  
5 insbesondere mehrstufigen Feuerung und/oder dem Rauchgas in einem der Feuerung nachgeschalteten Anlagenteil Brom und/oder eine bromhaltige Verbindung und/oder eine Mischung verschiedener bromhaltiger Verbindungen zugeführt wird, wobei die Temperatur beim Kontakt der bromhaltigen Verbindung mit dem Rauchgas mindestens 500 °C beträgt, die Verbrennung in Gegenwart einer schwefelhaltigen Verbindung, insbesondere  
10 SO<sub>2</sub>, ohne oder unter Zusatz von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung und/oder einer Mischung verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen erfolgt, und anschließend das Rauchgas einer vorzugsweise mehrstufigen Nasswäsche unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Waschflüssigkeit in mindestens einer der Waschstufen mindestens eine Substanz zugeführt wird, zumindest umfassend ein Alkali- oder  
15 Erdalkalipolysulfid oder eine Mischung mehrerer Alkali- und/oder Erdalkalipolysulfide.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysulfid (11, 33) ein Gemisch von Natriumpolysulfiden – insbesondere unter Beimengung anderer Sulfide und/oder schwefelhaltiger Anionen, insbesondere Thiosulfat – ist.  
20
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysulfid (11, 33) ein Gemisch von Calciumpolysulfiden – insbesondere unter Beimengung anderer Sulfide und/oder schwefelhaltiger Anionen, insbesondere Thiosulfat – ist.
- 25 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysulfide der Waschflüssigkeit in Form einer wässrigen Lösung oder als Aufschlämmung zugeführt werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysulfid (11,  
30 33) Anionen mit 3 und 4 Schwefelatomen als wesentliche Bestandteile enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Waschflüssigkeit oder der verwendeten Polysulfidlösung Alkali- oder Erdalkalibromid zugesetzt wird.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis Polysulfid (11, 33), vorzugsweise gerechnet als aktiver Schwefel, zu Hg zwischen 0,5 und 40 liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die insbesondere mit Alkali- und/oder Erdalkalibromiden versetzten Polysulfide (11, 33) REA-Wäschern kohle-  
gefeuerter Kraftwerke zugesetzt werden.

5

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die gegebenenfalls mit Alkali- und/oder Erdalkalibromiden versetzten Polysulfide (11, 33) den Wäscherstufen (34, 36) von Abfallverbrennungsanlagen zugesetzt werden.

10 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung von Polysulfiden (11, 33) und/oder von Brom und/oder Bromverbindungen als Oxidationsmittel automatisch nach dem - beispielsweise kontinuierlich - gemessenen Gehalt an Quecksilber im Reingas (21) nachgeregelt wird.

