



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 17 939 T2** 2006.10.26

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 213 046 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 17 939.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 308 689.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.10.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.10.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01D 53/64** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**730100            05.12.2000    US**

(73) Patentinhaber:

**The Babcock & Wilcox Co., New Orleans, La., US;  
McDermott Technology, Inc., New Orleans, La., US**

(74) Vertreter:

**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183  
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Nolan, Paul S., North Canton, Ohio 44720, US;  
Bailey, Ralph T., Uniontown, Ohio 44685, US;  
Downs, William, Alliance, Ohio 44601, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Entfernung von Quecksilber aus Rauchgasen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein eine Verbesserung der Luftqualität und eine Erneuerung der Umgebung durch die Entfernung von elementarem Quecksilber aus Gasen, die in die Atmosphäre abgegeben werden oder in ihr enthalten sind, und spezieller Verfahren zur Steuerung der Quecksilberemissionen aus Rauchgasen.

**[0002]** In den letzten Jahren wurden Forschungen durchgeführt, um die Emissionen von gefährlichen Luftverunreinigungen (HAPs) aus kohlebefeuerten Nutzboilern und Anlagen zur Energieerzeugung aus Abfall zu messen und zu steuern. Die Anfangsergebnisse verschiedener Forschungsprojekte zeigten, daß die Emissionen von Schwermetallen und flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (VOCs) sehr gering sind mit der Ausnahme von Quecksilber (Hg). Anders als bei den meisten anderen Metallen bleibt das meiste des Quecksilbers in der Dampfphase und kondensiert nicht auf Flugascheteilchen bei Temperaturen, die typischerweise in elektrostatischen Ausfällungsgeräten und Stofffiltern verwendet werden. Daher kann es nicht gesammelt und zusammen mit Flugasche entsorgt werden wie die anderen Metalle. Die Sache wird dadurch kompliziert, daß Quecksilber in seiner oxidierten Form ( $\text{Hg}^{+2}$ ), wie beispielsweise als Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ ), oder in seiner elementaren Form ( $\text{Hg}^0$ ) als dampfförmiges metallisches Quecksilber vorliegen kann. Die relative Menge eines jeden Spezies hängt offenbar von mehreren Faktoren ab, wie der Art des Brennstoffs, der Verbrennungseffizienz des Boilers, der Art des installierten Feinstoffsammlers und verschiedenen anderen Faktoren.

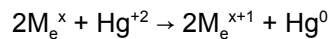
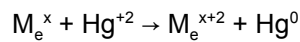
**[0003]** Die Forschung nach industriell annehmbaren Methoden zum Einfangen von Quecksilber aus industriellen Rauchgasen umfaßte eine erhebliche Bemühung zu bestimmen, wieviel Quecksilber durch existierende, herkömmliche Luftverschmutzungssteuerungsgeräte, wie Naß- oder Trockenscrubber, entfernt werden kann.

**[0004]** Dementsprechend wurden Tests mit mehreren Naßscrubbern für den kommerziellen Maßstab und für den Versuchsmaßstab durchgeführt, die für das Einfangen von Schwefeloxiden und anderer Säuregase ausgelegt sind. Diese Tests lieferten einige erwartete und einige überraschende Ergebnisse. Es wurde allgemein erwartet, daß das oxidierte Quecksilber leicht eingefangen würde und das elementare Quecksilber schwierig einzufangen wäre. Diese Erwartungen beruhten auf der hohen Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Wasser und der sehr niedrigen Löslichkeit von elementarem Quecksilber in Wasser. Diese Erwartung wurde im Allgemeinen erfüllt.

**[0005]** Das überraschende Ergebnis betraf elemen-

tares Quecksilber. Wiederholte Tests, während denen die Konzentration von elementarem Quecksilber in dem Rauchgas gemessen wurde, offenbarten, daß mehr elementares Quecksilber den Naßscrubber verließ als in ihn eintrat.

**[0006]** Ein Postulat, das vorgeschlagen wurde, um den Grund für die Erzeugung von elementarem Quecksilber in dem Naßscrubber zu erklären, wird beispielsweise durch die folgenden allgemeinen Reaktionen beschrieben.

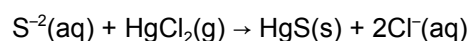


**[0007]**  $\text{M}_e$  ist eine Zahl von Übergangsmetallen, wie Fe, Mn, Co etc., oder anderer Metalle, wie Sn, die in einer oder mehreren möglichen Oxidationsstufen  $x$  vorliegen können. Diese oder andere chemisch reduzierende Stoffe können zur Erzeugung von elementarem Quecksilber führen.

**[0008]** Übergangsmetallionen sind allgemein in Naßscrubber-Schlammern als Verunreinigungen in den hier betrachteten industriellen Anwendungen vorhanden. Wenn das Quecksilberchlorid absorbiert wird, reagiert somit ein Teil mit Spurenmengen von Übergangsmetallen und Metallionen und wird dabei reduziert, und wegen seiner geringen Löslichkeit wird das elementare Quecksilber aus der Flüssigkeit ausgestreift und zu dem Rauchgas zurückgeführt.

**[0009]** Die meisten der jüngsten Anstrengungen, Quecksilber aus dem Rauchgas, das durch kohlebefeuerte Anlagen produziert wird, einzufangen und zu entfernen, haben sich auf Gasphasenreaktionen mit eingeführten Reagenzien, wie Aktivkohle, konzentriert.

**[0010]** Alternativ beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-1 059 112 ein Mittel in einem Naß- oder Trockenscrubber, das rasch das oxidierte Quecksilber an der Gas/Flüssigkeitsgrenzfläche in dem Scrubber ausfällt, bevor es durch die Übergangsmetalle reduziert werden kann. Eine der am meisten unlöslichen Formen von Quecksilber ist Quecksilbersulfid ( $\text{HgS}$ ), das in Mineralform Zinnober ist. Mittel für die Zuführung einer Sulfidquelle für eine Reaktion mit dem oxidierten Quecksilber umfassen die Verwendung von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und/oder wäßrigen Sulfidionen. Somit werden an der Gas/Flüssigkeitsgrenzfläche in dem Scrubber die folgenden Reaktionen für die Absorption und Ausfällung von ionisiertem (oxidiertem) Quecksilber vorgeschlagen (in Abhängigkeit davon, ob das Sulfid sich von Schwefelwasserstoffgas, wäßrigen Sulfidionen oder einer anderen Sulfidionenquelle herleitet):



