



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 044 291 A1** 2006.03.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 044 291.6**

(22) Anmeldetag: **10.09.2004**

(43) Offenlegungstag: **30.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 53/64 (2006.01)**
B01D 53/78 (2006.01)

(71) Anmelder:
Bittig, Margot, 40882 Ratingen, DE; Pieper, Bernhard, Dr., 44141 Dortmund, DE

(74) Vertreter:
Frese-Göddeke, B., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 47800 Krefeld

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 198 01 321 C2

DE 198 50 054 A1

DE 102 33 173 A1

DE 22 07 851 A1

US 47 29 882 A

US 45 79 726 A

US 42 33 274 A

EP 10 77 757 B1

EP 07 82 472 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

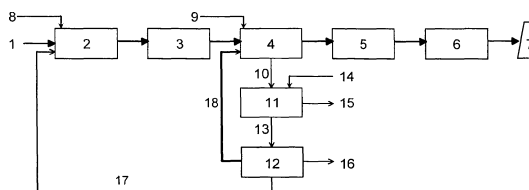
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Reinigen von Rauchgas hinter einer Verbrennungsanlage, das HCl, SO₂ und Hg enthält und Rauchgasreinigungsanlage**

(57) Zusammenfassung: Zur Entfernung von Quecksilber aus Rauchgas hinter einer Verbrennungsanlage, das HCl, SO₂ und Hg enthält, soll zweiwertiges Hg(II) effektiv und unter Minimierung der Bildung von metallischem Hg(0) mittels Wäsche entfernt werden.

Erfindungsgemäß werden die Mengen von zur Bildung von HG(II)-Verbindungen benötigten Liganden und von gelösten HG(II) in der Waschflüssigkeit so eingestellt, dass das Verhältnis M ihrer Konzentrationen einem Wert größer als oder gleich wie ein Mindestwert M_m entspricht.

Reinigung von Rauchgas hinter Verbrennungsanlagen, insbesondere von Abfallverbrennungsanlagen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Rauchgas aus einer Verbrennungsanlage und eine Rauchgasreinigungsanlage gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1, 11 und 12. Im Rauchgas von Verbrennungsanlagen, wie Haus- und Industriemüllverbrennungsanlagen, Klärschlammverbrennungsanlagen und von Kraftwerken, insbesondere mit Müllmitverbrennung, befindet sich neben Chlorwasserstoff HCl und Schwefeldioxid SO₂ auch Quecksilber Hg, das bis unter einen bestimmten Zielwert aus dem Rauchgas entfernt werden muss. Der derzeitige Hg-Grenzwert gemäß 17. BImSchV für die oben genannten Verbrennungsanlagen beträgt 50 µg/m³ i.N.tr. (i.N.tr., d. h. trockenes Rauchgas bezogen auf Normbedingungen 1013 hPa, 273 K).

[0002] Quecksilber tritt in den Oxidationsstufen 0 (metallisch), +I ("einwertig") und +II ("zweiwertig") auf. Im Rauchgas liegt überwiegend metallisches Quecksilber Hg(0) und zweiwertiges Quecksilber Hg(II), z. B. in Form von Quecksilberchlorid HgCl₂, vor, wobei das zweiwertige Hg(II) im Unterschied zum metallischen Hg(0) verhältnismäßig gut mittels Wäsche aus dem Rauchgas entfernt werden kann. Zur Entfernung von Hg aus dem Rauchgas in einer Wäsche sind folgende Probleme zu lösen:

- die Maximierung der Umwandlung von metallischem Hg(0) in zweiwertiges Hg(II) (Oxidation) und
- die effektive Entfernung des Hg(II) unter Minimierung der Rückbildung zu Hg(0) (Reduktion).

[0003] Zur Umwandlung von Hg(0) in Hg(II) werden bekanntermaßen Oxidationsmittel eingesetzt, die dem Verbrennungsprozess oder der Rauchgasreinigung zugeführt werden.

Stand der Technik

[0004] Aus der DE 102 33 173 A1 ist ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen bekannt, bei dem zur Oxidation des metallischen Quecksilbers der Feuerung oder dem Rauchgas bei einer Temperatur von mindestens 500°C eine bromhaltige Verbindung zugeführt wird. Bei dem in der DE 44 36 612 A1 beschriebenen Verfahren, bei dem das Rauchgas aus einer Klärschlammverbrennungsanlage stammt, wird das Oxidationsmittel, z. B. Wasserstoffperoxid H₂O₂, in einen dem Staubfilter nachgeordneten Bereich vor den Nasswäschern eingebracht.

[0005] Die Zufuhr von Oxidationsmittel kann auch im Waschprozess, und zwar direkt in einen Wäscher, wie in der EP 782 472 D1 beschrieben, oder in die Waschlösung, wie in der DE 198 50 054 A1, der DE 43 15 138 C1 und der DE 198 01 321 C2 beschrieben erfolgen.

[0006] Befindet sich SO₂ im Rauchgas, so kann das zugeführte Oxidationsmittel ebenfalls zur Oxidation von SO₂ verbraucht werden. Die EP 782 472 B1 empfiehlt, bei Vorhandensein von SO₂ zur Hg-Abscheidung einen sauren pH-Wert von 1,5 bis 3,5 einzuhalten. Saure Waschstufen zur Hg-Abscheidung sind auch in den übrigen oben genannten Druckschriften, wie in der weiteren Literatur, beschrieben.

[0007] Häufig wird das Rauchgas, wie aus der DE 198 01 321 bekannt, in einer ersten Waschstufe mit einer sauren Waschlösung zur Entfernung von Quecksilber und in einer zweiten Waschstufe mit einer neutralen Waschlösung zur Entfernung von SO₂ gewaschen. Dabei ist der meist unerwünschte Verbrauch des Oxidationsmittels durch SO₂ um so geringer je saurer die Waschlösung ist.

[0008] Bei dem in der DE 43 15 138 C1 beschriebenen Verfahren zur Reinigung von Rauchgasen aus Abfall –, insbesondere Klärschlammverbrennungsanlagen, ist die saure Waschstufe zur Oxidation von Hg(0) und zur Hg-Abscheidung als nachgeschaltete Waschstufe ausgebildet. Sie ist hinter einem ein- oder mehrstufigem Waschsysteem mit alkalischer Waschlösung angeordnet, in dem saure Schadgase abgeschieden werden. Bei diesem Verfahren werden der nachgeschalteten Waschstufe neben dem Oxidationsmittel Chloride zugegeben.

[0009] Das aus der DE 198 50 054 A1 bekannte Verfahren zum Abscheiden von Quecksilber aus Rauchgas sieht eine saure Wäsche des Rauchgases vor, wobei die Waschlösung Oxidationsmittel und Bromid-Ionen aufweist. Bei Rauchgasen, die einen hohen SO₂-Gehalt haben, kann dieser Wäsche eine SO₂-Wäsche vorgeschaltet werden, so dass das Oxidationsmittel nicht für die Oxidation von SO₂ verbraucht wird. In diesem Fall empfiehlt die DE 198 50 054 A1, die Waschlösung zu recirculieren, um den Verbrauch an Chemikalien zu minimieren.

[0010] Die Lösung des zweiten Problems, die effektive Entfernung des zweiwertigen Quecksilbers Hg(II) un-

ter Minimierung der Bildung von metallischem Quecksilber Hg(0), und zwar aus einem Rauchgas, das HCl und SO₂ enthält, ist Thema der vorliegenden Erfindung.

[0011] Dazu ist in der DE 44 15 194 A1 ausgeführt, dass die Anwesenheit von Quecksilber im sauren Waschwasser Ursache von Quecksilberemissionen ist, weil eine direkte Abhängigkeit der Quecksilberkonzentration im Waschwasser und im gereinigten Rauchgas besteht. Zur Reduzierung der Quecksilberemissionen wird vorgeschlagen, quecksilberhaltige Rauchgaswaschwasserfraktionen aus dem sauren Waschwasserkreislauf abzutrennen.

