



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences

**Untersuchung der Quecksilberminderung durch
Fällungsmiteinsatz im REA Sprühturm
am Standort HKW Tiefstack**

Bachelorarbeit

im Studiengang

Umwelttechnik

vorgelegt von

Chris Harden [REDACTED]

Hamburg am

31.08.2020

Gutachter: Prof. Dr.
Gutachter: Dr.

Jörn Einfeldt (HAW Hamburg)
Britta Jahnke (Wärme Hamburg
GmbH)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt
in Zusammenarbeit mit der Firma Wärme Hamburg GmbH

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	IV
Chemische Formeln	V
1 Einleitung	6
1.1 Standort Tiefstack.....	6
1.2 Grenzwerte und BREF	8
2 Zielsetzung.....	8
3 Theoretische Grundlagen.....	9
3.1 Quecksilber.....	9
3.1.1 Eigenschaften und Gefahren	9
3.1.2 Verhalten von Quecksilber im Kraftwerksprozess.....	10
3.2 REA-Anlage.....	12
3.3 Hg-Reemission.....	14
3.4 Fällungsmittel TMT-15	15
4 Material und Methoden	16
4.1 Material.....	16
4.2 Verwendete Untersuchungsmethoden im Labor	16
4.3 Verwendete Messgeräte im Rauchgas	17
5 Versuchsdurchführung.....	19
5.1 Versuchsaufbau	19
5.2 Versuchsverlauf	22
5.3 Laboruntersuchungen	24
6 Ergebnisse.....	27
6.1 Versuchsauswertung.....	27
6.1.1 Wirkung und Effekte von TMT15.....	27
6.1.2 Auswirkung des pH-Wertes auf die Hg-Konzentration	33
6.1.3 Massenbilanz des Quecksilbers im System HKW Tiefstack.....	34
6.2 Vergleich mit Aktivkohle Versuch.....	38
7 Zusammenfassende Bewertung und Fazit.....	39
7.1 Fazit	39
7.2 Ausblick	40

Literaturverzeichnis	42
Eidesstattliche Erklärung	45
Anhang	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Überblick des Rauchgasweges und der Rauchgasbehandlung vom HKW Tiefstack (Eigene Darstellung).	7
Abbildung 2: Übersicht REA und REA-Hilfssysteme im HKW Tiefstack (Siemens,1993 c).....	12
Abbildung 3: Strukturformel von 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (Evonik,2020).	15
Abbildung 4: TMT-15 Dosierstation (Eigene Aufnahme).....	19
Abbildung 5: Übersicht der verwendeten Messpunkte (Eigene Darstellung).	20
Abbildung 6: Senkung der Hg-Konzentration durch Spülung der Dosierleitung mit TMT-15 (Eigene Darstellung).	23
Abbildung 7: Quecksilberkonzentration im Reingas während der dritten Versuchswoche (Eigene Darstellung).	24
Abbildung 8: Anstieg der Quecksilberkonzentration während der ersten Messwoche (Eigene Darstellung).	27
Abbildung 9: Große Absenkung der Hg-Konzentration durch maximale TMT15-Zugabe (Eigene Darstellung).	28
Abbildung 10: Quecksilberkonzentration während der zweiten Versuchswoche (Eigene Darstellung).28	
Abbildung 11: Auswirkung des Dosierstops von TMT15 auf die Hg- Reingaskonzentration (Eigene Darstellung).	28
Abbildung 12: Hg-Konzentrationen in der vierten Versuchswoche, Dosierzeiträume rot markiert (Eigene Darstellung).	29
Abbildung 13: Quecksilberkonzentrationen im Reingas während des Hauptversuchszeitraums (Eigene Darstellung).	30
Abbildung 14: Hg-Konzentration im Reingas und SO ₂ -Konzentration im Rohgas beim REA-Eintritt, Daten aus der 1. Versuchswoche (Eigene Darstellung).	32
Abbildung 15: Hg-Konzentration im Reingas und SO ₂ -Konzentration im Rohgas beim REA-Eintritt, Daten aus der 2. Versuchswoche (Eigene Darstellung).	32
Abbildung 16: Einfluss des pH-Wertes auf die Hg-TMT-Bindung (Eigene Darstellung).	33
Abbildung 17 Für die Bilanzierung verwendete Messstellen (eigene Darstellung).	34
Abbildung 18: Grafische Darstellung der Hg-Stoffströme mit stattfindender Hg-Reemission (eigene Darstellung).	37
Abbildung 19: Grafische Darstellung der Hg-Stoffströme an einem normalen Betriebstag (eigene Darstellung).	37
Abbildung 20: Hg-Konzentration im Reingas und SO ₂ -Konzentration im Rohgas beim REA-Eintritt übereinandergelegt, Daten aus der 3. Versuchswoche (Eigene Darstellung).	48

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Löslichkeit verschiedener Hg-Verbindungen in Wasser bei 20–25 °C (Heidel, 2015).....	11
Tabelle 2: Material für die Dosierstationen.....	16
Tabelle 3: Methodenübersicht Labor Tiefstack	16
Tabelle 4: Methodenübersicht Labor Synlab.....	16
Tabelle 5: Entnahmestellen und Häufigkeit der Laborprobennahme.....	20
Tabelle 6: Probenparameter.....	21
Tabelle 7: Parameter der Leitstellenüberwachung.....	21
Tabelle 8: Laborergebnisse der Suspensionen.....	25
Tabelle 9: Laborergebnisse der Feststoffe.....	26
Tabelle 10: Quecksilberfrachten der verschiedenen Massenströme von Block 21.	35
Tabelle 11 Bilanzierung der nicht erfassten Hg-Anteile im Rohgas nach E-Filter.	36
Tabelle 12: Prozentuale Auflistung der Hg-Austragungspfade.	36
Tabelle 13 Verbrauchskosten für PAK und TMT15 für eine Heizperiode von 303 Tagen.	38

Abkürzungsverzeichnis

AAA.....	<i>Abwasseraufbereitungsanlage</i>
AOX	<i>Adsorbierbare organisch gebundene Halogene</i>
BREF-LCP	<i>Best available techniques Reference document for Large Combustion Plants</i>
CSB.....	<i>Chemischer Sauerstoffbedarf</i>
DeNO _x	<i>Rauchgasentstickung</i>
E-Filter	<i>Elektrofilter</i>
FS	<i>Feststoffanteil</i>
GuD.....	<i>Gas-und-Dampf-Anlage</i>
HD.....	<i>Hochdruck</i>
HKW.....	<i>Heizkraftwerk</i>
IC	<i>Ionenchromatographisch</i>
ND.....	<i>Niederdruck</i>
PAK.....	<i>Pulveraktivkohle</i>
REA.....	<i>Rauchgas-Entschwefelungs-Anlage</i>
Regavo.....	<i>regenerativen Gas/Gas-Wärmetauscher</i>
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
TMT.....	<i>Trimercapto-s-triazin</i>

Chemische Formeln

Br ⁻	Bromid-Ion
C ₃ N ₃ S ₃ Na ₃	Trimercapto-s-triazin
CaCO ₃	Calciumcarbonat "Kalkstein"
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Calciumsulfat-Dihydrat "Gips"
Cl ⁻	Chlorid-Ion
HCl	Chlorwasserstoff
Hg	Quecksilber
Hg ⁰	elementares Quecksilber
Hg ²⁺	oxidiertes Quecksilber
HgCl ₂	Quecksilber(II)chlorid
HgS	Quecksilber-II-sulfid
NH ₃	Ammoniak
NO _x	Stickoxide
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃ ²⁻	Sulfit
SO ₄ ²⁻	Sulfat
TiO ₂	Titandioxid
V ₂ O ₅	Divanadiumpentoxid
WO ₃	Wolframtrioxid

1 Einleitung

Bei der Verbrennung von Steinkohle wird neben anderen Stoffen auch Quecksilber mit den Rauchgasen freigesetzt. Um die Gesundheitsgefahr durch Quecksilberemissionen zu minimieren, werden bisher durch die 13. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (13. BImSchV) Grenzwerte vorgegeben.

In den letzten Jahren rückte das Thema Quecksilberemissionen auch in den Fokus der EU. So wurden 2017 erstmalig EU-weit verbindliche Emissionsvorgaben für Quecksilber beschlossen und veröffentlicht. Diese neuen Vorgaben sollen ab 2021 von allen Großfeuerungsanlagen in den EU-Mitgliedsstaaten eingehalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird überprüft, ob der Einsatz eines Fällungsmittels innerhalb des Sprühturms der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) zu einer Verringerung der Quecksilberemissionen des Heizkraftwerks (HKW) Tiefstack führt.

Vorab gibt es eine kurze Einführung in den Anlagenprozess des HKW Tiefstack und die aktuelle Situation mit den Emissionsgrenzwerten. Im Anschluss an die Zielsetzung werden die theoretischen Grundlagen des Versuches erläutert sowie das Material und die Methoden des Versuches aufgezeigt. Im weiteren Verlauf werden der Versuch und seine Durchführung beschrieben und die Ergebnisse dargestellt sowie in einem abschließenden Fazit diskutiert.