und/oder



**[0011]** HgS hat ein Löslichkeitsprodukt von  $3 \times 10^{-52}$  und fällt daher im wesentlichen vollständig aus. Das wäßrige Sulfidmaterial wird der Scrubberflüssigkeit des Scrubbers zugesetzt und kommt in Kontakt mit dem Quecksilber in dem Rauchgas, so daß HgS gebildet wird, wenn das Quecksilber in der Flüssigkeit absorbiert wird. Gleichmaßen besteht im Falle von Schwefelwasserstoffgas guter Grund zu erwarten, daß die Ausfällungsreaktion schneller als die Reduktionsreaktionen verläuft. Speziell im Falle der Ausfällungsreaktion werden beide Reaktionspartner gut in der Gasphase vermischt. So können beide Reaktionspartner an der Grenzfläche unmittelbar reagieren, wenn sie aus dem Gas zu der Gas/Flüssigkeitsgrenzfläche diffundieren. Im Gegensatz dazu erfordern die Reduktionsreaktionen, daß die Reaktionspartner, d.h. das  $\text{Hg}^{+2}$  und das Übergangsmetallion oder anderes chemisch reduzierendes Material, in die flüssige Phase bis zu einer Reaktionsebene in der Flüssigkeit diffundieren. Flüssigphasendiffusion ist um Größenordnungen langsamer als Gasphasendiffusion.

**[0012]** Daher wird bei Verwendung von gasförmigem und/oder wäßrigem Sulfidmaterial das oxidierte Quecksilber als Zinnober in dem Scrubber schnell ausfallen und dabei die Reduktion dieses Quecksilbers zu dampfförmigem elementarem Quecksilber verhindern. Die Ausfällung von Quecksilber als Zinnober hat einen deutlichen Vorteil gegenüber anderen Quecksilber bindenden Methoden, da es Quecksilber zu einer sehr unlöslichen Form umwandelt. Auf diese Weise sollte das Quecksilber inert sein und wirksam aus der Nahrungskette entfernt werden.

**[0013]** Die oben diskutierten Methoden haben jedoch alle eine signifikante Beschränkung – die Menge des elementaren Quecksilbers in dem Rauchgas. Speziell erfordern diese Methoden alle, daß das Quecksilber in seinem oxidierten Zustand vorliegt (wie z.B. als  $\text{HgCl}_2$ ), aber die relative Menge an oxidierten gegenüber elementarem Quecksilberspezies hängt offenbar von verschiedenen Faktoren ab, wie von der Art des Brennstoffs, der Verbrennungseffizienz des Boilers, der Art des installierten Teilchensammlers und verschiedenen anderen Faktoren. Folglich werden Scrubber, die ein Rauchgas mit nur einer Hälfte des Quecksilbers in einer oxidierten Form und einer Hälfte in einer elementaren Form behandeln, auf eine Gesamtquecksilberentfernung von nur 50% beschränkt sein. Ein Verfahren, welches eine vollständige Entfernung von allem Quecksilber, nämlich oxidiertem und elementarem, erlaubt, wäre für die Industrie willkommen.

**[0014]** Das US-Patent 5,009,871 beschreibt ein Verfahren, in welchem Chlor zu einer Scrubberlö-

sung in einer geeigneten Form zugesetzt wird, um die chemische Reduktion von absorbiertem Quecksilberchlorid und daß Quecksilber mit Chlor Komplexe bildet zu verhindern. Diese Methode ist speziell auf das Einfangen von gasförmigem Quecksilberchlorid gerichtet, wie es sich in Abfallverbrennungseinrichtungen findet. Die Methode schließt das elementare Quecksilber aus und beeinflusst nicht das Schicksal des Quecksilbers, wenn es sich in Lösung befindet.

**[0015]** Das US-Patent 4,443,417 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung, mit welchen elementares Quecksilber aus einem Gasstrom unter Verwendung von Chlor als Oxidationsmittel entfernt werden kann. Dieses Verfahren benutzt jedoch eine saure Flüssigkeit, die Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Salzsäure (HCl) und Fluorwasserstoffsäure (HF) in einer Konzentration von etwa 1 Gew.-% enthält, was die Handhabung von potentiell gefährlichen Materialien erfordert. Außerdem ist dieses Verfahren nicht anwendbar auf alkalische Schlämme des Typs, der für die Schwefeldioxidentfernung ( $\text{SO}_2$ ) aus Rauchgasen verwendet wird.

**[0016]** Zhao und Rochelle („Quecksilberabsorption in wäßrigem Hypochlorit“, veröffentlicht im August 1999) haben gezeigt, daß elementares Quecksilber in wäßrigen Lösungen von hypochloriger Säure absorbiert werden kann und daß molekulares Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) in der Gasphase die Absorption von elementarem Quecksilber durch eine wäßrige Lösung unterstützt. Dieser Artikel demonstriert jedoch einfach die Durchführbarkeit der Reaktion, aber erwähnt keine praktische Anwendung der Reaktion.

**[0017]** Die Internationale Patentanmeldung mit der Veröffentlichungs-Nr. WO 99/58228 beschreibt die Zugabe von Chlor zu Rauchgas zum Zwecke einer Oxidation von elementarem (metallischem) Quecksilberdampf (sowie Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ),  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ) zur Bildung von Quecksilberchlorid, welches dann von der Schwefelsäurelösung absorbiert wird, die aus der Umwandlung von  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resultiert. Das Quecksilberchlorid wird dann unter Verwendung eines Alkalimetall-Halogenosalzes, wie Kaliumjodid (KI), ausgefällt. Nach dieser Methode muß das Chlor in das Rauchgas bei einer Temperatur oberhalb  $100^\circ\text{C}$  eingespritzt werden, wobei das Quecksilber in der Gasphase oxidiert und das Quecksilberchlorid in einer sauren Schwefelsäurelösung absorbiert wird. Speziell schließt sie kein Alkali- oder alkalische Schlämme, Zugabe von Chlor zu der wäßrigen Phase oder Ausfällung des absorbierten Quecksilbers als Quecksilbersulfid ein, während gleichzeitig die Oxidation von  $\text{H}_2\text{S}$  eingeschlossen ist, die als eine nachteilige und unerwünschte Reaktion angesehen wird, da Sulfidverbindungen ( $\text{H}_2\text{S}$  und/oder wäßrige Sulfidverbindungen) benötigt werden, um die komplexe Bindung von Quecksilber zu unterstützen.