[0012] Bei einem gattungsgemäßen in der EP 0 235 414 beschriebenen Verfahren wird Rauchgas einer Abfallverbrennungsanlage, das HCl, SO₂ und Hg enthält, zunächst entstaubt und in einem Wäscher mit einer alkalischen Waschlösung, z. B. mit NaOH bei einem pH-Wert von 8 in Kontakt gebracht. HCl und SO₂ reagieren mit dem alkalischen Stoff der Waschlösung zu Salzen, die aus dem Wäscher abgezogen werden. Dabei löst sich Quecksilberchlorid HgCl₂ in der Waschlösung und wird in Gegenwart löslicher Chloride, wie Ammoniumchlorid NH₄Cl und Natriumchlorid NaCl als komplexes Salz, auch Hg-Komplex genannt, stabilisiert. In Gegenwart von reduzierenden Stoffen, z. B. Sulfiten kann jedoch leicht eine Reduktion des Hg(II) der Verbindung HgCl₂ zu metallischem Hg(0) stattfinden. Bei dem beschriebenen Verfahren wird diese Reduktion zu Hg(0) durch Zugabe eines oxidierenden Stoffes, z. B. H₂O₂, für die reduzierenden Stoffe vermieden.

[0013] Dies ist eines der wenigen bekannten Verfahren, bei dem anhand von Versuchen zur Entfernung von Hg(II) eine alkalische Waschstufe und damit eine Entfernung von Hg zusammen mit SO₂ vorgeschlagen wird. Das Verfahren benötigt zur Vermeidung der Bildung von Hg(0) einen oxidierenden Stoff wie H₂O₂, der auch als Oxidationsmittel für Hg(0) verwendet wird. Die aus den angegebenen Schriften bekannten Verfahren, bei denen sich zur Oxidation des Hg(0) Oxidationsmittel in der Waschflüssigkeit befindet, werden jedoch, zumindest in Gegenwart von SO₂, mit sauren Waschlösungen betrieben. Dies entspricht auch der vorherrschenden Meinung der Fachwelt, dass für eine effektive Hg-Abscheidung eine saure Waschstufe unentbehrlich ist, wie z. B. in der DE-Z Müll und Abfall 10, 1984, S. 308 beschrieben. Diese Ansicht hat bis heute Bestand, wie neuere Veröffentlichungen, z. B. VDI-Wissensforum, Seminar 433625 „Klärschlamm, Tiermehl, Altholz, biogene Abfälle“, 12. – 13.02.2004, München, Vortrag: Monoklärschlammverbrennung in Etagenöfen, Wirbelschichtöfen und Etagenwirbeln und die DE-Z VGB Power Tech 4, 2003, S. 93 zeigen.

[0014] Wie in der bereits erwähnten DE 198 50 054 A1 ausgeführt, arbeiten die o. g. Verfahren nur dann zufriedenstellend, wenn der Brennstoff eine genügende Menge an Chlor oder Chlorwasserstoff und eine nicht zu hohe Menge an metallischem Quecksilber enthält.

[0015] Bis auf dieses Verfahren werden die übrigen, Oxidationsmittel einsetzenden Verfahren zumindest in Gegenwart von SO₂ mit einer sauren Waschlösung betrieben. Zur Abscheidung von SO₂ ist in diesen Fällen immer ein zweiter Wäscher notwendig.

[0016] Hinsichtlich einer effektiven Entfernung von zweiwertigem Quecksilber Hg(II) aus dem Rauchgas ist neben der in der DE 44 15 194 A1 beschriebenen Abtrennung einer Hg-haltigen Waschwasserfraktion, aus der bereits erwähnten EP 782 472 B1 bekannt, eine Hg-Komplexbildung durch Chloridionen zu unterstützen. Bei diesem Verfahren wird das durch Zufuhr von Oxidationsmittel im Reinigungsgerät Wäscher oxidierte und in Form von HgCl₂ gelöste zweiwertige Hg(II) komplex gemacht. Es wird entweder in der Waschflüssigkeit im Reinigungsgerät, wenn die Anforderung an die Waschflüssigkeit (pH-Wert) für Oxidation und Komplexbildung gleich sind, oder in einem zweiten Reinigungsgerät, das im Nachlaufbereich angeordnet ist, eine Chloridionenkonzentration von mehr als 10 g/l aufrecht erhalten. Die Chloridionen, die in dieser Funktion als Liganden bezeichnet werden, lagern sich an die HgCl₂-Moleküle an. Es werden Hg(II)-Komplexe HgCl₄ gebildet.

[0017] Zur Vermeidung der Bildung von Hg(0) aus Hg(II) ist bei den Verfahren des Standes der Technik immer ein Oxidationsmittel vorhanden.

Aufgabenstellung

[0018] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und eine Rauchgasreinigungsanlage gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 11 und 12 zu entwickeln, bei dem aus HCl, SO₂ und Hg enthaltendem Rauchgas in der Wäsche das in zweiwertiger Form vorliegende Hg(II) effektiv unter Minimierung der Bildung von metallischem Hg(0) und unabhängig von der Gegenwart eines zugegebenen Oxidationsmittels entfernt wird. Für Rauchgas einer Abfallverbrennungsanlage soll es mit einem erfindungsgemäßen Verfahren möglich sein, die Entfernung des Quecksilbers in einer Waschstufe zusammen mit der Entfer-

nung von SO₂ durchzuführen.

[0019] Die Aufgabe ist durch die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1, 11 und 12 gelöst.

[0020] Erfindungsgemäß wird die Menge der Liganden L und des gelösten, zweiwertigen Quecksilbers Hg(II) so eingestellt, dass das Verhältnis M ihrer Konzentrationen [L] und [Hg(II)] größer als oder gleich groß wie ein Mindestwert M_m ist:

$$M = \frac{[L]}{[Hg(II)]} \geq M_m$$

[0021] Bei der Konzentration [Hg(II)] wird das gesamte in der Waschflüssigkeit gelöste Hg(II), d. h. Quecksilber in allen gelösten Hg(II)-Verbindungen berücksichtigt. Wenn L ein einfach negativ geladenes Ion, z. B. Chlorid ist, sind die löslichen Hg(II)-Verbindungen z. B. Hg²⁺, HgL⁺, HgL₂, HgL₃⁻, HgL₄²⁻. Diese Verbindungen werden auch Hg(II)-Komplexe und ihre Bildung Hg-Komplexbildung genannt.

[0022] Liganden können durch Stoffe gebildet sein, die in der Wäsche aus dem Rauchgas ausgewaschen werden, die der Waschflüssigkeit aus anderen Gründen oder gezielt zur Hg-Komplexbildung zugeführt werden. Wesentlich ist, dass sie mit den in der Waschflüssigkeit gelösten Verbindungen des zweiwertigen Hg(II), wie HgCl₂ Hg(II)-Komplexe bilden. Die gebildeten Hg(II)-Komplexe sind in der Waschflüssigkeit löslich im Gegensatz zu wasserunlöslichen, d. h. festen, Hg(II)-Produkten, die z. B. durch Zugabe von Fällungsmitteln gebildet werden.

[0023] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass der Partialdruck von gelösten, flüchtigen Hg(II)-Verbindungen, d. h. der ungeladenen Hg(II)-Verbindungen wie z. B. HgCl₂, HgBr₂, HgBrCl, den Reingasgehalt von Hg(II) hinter der betrachteten Waschstufe bestimmt. Ausgehend von dieser Erkenntnis wird erfindungsgemäß durch ein Angebot von Liganden in ausreichender Menge bezogen auf die Menge aller gelösten Hg(II)-Verbindungen eine niedrige Konzentration der gelösten, flüchtigen Hg(II)-Verbindungen und damit ein niedriger Partialdruck dieser Verbindungen sicher gestellt. Gelöste, nicht flüchtige Hg(II)-Verbindungen, die durch Ligandenanlagerung zu geladenen Hg(II)-Verbindungen, wie z. B. HgCl₄²⁻, geworden sind, tragen nicht zum Partialdruck der Hg(II)-Verbindungen in der Waschflüssigkeit bei. Wasserstoffionen nehmen nicht an diesen Komplexbildungsgleichgewichten teil, daher hat der pH-Wert keinen Einfluss auf den Partialdruck der ungeladenen gelösten Hg(II)-Verbindungen. Das Angebot an Liganden und damit der Komplexierungsgrad des Hg(II) kann erfindungsgemäß durch die Größe M, das Verhältnis der Konzentrationen der Liganden und des Hg(II) auf den gewünschten Reingasgehalt für Hg(II) abgestimmt werden. Die Konzentrationen der Liganden und des zweiwertigen Hg(II) können z. B. in mol/l Waschflüssigkeit angegeben werden. Die Mindestgröße M_m wird empirisch ermittelt, und zwar in Abhängigkeit von dem für das spezielle Rauchgasreinigungsverfahren notwendigen Zielwert für die Hg-Konzentration im Reingas und von der Art der Liganden.