1.1 Standort Tiefstack

Das HKW Tiefstack liegt im Hamburger Stadtteil Billbrook direkt an der Billwerder Bucht und wurde 1993 in Betrieb genommen. Seit 2019 ist die Wärme Hamburg GmbH Betreiber des HKW Tiefstack, der vorherige Betreiber war die Vattenfall Wärme HH GmbH. Das HKW Tiefstack hat insgesamt vier Dampferzeuger, zwei baugleiche Kohlestaub-befeuerte Hochdruck (HD)-Dampferzeuger mit jeweils 252 MW Feuerungsfernwärmeleistung (Siemens, 1993 a). Zusätzlich zu den beiden HD-Dampferzeugern stehen zwei Niederdruck (ND)-Dampferzeuger für die Spitzenlastversorgung mit jeweils 172 MW Feuerungswärmeleistung zur Verfügung, die mit Heizöl oder Erdgas befeuert werden können (Siemens, 1993 a). 2009 wurde der Standort um eine Gas-und-Dampf-Anlage (GuD) mit 125 MW ergänzt.

Die beiden HD-Dampferzeuger stellen die Grundlast der Fernwärmeleistung sicher und sind zudem an einen Turbosatz angeschlossen, mit dem eine elektrische Leistung von ca. 150 MW erzeugt werden kann. Zusammen mit der GuD-Anlage können so am Standort Tiefstack eine thermische Leistung von 779 MW und eine elektrische Leistung von 321 MW erzeugt werden (Wärme Hamburg, o. J. a).

Aktuell versorgt die Wärme Hamburg GmbH die Stadt Hamburg mit einer Gesamtwärmeleistung von 1800 MW, wovon bereits ca. 43 % vom HKW Tiefstack abgedeckt werden (Wärme Hamburg, o. J. b).

Dadurch ist es zur Zeit der Erzeugungsstandort mit der größten Wärmeleistung im Hamburger Fernwärmenetz.

Für die Rauchgasbehandlung ist das HKW Tiefstack mit einer Entstickungs(DeNO_x)-Anlage, Elektrofiltern (E-Filter) und einer Rauchgasentschwefelungsanlage ausgerüstet. Die Anordnung ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Die DeNO_x-Anlage sowie der E-Filter werden im Folgenden kurz erläutert, die REA wird im späteren Verlauf dieser Arbeit, in Kapitel 3.2, ausführlich beschrieben.

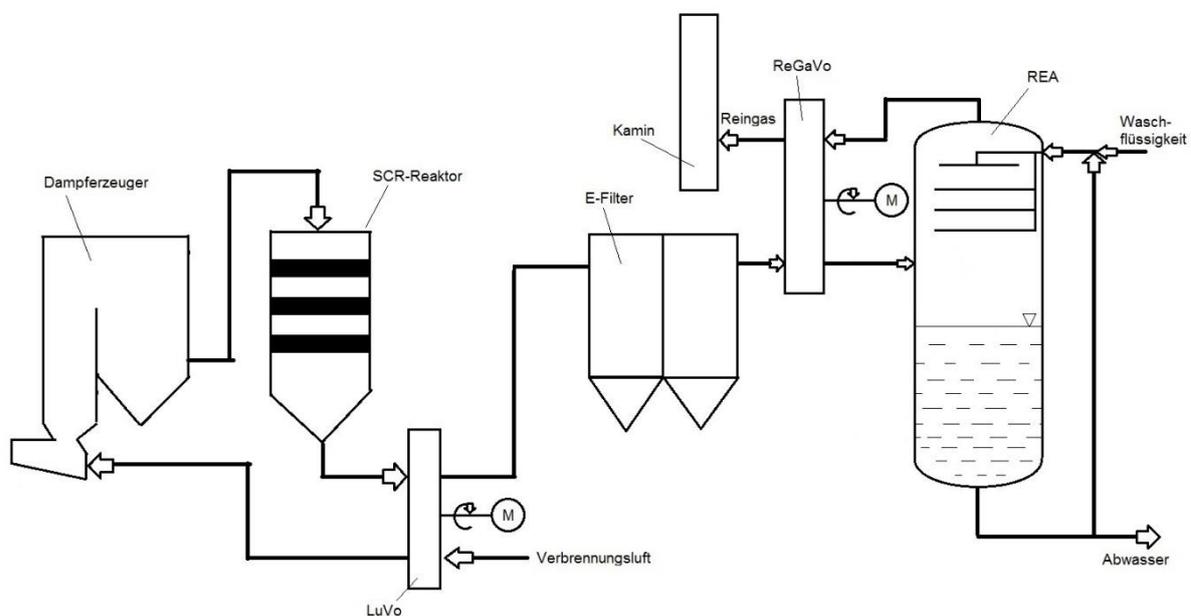


Abbildung 1: Überblick des Rauchgasweges und der Rauchgasbehandlung vom HKW Tiefstack (Eigene Darstellung).

Zur Reduzierung der Stickoxide (NO_x) wird das Selective-Catalytic-Reduction(SCR)-Verfahren benutzt. Dabei wird Ammoniak (NH₃) als Reduktionsmittel hinzugegeben, um mithilfe eines Katalysators die Stickoxide in Stickstoff und Wasserdampf umzusetzen. Bei dem in Tiefstack verwendeten Katalysator handelt es sich um keramische Rechteckwaben. Diese werden aus einer homogenen Mischung aus keramischem Material und Titandioxid (TiO₂) hergestellt. Zusätzlich ist die Mischung mit Divanadiumpentoxid (V₂O₅) und Wolframtrioxid (WO₃) dotiert, um eine schnellere Umsetzung zu ermöglichen. (Siemens, 1993 b)

Nach dem SCR-Katalysator folgt der Elektrofilter, dessen Aufgabe es ist, die Staublast der Rauchgase zu reduzieren. Im Inneren wird mittels einer Sprühelektrode ein starkes elektrisches Feld erzeugt, das die Staubpartikel negativ auflädt. Die geladenen Staubpartikel folgen dem elektrischen Feld in Richtung der geerdeten Niederschlagselektroden. An diesen entladen sie sich und können einfach abgeschieden werden.

1.2 Grenzwerte und BREF

Die aktuell gültigen Emissionsgrenzwerte für Großfeuerungsanlagen für feste Brennstoffe sehen als Tagesmittelwert für Quecksilber $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ sowie als Jahresmittelwert $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ vor (vgl. § 4, Abs. 1, Satz 1a, 13. BImSchV und § 11, Abs. 2, 13. BImSchV). Im Rahmen des Best-available-techniques-Reference-document-for-Large-Combustion-Plants(BREF-LCP)-Prozesses wurden erstmalig Quecksilberemissionsvorgaben beschlossen, die EU-weit verbindlich sind. Diese wurden 2017 im Amtsblatt der Europäischen Union L 212 als Bandbreitenvorgaben veröffentlicht. Für bestehende Anlagen mit Steinkohlebefeuerung wird hier eine Bandbreite von $< 1\text{--}4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ als Jahresgrenzwert vorgegeben (EU, 2017). Die EU-Mitgliedsstaaten sind dazu aufgerufen, die EU-Vorgaben in nationales Recht umzuwandeln. Dabei steht es jedem Mitgliedsstaat frei, einen Grenzwert aus dem vorgegebenen Bereich festzulegen. Zum Erstellungszeitpunkt dieser Arbeit wurde ein Referentenentwurf zur Neufassung der 13. und 17. BImSchV veröffentlicht. Nach diesem Entwurf würden in Deutschland für bestehende Großfeuerungsanlagen mit Steinkohlefeuerung folgende Grenzwerte für Quecksilber gelten:

- Jahresmittelwert: $4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$
- Tagesmittelwert: $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$
- Halbstundenmittelwert: $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (BMU, 2020)

2 Zielsetzung

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, zu untersuchen, ob durch die direkte Zugabe eines Fällungsmittels auf Trimercapto-s-triazin-trinatriumsalz(TMT)-Basis in den Sprühturmkreislauf der REA die Quecksilberemission im Reingas des Heizkraftwerks Tiefstack reduziert werden kann. Bei einer erfolgreichen Reduzierung der Hg-Konzentration im Reingas wird weiterhin untersucht in welchen REA Produkten sich das Quecksilber wiederfinden lässt. Weiterhin soll geklärt werden, ob TMT auch als Spitzensenker bei zeitlich begrenzten Hg-Peaks eingesetzt werden kann. Sowie abschließend ein Kostenvergleich zwischen TMT15 Dosierung und Aktivkohle Zugabe in die REA vorgenommen wird.

Zur Klärung dieser Fragen soll ein vierwöchiger Praxisversuch innerhalb des HKW Tiefstack dienen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Quecksilber

3.1.1 Eigenschaften und Gefahren

Quecksilber (Hg) besitzt die Ordnungszahl 80 und befindet sich in der zwölften Gruppe, auch Zinkgruppe genannt, des Periodensystems. Es ist das einzige Metall, das bei Normalbedingungen flüssig ist und bereits bei Raumtemperatur beginnt auszdampfen. So besitzt Quecksilber bei 20 °C einen Dampfdruck von 0,0017 mbar, was einer Hg-Konzentration von ca. 14 mg/m³ entspricht (Welz/Sperling, 1997). Die in der Natur am häufigsten vorkommenden Arten von Quecksilber sind Zinnober (Quecksilber-II-sulfid, HgS) und elementares Quecksilber z. B. in Steinkohle. Zusätzlich zum elementaren Quecksilber finden sich auch Quecksilbersalze in der Kohle, je nach Abbauggebiet besitzt die Kohle einen Hg-Gehalt von 0,01 – 0,5 mg/kg (Wang et al., 2010). Im Vergleich zu anderen Metallen ist Hg ein schlechter Stromleiter, im festen Zustand ist es ein besserer Stromleiter und ab einer Temperatur unterhalb von -268,9 °C wird es supraleitend (Sicius, 2017).