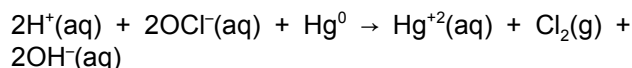
**[0018]** Die Internationale Patentanmeldung WO 98/16301 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von Quecksilber und Schwefeldioxid aus Gasen durch Waschen des Gases mit Wasser, welches eine Chloridmenge enthält, wie beispielsweise Meerwasser. Ein Oxidationsmittel wird dem Waschwasser zugesetzt, so daß das gesamte Quecksilber oxidiert wird.

**[0019]** Das Verfahren umfaßt die Behandlung des Waschwassers mit Natriumhypochlorit und die Beschickung des Waschwassers im Gleichstrom mit dem Rauchgas, welches Quecksilber und Schwefeldioxid enthält, abwärts durch ein Kalksteinbett, welches die Filtration erleichtert, um Quecksilber zu entfernen. Das gereinigte Gaswaschwasser enthält weniger als 1 µg Quecksilber je Liter.

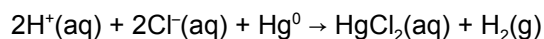
**[0020]** Im Lichte der obigen Ausführungen wäre ein Verfahren für die Industrie willkommen, das eine selektive oder vollständige Steuerung der Entfernung aller Quecksilberspezies aus Rauchgasen gestattet und/oder welches keine Einspritzschemata mit hoher Temperatur erfordert. Gleichermaßen wird ein Verfahren benötigt, welches nicht die Handhabung gefährlicher Materialien erfordert und/oder welches selektiv elementares Quecksilber oxidiert.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Steuerung oder fast vollständigen Beseitigung sowohl oxidierter als auch elementarer Quecksilberemissionen in Rauchgasen. Spezieller liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zu Steuerung von Quecksilberemissionen in einem Industrieverfahren mit einem Rauchgas, das eine Menge von unlöslichem elementarem Quecksilber enthält, wobei das Verfahren einschließt, daß man (a) das Rauchgas in einem Naßscrubber mit einer wäßrigen Alkalischwefelwasserstofflösung versieht, (b) das Rauchgas mit einer oxidierenden Reagenz vermischt, das Chlor in einer ausreichenden Menge enthält, um das gesamte elementare Quecksilber in ein lösliches Quecksilbermaterial umzuwandeln, (c) das Rauchgas mit einem Sulfidmaterial vermischt, welches in einer ausreichenden Menge vorhanden ist, um das lösliche Quecksilbermaterial in unlösliches Quecksilbersulfid umzuwandeln, (d) wobei die Stufe (b) und die Stufe (c) getrennt stattfinden, um so unerwünschte Reaktionen direkt zwischen dem Chlor und dem Sulfidmaterial zu vermeiden, (e) eine Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche in dem Naßscrubber erzeugt, um (i) das unlösliche Quecksilbersulfid, das durch die Stufen (b) und (c) erzeugt wurde, in der Waschlösung mitzuführen und (ii) das gesamte Quecksilbermaterial aus dem Rauchgas zu entfernen und (f) das quecksilberfreie Rauchgas aus dem Naßscrubber abzieht. Speziell werden molekulares Chlor und/oder eine wäßrige Spezies von Chlor (z.B. Salze der Hypochlorigen Säure) dem Rauchgas zugesetzt, das in die Naßscrubberzone eintritt, so daß dies entweder außerhalb

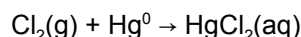
oder innerhalb des Scrubberbehälters durchgeführt werden kann. Die Zugabe von Chlormaterial oxidiert die elementare Form von Quecksilber nach den folgenden Reaktionen.



und/oder



und/oder



**[0022]** Als ein Ergebnis dieser Vorbehandlung wird anschließende Behandlung des vorchlorierten Rauchgases zur Entfernung von oxidiertem Quecksilber über bekannte Mittel eine Entfernung von in dem Gas vorhandenem Quecksilber mit einer Wirksamkeit von nahezu 100% erlauben. Alternativ kann die Vorbehandlungsstufe so eingestellt werden, daß die Entfernung von Quecksilber mit einer speziellen Effizienz zugelassen wird.

**[0023]** Die Erfindung umfaßt die Bereitstellung eines Rauchgases mit einer Menge von elementarem Quecksilber, Behandlung des Rauchgases mit wenigstens Chlor oder einem wäßrigen Chlormaterial, um das elementare Quecksilber zu oxidiertem Quecksilber umzuwandeln und anschließend das oxidierte Quecksilber zu entfernen. Vorzugsweise ist das wäßrige Chlormaterial ein Salz der Hypochlorigen Säure, wie Hypochlorit. Die Stufe der Entfernung des oxidierten Quecksilbers schließt eine Behandlung des Rauchgases mit wenigstens einem unter Schwefelwasserstoffgas und/oder wäßrigem Sulfidmaterial ein. Bemerkenswerterweise muß die Zugabe von Chlor und Sulfidmaterialien getrennt durchgeführt werden, um unerwünschte Reaktionen zwischen den beiden vor der Ausfällung von oxidiertem Quecksilber zu vermeiden (anschließend an die Ausfällung von Quecksilbersulfid sind Reaktionen zwischen dem Chlor und dem Sulfidmaterial unwesentlich).

**[0024]** Ausführungsformen dieser Erfindung liefern ein Verfahren zur selektiven oder vollständigen Entfernung von Quecksilber aus einem Rauchgas.

**[0025]** Eine Ausführungsform stellt eine spezielle Verfahrensfolge zur vollständigen Entfernung von Quecksilber bereit, die bisher nicht bekannt war und vom Fachmann nicht in Betracht gezogen wurde.

**[0026]** Die Ausführungsformen stellen Verfahren zur Quecksilberkontrolle bereit, die nicht die Handhabung gefährlicher Chemikalien oder die Notwendigkeit der Einspritzung von Chlorgas bei übermäßig ho-

hen Temperaturen erfordern.

**[0027]** Vorzugsweise wird ein Verfahren zur Entfernung von elementarem Quecksilber aus Rauchgas bereitgestellt, das austauschbar die gleichen Naßscrubbereinrichtungen einsetzt, die von der Elektroindustrie zur Entfernung anderer Verunreinigungen verwendet werden, einschließlich aber nicht beschränkt auf Einrichtungen, die zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Rauchgas verwendet werden. Diese Austauschbarkeit würde es erlauben, daß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung leichter in derzeit existierenden Rauchgasbehandlungsanlagen eingefügt werden.