[0024] Durch die Komplexierung der gelösten Hg(II)-Verbindungen zu nicht flüchtigen Hg(II)-Verbindungen kann erfindungsgemäß über die entsprechende Absenkung des Partialdrucks der flüchtigen Hg(II)-Verbindungen der Anteil der gasförmigen, flüchtigen Hg(II)-Verbindungen und damit der Hg(II)-Gehalt im Rauchgas hinter dem Wäscher erheblich gesenkt werden. Diese Wirkung kann sowohl bei einer Wäsche mit saurer als auch mit neutraler Waschlösung erzielt werden. Sie ist unabhängig vom pH-Wert.

[0025] Die erfindungsgemäße Bereitstellung eines bestimmten Verhältnisses von Liganden- zu Hg(II)-Konzentration und die bewirkte Bildung von nicht flüchtigen Hg(II)-Verbindungen beeinflusst auch die Redoxvorgänge in der Waschflüssigkeit in günstiger Weise. Da durch die gebildeten, nicht flüchtigen Hg(II)-Verbindungen einerseits flüchtige Hg(II)-Verbindungen in der Waschflüssigkeit verdünnter werden und andererseits die Redoxpotentiale der gebildeten, nicht flüchtigen Hg(II)-Verbindungen weniger positiv sind als die der flüchtigen Hg(II)-Verbindungen, wird die Wahrscheinlichkeit der Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) verringert. Entsprechend erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Oxidation von Hg(0) zu Hg(II). Wasserstoffionen nehmen an den Komplexbildungsgleichgewichten nicht teil, daher hat der pH-Wert keinen Einfluss auf das Potential des Redoxpaares Hg(0)/Hg(II).

[0026] Ist beispielsweise in einer Waschlösung aus SO₂ gebildetes Sulfid SO₃²⁻ gelöst, das als Reduktionsmittel für Hg(II) zu Hg(0) wirkt, kann bei einem bestimmten pH-Wert Hg(II) nennenswert zu Hg(0) umgewandelt werden. Die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung ist um so geringer je stärker der Komplexierungsgrad der Hg(II)-Verbindung und je stärker der Ligand der Hg(II)-Verbindung ist. D.H. liegt das Hg(II) z.B. in der Hg(II)-Verbindung HgCl₄²⁻ statt in der Hg(II)-Verbindung HgCl₂ vor, so findet nur in geringerem Maße eine Um-

wandlung statt. Die Komplexbildung verringert die Umwandlung von Hg(II) in Hg(0).

[0027] Entsprechendes gilt im umgekehrten Sinne für die Oxidation von Hg(0) zu Hg(II), die in Gegenwart eines Oxidationsmittels erfolgt. Oxidationsmittel kann der immer vorhandene Sauerstoff des Rauchgases oder/und zugegebenes Oxidationsmittel, wie H_2O_2 , sein. Erfindungsgemäß können die Redoxvorgänge durch die Komplexbildung so beeinflusst werden, dass auch bei einer Wäsche mit neutraler oder alkalischer Waschlösung, d. h. im gesamten pH-Bereich von 0 bis 8, in vielen Anwendungsfällen auf die Zugabe von zusätzlichem Oxidationsmittel neben dem Rauchgassauerstoff verzichtet werden kann. Ein erfindungsgemäßes Verfahren kann selbstverständlich auch in Gegenwart von zugegebenen Oxidationsmitteln, z. B. bei einer hohen Menge von metallischem Hg(0) im Rauchgas, durchgeführt werden.

[0028] Als Liganden können gemäß Anspruch 2 Chloridionen eingesetzt werden. Je nach HCl- und Hg-Menge im Rauchgas können Chloridionen schon in ausreichender Menge im Rauchgas vorhanden sein. Für ein Rauchgas, das $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i.N.tr. Hg und davon bis zu $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i.N.tr. Hg(0) enthält, sollte zur Einhaltung eines Reingaswertes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i.N.tr. das Molverhältnis der Chloridionen und der Hg(II)-Ionen in der Waschflüssigkeit größer sein als 50 kmol/mol, besser jedoch größer als 70 kmol/mol (vgl. Tabelle).

[0029] Gemäß Anspruch 3 können als Liganden zusätzlich einer oder mehrere der Stoffe eingesetzt werden, die stärkere Hg(II)-Verbindungen, d. h. Hg(II)-Komplexe, bilden als Chloridionen. Dies sind Stoffe, die eine größere Komplexbildungskonstante für Hg(II) haben als Chlorid. Nach diesem Kriterium ausgewählte Liganden sind z. B. Ammoniak, Bromid, Jodid, Cyanid, Thiocyanat, Sulfid und Thiosulfat, sowie die organischen Komplexbildner 1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-Tetraessigsäure, 2,2'-Dipyridyl, Ethylendiamin, Ethylendiamin-N,N,N',N'-Tetraessigsäure, N'-(2-Hydroxyethyl)Ethylendiamin-N,N,N'-Triessigsäure, Glycin, 1,10-Phenanthrolin, Piperidin, Propylen-1,2-Diamin, Pyridin-2,6-Dicarbonsäure, Thioglykolsäure und Thioharnstoff.

[0030] Der Vorteil des Einsatzes von Liganden, die mit Hg(II) stärkere Komplexe, als Chloridionen bilden, besteht darin, dass die Gleichgewichtskonzentration der flüchtigen Hg(II)-Verbindungen, insbesondere des HgCl_2 , in der Waschflüssigkeit durch die stärkere Komplexbildung weiter verringert wird. Außerdem wird das Potential des Redoxpaares Hg(0)/Hg(II) schon bei geringeren Konzentrationen der Liganden als beim Einsatz von Chlorid zu weniger positiven Werten hin verschoben. Quecksilber wird also unedler, die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) findet vermindert und entsprechend die Oxidation von Hg(0) zu Hg(II) vermehrt statt.

[0031] Liganden oder Liganden liefernde Stoffe können gemäß Anspruch 4 dem Rauchgas vor der Waschstufe oder gemäß Anspruch 5 der Waschflüssigkeit zugegeben werden. Im Rahmen der Erfindung können auch Liganden oder Liganden liefernde Stoffe gezielt der Feuerung der Verbrennungsanlage zugegeben werden. Liganden liefernde Stoffe können auch der Feuerung, dem Rauchgas vor der Wäsche und in der Waschflüssigkeit zugegebene Oxidationsmittel für metallisches Quecksilber Hg(0) sein, wenn ihre reduzierten Formen nach der Oxidation des Hg(0) oder anderer Stoffe als Liganden zur Hg(II)-Komplexbildung zur Verfügung stehen. Wesentlich ist, dass die Menge aller in der Waschflüssigkeit vorhandenen Liganden auf die Menge des gelösten Hg(II) so abgestimmt wird, dass der dem Zielwert des Hg im Reingas entsprechende Mindestwert Mm des Konzentrationsverhältnisses unterschritten wird.

[0032] Zur Einstellung des gewünschten Verhältnisses der Konzentrationen kann gemäß Anspruch 6 ausgeschleuste, an Hg(II) abgereicherte Waschflüssigkeit rezirkuliert werden.

[0033] Gemäß Anspruch 7 kann das Konzentrationsverhältnis M gesteuert oder geregelt werden, indem die Ist-Konzentrationen der Liganden und des gelösten Hg(II) ermittelt werden und die Menge der zugegebenen Liganden entsprechend verändert wird. Dies kann z. B. durch eine Rückführung behandelter, also an Hg(II) abgereicherter Waschflüssigkeit erfolgen.