Reines metallisches Quecksilber ist bei Aufnahme über den Verdauungstrakt vergleichsweise ungefährlich, dagegen wirken eingeatmete Hg-Dämpfe stark toxisch (Welz/Sperling, 1997). Besonders toxisch sind zudem organische Quecksilberverbindungen, die anders als elementares Quecksilber fettlöslich sind und dadurch über die Nahrung aufgenommen werden können. Es kommt dabei zu einer Bioakkumulation, das heißt, das aufgenommene organische Quecksilber wird im körpereigenen Fettgewebe eingelagert. Dadurch kann es zu einer chronischen Quecksilbervergiftung kommen, die meistens als Minamata-Krankheit bezeichnet wird (Harada, 1995).

Minamata ist eine japanische Stadt in deren Bereich in den 1950er-Jahren das erste Mal eine hohe Anzahl an Fällen dieser Krankheit beobachtet wurde. Typische Symptome sind hierbei am Anfang Müdigkeit, Kopf- und Gliederschmerzen, später jedoch Lähmungen, Psychosen und Ataxie (Störung der Bewegungskoordination) (Harada, 1995). Bei schwerem Verlauf kann die Krankheit auch ins Koma führen und endet nicht selten tödlich.

Ursache in Minamata war eine starke Anreicherung von Methylquecksilber in Fischen durch das Einleiten stark belasteter Abwässer einer örtlichen Chemiefabrik ins Meerwasser (Welz/Sperling, 1997). Über den lokal gefangenen Fisch und aufgrund des häufigen Verzehrs von Fisch in der japanischen Küche kam es zu einer schnellen Anreicherung des Quecksilbers im Menschen.

3.1.2 Verhalten von Quecksilber im Kraftwerksprozess

Das in der Kohle enthaltene Quecksilber wird durch die hohen Temperaturen bei der Verbrennung als elementares Quecksilber (Hg^0) freigesetzt, unabhängig davon, ob reduzierende oder oxidierende Bedingungen im Kessel vorliegen (Martel/Rantz, 1998).

Im weiteren Verlauf des Rauchgaskanals wird das freigesetzte Hg^0 durch Halogenverbindungen oxidiert und es bilden sich Quecksilberhalogenverbindungen. Hierbei ist Quecksilber(II)Chlorid (HgCl_2) die am häufigsten vorkommende Verbindung, da Chlor mengenmäßig das häufigste Halogen in der Kohle ist. Wie viel Hg^0 hierdurch oxidiert wird, hängt stark vom Chlorgehalt der Kohle und der daraus resultierenden Chlorwasserstoffkonzentration (HCl) im Rauchgas ab. Dieser Oxidationsvorgang wird von den Katalysatorebenen im SCR-Reaktor positiv beeinflusst. Lediglich oxidiertes Quecksilber (Hg^{2+}) kann später in der REA gebunden werden.

Im Rauchgaskanal nach der SCR kann es zu einer Adsorption von oxidierten Quecksilberverbindungen an den Aschepartikeln kommen. Diese Aschepartikel besitzen, abhängig von ihrem Durchmesser, eine sehr große Oberfläche (Jäger et al. 2006). Neben dem Partikeldurchmesser sind für die Adsorptionsfähigkeit der Flugasche auch der Kohlenstoffgehalt der Asche sowie die Temperatur der Rauchgase entscheidend. Je höher der Kohlenstoffgehalt ist, desto mehr Quecksilber kann adsorbiert werden (Dunham et al., 2003). So sind bei Temperaturen über 300 °C keine Adsorptionsvorgänge zu erwarten, wohingegen bei Temperaturen zwischen 130 °C und 170 °C von erhöhter Hg-Adsorption berichtet wird (Alfonso/Senior, 2001). Die mit Quecksilber beladenen Aschepartikel werden über den E-Filter von den Rauchgasen abgetrennt.

Im REA-Prozess können Quecksilberverbindungen aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit abgeschieden werden. In Tabelle 1 sind von verschiedenen Hg-Verbindungen die Wasserlöslichkeiten aufgelistet. Die Temperatur der REA Suspension liegt in der Regel über den Temperaturen, die in der Tabelle angegeben sind, weshalb die Tabelle nur einen qualitativen Überblick geben kann. Die beiden wichtigsten Hg-Verbindungen in Rauchgasen sind Hg^0 und Dihalogenid-Verbindungen von Hg^{2+} . Hg^0 besitzt nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit und kann deswegen nur schwer in der REA abgeschieden werden. Dagegen besitzt HgCl_2 , das die häufigste Dihalogenid-Verbindung von Quecksilber im Rauchgas ist, eine wesentlich höhere Wasserlöslichkeit und kann dadurch leicht in der REA abgeschieden werden.

Tabelle 1: Löslichkeit verschiedener Hg-Verbindungen in Wasser bei 20–25 °C (Heidel, 2015).

Verbindung	Hg ⁰	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Br ₂	Hg ₂ I ₂	Hg ₂ SO ₄
Löslichkeit [g/l]	6,1·10 ⁻⁵	4·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	6·10 ⁻¹
Quelle	[110]	[111]	[111]	[112]	[111]
Verbindung	HgCl ₂	HgBr ₂	HgI ₂	HgS	HgO
Löslichkeit [g/l]	68,1	6,1	5,5·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²⁴	5·10 ⁻²
Quelle	[111]	[113]	[113]	[112]	[111]

3.2 REA-Anlage

Für die SO₂-Reduzierung in den Rauchgasen von Kohlekraftwerken hat sich in Deutschland die nasse Rauchgasentschwefelung mittels Kalk- oder Kalksteinverfahren durchgesetzt (VGB,2009). Die Vorteile bei diesem Verfahren sind günstige Betriebskosten sowie die mögliche weitere Nutzung des entstehenden Gipses in der Bauindustrie.

Das HKW Tiefstack besitzt für jeden Kohleheizblock ein eigenes REA-System, das aus den Komponenten Regavo, Sprühturm und Saugzug besteht. Ein einzelner REA-Allgemeinteil ist mit den zwei REA-Blöcken verbunden. Der Allgemeinteil umfasst unter anderem die Kalksteinsuspensionsversorgung, die Steuerluftversorgung sowie die komplette Gipstrochnung und -aufbereitung. Für einen besseren Überblick werden in Abbildung 2 die einzelnen Komponenten in schematischer Form dargestellt.

Hinter dem E-Filter werden die heißen Rauchgase durch einen regenerativen Gas-Gas-Wärmetauscher (Regavo) geleitet, dort abgekühlt und gelangen dann in den Sprühturm. Innerhalb des Sprühturms wird eine Kalkstein (CaCO₃)-Suspension verdüst, wodurch die Schadgase aus dem Rauchgas weitestgehend ausgewaschen werden. Es folgen zwei Tropfenabscheider, um mitgerissene Flüssigkeitstropfen zu entfernen. Ein hinter dem Sprühturm installiertes Saugzuggebläse fördert die gereinigten Rauchgase durch den Regavo. Die jetzt wieder aufgeheizten Rauchgase verlassen das System über den Schornstein.

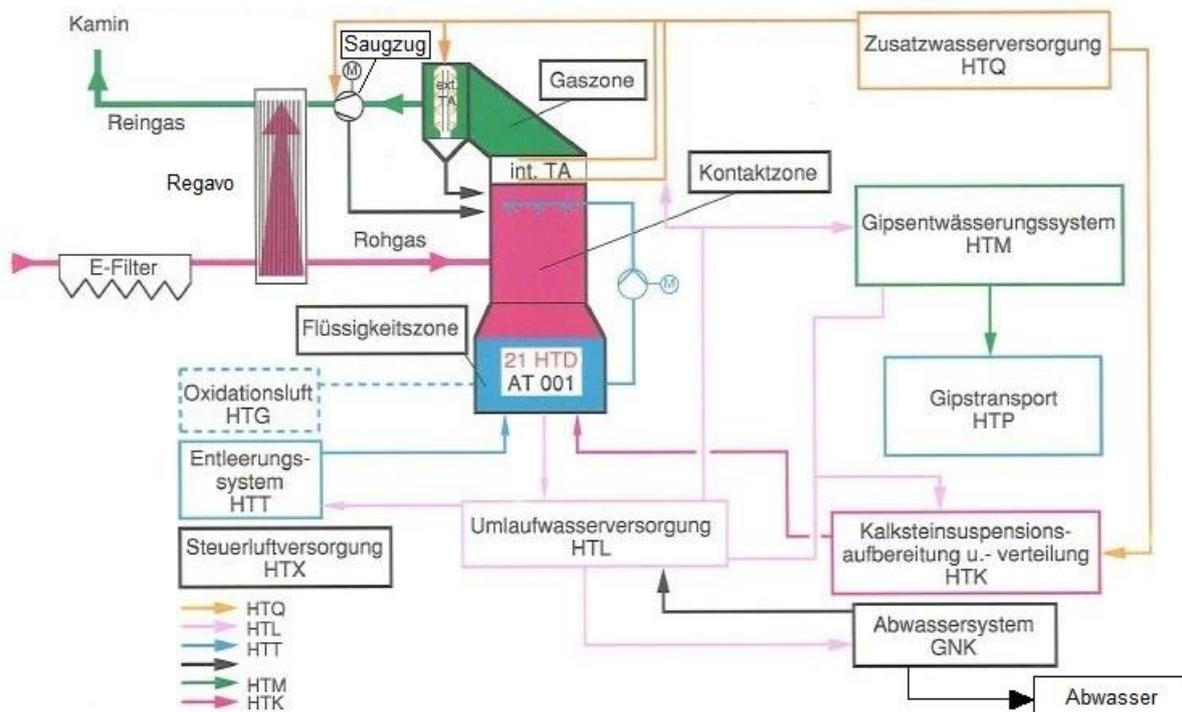


Abbildung 2: Übersicht REA und REA-Hilfssysteme im HKW Tiefstack (Siemens,1993 c).