**[0028]** Vorzugsweise kann die Oxidation von anderen Gasen als dampfförmiges elementares Quecksilber minimiert werden. Solche Gasmaterialien umfassen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{H}_2\text{S}$ . Abstromwärts von dem Oxidationspunkt kann eine Oxidation dieser Gase jeweils zur Bildung korrodierender Schwefelsäurenebel, unerwünschter brauner Rauchfahnen in dem Rauchgasauslauf aus dem Schacht und Reduktion der Sulfidmaterialien, die zur anschließenden komplexen Bindung von Quecksilber erforderlich sind, führen.

**[0029]** Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben, in welchen durchwegs gleiche Teile mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet sind und worin:

**[0030]** [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist,

**[0031]** [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist,

**[0032]** [Fig. 3](#) eine schematische Darstellung einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist,

**[0033]** [Fig. 4](#) eine schematische Darstellung einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist und

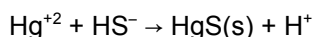
**[0034]** [Fig. 5](#) eine schematische Darstellung einer fünften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist und eine Explosionsdarstellung eines bevorzugten Zwischenraumverteilerkopfes umfaßt.

**[0035]** Wie in der oben erwähnten EP-A-1 059 112 beschrieben ist, maskiert der Zusatz von Sulfidspezies die oxidierte Quecksilberverbindung, welche in die Scrubberflüssigkeit absorbiert wurde. Daten zeigen, daß elementares Quecksilber in der Gasphase den Naßscrubber passiert, da elementares Quecksilber eine extrem niedrige Löslichkeit in wäßrigen Lösun-

gen hat.

**[0036]** Die Effizienz eines Naßscrubbers bezüglich einer Entfernung des gesamten Quecksilbers in oxidierte Phase in dem Rauchgas bei Verwendung der bisher vorgeschlagenen Methoden ist jedoch gemäß der Spezifikation begrenzt. So werden Scrubber, die Rauchgas mit nur der Hälfte des Quecksilbers in einer oxidierten Form und der anderen Hälfte in einer elementaren Form behandeln, auf eine Gesamtquecksilberentfernung von etwa 50% beschränkt sein. Wandelt man das elementare Quecksilber in eine lösliche, oxidierte Form um, so wird dies eine Effizienz der Entfernung von Quecksilber erlauben, die nicht durch die niedrige Löslichkeit elementaren Quecksilberdampfes begrenzt wird. Die Kombination von Chlor- und Sulfidzugabe zu dem Rauchgas/Scrubberschlamm liefert das Einfangen des elementaren Quecksilbers in der Gasphase, das gewöhnlich durch den Scrubber gehen würde.

**[0037]** Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sollten auch in der Lage sein, Quecksilber zu entfernen, während die Kosten bezüglich der Rauchgasbehandlung noch effektiv gesteuert werden. Um diesen Punkt zu erläutern, wird das folgende Beispiel angegeben: Ein 800 MWe Kraftwerk deckt den Bedarf von etwa 1 Million Menschen in den USA. Ein Kraftwerk dieser Größe wird etwa 300 metrische Tonnen Kohle je Stunde verbrennen. Dieses Kraftwerk wird etwa 3.000.000  $\text{Nm}^3$  je Stunde Rauchgas erzeugen. Dieses Rauchgas wird Quecksilber in einer Menge von etwa 5 bis 30 Mikrogramm je  $\text{Nm}^3$  enthalten. Berücksichtigt man einen nominalen Wert von 20  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , wird dieses 800 MWe-Kraftwerk etwa 60 g unkontrolliertes Quecksilber je Stunde emittieren. Dies ist äquivalent zu etwa 0,3 g mol je h. Es braucht nur 1 mol Natriumhydrosulfid ( $\text{NaHS}$ ) mit einem mol oxidiertem Quecksilber nach der folgenden Reaktionsgleichung zu reagieren:



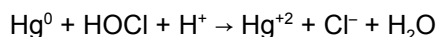
**[0038]** Wenn die Hälfte des gesamten Quecksilbers in diesem Beispiel oxidiertes Quecksilber ist, dann wird die stöchiometrische Äquivalenz  $(0,5)(0,3) = 0,15$  g mol je Stunde  $\text{NaHS}$  erfordern. Wenn das  $\text{NaHS}$  zu dem Naßscrubber als eine 2 molare Lösung geliefert wird, dann wird das Mindesterfordernis  $0,15/2 = 0,075$  Liter je h oder 75 ml je h sein. Dies sind etwa 5 Eßlöffel je Stunde für ein 800 MWe-Kraftwerk. In der Praxis ist eine viel höhere Reagenzfließgeschwindigkeit von  $\text{NaHS}$  für eine wirksame Quecksilberkontrolle erforderlich. Es wurde durch Pilotanlagentests bestimmt, daß ein stöchiometrisches Verhältnis von  $\text{NaHS}$  zu  $\text{Hg}^{+2}$  von etwa 100 erforderlich ist, um eine wirksame Kontrolle von Quecksilber zu bekommen. Die höhere Menge an  $\text{NaHS}$  ist erforderlich, um ein adäquates Mischen von Reaktionspartnern zu gewährleisten und die Kinetik der Reaktion

zu beschleunigen. Die obige Reaktion ist sowohl bezüglich  $\text{Hg}^{+2}$  als auch  $\text{HS}^-$  erster Ordnung, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$r = k[\text{Hg}^{+2}][\text{HS}^-]$$

**[0039]** So ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa 100 mal größer bei einer Stöchiometrie von 100 als sie es wäre bei einer Mindeststöchiometrie. Bei der höheren Stöchiometrie wird das Reagenzflußerfordernis in diesem Beispiel 7,5 l betragen. Diese Rate ist aus der Kostensicht vernachlässigbar. NaHS wird mit etwa 0,25 \$ je Pfund bewertet. Die Reagenzkosten für ein 800 MWe-Kraftwerk betragen etwa \$ 0,45 je Stunde oder etwa \$ 0,00000057 je Kilowattstunde.

**[0040]** Die Menge Chlor, die zur Oxidation von elementarem Quecksilber erforderlich ist, ist mit dem Sulfiderfordernis vergleichbar. Die stöchiometrische Reaktion ist wie folgt:



**[0041]** So reagiert ein Mol hypochlorige Säure mit einem Mol elementarem Quecksilber. Oder, wenn Chlor direkt verwendet wird, reagiert ein Mol Chlor mit einem Mol elementarem Quecksilber. Die Kosten von Chlor betragen etwa 300 \$ je Tonne. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 100 betragen die Kosten des Chlorreagenz in diesem Beispiel etwa 0,35 \$ je Stunde oder \$ 0,00000044 je Kilowattstunde.