[0034] Erfindungsgemäße Verfahren können auch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen vorsehen: eine Entstaubung des Rauchgases, z. B. in einem Elektrofilter, vorzugsweise vor der ersten Waschstufe, eine Entfernung von Stickstoffoxiden NO_x und ggf. Dioxinen und Furanen PCDD/F, vorzugsweise gemeinsam, z. B. in einem SCR-Katalysator.

[0035] Gemäß Anspruch 8 kann ein erfindungsgemäßes Verfahren in einer einzigen Waschstufe bei einem pH-Wert von 5 bis 7 durchgeführt werden, wobei in dieser Waschstufe Hg(II) zusammen mit SO_2 , aus dem Rauchgas ausgewaschen wird. Dieses einstufige Verfahren stellt eine kostengünstige Alternative zu dem zweistufigen Verfahren des Standes der Technik dar. Es ist besonders vorteilhaft bei der Neukonzipierung einer nassen Rauchgasreinigung einzusetzen. Zur sicheren Entfernung kurzfristig auftretender höherer Frachten an

Hg und SO₂ kann hinter der Wäsche eine Feinreinigungsstufe, z. B. mit einem Filterschichtreaktor oder mit einer Einheit zur Trockensorption, vorgesehen sein.

[0036] Gemäß Anspruch 9 kann ein erfindungsgemäßes Verfahren zwei hintereinander angeordnete Waschstufen aufweisen. Die erste Waschstufe wird bei einem pH-Wert von 5 bis 7 betrieben. In ihr wird der wesentliche Teil des Hg(II) und des SO₂ aus dem Rauchgas ausgewaschen. Die zweite Waschstufe wird ebenfalls bei einem pH-Wert von 5 bis 7 betrieben. Sie dient zur Entfernung von restlichem Hg(II) und restlichem SO₂. Bei Einsatz einer zweiten Waschstufe ist eine Feinreinigungsstufe nicht notwendig. Dieses Verfahren ist besonders zur Umrüstung bestehender Rauchgasreinigungsanlagen mit zwei Wäschern geeignet.

[0037] Ein erfindungsgemäßes Verfahren kann auch gemäß Anspruch 10 in einer ersten sauren Waschstufe bei einem pH-Wert von 0 bis 2 durchgeführt werden, wobei an Hg(II) abgereicherte Waschflüssigkeit rezirkuliert wird. In dieser Waschstufe wird Hg(II) ausgewaschen. In einer zweiten Waschstufe wird bei einem pH-Wert von 5 bis 7 SO₂ ausgewaschen. Dieses Verfahren ist für Rauchgase mit einer hohen SO₂-Fracht, insbesondere, wenn Gips erzeugt werden soll, von Vorteil.

[0038] Erfindungsgemäße Rauchgasreinigungsanlagen können zusätzlich zu einem einzigen Wäscher gemäß Anspruch 11 und ggf. einer Einheit zur Feinreinigung oder zu zwei Wäschern gemäß Anspruch 12 eine Entstaubungseinheit, z. B. einen Elektrofilter, vorzugsweise vor dem ersten Wäscher, und/oder eine Einheit zur Entfernung von NO_x und ggf. PCDD/F, z. B. einen SCR-Katalysator, aufweisen.

[0039] Eine Rauchgasreinigungsanlage des Anspruchs 11 ist zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 7 und besonders nach Anspruch 8 und eine Rauchgasreinigungsanlage des Anspruchs 12 zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 7, 9 und besonders nach Anspruch 10 geeignet.

[0040] Die Erfindung wird anhand von in der Zeichnung schematisch dargestellter Beispiele weiter erläutert. Das erste Beispiel betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage in einer in der [Fig. 1](#) dargestellten, neu ausgelegten Rauchgasreinigungsanlage, das zweite Beispiel ein Verfahren zur Reinigung von Rauchgas einer Klärschlammverbrennungsanlage in einer vorhandenen, in [Fig. 2](#) dargestellten und in einer erfindungsgemäß umgerüsteten, in [Fig. 3](#) dargestellten Rauchgasreinigungsanlage und das dritte Beispiel ein Verfahren zur Reinigung von Rauchgas eines Steinkohlekraftwerkes mit Müllmitverbrennung in einer in [Fig. 4](#) dargestellten, vorhandenen Rauchgasreinigungsanlage. Vereinfachte Bilanzen für die Beispiele sind in der Tabelle dargestellt.

Beispiel 1:

[0041] Zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung von Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage wurde eine neue Rauchgasreinigungsanlage konzipiert. Die in [Fig. 1](#) schematisch dargestellte Rauchgasreinigungsanlage für das Rauchgas **1** weist hintereinander angeordnet und mit Leitungen verbunden einen Sprühtrockner **2**, einen Staubfilter **3**, einen Wäscher **4**, einen SCR-Katalysator **5**, einen Filterschichtreaktor **6** und einen Kamin **7** auf. Die Apparate der Rauchgasreinigung sind mit den üblichen Komponenten wie Quench, Hydrozyklonen, Tropfenabscheidern und Wärmetauschern versehen. Diese sind wie Nebenstoffströme in den Beispielen nicht explizit beschrieben und in der Zeichnung nicht dargestellt.

[0042] Am Sprühtrockner **2** ist eine Wasserzuleitung **8** und am Wäscher **4** eine Zuleitung **9** für basisches Neutralisationsmittel Ca (OH)₂ vorgesehen. An den Wäscher **4** ist für die auszuschleusende Waschflüssigkeit (Abflut) eine Abflutleitung **10** vorgesehen, die den Wäscher **4** mit einer als Zentrifuge **11** ausgebildeten Feststoffabtrennung verbindet. Eine Einheit **12** zur Hg-Abreicherung ist über eine Leitung **13** an die Zentrifuge **11** angeschlossen. Die Zentrifuge **11** weist eine Zuleitung **14** für Wasser und eine Ableitung **15** für den Feststoff Gips auf. Die Einheit **12** zur Hg-Abreicherung ist mit einer Ableitung **16** für abgetrenntes Quecksilber versehen. Von der Einheit **12** zur Hg-Abreicherung ausgehend führt eine Leitung **17** zum Sprühtrockner **2** zurück. Von der Einheit **12** zweigt eine Rückführleitung **18** ab, die zum Wäscher **4** zurückgeführt ist.

[0043] Das aus der Müllverbrennungsanlage kommende Rauchgas **1**, das eine große Menge HCl z. B. 1500 mg/m³ i.N.tr., weniger SO₂ z. B. 500 mg/m³ i.N.tr. sowie Hg z. B. 200 µg/m³ i.N.tr. enthält (Tabelle 1a), wird nach Abtrennung der Stäube (Salze und ggf. Flugasche) im Staubfilter **3** in dem Wäscher **4**, d. h. in einer einzigen Waschstufe, mit Waschflüssigkeit in Kontakt gebracht. Der Wäscher **4** ist für eine optimierte SO₂ Abscheidung ausgelegt. Als Neutralisationsmittel für HCl und SO₂ wird über die Zuleitung **9** Kalkmilch Ca (OH)₂ zugegeben und damit ein pH-Wert von 5 bis 7 eingestellt. In der Waschflüssigkeit wird zweiwertiges Quecksilber Hg(II) in Form von flüchtigen HgCl₂ und nicht flüchtigen Hg(II)-Ionen gelöst.

[0044] In der Waschflüssigkeit reagiert SO_2 zu Gips, der zusammen mit dem gelösten Hg(II) mit der Abflut ausgeschleust wird. Die Menge der Abflut wird so geregelt, dass im Mittel ein Anteil Gips von z. B. 12 Gew.-% in der Waschflüssigkeit verbleibt. Die Regelgröße für die Abflut ist daher die Menge des gebildeten Gipses. Der Gips wird in der Zentrifuge **11** abgetrennt, anschließend chlorid- und quecksilberarm gewaschen und über die Ableitung **15** ausgetragen.