Innerhalb des Sprühturms befinden sich vier Sprühebene(n) (Kontaktzone), durch die die Rauchgase von unten nach oben geführt werden. Die Kalksteinsuspension wird in die Sprühturmtasse (Sumpf) geleitet, von wo aus sie mittels Pumpen den Sprühebene(n) zugeführt wird und wieder in den Sumpf (Flüssigkeitszone) gelangt. Der über chemische Reaktionen entstehende Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) findet sich in fein verteilter Form im Sumpf wieder. Die genauen Reaktionsvorgänge sind im Anhang aufgelistet. Im Sumpf eingebaute Rührwerke halten den Gips in Schwebelage, damit er sich nicht absetzen bzw. zusammenbacken kann. Für die Oxidationsluftversorgung befinden sich Begasungsanlagen direkt bei den Rührwerken, die über Verdichter mit Luft versorgt werden. Diese Anordnung soll eine feindisperse Verteilung der Luft erreichen und dadurch eine möglichst große Phasengrenzfläche für den Übergang des Sauerstoffs in die flüssige Phase zur Verfügung stellen (Siemens, 1993 c).

Ein kontinuierlicher Teilstrom der Sprühturmsuspension wird entnommen und der Gipsentwässerung zugeführt. Der erste Schritt der Entwässerung sind Hydrozyklone, die der Klassierung und Eindickung der Gips suspension dienen. Der feststoffarme Zyklonüberlauf wird in ein Absetzbecken der Feinkornabscheidung geleitet. Diese dient der Abreicherung aufkonzentrierter Feinpartikel, die bei zu hoher Konzentration die Qualität und das Entwässerungsverhalten des Gipses beeinträchtigen. Der entstehende Schlamm aus dem Absetzbecken wird der kraftwerkseigenen Abwasseraufbereitungsanlage (AAA) zugeführt. Ein Teil des behandelten Wassers wird dem REA-System als Umlaufwasser wieder zugeführt, z. B. für die Ansetzung der Kalksteinsuspension. Das restliche behandelte Abwasser wird abhängig von pH-Wert und Gesamt-Stickstoff entweder in die Billwerder Bucht oder in das städtische Siedewasserwerk eingeleitet.

Der eingedickte Zyklonunterlauf wird im Gips suspensionenbehälter gesammelt und bei Bedarf mit Umlaufwasser auf ca. 30 Gew.-% Feststoff rückverdünnt. Mit diesem Feststoffgehalt wird die Suspension chargenweise in eine von zwei Zentrifugen gepumpt und entwässert. Um lösliche Verunreinigungen (hauptsächlich Chloride) zu entfernen, wird der getrocknete Gips in den Zentrifugen gewaschen. Der saubere und auf eine Restfeuchte von ≤ 10 Gew.-% entfeuchtete Gips wird aus den Zentrifugen ausgeschält und über Förderbänder ins Feuchtgips silo transportiert. Vom Silo aus kann der Gips via LKW abtransportiert werden.

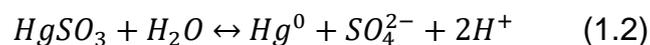
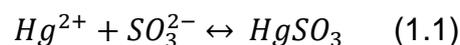
3.3 Hg-Reemission

Die in der REA abgeschiedenen Hg^{2+} -Verbindungen finden sich in der Suspension in gelöster Form, wodurch sie nicht sicher abgeschieden sind (Schütze, 2013). Anders als Salze sind die Hg-Verbindungen nicht in dissoziierter Form in der Suspension, sondern liegen physikalisch gelöst vor. Hierdurch kommt es dazu, dass sich zwischen der Flüssigkeits- und der Gasphase ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht kann durch unterschiedliche Parameter leicht verschoben werden, sodass bereits gelöstes Hg wieder in die Gasphase gelangen und über das Reingas das System verlässt. Hierbei wird von der Hg-Reemission gesprochen.

Hauptinflussfaktoren sind dabei die Wäscher-Temperatur, der pH-Wert sowie das Redoxpotenzial der Suspension (Schütze, 2013). Mit steigender Temperatur im REA-Wäscher nimmt auch der Hg-Dampfdruck zu, dadurch steigt die Hg-Konzentration in der Gasphase und somit kommt es zur Reemission.

Weiterhin führen pH-Werte > 7 zu einer erhöhten Reemission von Hg^0 aus der Suspension in die Gasphase. Dem kann jedoch mit hohen Halogenid-Konzentrationen (Cl⁻, Br⁻) entgegengewirkt werden, wobei dann Quecksilberkomplexe entstehen (Schütze, 2013).

Ein weiterer Haupteinfluss für die Reemission ist das Redoxpotenzial der Suspension und damit verbunden auch die Schwefeldioxid(SO₂)-Fracht des Rohgases. Ein Absinken des Redoxpotenzials weist allgemein auf einen Mangel an gelöstem Sauerstoff in der Suspension hin. Dadurch kann die Oxidierung von SO₂ über Sulfit (SO₃²⁻) zu Sulfat (SO₄²⁻) nicht komplett abgeschlossen werden und es kommt zu einer Konzentrationserhöhung von SO₃²⁻ innerhalb der Suspension. Sulfit besitzt eine reduzierende Wirkung auf oxidiertes Quecksilber (Chang/Zhao, 2008). Die Reaktion 1.1 und 1.2 zeigen den Vorgang der Hg^{2+} -Reduzierung:



Im normalen Betrieb sollte keiner dieser Zustände eintreten. Jedoch können bei verschiedenen Situationen, z. B. bei Lastwechsel oder stark schwefelhaltige Kohle, die normalen Parameter für einen Zeitraum überschritten werden. In diesem Fall kommt es zu einer Reemission und damit zu einer stärkeren Belastung der Reingase durch elementares Quecksilber kommen.

3.4 Fällungsmittel TMT-15

Beim Fällungsmittel TMT-15 handelt es sich um eine wässrige Lösung mit 15 % Wirkstoffgehalt des Organosulfids 2,4,6-Trimercapto-s-triazin ($C_3N_3S_3Na_3$) (Evonik, 2020 a). Es wird hauptsächlich als Fällungsmittel für Schwermetalle in der Abwasserbehandlung industrieller Abwässer eingesetzt (Evonik, 2020 c). Abbildung 3 zeigt die Strukturformel von TMT; die drei Schwefelatome sind hierbei die Bindungspunkte für die Schwermetalle. Die Reaktionsgleichung 3.1 zeigt, dass drei Hg^{2+} -Ionen von zwei TMT-Molekülen gebunden werden (Evonik, 2020 d). Es entsteht eine thermisch sehr stabile Metall-TMT-Verbindung. Anders als $HgCl_2$ liegt die Hg-TMT-Verbindung nicht in gelöster Form in der Suspension vor. Dies erlaubt eine einfache Abtrennung über die Feststoffe Feinkorn und Gips, wodurch die Hg-Belastung der Suspension Flüssigphase reduziert und damit gleichzeitig auch das Risiko einer Hg-Reemission gesenkt wird (Schütze, 2013). Eine Bindung von elementarem Quecksilber ist nicht möglich (Schütze, 2013).

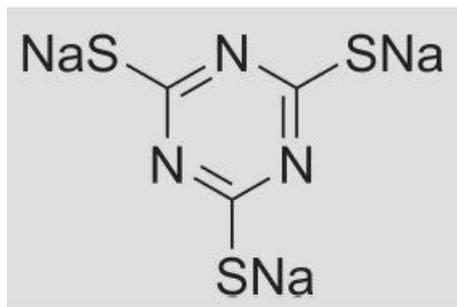
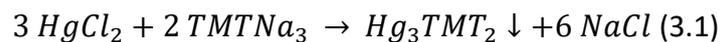


Abbildung 3: Strukturformel von 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (Evonik,2020).



4 Material und Methoden

4.1 Material

Für die Dosierstationen wurde das in Tabelle 2 aufgelistete Material verwendet

Tabelle 2: Material für die Dosierstationen.