**[0042]** Bezieht man sich nun auf die Figuren, in denen gleiche Bezugszeichen ähnliche Elemente bedeuten, ist [Fig. 1](#) eine schematische Wiedergabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Diese Ausführungsform besteht aus einer Einrichtung zum Injizieren von gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$  **1** in das Rauchgas **2** unmittelbar aufstromwärts von dem Naßscrubber **12**. Die Rauchgase an diesem Punkt sind trocken und im Temperaturbereich von 125°C bis 200°C. Die Reaktivität von trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  in dem Temperaturbereich ist relativ gering. Das mit  $\text{H}_2\text{S}$  beladene Rauchgas tritt in den Scrubber bei **9** in einer Höhe oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein, der in dem Sumpf **3** gehalten wird. Die Rauchgase wenden sich aufwärts durch eine Sprühdüsenbank **4**, die hauptsächlich Alkali- und/oder Erdalkalireagenzien in einer Wasseraufschlammung versprühen. Diese Aufschlammung reagiert primär mit den Schwefeloxiden, die in dem Rauchgas vorliegen, um dieses Gas zu entschwefeln, bevor es an die Atmosphäre abgegeben wird. Bei einigen Ausführungsformen wird ein Siebboden **8** verwendet, um die Entschwefelung zu erleichtern. In diesem Fall wird eine kleine Menge von Oxysäure von Chlor aus dem Behälter **7** durch die Pumpe **6** zu der Saugseite **11** der Rezirkulationspumpe **5** gepumpt. Diese Oxysäuren von Chlor kön-

nen  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  und/oder  $\text{HClO}_4$  oder ihre Salze einschließen, müssen aber nicht darauf begrenzt sein.

**[0043]** Das  $\text{H}_2\text{S}$  und oxidiertes Quecksilber reagieren an oder nahe bei der Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche in der Gas-Flüssigkeitskontaktzone, um Quecksilbersulfid auszufällen. Gleichzeitig, während der pH-Wert des Schlammes in der Gas-Flüssigkeitskontaktzone fällt, zersetzen sich die Chlorverbindungen in Lösung zu  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$ . Diese mäßig löslichen Gase werden aus der wäßrigen Phase zu dem Rauchgas ausgestrippt, wo sie mit dem elementaren Quecksilber in dem Rauchgas reagieren und oxidiert werden. Dieses oxidierte Quecksilber absorbiert dann das gelöste Sulfid an der Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche, reagiert mit diesem und fällt als Quecksilbersulfid aus.

**[0044]** Es gibt mehrere Verfahren, mit welchen die Sulfidmaterialien und das Chlor zu dem Scrubbersystem zugesetzt werden können, um elementares Quecksilber zu einem löslichen Material zu oxidieren und das absorbierte Quecksilber als Quecksilbersulfid auszufällen. In dem Verfahren einer Zugabe dieser Materialien ist es wichtig, daß sie getrennt zugesetzt werden, so daß das Chlor nicht mit den Sulfidonorverbindungen reagiert und so dieses Material entfernt, bevor die Umsetzung mit Quecksilber erfolgen kann.

**[0045]** Chlor kann zu dem Rauchgas als ein Gas,  $\text{Cl}_2$  oder als eine wäßrige Lösung von Oxysäuren des Chlors zugegeben werden, einschließlich, aber nicht beschränkt auf  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  und/oder  $\text{HClO}_4$  oder deren Salze.

**[0046]** [Fig. 2](#) ist eine Darstellung einer anderen Einrichtung, mit welcher die Oxidation von elementarem Quecksilber und die Ausfällung von Quecksilbersulfid gleichzeitig erreicht werden kann. Hier wird Chlorgas **16** oder eines seiner gasförmigen Oxide (wie  $\text{ClO}_2$ ) in das Rauchgas **2** in dem Temperaturbereich von 125°C bis 200°C eingespritzt, um es mit dem Rauchgas aufstromwärts von dem Naßscrubber **12** zu vermischen. Trockenes Chlorgas ist relativ inert. Aber nasses Chlorgas ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. So wirkt das Volumen des Rauchgases aufstromwärts von dem Naßscrubber **12** primär als ein Punkt zum Vermischen des Chlors mit dem Rauchgas. Beim Eintritt in die feuchte Umgebung des Naßscrubbers nimmt die Chlorreaktivität rasch zu, wobei das elementare Quecksilber oxidiert wird. Im Gleichstrom wird eine wäßrige Lösung eines Sulfidmaterials, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Natriumsulfid, Natriumhydrosulfid, Kaliumsulfid und/oder Kaliumhydrosulfid oder Gemischen hiervon, aus dem Behälter **15** zu der Saugseite der Pumpe **5** am Punkt **13** über die Pumpe **14** geführt.

[0047] **Fig. 3** zeigt das Schema, bei dem sowohl das Chlor als auch das  $H_2S$  als Gase eingespritzt werden. Normalerweise wären diese beiden Gase beim Einspritzen in naher Nachbarschaft zueinander kontraproduktiv, da das Chlor dazu neigen würde, das  $H_2S$  zu oxidieren. In diesem Schema wird jedoch Chlorgas **16** in das Rauchgas **2** aufstromwärts von dem Scrubber **12** eingespritzt, um Zeit für das Vermischen zu bekommen. Beim Eintritt in den Scrubber bei **9** liefert die Chlorreaktivität in Gegenwart von Wasser den Antrieb für den Beginn der bevorzugten Oxydation des elementaren Quecksilbers. Abstromwärts wird gasförmiges  $H_2S$  **17** direkt in die Gas-Flüssigkeitskontaktzone **18** des Naßscrubbers eingespritzt, wo es rasch von dem alkalischen Schlamm zusammen mit  $SO_2$  absorbiert wird. Eine  $H_2S$ -Verteilungsanordnung (nicht gezeigt) verteilt das  $H_2S$  gleichmäßig über den Querschnitt des Naßscrubbers.