[0045] Das gelöste Hg(II) wird in der Einheit **12** zur Hg-Abreicherung entfernt, z. B. durch Elektrolyse zu Quecksilber-Metall reduziert, und zur Verwertung über die Ableitung **16** ausgetragen. Die an Hg(II) abgereicherte Waschflüssigkeit wird in diesem Beispiel 1a der Tabelle vollständig über die Abflutleitung **17** in den Sprühtrockner **2** geführt und dort eingedampft.

[0046] Da in diesem Fall eine verhältnismäßig große Menge HCl im Rauchgas vorhanden ist, gelangen im Wäscher viele Chloridionen in die Waschflüssigkeit. Diese dienen als Liganden für die gelösten Hg(II) -Verbindungen. Das sich ergebende Verhältnis M z. B. der Molkonzentration der Chloridionen und der zweiwertigen Hg(II) -Ionen beträgt mehr als 70 kmol/mol . Die Menge der ausgeschleusten Waschwasserflüssigkeit und die durchgeführte Quecksilberabreicherung in der ausgeschleusten Waschwasserflüssigkeit ist in diesem Fall ausreichend, um das gewünschte Konzentrationsverhältnis einzuhalten. Eine zu geringe Abreicherung könnte beim Eindampfen der Abflut zu zusätzlichem Hg im Rauchgas führen. Bei dieser Zusammensetzung des Rauchgases, bei dem der Anteil des metallischen Quecksilbers Hg(0) gering z. B. $10 \mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. ist, kann ohne zusätzliche Maßnahmen ein Hg-Zielwert von $50 \mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. eingehalten werden.

[0047] Kurzfristige auftretende höhere Frachten an Quecksilber oder SO_2 im Rauchgas werden in dem hinter dem Wäscher **4** angeordneten Filterschichtreaktor **6** abgeschieden.

[0048] Bei diesem Beispiel kann zur Erhöhung der Sicherheit der Hg-Abscheidung ein Teil der behandelten Waschflüssigkeit, d. h. der ausgeschleusten, in der Zentrifuge **11** von Gips befreien und in der Einheit **12** an Hg abgereicherten Waschflüssigkeit, über die Rückführleitung **18** in den Waschflüssigkeitskreislauf des Wäschers **4** zurückgeführt werden. Durch die Rückführung einer an Chloridionen reichen Waschflüssigkeit wird das Konzentrationsverhältnis M erhöht und die Quecksilberkonzentration im Rauchgas hinter dem Wäscher **4** weiter abgesenkt. Die Rückführung kann auch zur Verringerung der insgesamt benötigten Wassermenge führen.

[0049] Das Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage des Beispiels **1b** enthält weniger HCl , nämlich 1000 mg/m^3 i.N.tr..

[0050] Bei gleicher Verfahrensführung wie im Beispiel 1a würde damit ein Konzentrationsverhältnis M von ca. 49 kmol/mol eingestellt (Beispiel 1b/1). Dieses Verhältnis ist zur sicheren Einhaltung eines Hg-Zielwertes von z. B. $50 \mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. im Rauchgas hinter dem Wäscher **4** ggf. zu gering.

[0051] Erfindungsgemäß wird ein Teil der behandelten Waschflüssigkeit in den Wäscher **4** zurückgeführt. Bei einer Rückführung von 50% der behandelten Waschflüssigkeit (Beispiel 1b/2) wird das Konzentrationsverhältnis wieder auf einen Wert von über 70 kmol/mol und bei einer Rückführung von 90% (Beispiel 1b/3) auf einen Wert von mehr als 300 kmol/mol eingestellt. Im ersten Fall wird der Hg-Zielwert eingehalten und im zweiten Fall sehr sicher eingehalten. Das Konzentrationsverhältnis steigt, wenn die Konzentration der Liganden, hier der Chloridionen in der Waschflüssigkeit des Wäschers **4** bei konstant bleibender Konzentration der Hg(II) -Ionen erhöht wird.

Beispiel 2:

[0052] In [Fig. 2](#) ist eine bestehende Rauchgasreinigungsanlage zur Reinigung von Rauchgas **21** einer Klärschlammverbrennungsanlage dargestellt. Sie weist hintereinander angeordnet und durch Leitungen miteinander verbunden einen Elektrofilter **22** zur Staubentfernung, einen ersten als Venturiwäscher ausgebildeten Wäscher **23**, einen zweiten als Füllkörperwäscher ausgebildeten Wäscher **24** und einen Kamin **25** auf. Beide Wäscher **23**, **24** sind an eine Zuleitung **26** für ein basisches Neutralisationsmittel angeschlossen. Die beiden Wäscher **23**, **24** sind über Leitungen auch mit einer gemeinsamen Abflutleitung **27** verbunden, die in eine Abwasserreinigungsanlage **28** führt. Eine Leitung **29** verbindet diese mit einer Einheit **30** zur Hg-Abreicherung. Von dieser geht eine Entsorgungsleitung **31** für gereinigtes Abwasser aus. Die Abwasserreinigungsanlage **28** weist eine Zuleitung **32** für basisches Neutralisationsmittel und eine Zuleitung **33** für ein spezielles Hg-Fällungsmittel, auf. Die Einheit **30** zur Hg-Abreicherung ist z. B. als Kammerfilterpresse ausgebildet und mit einer Ableitung **34** für Schwermetallschlamm versehen.

[0053] Das aus der Klärschlammverbrennungsanlage austretende Rauchgas **21** hat z. B. einen HCl-Gehalt von 300 mg/m^3 i.N.tr., einen SO_2 -Gehalt von 2500 mg/m^3 i.N.tr. und einen Hg-Gehalt von $300 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. mit einem Anteil von $45 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. metallischem Quecksilber Hg(0) (Beispiel 2 alt). Das Rauchgas **21** wird zunächst im Elektrofilter **22** entstaubt, in den beiden Wäschern **23**, **24** mit Waschflüssigkeit ausgewaschen und verläßt die Anlage durch den Kamin **25**. Als Neutralisationsmittel wird Natronlauge NaOH eingesetzt, wobei in der Waschflüssigkeit des ersten Wäschers **23** ein pH-Wert von 0 bis 2 und in der Waschflüssigkeit des zweiten Wäschers **24** ein pH-Wert von 5 bis 7 eingestellt wird. Der aus beiden Wäschern **23** und **24** ausgeschleusten Waschflüssigkeit wird in der Abwasserreinigungsanlage **28** zur Einstellung des für die Schwermetallfällung notwendigen schwach alkalischen pH-Wertes Natronlauge und Hg-Fällungsmittel zugeführt. Anschließend wird der entstandene Schwermetallschlamm aus durch NaOH gefällten Metallhydroxiden, Hg-Fällungsprodukten und weiteren Feststoffen in der Einheit **30** abgetrennt und das behandelte Abwasser über die Entsorgungsleitung **31** abgeführt.

[0054] Mit dieser Verfahrensweise kann der geforderte Hg-Grenzwert im Reingas nicht sicher eingehalten werden. Wie die Tabelle, Beispiel 2 alt zeigt befindet sich im Rauchgas hinter dem ersten Wäscher **23** noch mehr als $100 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. Hg und hinter dem zweiten Wäscher **24** immer noch deutlich mehr als $50 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. Hg. Die Konzentrationsverhältnisse sind wesentlich kleiner als 50 kmol/mol .

[0055] Die Rauchgasreinigungsanlage ist zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens, Beispiel 2 neu, wie in [Fig. 3](#) dargestellt, umgerüstet. Hinter der Einheit **30** zweigen von der Entsorgungsleitung **31** eine Rückführleitung **35** zum ersten Wäscher **23** und eine Rückführleitung **36** zum zweiten Wäscher **24** ab.

[0056] Erfindungsgemäß wird der erste Wäscher **23** mit einem neutralen pH-Wert von 5 bis 7 betrieben. Ein Teil, hier 72% der an Hg(II) abgereicherten Waschflüssigkeit wird zum ersten Wäscher **23** zurückgeführt. Insgesamt steigt das Konzentrationsverhältnis auf über 70 kmol/mol und die Hg-Komplexbildung wird weiter verbessert. Die Entfernung von Hg(II) im ersten Wäscher **23** ist durch diese Maßnahme verbessert.