Material	Anzahl
TMT-15 Kanister 65kg	13
Prominent Gamma 4b Typ 0803 Dosierpumpe	1
Prominent Beta 4b Typ 0702 Dosierpumpe	1
Mobile Auffangwannen	2

4.2 Verwendete Untersuchungsmethoden im Labor

Die Proben für die Laboruntersuchung wurden auf zwei Labore aufgeteilt. In Tabelle 3 sind die Untersuchungen aufgelistet, die im Standortlabor des HKW Tiefstack durchgeführt wurden.

Tabelle 3: Methodenübersicht Labor Tiefstack

Parameter	Verwendete Methode
pH-Wert	DIN EN 15933:2012 (S5)
Redoxpotenzial	DIN 38404:1984 (C6)
Chlorid	DIN 38405:1985 (D1)
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN 38409:1980 (H41)

Tabelle 4 zeigt die Untersuchungen, die durch die Synlab Analytics & Services LAG GmbH im Kraftwerk Moorbург ausgeführt wurden.

Tabelle 4: Methodenübersicht Labor Synlab

Parameter	Verwendete Methode
Hg in Feststoffen (FS)	Internes Verfahren analog zu ASTM D6722-11
Hg in der Flüssigphase	DIN EN ISO 17852, anstelle von AAS wird eine OES verwendet
TMT15 Konzentration	Evonic Analysenvorschrift / Info 5 D
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	DIN EN ISO 9562 mit Solid Phase Extraction (SPE)
Cl ⁻	DIN EN ISO 10304-1 Ionenchromatographisch (IC)

4.3 Verwendete Messgeräte im Rauchgas

Für die Messung der Hg-Konzentrationen innerhalb des Rauchgases wurden zwei verschiedene Messgeräte verwendet. Für die Reingase wurde das im Kamin fest eingebaute MERCEM300Z des Unternehmens Sick benutzt. Im Rohgas wurde das mobile SM-4 Mobil von Mercury Instruments, das vom Unternehmen Steinmüller für den Zeitraum der Messung geleast war, eingesetzt. Beide Geräte sind als Online-Messgeräte konzipiert und führen eine Batch-Messung durch. Dies bedeutet, dass die Probe des zu untersuchenden Mediums direkt vom Hauptstrom entnommen wird und in schneller Folge automatisierte Einzelmessungen durchgeführt werden.

Weiterhin gemeinsam haben beide Systeme eine Probeentnahme über eine beheizte Sonde sowie einen beheizten Probenschlauch von der Sonde zum Messgerät. Dies ist erforderlich, damit keine Quecksilberverluste durch Kondensation auftreten.

Das Messprinzip beim Mercem300Z ist eine photometrische Messung mittels Zeeman-Atomabsorptionsspektroskopie. Von einer Hg-Entladungslampe wird ein Licht mit der elementspezifischen Wellenlänge ausgestrahlt (Sick, 2014). Mittels eines starken, um die Lampe angelegten, Magnetfeldes werden die Spektrallinien in mehrere Komponenten aufgeteilt, diese bilden gleichzeitig die Mess- und Referenzwellenlänge. Mittels dieses Zeeman-Effekts können Querempfindlichkeiten kompensiert werden (Welz/Sperling, 1997). In einem Zeitraum von 50 Minuten werden durchgehend Messungen durchgeführt, anschließend erfolgt eine Reinigung und Selbstkalibration des Gerätes, welche ca. 10 Minuten dauert. Die Messergebnisse werden direkt im Emissionsauswerterechner des HKW Tiefstack gespeichert und ausgewertet. Über ein Prozessinformationssystem können die Daten abgerufen und visualisiert werden. Das Mercem300Z besitzt eine QAL-1 Zertifizierung und darf somit für die behördlich angeordnete Messungen und Überwachungen nach DIN EN 14181 verwendet werden (TÜV Rheinland, 2017 a). Aufgrund dessen kann das Mercem300Z nur Hg-Gesamt Werte ausgeben, da von der Behörde keine Spezifikationsmessung zugelassen ist. Da einzelne Hg-Spezifikationen in der Regel in niedrigeren Konzentrationen auftreten als Hg-Gesamt, soll so eine Meldung von falschen Daten verhindert werden. Das Sick Gerät ist für den Messbereich von 0 – 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zertifiziert (TÜV Rheinland, 2017 a).

Beim SM-4 handelt es sich um ein Messgerät, das mittels Atomabsorptionsspektrometrie die Hg-Konzentration misst. Dafür wird von einer elektrodenlosen Quecksilberdampf-Entladungslampe ein UV-Licht mit der Wellenlänge 253,7 nm in das Probengas gestrahlt (TÜV Rheinland, 2017 b). Sind Quecksilberatome vorhanden, entsteht eine Resonanzabsorption, die gemessen wird. Ein Amalgam-System reichert das in der Probe vorhandene Quecksilber vor der Messung an einer Goldfalle an und trennt es somit von der Probenmatrix ab (ENVEA, o. J.). Durch Erhitzen der Goldfalle wird das angereicherte Quecksilber wieder freigesetzt und kann gemessen werden. Mittels eines eingebauten Prüfgasgenerators, wird täglich eine Kalibrierung durchgeführt. Das SM-4 Basis Modell besitzt ebenfalls ein QAL-1 Zertifikat, der zertifizierte Messbereich liegt zwischen 0 – 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TÜV Rheinland, 2017 b).

Hg-Gesamt wird bei beiden Geräten gemessen, indem das Probegasvolumen durch einen thermokatalytischen Konverter geleitet wird. Innerhalb des Konverters werden alle Quecksilberverbindungen zu Hg^0 reduziert und anschließend zur Messung weitergeleitet. Das geleaste SM-4-Gerät ist durch einen Umbau in der Lage, nur den Anteil von elementarem Quecksilber zu messen. Dies wird erreicht, indem das Probegasvolumen mittels eines Drei-Wege-Ventils am thermischen Konverter vorbeigeleitet wird, damit bei der anschließenden Messung die restlichen Quecksilberverbindungen nicht mitgemessen werden (ENVEA, o. J.). Die Spezifikationsmessung wird abwechselnd zur Hg-Gesamtmessung durchgeführt, dabei können Anzahl und Intervall frei eingestellt werden. Während des Versuches wurden fünf Hg-Gesamtmessungen gefolgt von fünf Hg^0 -Messungen eingestellt. Aufgrund dieser Modifikation ist es jedoch nicht mehr für behördliche Überwachungsmessungen zugelassen.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Versuchsaufbau

Bei beiden REA-Sprühtürmen wurde das TMT15 in die Rezirkulationsleitung der vierten Sprühebene dazu dosiert. Die Zugabe erfolgte auf der Saugseite der Zirkulationspumpe mittels einer Magnet-Membrandosierpumpen. Abbildung 4 zeigt die provisorisch aufgebaute Dosierstation; das TMT15 wurde direkt aus den Transportkanistern entnommen.



Abbildung 4: TMT-15 Dosierstation (Eigene Aufnahme).

Der erste Messpunkt im Rauchgaskanal lag zwischen E-Filter und REA-Sprühturm (siehe Abbildung 5). An dieser Stelle wurde mittels des Mercury Instruments Messgerät sowohl der Gesamtquecksilbergehalt als auch der Gehalt an elementarem Quecksilber im Rauchgas ermittelt. Als zweiter Messpunkt im Rauchgas wurde das fest eingebaute Sick Quecksilbermesssystem im Schornstein verwendet.

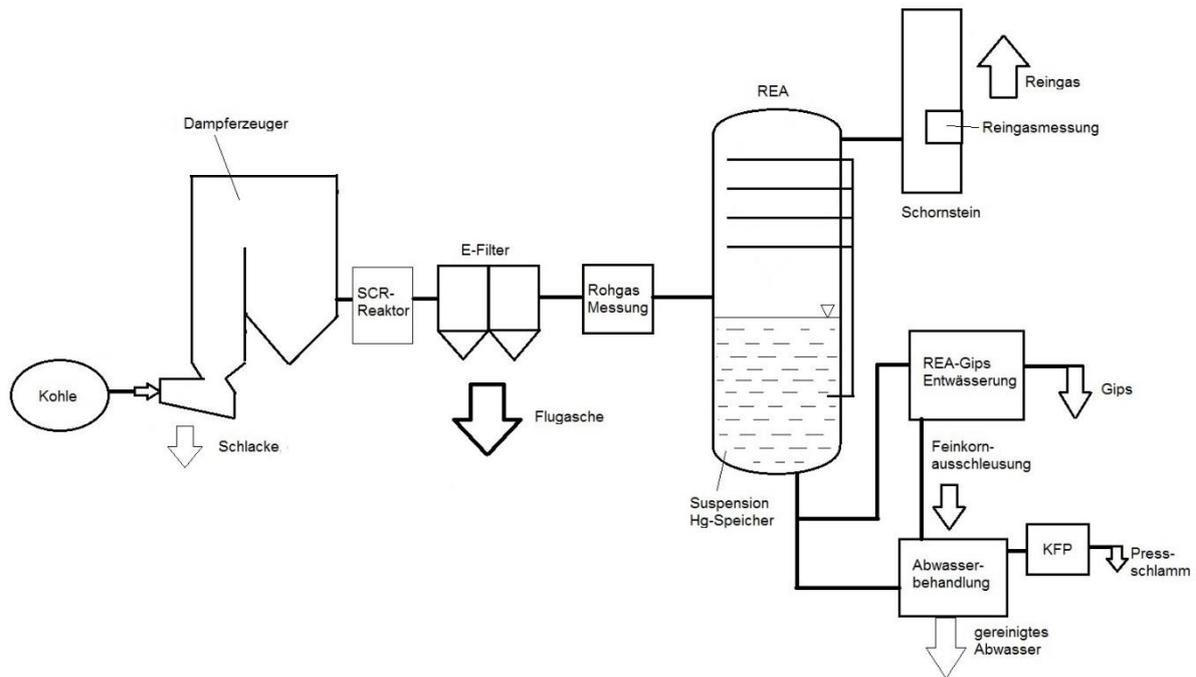


Abbildung 5: Übersicht der verwendeten Messpunkte (Eigene Darstellung).