[0048] **Fig. 4** erläutert eine Einrichtung zum Einspritzen beider Reaktionspartner in die flüssige Phase. Die meisten Naßscrubber, die für die Rauchgasentschwefelung bestimmt sind, haben mehrere Sprühköpfe und mehrere Rückföhrpumpen. Typischerweise wird eine separate Rückföhrpumpe für jede Spröhhöhe verwendet, wodurch man die Einrichtung zum Einspritzen eines jeden Reaktionspartners, Chlor und  $H_2S$ , in einer Weise maximiert, daß sie dem Quecksilber ohne verfröhte Umsetzung miteinander freigegeben werden. In diesem Schema wird eine wasserhaltige Oxyssäure von Chlor oder einem entsprechenden Salz aus dem Behälter **23** durch die Punkte **26** zu der Saugseite **24** der Rückföhrpumpe **27** gepumpt. Von dort wird das Material zusammen mit dem Rezirkulationsschlamm zu einem Spröhkopf **20** gepumpt, welcher den chlorhaltigen Schlamm für den Spröhkopf **20** zu der Gasflüssigkeitskontaktzone **18** abgibt. Im Gleichstrom wird eine wäßrige Lösung von Alkalisulfid oder -hydrosulfid aus dem Behälter **21** über die Pumpe **25** zu der Saugseite **22** der Rezirkulationspumpe **28** gepumpt. Von dort wird der sulfidhaltige Schlamm an den Spröhkopf **19** geliefert, wo er in die Gasflüssigkeitskontaktzone **18** gespröht wird.

[0049] Diese besondere Ausführungsform hat zahlreiche Vorteile gegenüber bekannten Methoden, die das Einspritzen eines Reaktionspartners in heißes Rauchgas erfordern. Insbesondere, wenn man Reaktionspartner in Rauchgas über bekannte Methoden einsprözte, war eine gleichmäßige Verteilung des Gases oder der Flüssigkeit in dem Rauchgas erforderlich, um eine gleichmäßige Konzentration des Reaktionspartners zu bekommen, so daß die Menge an Reaktionspartner, die zur Erzielung des erwünschten Ergebnisses erforderlich ist, minimiert wird. Im Gegensatz dazu wird bei Verwendung der vorliegenden Erfindung keine zusätzliche Dispergiereinrichtung benötigt, da die vorhandene Kapazität der Spröhdü-

sen, um wäßriges Chlor und/oder Sulfidmaterialien in die Scrubberlösung aufstromwärts von den Spröhdüsen einzusprözen, eine Verwendung der existierenden Kapazität der Spröhdüsen ohne weitere Berücksichtigung gleichmäßiger Verteilung erlaubt (natürlich unter der Annahme, daß die existierenden Spröhdüsen bereits für eine solche gleichmäßige Verteilung ausgerichtet wurden). Es ist jedoch wichtig, sich zu erinnern, daß, wie mit der ersten Ausführungsform, die Chlor und Sulfid abgebenden Materialien vor der Einsprözung in das Rauchgas abgetrennt werden müssen, um unerwünschte Oxidations/Reduktionsreaktionen zu minimieren.

[0050] **Fig. 5** erläutert eine Abwandlung des in **Fig. 4** dargestellten Schemas. Eine Spröhkopf-anordnung, die als der Zwischenraumspröhkopf bezeichnet wird, wurde entwickelt und in dem US-Patent 5,173,093 patentiert. Augenfällig ist eine Verwendung dieses patentierten Kopfes für die vorliegende Erfindung gut geeignet. Der Zwischenraumspröhkopf **29** wird von 2 getrennten Pumpen **27**, **28** versorgt. Obwohl das  $H_2S$ , das sich in dem Strom von sulfidhaltigem Schlamm **31** entwickelt, und obwohl das Chlor, welches sich in dem Strom **30** der Chlor-Oxyssäuren entwickelt, in enger Nachbarschaft in der Gas/Flüssigkeitszone **18** ist, wird der stöchiometrische Überschuß an Reaktionspartnern um Größenordnungen größer als die Quecksilberspezieskonzentrationen sein. Daher bleiben genügend Reaktionspartner, um mit dem Quecksilber zu reagieren, selbst wenn signifikante Mengen an Chlor und  $H_2S$  miteinander verfröht reagieren würden.

[0051] Obwohl spezielle Ausführungsformen und/oder Einzelheiten der Erfindung oben gezeigt und beschrieben wurden, um die Anwendung der Prinzipien der Erfindung zu erläutern, liegt es auf der Hand, daß diese Erfindung ausgeföhrte werden kann, wie es in den Ansprüchen vollständiger beschrieben oder es für den Fachmann anderweitig klar ist (einschließlich aller Äquivalente), ohne von diesen Prinzipien abzuweichen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Steuerung der Quecksilberemissionen in einem Industrieverfahren mit einem Rauchgas, das eine Menge von unlöslichem elementarem Quecksilber enthält, wobei man

- das Rauchgas in einem Naß-Scrubber mit einer wäßrigen Alkaliwaschflüssigkeit vorsieht,
- das Rauchgas mit einem oxidierenden Reagenz vermischt, das Chlor in einer ausreichenden Menge enthält, um das gesamte elementare Quecksilber in lösliches Quecksilbermaterial umzuwandeln,
- das Rauchgas mit einem Sulfidmaterial vermischt, das in einer ausreichenden Menge vorgesehen ist, um das lösliche Quecksilbermaterial in unlösliches Quecksilbersulfid umzuwandeln,

(d) wobei die Stufe (b) und die Stufe (c) getrennt stattfinden, um unerwünschte Reaktionen direkt zwischen dem Chlor und dem Sulfidmaterial zu vermeiden,  
(e) eine Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche in dem Naß-Scrubber erzeugt, um (i) das unlösliche Quecksilbersulfid, das durch die Stufe (b) und die Stufe (c) erzeugt wurde, in der Berieselungsflüssigkeit mitzuführen und (ii) das gesamte Quecksilbermaterial aus dem Rauchgas zu entfernen und  
(f) das quecksilberfreie Rauchgas aus dem Naß-Scrubber abzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Menge an oxidierendem Reagenz der Stufe (b) größer als das stöchiometrische Verhältnis ist, das normalerweise erforderlich ist, um das gesamte unlösliche elementare Quecksilber zu oxidieren, das in dem Rauchgas vorliegt.