[0057] Auch der zweite Wäscher **24**, in dem nur noch Reste von HCl, SO_2 und Hg abgeschieden werden, wird mit einem neutralen pH-Wert von 5 bis 7 betrieben. Der restliche Teil der Waschflüssigkeit, hier 18% der behandelten Waschflüssigkeit wird zum zweiten Wäscher **24** zurückgeführt. Das Konzentrationsverhältnis im zweiten Wäscher **24** steigt damit sogar auf ca. 170 kmol/mol und der Hg-Zielwert wird trotz des hohen Anteils von Hg(0) sicher eingehalten. D. h. der im Reingas verbleibende Anteil von Hg(II) ist kleiner als $10 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ i.N.tr.

[0058] Der vorhandene Füllkörperwäscher ist nach der Umrüstung für SO_2 überdimensioniert. Das bedeutet er kann sehr viel mehr theoretische Trennstufen (NTU) aufweisen, als es im früheren, auslegungsgemäßen Betrieb (Beispiel 2 alt) der Fall war. Die daraus resultierenden guten Stoffaustauschigenschaften können zu außergewöhnlich niedrigen Konzentration der Schadstoffe HCl, SO_2 und Hg im Reingas führen. Der Wäscher **24** kann deshalb alternativ auch mit geringeren Umwälzmengen Waschflüssigkeit und damit wirtschaftlicher betrieben werden.

[0059] Alternativ kann eine gestrichelt eingezeichnete Zufuhrleitung **37** für Quecksilberfällungsmittel direkt am ersten Wäscher **23** vorgesehen werden. Die neutrale Fahrweise der ersten Waschstufe ermöglicht eine praktisch vollständige Fällung des Hg(II) mit Fällungsmitteln für Quecksilber wie z. B. TMT, Thiocarbamat o.a. bereits in dieser ersten Stufe. Da durch die Fällung im neutralen pH-Bereich die Konzentration an gelöstem Hg(II) sehr klein wird (Größenordnung $\mu\text{mol/l}$), wird der Quotient M so groß, dass eine zusätzliche Erhöhung des Ligandenangebots keine messbare Verbesserung der Quecksilberabscheidung bewirkt. In diesem Fall würde eine Rückführung über die Rückführungsleitung **35** in den ersten Wäscher im Normalbetrieb entfallen. Diese Liganden könnten ggf. der zweiten Stufe über die Rückführleitung **36** zur Verfügung gestellt werden.

Beispiel 3:

[0060] In [Fig. 4](#) ist eine Rauchgasreinigungsanlage zur Reinigung von Rauchgas **51** eines Steinkohlekraftwerkes dargestellt, die zur Anpassung an den Hg-Grenzwert von $50 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ i.N.tr. für eine Müllmitverbrennung für ein erfindungsgemäßes Verfahren nachgerüstet wurde. Sie weist hintereinander angeordnet und durch Leitungen verbunden einen SCR-Katalysator **52**, einen Elektrofilter **53**, einen Vorwäscher **54**, einen als Kalksteinwäscher ausgebildeten Hauptwäscher **55** und einen Kamin **56** auf. Am Hauptwäscher **55** ist eine Zufuhrleitung **57** für ein basisches Neutralisationsmittel vorgesehen. An dem Vorwäscher **54** ist eine Abflutleitung **58** vorgesehen, die in eine Neutralisationseinheit **59** führt. Eine Leitung **60** verbindet diese mit einer Einheit **61** zur Hg-Abreicherung. Von der Einheit **61** geht eine Entsorgungsleitung **62** für gereinigtes Abwasser aus. Die Neutralisationseinheit **59** weist eine Zuleitung **63** für Neutralisationsmittel und eine Zuleitung **64** für Schwermetall-

fällungsmittel auf. Die Einheit **61** ist als Schwermetallabtrennungseinheit ausgebildet und mit einer Ableitung **65** für Schwermetallschlamm versehen.

[0061] Nachgerüstet wurde eine Rückführleitung **66**, die hinter der Einheit **61** von der Entsorgungsleitung **62** abzweigt und zum Vorwäscher **54** zurückgeführt ist.

[0062] Eine Abflutleitung **67** führt vom Hauptwäscher **55** zu einer Vorrichtung **68** zur Gipsabtrennung von der eine Entsorgungsleitung **69** abzweigt. Die Vorrichtung **68** ist mit einer Wasserzuleitung **70** und einer Feststoffableitung **71** versehen.

[0063] Das aus dem Steinkohlekraftwerk mit Müllmitverbrennung kommende Rauchgas **51** enthält z. B. 100 mg/m³ i.N.tr. HCl, 7000 mg/m³ i.N.tr. SO₂ und 100 µg/m³ i.N.tr. Hg. Da aus dem in großer Menge anfallenden SO₂ möglichst reiner Gips erzeugt werden soll, wird erfindungsgemäß das im Elektrofilter **53** entstaubte Rauchgas **51** im Vorwäscher **54** mit einer Waschflüssigkeit mit einem pH-Wert von 0 bis 2 in Kontakt gebracht. Der niedrige pH-Wert verhindert, dass eine große Menge SO₂ im Vorwäscher ausgewaschen wird.

[0064] Im Hauptwäscher **55** wird das Rauchgas **51** mit einer Waschflüssigkeit, in der durch das Neutralisationsmittel Kalksteinmehl ein pH-Wert von 5 bis 7 eingestellt wird, in Kontakt gebracht.

[0065] Im Vorwäscher **54** werden Feinstaub, HCl, HF und weitere Halogenwasserstoffe ausgewaschen. Ggf. im Rauchgas **51** vorhandenes metallisches Hg(0) wird zum großen Teil im SCR-Katalysator **52** zu Hg(II) umgewandelt und in der Waschflüssigkeit des Vorwäschers **54** gelöst. In diesem Beispiel enthält das Rauchgas relativ wenig HCl. Hier wird zur Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses M an Hg abgereicherte Waschflüssigkeit zu 90% über die Rückführleitung **66** in den Vorwäscher **54** zurückgeführt. Das Konzentrationsverhältnis wird dadurch auf über 80 kmol/mol eingestellt und der Hg-Zielwert im Rauchgas hinter der Vorwäsche unterschritten.

[0066] Ein Teil der Waschflüssigkeit des Vorwäschers **54** wird ausgeschleust. Ihr wird in der Neutralisationseinheit **59** als Neutralisationsmittel Kalkmilch und Schwermetallfällungsmittel zugeführt. Zur Hg-Abtrennung kann ein für Quecksilber besonders wirksames Fällungsmittel, z. B. Sulfid, eingesetzt werden. Anschließend wird der Schwermetallschlamm in der Einheit **61** abgetrennt und die behandelte, salzhaltige Waschflüssigkeit zu 90% zurückgeführt und zu 10% über die Entsorgungsleitung **62** abgeführt.