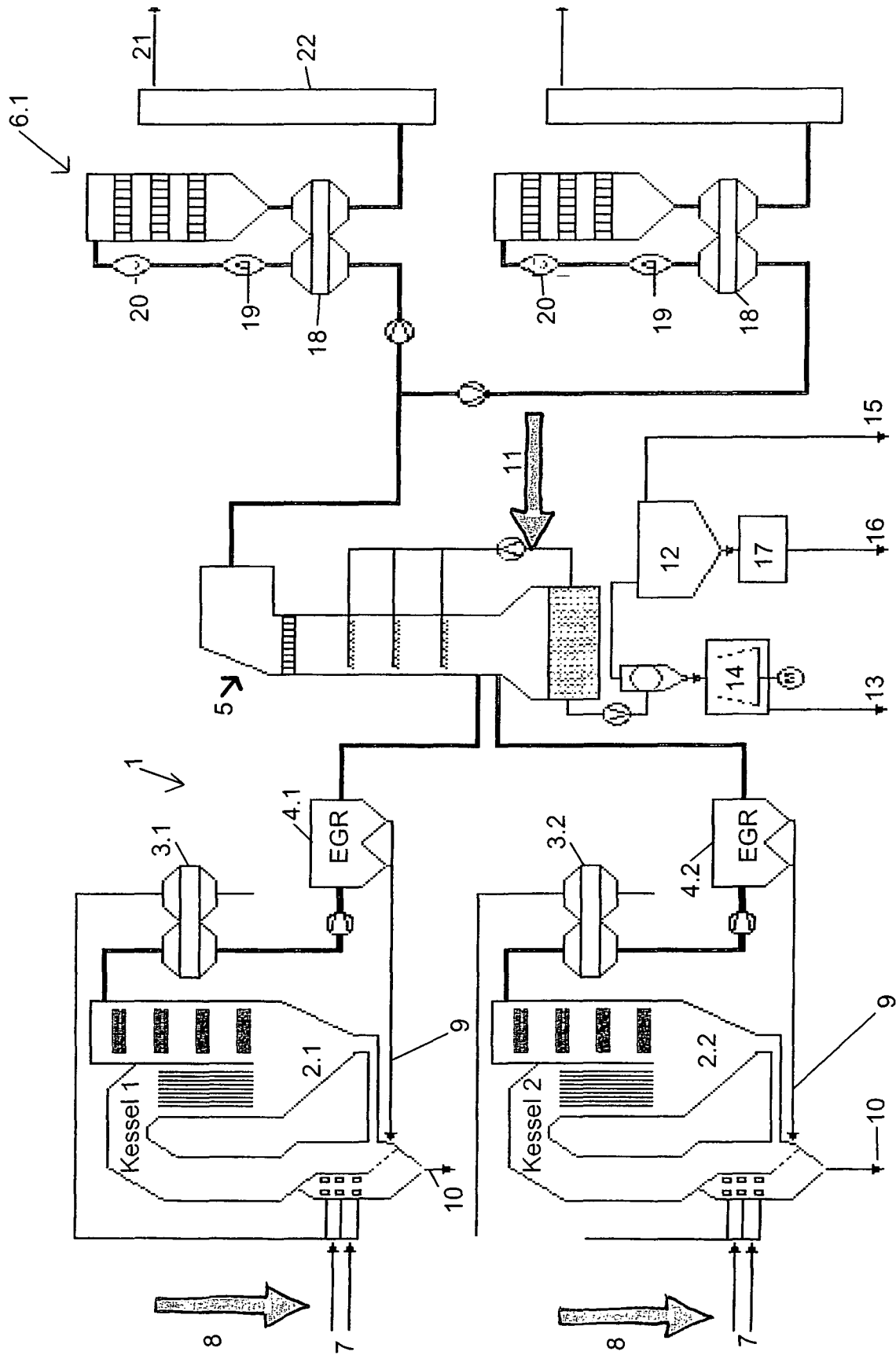


Fig. 1

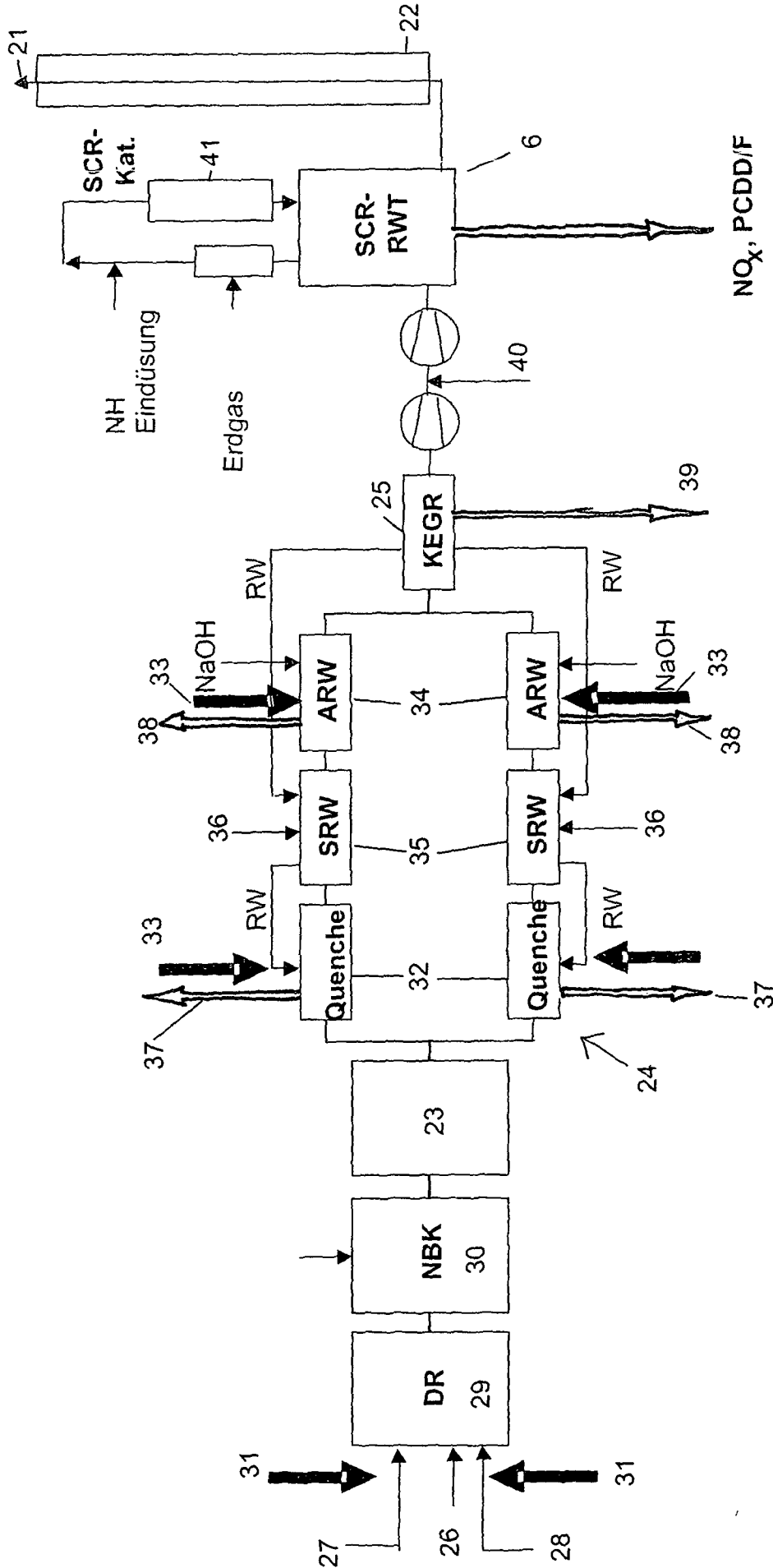


Fig. 2

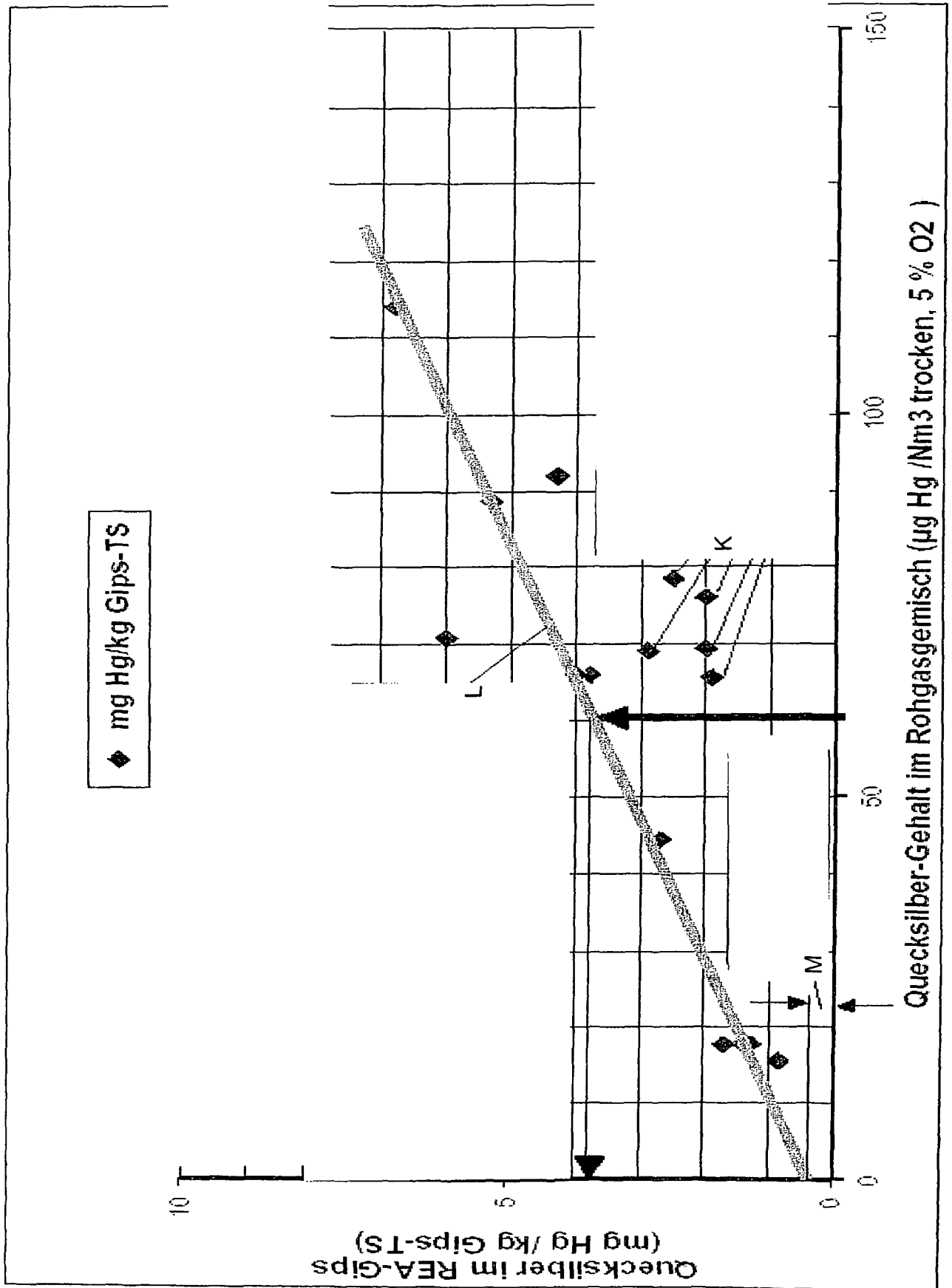


Fig. 3

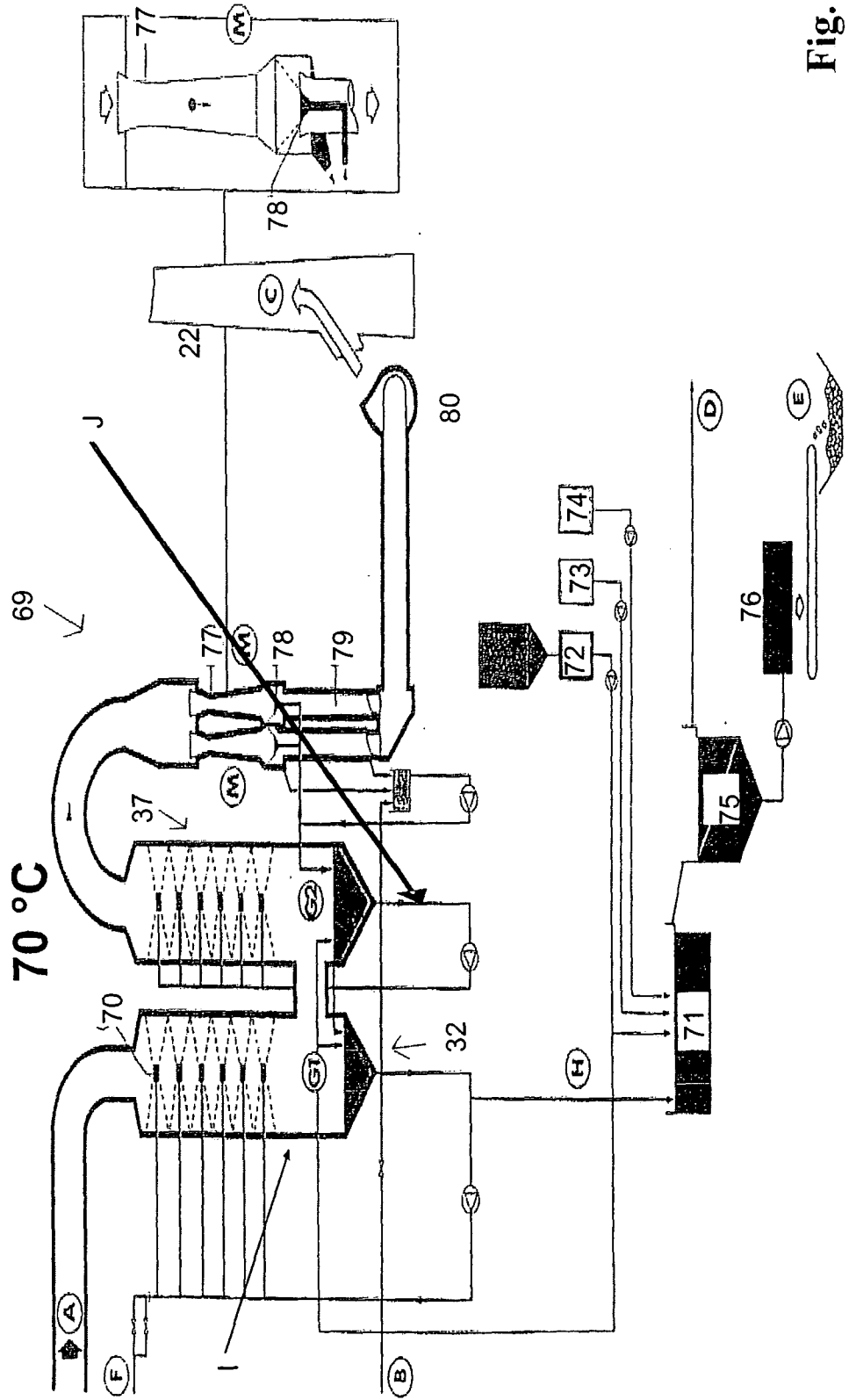


Fig.4

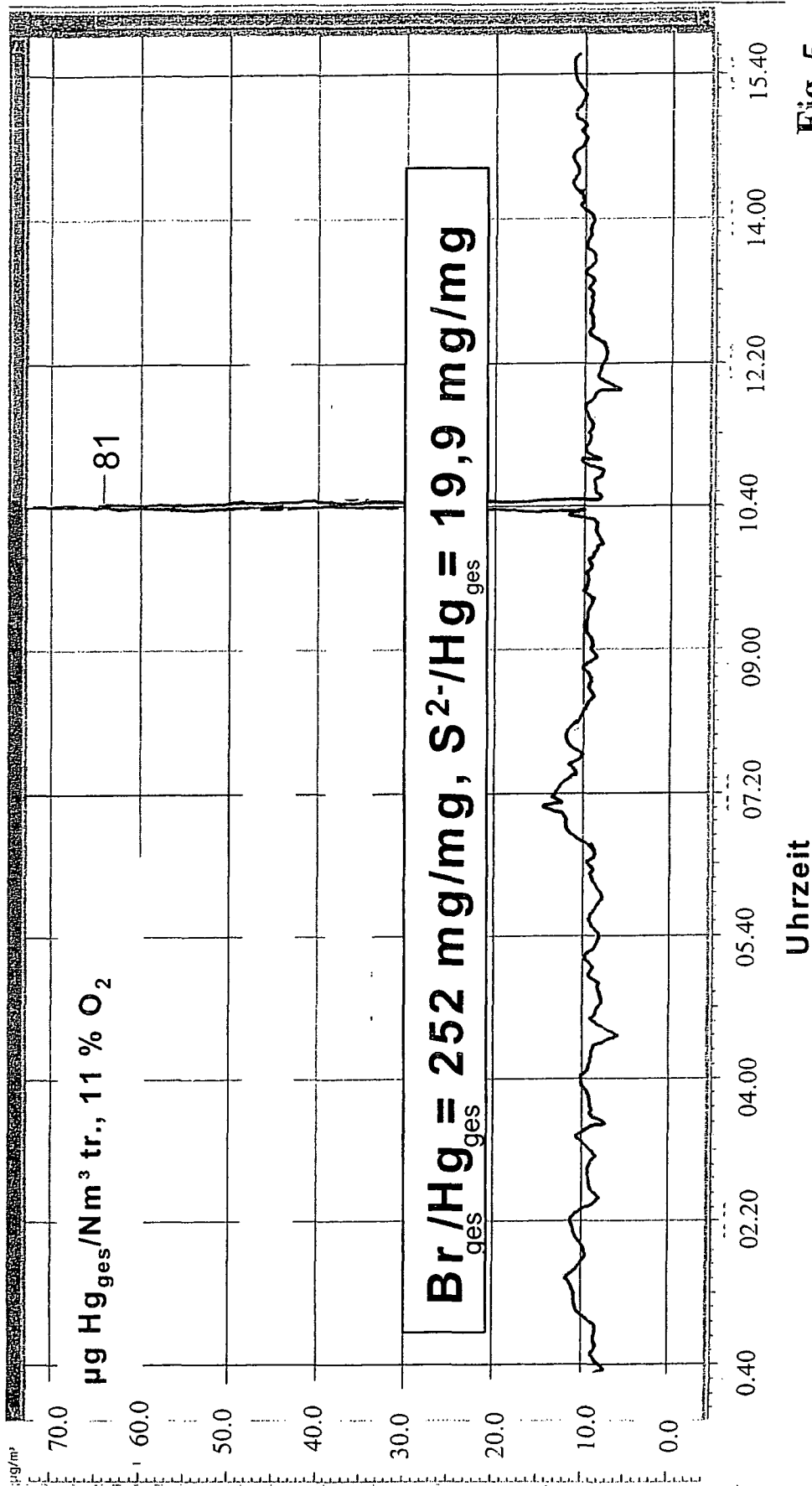


Fig. 5

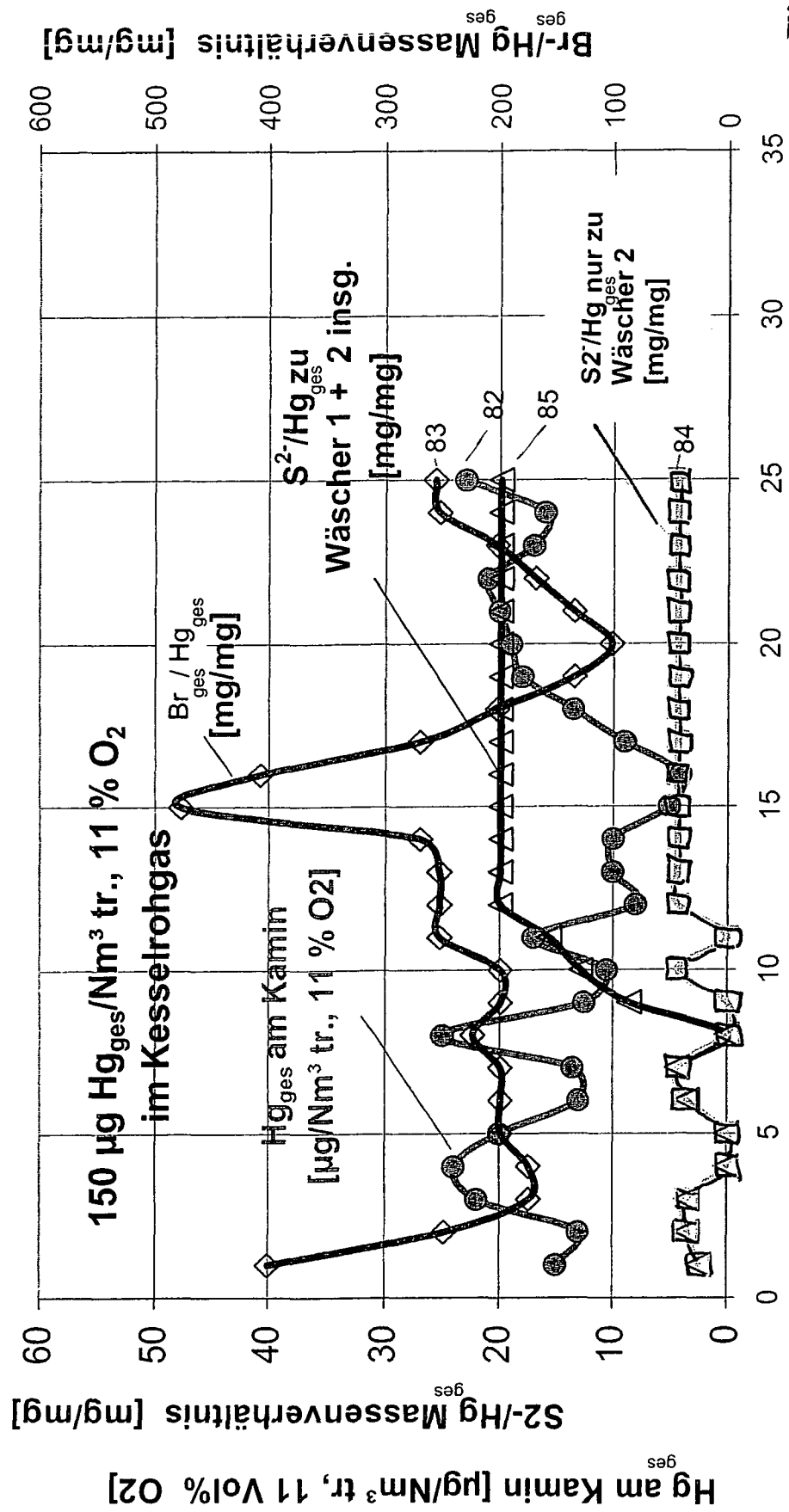


Fig. 6

Nummer der Parametervariation