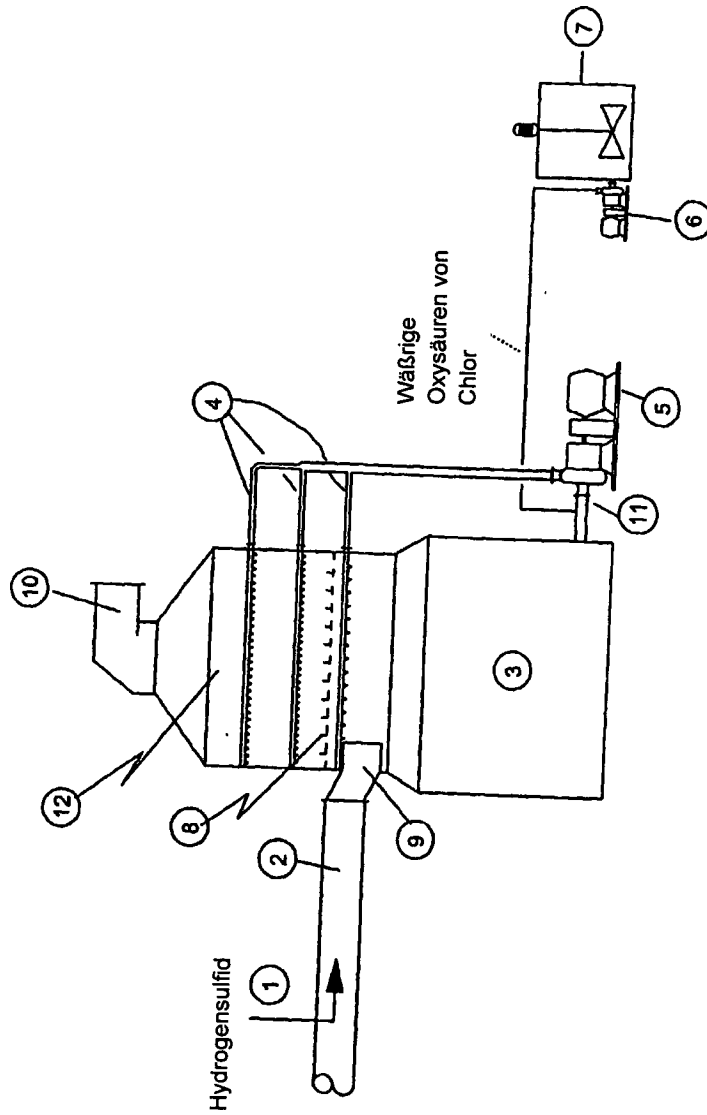
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Mischen des Rauchgases und des Oxidationsmittels der Stufe (b) sowie das Mischen des Rauchgases und des Sulfidmaterials der Stufe (c) unter Verwendung eines Zwischenraumsprühkopfes durchgeführt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, bei dem das oxidierende Reagenz eine Oxysäure ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  und  $\text{HClO}_4$  besteht.

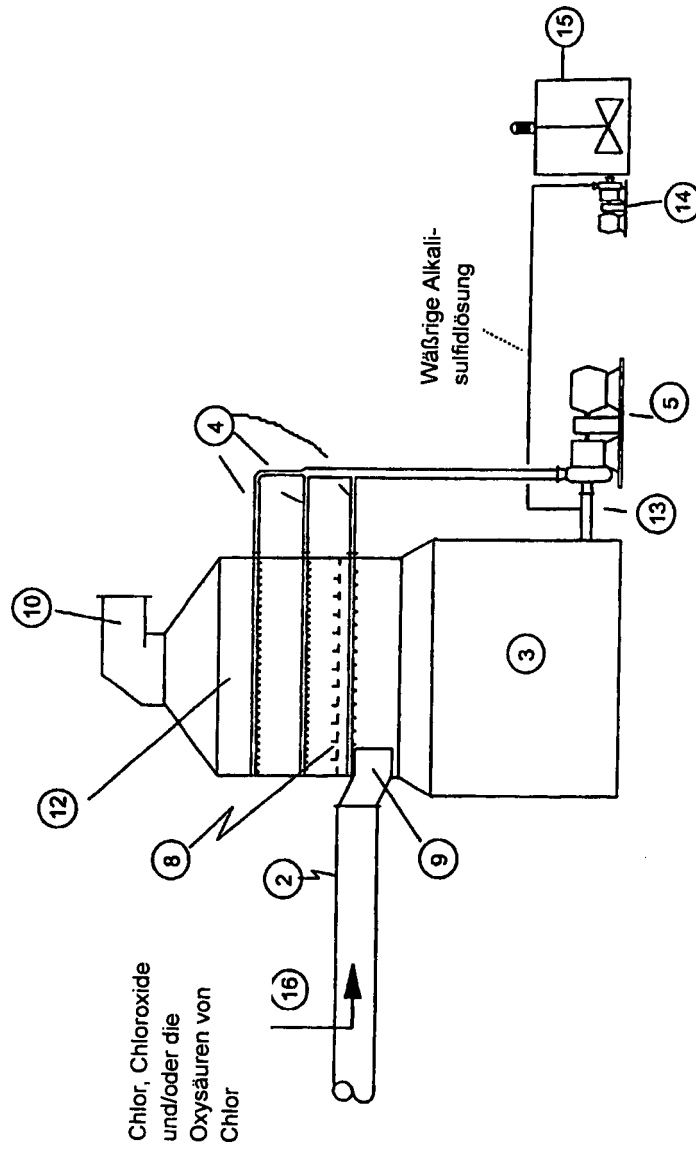
5. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem das Sulfid aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Schwefelwasserstoff, wäßrigen Schwefelwasserstoffionen und wäßrigen Sulfidionen besteht.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