Bezugszeichenliste

1	Rauchgas
2	Sprühtrockner
3	Staubfilter
4	Wäscher
5	SCR-Katalysator
6	Filterschichtreaktor
7	Kamin
8	Wasserzuleitung
9	Zuleitung
10	Abflutleitung
11	Zentrifuge
12	Einheit zur Hg-Abreicherung
13	Leitung
14	Zuleitung
15	Ableitung
16	Ableitung
17	Leitung
18	Rückführleitung
21	Rauchgas
22	Elektrofilter
23	Wäscher
24	Wäscher
25	Kamin
26	Zuleitung
27	Abflutleitung

28	Neutralisationseinheit
29	Leitung
30	Einheit
31	Entsorgungsleitung
32	Zuleitung
33	Zuleitung
34	Ableitung
35	Rückführleitung
36	Rückführleitung
37	Zufuhrleitung
51	Rauchgas
52	SCR-Katalysator
53	Elektrofilter
54	Vorwäscher
55	Hauptwäscher
56	Kamin
57	Zufuhrleitung
58	Abflutleitung
59	Neutralisationseinheit
60	Leitung
61	Einheit zur Hg-Abreicherung
62	Entsorgungsleitung
63	Zuleitung
64	Zuleitung
65	Ableitung
66	Rückführleitung
67	Abflutleitung
68	Trennvorrichtung
69	Entsorgungsleitung
70	Wasserzuleitung
71	Feststoffableitung

		1a		1b/1	1b/2	1b/3	2 alt	2 neu	3
Abgas vor Wäsche	HCl	[mg/m³ i. N. tr.]	1500	1000	1000	1000	300	300	100
	SO ₂	[mg/m³ i. N. tr.]	500	500	500	500	2500	2500	7000
	Hg ges.	[µg/m³ i. N. tr.]	200	200	200	200	300	300	100
	davon Hg ⁰	[µg/m³ i. N. tr.]	10	10	10	10	45	45	10
1. Wäscher	pH-Wert	[]	6-7	6-7	6-7	6-7	0-2	6-7	0-1
	Neutra.mittel		Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	NaOH	NaOH	Ca(OH) ₂
	Rückführung		ohne	ohne	mit (50%)	mit (90%)	ohne	mit (72%)	mit (90%)
	Cl ⁻ /Hg (aq)	[kg/g]	13	9	17	82	1,7	14*	15
Cl ⁻ /Hg (aq)	[kmol/mol]	73	49	95	463	10	79*	86	
Regelgröße f. Abflut		Gew. % Gips im Wäscher		Gew. % Cl-		Gew. % Na ₂ SO ₄			
ARA	FS-Abtrennung	Zentrifuge für Gips. Waschwasser nicht berücksichtigt							
	Hg-Abreicherung	Annahme 95% Hg-Abreicherung				SM-Fällung 99%		SM-Fäll. 99%	
Abgas	HCl	[mg/m³ i. N. tr.]	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
	SO ₂	[mg/m³ i. N. tr.]	20	20	20	ca. 2400	ca. 250	ca. 250	6860
	Hg ges.	[µg/m³ i. N. tr.]	50	≥ 50	50	>> 50	> 50	> 50	< 50
	davon Hg ⁰	[µg/m³ i. N. tr.]	10	10	10	10	45	45	10
2. Wäscher	pH-Wert	[]	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt	6-7	6-7	ca. 6
	Neutra.mittel						NaOH	NaOH	CaCO ₃
	Rückführung						ohne	mit (18%)	ohne
	Cl ⁻ /Hg (aq)	[kg/g]					0,3	31	
Cl ⁻ /Hg (aq)	[kmol/mol]					2	174		
Regelgröße f. Abflut				Gew. % Na ₂ SO ₄		Leitfähigkeit		Gew. % Gips	
ARA	FS-Abtrennung			s. o.		s. o.		Zentrifuge	
	Hg-Abreicherung			s. o.		s. o.		entfällt	
Abgas	HCl	[mg/m³ i. N. tr.]					<< 10	<< 10	<< 10
	SO ₂	[mg/m³ i. N. tr.]					< 25	< 10	< 400
	Hg ges.	[µg/m³ i. N. tr.]					>> 50	< 50	< 50
	davon Hg ⁰	[µg/m³ i. N. tr.]					45	45	10

* Werte ohne Hg-Fällung

Tabelle

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Rauchgas aus einer Verbrennungsanlage, das Chlorwasserstoff HCl, Schwefeldioxid SO₂ und Quecksilber Hg enthält,

bei dem das Rauchgas in mindestens einer Waschstufe mit einer Waschflüssigkeit mit einem pH-Wert von 0 bis 8 in Kontakt gebracht wird, und in der Waschflüssigkeit ausgewaschenes zweiwertiges Quecksilber Hg(II) in Form von Hg(II)-Verbindungen, zumindest von Quecksilberchlorid HgCl_2 , gelöst wird, wobei die Hg(II)-Verbindungen mit Hilfe von Liganden L gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mengen der Liganden und des gelösten Hg(II) in der Waschflüssigkeit so eingestellt werden, dass das Verhältnis M ihrer Konzentrationen $[\text{L}]$ und $[\text{Hg(II)}]$ größer als oder gleich groß wie ein Mindestwert M_m ist:

$$M = \frac{[\text{L}]}{[\text{Hg(II)}]} \geq M_m$$

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Liganden Chloridionen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Liganden zusätzlich einer oder mehrere der Stoffe eingesetzt werden, deren Komplexbildungskonstanten mit Hg(II) größer sind, als die der Chloridionen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung des gewünschten Verhältnisses M, dem Rauchgas vor der Waschstufe Liganden oder Liganden liefernde Stoffe zugegeben werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung des gewünschten Verhältnisses M der Waschflüssigkeit Liganden oder Liganden liefernde Stoffe zugegeben werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Waschstufe Waschflüssigkeit ausgeschleust, an Hg(II) abgereichert und in die Waschstufe rezirkuliert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ist-Konzentrationen der Liganden und des gelösten Hg(II) ermittelt und das gewünschte Soll-Verhältnis M durch Änderung der Menge der zugegebenen Liganden eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einer einzigen Waschstufe bei einem pH-Wert der Waschflüssigkeit von 5 bis 7 Hg zusammen mit SO_2 aus dem Rauchgas ausgewaschen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Waschstufe bei einem pH-Wert der Waschflüssigkeit von 5 bis 7 Hg zusammen mit SO_2 und in einer zweiten Waschstufe, bei einem pH-Wert der Waschflüssigkeit von 6 bis 7 restliches Hg zusammen mit restlichem SO_2 aus dem Rauchgas ausgewaschen werden.

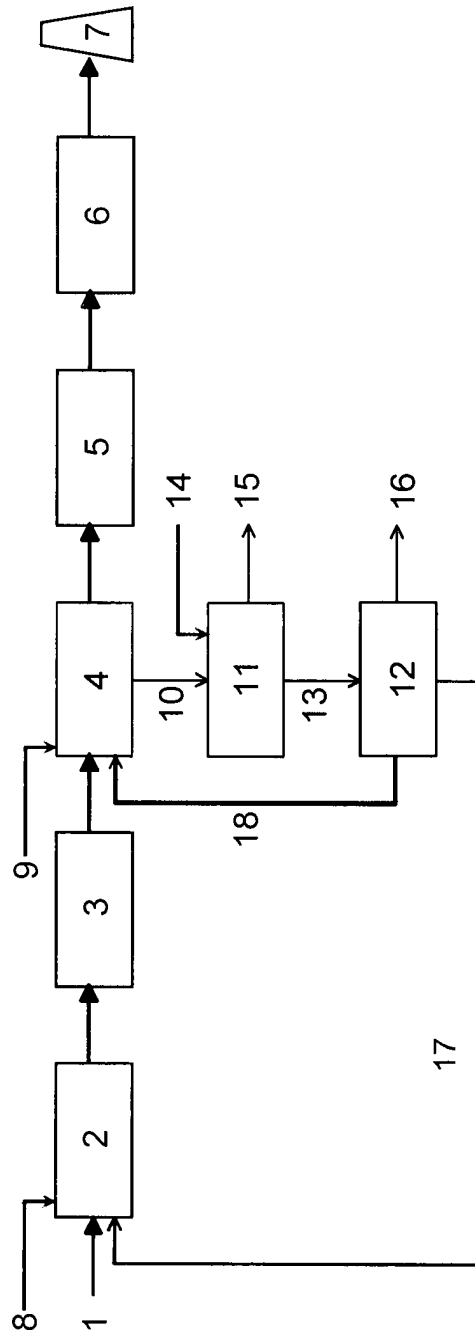
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Waschstufe, bei einem pH-Wert der Waschflüssigkeit von 0 bis 2 Hg ausgewaschen wird, wobei an Hg(II) abgereicherte Waschflüssigkeit rezirkuliert wird, und in einer zweiten Waschstufe bei einem pH-Wert von 5 bis 7 SO_2 ausgewaschen wird.

11. Rauchgasreinigungsanlage zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, mit einem einzigen Wäscher (4), dessen Abflutleitung (10) mit einer Einheit (12) zur Hg-Abreicherung verbunden ist, gekennzeichnet durch eine an die Einheit (12) zur Hg-Abreicherung angeschlossene Rückführleitung (18) aufweist.