Neben den beiden Rauchgasmessungen wurden zusätzlich an verschiedenen Stellen im System Proben genommen und im Labor untersucht. In Tabelle 5 ist aufgelistet, an welchen Stellen, in welcher Häufigkeit und welche Art von Probe genommen wurden. Welche Parameter in welchen Proben untersucht wurden, zeigt Tabelle 6.

Tabelle 5: Entnahmestellen und Häufigkeit der Laborprobennahme.

Probenahme Stelle	Probennahme Häufigkeit	Probenart
Kohle	1x vor Versuchsbeginn 1x wegen Kohleänderung	Einzelprobe
Schlacke	2x pro Messwoche	Stichprobe
Flugasche	2x pro Messwoche	Einzelprobe
Sprühsturmsuspension	1x pro Messtag	Einzelprobe
Gips	1x pro Messtag	Einzelprobe
nach Feinkornabtrennung	1x pro Messtag	Einzelprobe
Abwasser nach AAA	1x pro Messtag	Einzelprobe
Schlamm nach Kammerfilterpresse (KFP)	1x pro Messtag	Einzelprobe

Tabelle 6: Probenparameter.

Entnahmestelle	Parameter	Untersuchungshäufigkeit
Kohle	Quecksilber gesamt	1x vor Versuchsbeginn
	Chlorid	1x wegen Kohleänderung
Schlacke	Quecksilber gesamt	2x pro Messwoche
Flugasche	Quecksilber gesamt	2x pro Messwoche
Sprühturmsuspension	pH-Wert	1x pro Messtag
	Redoxpotenzial	
	Chlorid	
	TMT15-Konzentration	
	Hg in der Flüssigphase	
	Hg im Feststoffanteil	
Gips	Feuchte	1x pro Messtag
	Quecksilber gesamt	
nach Feinkornabtrennung	Hg im Feststoff	1x pro Messtag
	Hg in der Flüssigphase	
Abwasser nach AAA	Quecksilber gesamt (Flüssigphase)	1x pro Messtag
	TMT15-Konzentration	2x pro Messwoche
	AOX-SPE	
	CSB	
Schlamm aus KFP	Quecksilber gesamt	1x pro Messtag

Zur weiteren Überwachung des Versuchs wurde zudem auf die vorhandenen Messsensoren des REA-Prozesses zurückgegriffen. Tabelle 7 zeigt, welche Werte von der fest eingebauten Überwachung für die Auswertung zusätzlich verwendet wurden.

Tabelle 7: Parameter der Leitstellenüberwachung.

Parameter	Einheit	Bemerkung
Füllstand Sprühturm	m	
pH-Wert Suspension		
Redoxpotenzial Sprühturm	mV	Wird über den pH-Wert mit ermittelt
Dichte Suspension	kg/L	
Temperatur Rauchgas	°C	Sowohl Roh- als auch Reingas
Rauchgasvolumenstrom	m ³ /h	
SO ₂ -Gehalt Rauchgas	mg/m ³	Sowohl Roh- als auch Reingas
Kessellast	%	
Anzahl der aktiven Umlaufpumpen		
Kohlemenge	kg/s	

Anhand von Daten aus verschiedenen Laborstudien (Schütze et al., 2015; Winter et al., 2010) wurde eine Anfangsdosierrate von 500 ml/h berechnet. Als Grundlage für die Berechnung wurde das Ergebnis aus der VGB-Studie von J. Schütze benutzt, nach der 180 ml TMT15/g Quecksilber sich als optimale Dosierung für die untersuchten Bedingungen herausgestellt hat. Mittels der verbrauchten Kohlemenge von November und Dezember 2019 sowie des Quecksilbergehaltes der verfeuerten Kohle, wurde ein durchschnittlicher Hg-Eintrag von 2,66 g/h errechnet. Dieser durchschnittliche Eintrag multipliziert mit dem TMT15 Bedarf der Studie ergab eine Dosierrate von 479 ml/h, welche auf 500 ml/h aufgerundet wurde, um die Dosierung zu vereinfachen. Je Woche sollte dies um 500 ml/h erhöht werden, anhand dieser Berechnungen wurden die Dosierpumpen dimensioniert und beschafft.

5.2 Versuchsverlauf

Durch Probleme am Dampferzeuger 21 hat sich der Start des Versuchs um einen Tag verzögert und erfolgte somit am 25.02.2020. Für Vergleichsmessungen wurde am ersten Tag das Messgerät des Unternehmens Steinmüller neben dem fest installierten Sick-Messgerät im 21er Kaminrohr eingebaut. Am nächsten Tag wurde es in die vorgesehene Messstelle zwischen E-Filter und REA installiert, wo es für den restlichen Versuch verblieb.

Innerhalb der ersten Woche wurde kein Fällungsmittel dazugegeben. Dies geschah, um erst einmal einen Ist-Zustand der Anlage erfassen zu können, sowie Erfahrungen mit dem Steinmüller-Gerät zu sammeln. Vom 25.02. bis zum 29.02. wurden beide Kessel mit 100 % US-Kohle anstatt der sonst üblichen Mischung aus 2/3 US-Kohle und 1/3 RUS-Kohle betrieben. Hierdurch kam es zu einem erhöhten SO₂-Eintrag in das REA-System.

Am 02.03 um 14:35 Uhr wurde mit der Dosierung des TMT15 in die REA-Suspension begonnen. Im ersten Versuch wurde die Dosierrate der Pumpen auf 500 ml/h eingestellt.

Die erste Auswertung der Reingasmessung am darauffolgenden Tag hat ergeben, dass ab dem Dosierzeitpunkt keine signifikante Änderung der Quecksilberkonzentration festzustellen war. Wie auf Abbildung 6 zu erkennen, gab es jedoch kurz vor dem Dosierstartpunkt eine Senkung der Hg-Konzentration. Zu diesem Zeitpunkt wurden die Schlauchleitungen mit TMT15 vollständig gefüllt. Dies geschah mit maximaler Pumpenleistung, um möglichst schnell alle vorhandenen Luftblasen aus dem System zu entfernen.

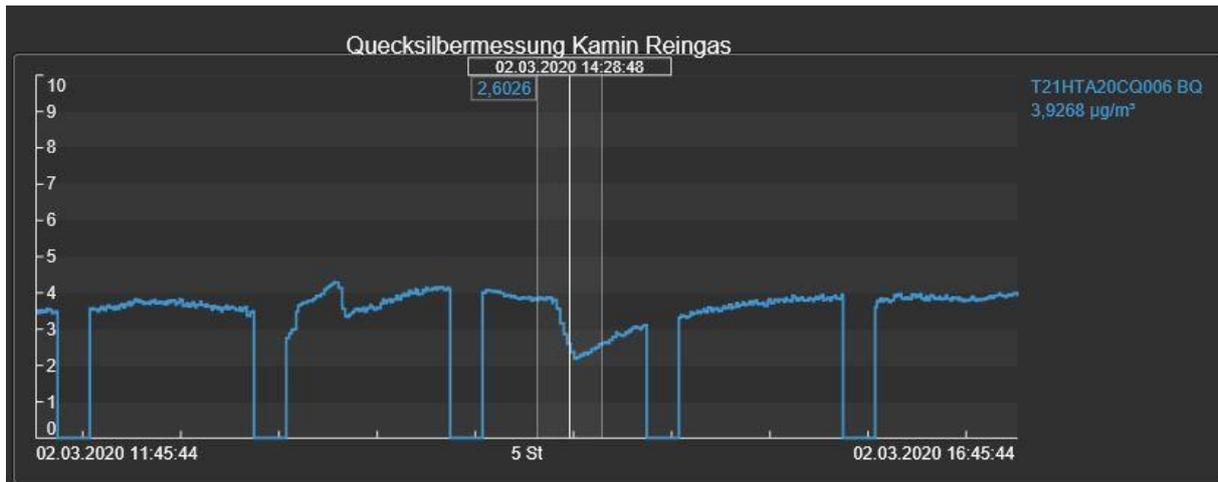


Abbildung 6: Senkung der Hg-Konzentration durch Spülung der Dosierleitung mit TMT-15 (Eigene Darstellung).

Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Pumpe für eine Stunde auf volle Förderleistung gestellt. Ziel dieser Aktion war es, festzustellen, ob TMT15 im Allgemeinen einen Einfluss auf die Hg-Konzentration im Reingas entfaltet. Die maximale Förderleistung der Dosierpumpe wird vom Hersteller mit 3,5 bar und 3,2 l/h angegeben. Um die tatsächliche Förderleistung bei den vorhandenen Druckverhältnissen zu berechnen, wurde die Pumpe ausgelitert. Dabei ergab sich eine max. Förderleistung von 4 l/h bei den vorhandenen Versuchsverhältnissen.

Nach dieser Beobachtung wurde die Pumpe für eine Stunde auf volle Förderleistung gestellt, um zu beobachten, ob es zu sichtbaren Wirkung von TMT15 kommt.

Nach diesem Test wurde die Förderleistung der Pumpe auf 1l/h für die restliche Woche eingestellt. Am 04.03 wurde die Pumpe von 9:20 bis 12:45 ausgeschaltet, um zu überprüfen, ob die Hg-Minderung weiterhin hauptsächlich vom TMT15 beeinflusst wird.

Am 09.03.2020 um 9:34 Uhr wurde die Förderleistung auf 1,5 l/h angehoben. Der auf Abbildung 7 zu erkennende Anstieg am Ende der Versuchswoche wurde möglich, weil der TMT15-Kanister am Wochenende nicht gewechselt werden konnte. Deswegen wurde die Pumpe am Sonntag abgeschaltet, um ein Leerlaufen der Leitung zu vermeiden.

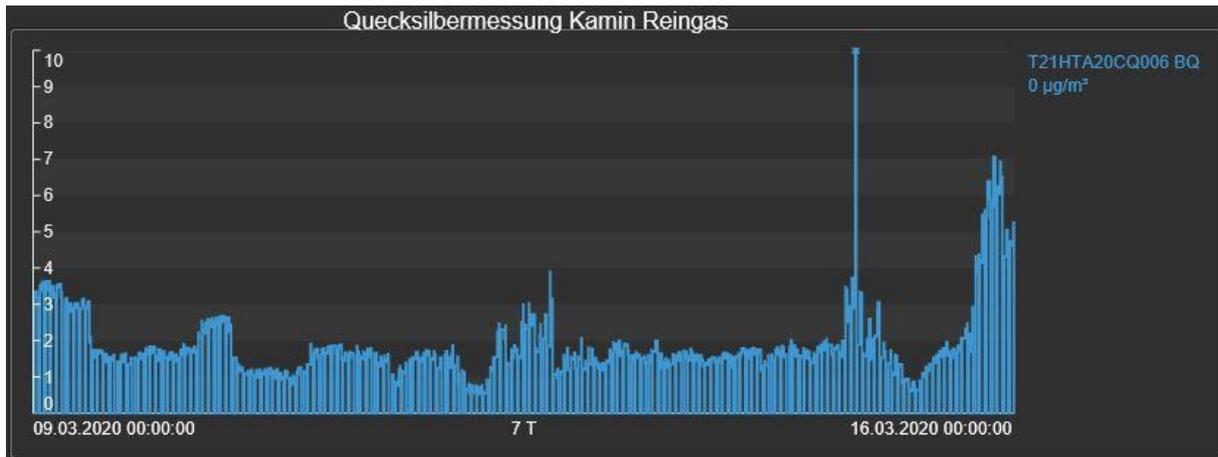


Abbildung 7: Quecksilberkonzentration im Reingas während der dritten Versuchswoche (Eigene Darstellung).

Während dieser drei Wochen wurden von Montag bis einschließlich Donnerstag Proben für die Laboruntersuchungen entnommen.

Durch die Corona-Epidemie und dadurch entstandene Personalengpässe konnten in der vierten Woche keine Laboruntersuchungen speziell für den Versuch vorgenommen werden. Aufgrund dessen wurde darauf verzichtet, eine dritte Dosierrate zu testen. Stattdessen wurde in der vierten Woche die TMT-Dosierpumpe täglich für ca. 1 h bei maximaler Dosierleistung, 4 l/h, eingeschaltet, um die Wirkverlässlichkeit von TMT15 zu überprüfen.

Während des gesamten Versuchszeitraums war zu beobachten, dass das Steinmüller Hg-Messgerät stets eine geringere Hg-Konzentration im Rohgas ausgab als das SICK Messgerät im Reingas. Nach einer Überprüfung durch Techniker der Firma Steinmüller, innerhalb der zweiten Messwoche, konnte jedoch ein Defekt am Messgerät ausgeschlossen werden.

5.3 Laboruntersuchungen

Zusätzlich zu den Rauchgasmessungen wurden Stichproben von den in Kapitel 4.1 beschriebenen Orten entnommen und im Labor untersucht, um einen besseren Überblick über die Quecksilberverteilung im System zu bekommen.

In Tabelle 8 und 9 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgelistet.

Tabelle 8: Laboregebnisse der Suspensionen

REA-Suspension DE2.1	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	0,067	0,164	0,158	0,281	0,257	0,513	0,551	0,418	0,557
	Hg ICP	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
	TMT15	mg/l			3,4	3,6	3,3	2,6	3,1	3,2	3
	pH-Wert		4,7	4,9	5,0	4,8	4,9	5,4	5,3	5,4	
	Redoxpot.	mV	324	290	290	300	288	242	250	250	
	Chlorid		21300	26700	28000	28500	28200	24900	24200	26400	
REA-Suspension DE2.2	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	0,085	0,144	0,188	0,194	0,205	Kessel 22 außer Betrieb	0,266	0,464	0,397
	Hg ICP	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		<0,001	<0,001	<0,001
	TMT15	mg/l			2,4	2,7	2,4		2,2	2,5	2,4
	pH-Wert		5,0	5,0	5,0	5,5	4,8		4,7	5,3	
	Redoxpot.	mV	295	291	310	240	310		310	260	
	Chlorid		16300	19700	19200	19600	18400		17700	18900	
K2-Abwasser	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg									
	Hg ICP	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
	TMT15	mg/l			2,7	2,6	2,7	2,6	2,6	2,6	2,2
	AOX SPE	mg/l	0,108	0,08			0,079/0,086		0,07		0,05
	CSB	mg/l	50	82			80		84		
hinten Feinkorn (Schlammphase)	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	0,921	1,32	1,092	1,111	1,42	2,936	2,958	3,427	4,027
	Hg ICP (Flüssigphase)	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Tabelle 9: Laborergebnisse der Feststoffe

Gips	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	0,01	0,029	0,027	0,030	0,04	0,074	0,059		0,107
	Feuchte	%	7,8	9,5	9,3	8,4	9,8	9,2	8,1		
Schlamm aus Kammerfilterpresse	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	0,356	1,115	1,203	1,741	0,913	1,09	2,14		2,031
Asche DE2.1	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	0,414	0,397			0,357		0,351		0,387
Asche DE 2.2	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	0,315	0,274			0,667		0,323		0,392
Schlacke DE2.1	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	<0,005	<0,005			<0,005		<0,005		<0,005
Schlacke DE 2.2	Entnahmedatum		25.02.2020	02.03.2020	03.03.2020	04.03.2020	05.03.2020	09.03.2020	10.03.2020	11.03.2020	12.03.2020
	Hg im FS (Analysator)	mg/kg	<0,005	<0,005			<0,005		<0,005		<0,005

6 Ergebnisse

6.1 Versuchsauswertung

Der Versuch wird auf folgende Aspekte hin ausgewertet:

- Wirkung und Effekte von TMT15;
- Auswirkung des pH-Wertes auf die Hg-Konzentration;
- Massenbilanz des Quecksilbers im System HKW Tiefstack.

6.1.1 Wirkung und Effekte von TMT15

Dadurch, dass am Anfang des Versuches nur US-Kohle gefahren werden konnte, kam es über einen längeren Zeitraum zu einem verstärkten Schwefeleintrag. Dies führte schließlich am 01.03.2020, dem Sonntag der ersten Versuchswoche, zu einer Hg⁰-Reemission im REA-Sprühturm. Bei dieser Reemission kam es zu Hg-Gesamtspitzen von bis zu 9 µg/m³ im Reingas (Abbildung 8). Im normalen Betrieb liegt die Hg-Konzentration im Reingas zwischen 2 µg/m³ und 3 µg/m³. Bei der ersten Dosierleistung von 500 ml/h konnte kein merklicher Effekt vom TMT15 auf die Hg-Konzentration im Reingas festgestellt werden.