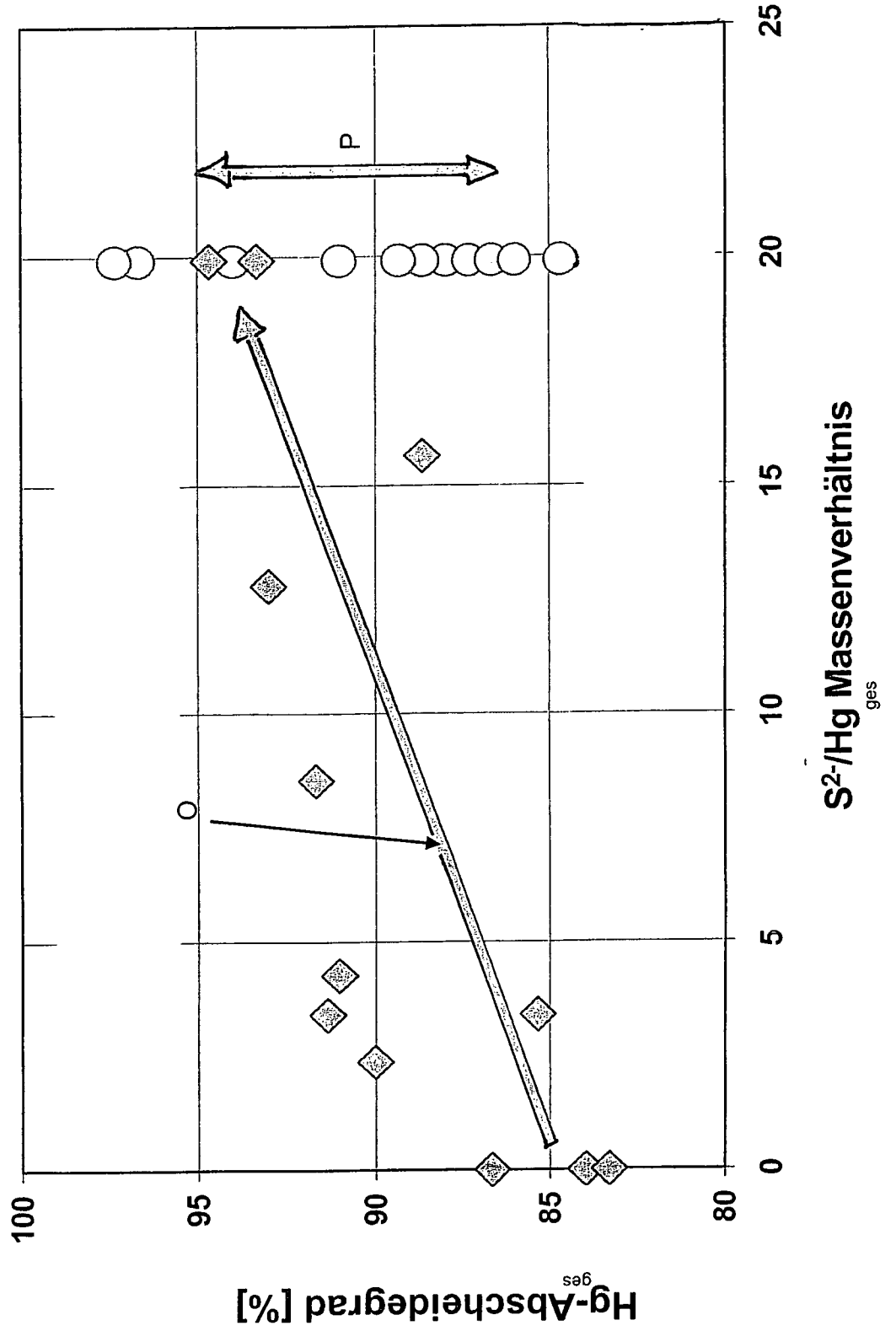


Fig. 7

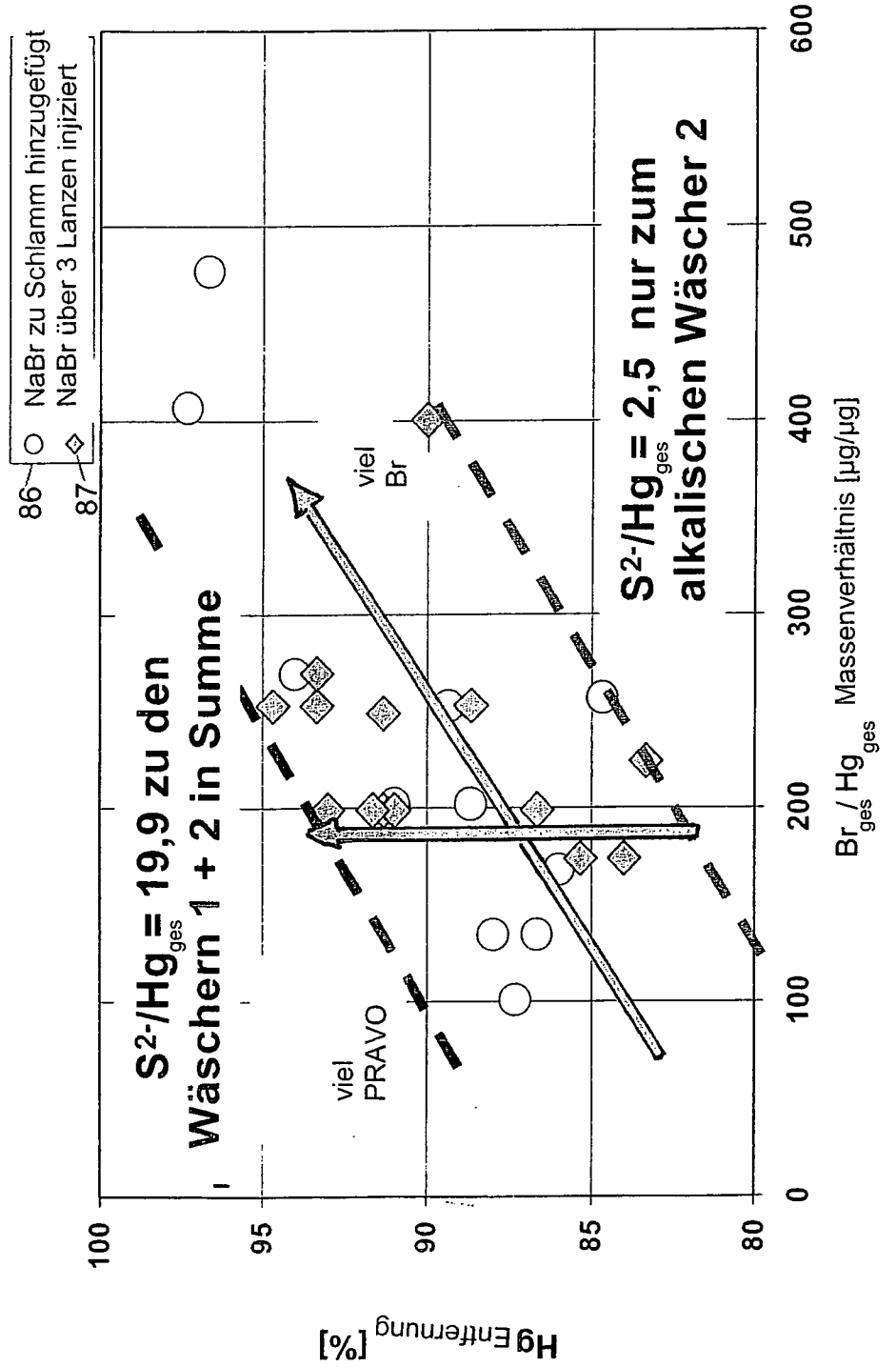


Fig. 8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2009/000370

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B01D53/50      B01D53/64      B01D53/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**B01D**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
**EPO-Internal, WPI Data**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 386 655 A (BAYER AG [DE] BAYER INDUSTRY SERVICES GMBH & [DE]) 4 February 2004 (2004-02-04) paragraphs [0001], [0006], [0017], [0018], [0022] examples 1-5	1-10
Y	US 4 834 953 A (AUDEH COSTANDI A [US]) 30 May 1989 (1989-05-30) column 1, lines 6,7 column 1, lines 61-64 column 2, lines 3-15 claim 8	1-10
Y	JP 62 053726 A (NIPPON KOKAN KK) 9 March 1987 (1987-03-09) abstract	1-10
	----- -/-- -----	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents :
- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
  - \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
  - \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
  - \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
  - \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
  - \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
  - \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
  - \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
  - \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  <b>6 April 2009</b>	Date of mailing of the international search report  <b>04/05/2009</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Hackenbergh, Stefan</b>
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/000370