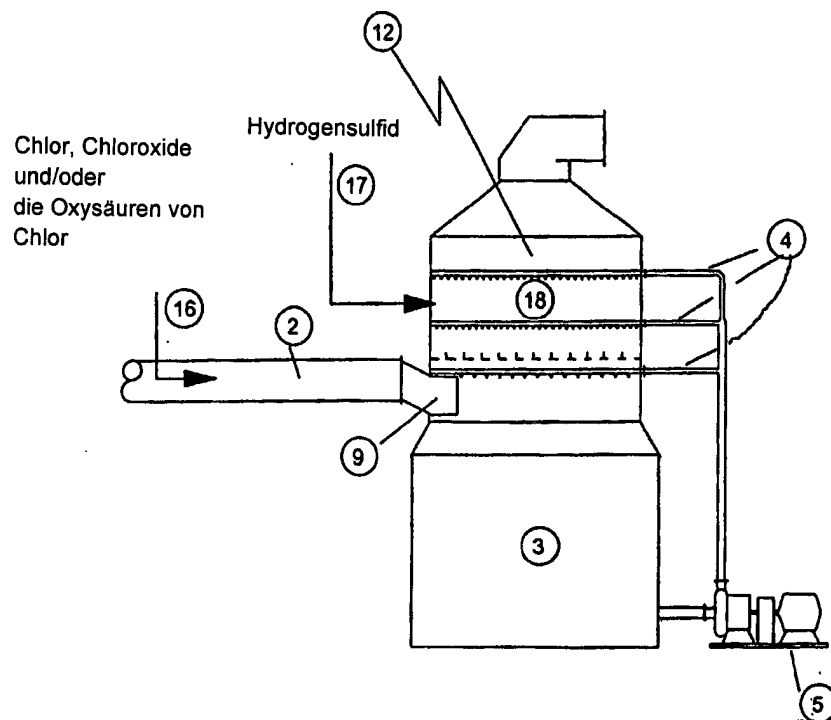
Anhängende Zeichnungen



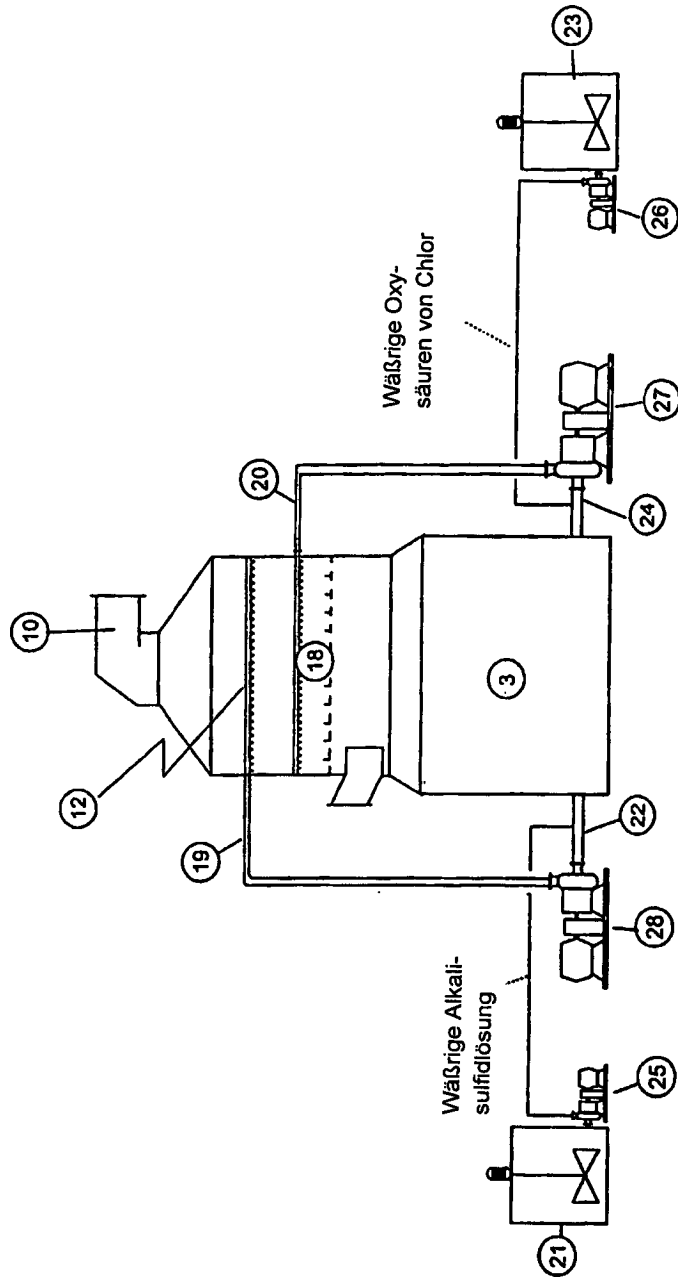
Figur 1



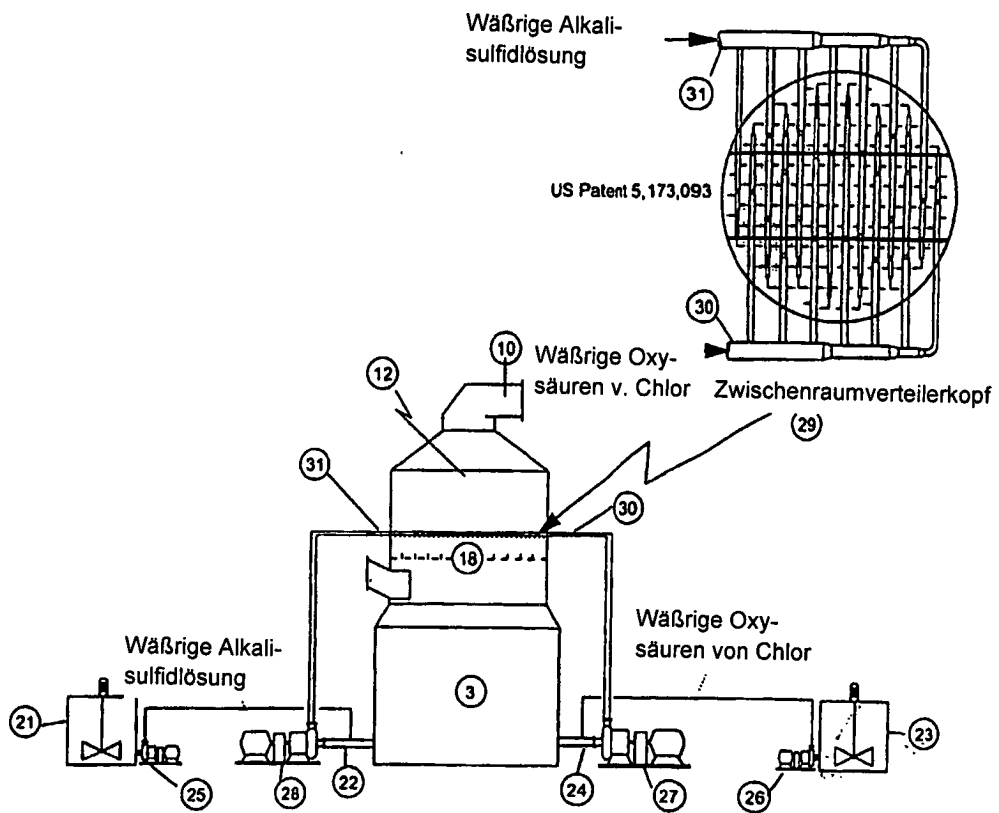
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5