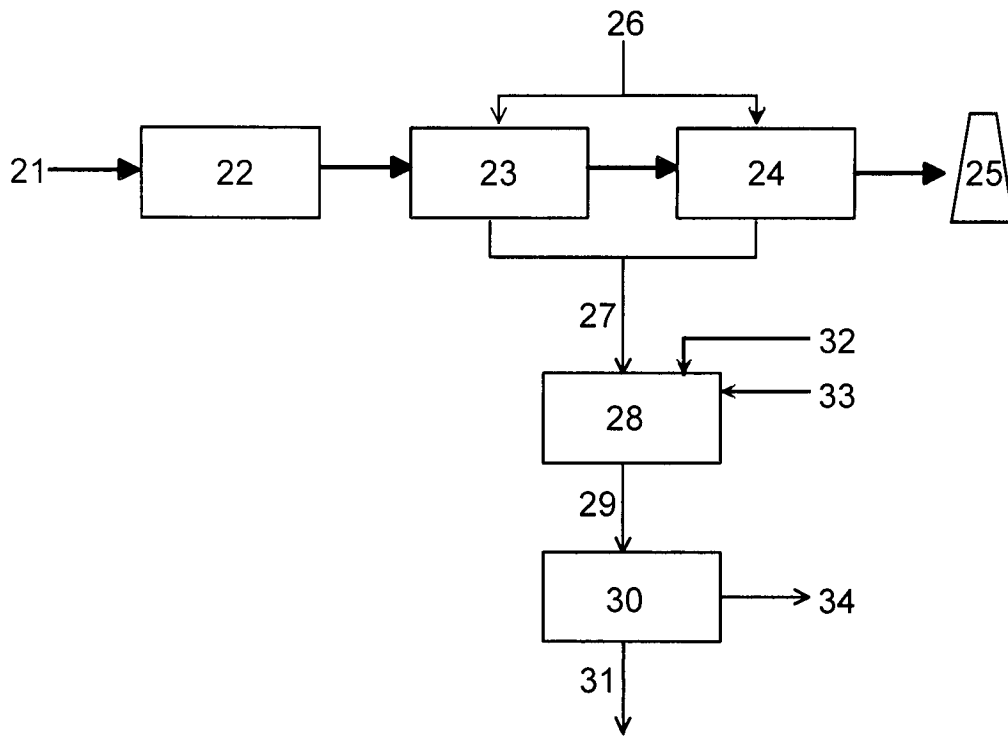
12. Rauchgasreinigungsanlage zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, 9 oder 10 mit zwei hintereinander angeordneten Wäschern (23, 24), bei der zumindest einer der Wäscher mit einer Abflutleitung versehen ist, die mit einer Einheit (30, 61) zur Hg-Abreicherung verbunden ist gekennzeichnet durch eine an die Einheit (30, 61) zur Hg-Abreicherung angeschlossene Rückführleitung (35, 36, 66).

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

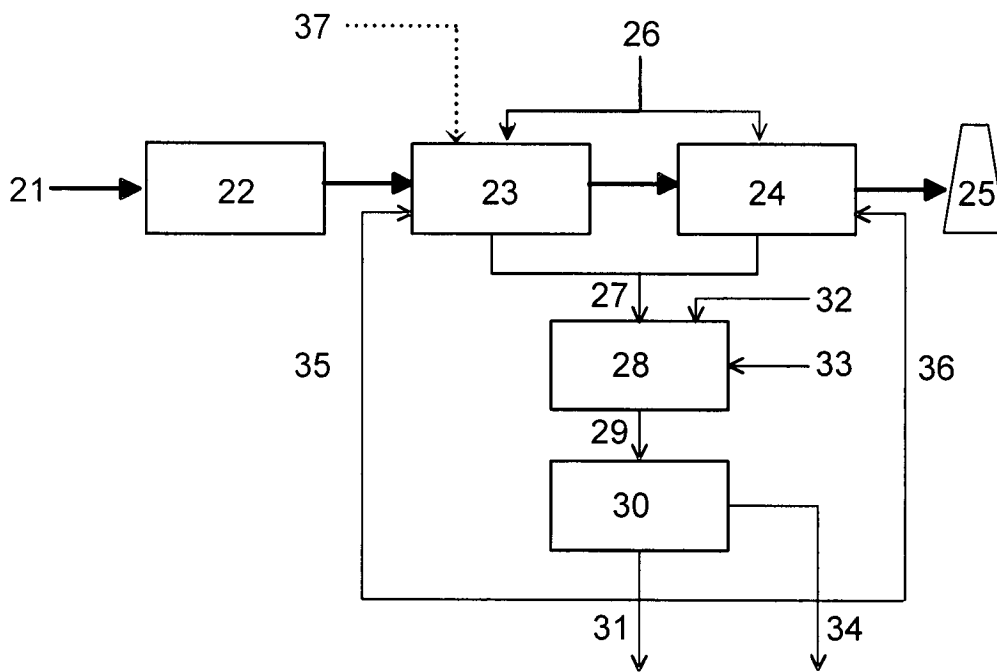
Anhängende Zeichnungen



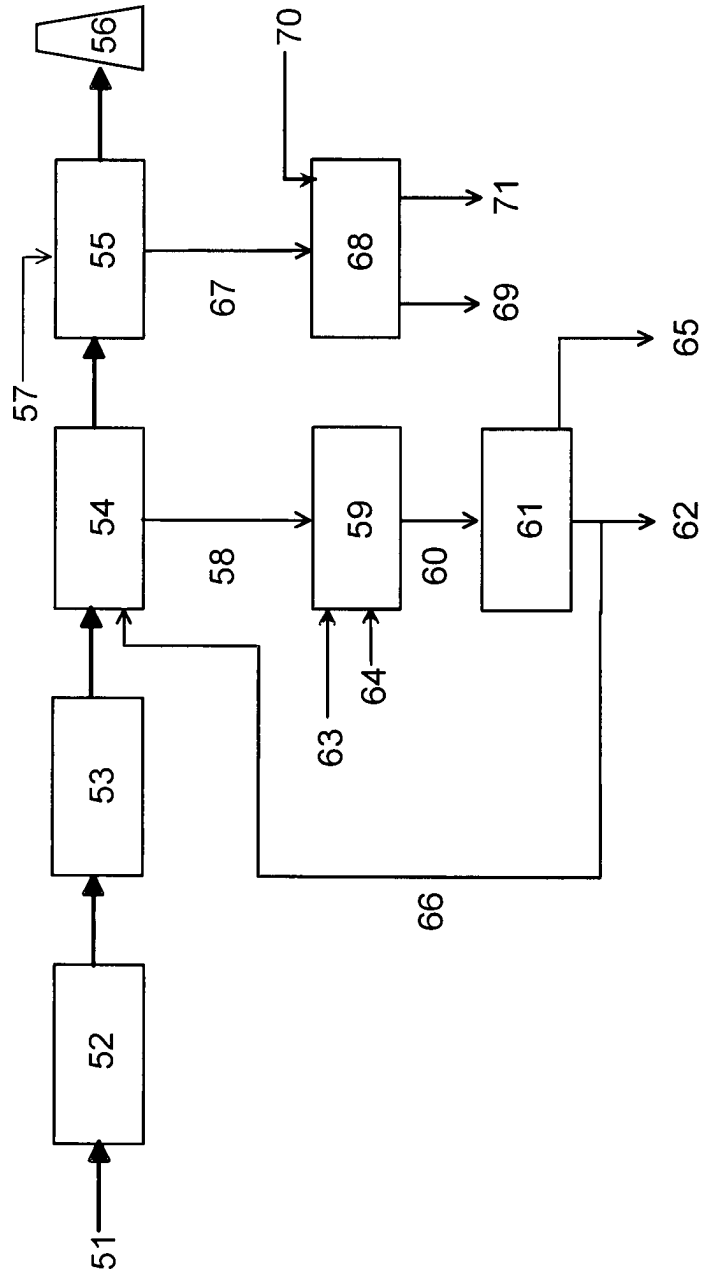
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4