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/086439 A1 (VOSTEEN BERNHARD [DE] ET AL) 6 May 2004 (2004-05-06) paragraphs [0002], [0007], [0018], [0019], [0023] examples 1-5 -----	1-10
A	US 5 419 884 A (WEEKMAN VERNON W [US] ET AL) 30 May 1995 (1995-05-30) column 5, lines 63-68 -----	1-10
A	DE 198 50 054 A1 (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]) 4 May 2000 (2000-05-04) the whole document -----	1-10
A	EP 0 709 128 A (STEINMUELLER GMBH L & C [DE] HOLSTE REINHARD [DE]) 1 May 1996 (1996-05-01) the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/000370

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1386655	A	04-02-2004	AT 383193 T 15-01-2008
			AU 2003220713 A1 05-02-2004
			CA 2435474 A1 22-01-2004
			DE 10233173 A1 12-02-2004
			DK 1386655 T3 19-05-2008
			ES 2298452 T3 16-05-2008
			JP 4216138 B2 28-01-2009
			JP 2004066229 A 04-03-2004
			KR 20040010276 A 31-01-2004
			US 2004013589 A1 22-01-2004
ZA 200305568 A 19-07-2004			
-----			
US 4834953	A	30-05-1989	NONE
-----			
JP 62053726	A	09-03-1987	JP 1048808 B 20-10-1989
			JP 1564619 C 12-06-1990
-----			
US 2004086439	A1	06-05-2004	NONE
-----			
US 5419884	A	30-05-1995	WO 9621745 A1 18-07-1996
-----			
DE 19850054	A1	04-05-2000	NONE
-----			
EP 0709128	A	01-05-1996	AT 241420 T 15-06-2003
			DE 4437781 A1 02-05-1996
			DK 709128 T3 15-09-2003
			ES 2201082 T3 16-03-2004
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/000370

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B01D53/50 B01D53/64 B01D53/78		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) B01D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 386 655 A (BAYER AG [DE] BAYER INDUSTRY SERVICES GMBH & [DE]) 4. Februar 2004 (2004-02-04) Absätze [0001], [0006], [0017], [0018], [0022] Beispiele 1-5	1-10
Y	US 4 834 953 A (AUDEH COSTANDI A [US]) 30. Mai 1989 (1989-05-30) Spalte 1, Zeilen 6,7 Spalte 1, Zeilen 61-64 Spalte 2, Zeilen 3-15 Anspruch 8	1-10
Y	JP 62 053726 A (NIPPON KOKAN KK) 9. März 1987 (1987-03-09) Zusammenfassung	1-10
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. April 2009		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 04/05/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hackenberg, Stefan

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/000370

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2004/086439 A1 (VOSTEEN BERNHARD [DE] ET AL) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Absätze [0002], [0007], [0018], [0019], [0023] Beispiele 1-5	1-10
A	US 5 419 884 A (WEEKMAN VERNON W [US] ET AL) 30. Mai 1995 (1995-05-30) Spalte 5, Zeilen 63-68	1-10
A	DE 198 50 054 A1 (KARLSRUHE FORSCHZENT [DE]) 4. Mai 2000 (2000-05-04) das ganze Dokument	1-10
A	EP 0 709 128 A (STEINMUELLER GMBH L & C [DE] HOLSTE REINHARD [DE]) 1. Mai 1996 (1996-05-01) das ganze Dokument	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/000370

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1386655	A	04-02-2004	AT 383193 T 15-01-2008
		AU 2003220713 A1	05-02-2004
		CA 2435474 A1	22-01-2004
		DE 10233173 A1	12-02-2004
		DK 1386655 T3	19-05-2008
		ES 2298452 T3	16-05-2008
		JP 4216138 B2	28-01-2009
		JP 2004066229 A	04-03-2004
		KR 20040010276 A	31-01-2004
		US 2004013589 A1	22-01-2004
		ZA 200305568 A	19-07-2004
US 4834953	A	30-05-1989	KEINE
JP 62053726	A	09-03-1987	JP 1048808 B 20-10-1989
			JP 1564619 C 12-06-1990
US 2004086439	A1	06-05-2004	KEINE
US 5419884	A	30-05-1995	WO 9621745 A1 18-07-1996
DE 19850054	A1	04-05-2000	KEINE
EP 0709128	A	01-05-1996	AT 241420 T 15-06-2003
		DE 4437781 A1	02-05-1996
		DK 709128 T3	15-09-2003
		ES 2201082 T3	16-03-2004