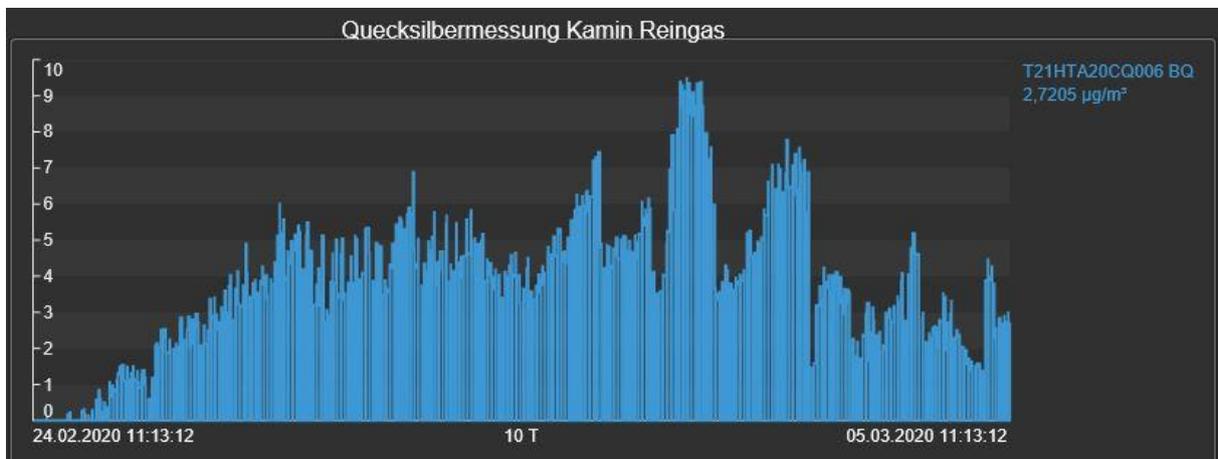


Abbildung 8: Anstieg der Quecksilberkonzentration während der ersten Messwoche (Eigene Darstellung).

Ein darauffolgender Versuch mit maximaler Dosierleistung von 4 l/h zeigte jedoch eine starke Reduzierung der Hg-Konzentration von 6,8 µg/m³ auf 1,3 µg/m³ (Abbildung 9). Daraufhin wurde für die erste Dosierwoche eine Dosierleistung von 1 l/h eingestellt. Die Quecksilberkonzentration im Reingas konnte dadurch in der ersten Hälfte der Woche auf ca. 4 µg/m³, meistens unter 4 µg/m³, gehalten werden. Ab der zweiten Hälfte konnte die Konzentration stabil unter 2 µg/m³ gehalten werden (Abbildung 10).

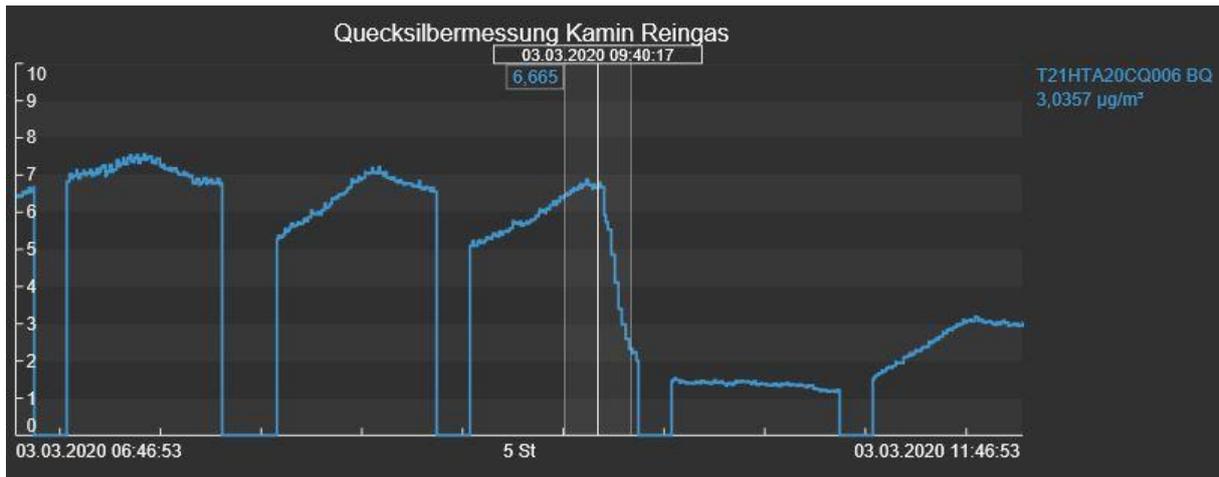


Abbildung 9: Große Absenkung der Hg-Konzentration durch maximale TMT15-Zugabe (Eigene Darstellung).

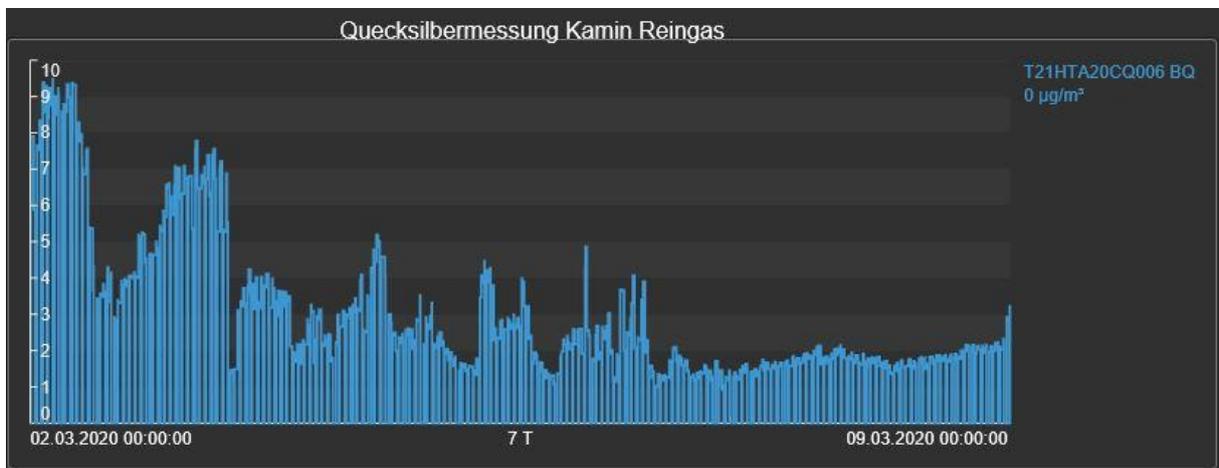


Abbildung 10: Quecksilberkonzentration während der zweiten Versuchswoche (Eigene Darstellung).

Innerhalb der zweiten Woche wurde am 04.03. ein Dosierstop eingelegt, um zu überprüfen, ob die Hg-Minderung allein vom TMT15 verursacht wird oder ob es sich um einen normalen Rückgang gehandelt hat. Anhand von Abbildung 11 lässt sich gut erkennen, wie die Hg-Konzentration innerhalb des Pumpenstops wieder ansteigt und bei wiederaufgenommener Dosierung sofort wieder gesenkt wird.

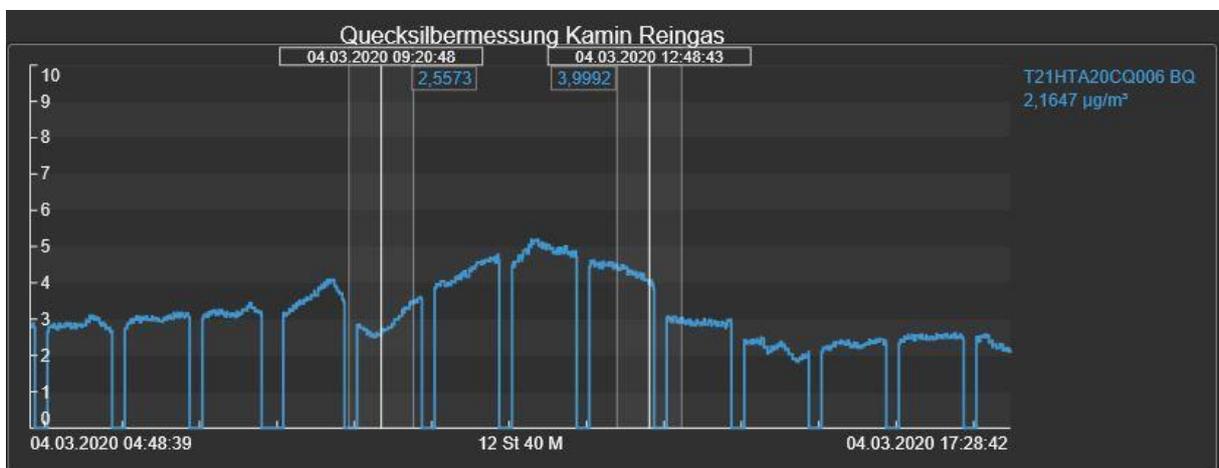


Abbildung 11: Auswirkung des Dosierstops von TMT15 auf die Hg- Reingaskonzentration (Eigene Darstellung).

In der dritten Woche wurde die Dosierleistung auf 1,5 l/h angehoben. In dieser Zeit konnte die Hg-Konzentration unter $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gehalten werden. In Abbildung 13 (nächste Seite) sind die Hg-Konzentrationskurven im Reingas aller drei Wochen aneinandergelegt. Gut zu erkennen ist, dass am Wochenende zwischen der ersten und der zweiten Versuchswoche der TMT15-Kanister am späten Sonntagabend leergelaufen ist und erst am Montagmorgen ausgetauscht werden konnte. Dasselbe Ereignis war auch am Wochenende der dritten Versuchswoche Verursacher des Hg-Anstiegs.

Auch bei den wiederholten täglich einzelnen Zugaben, beschrieben in Kapitel 5.2, innerhalb der vierten Versuchswoche konnte ein deutlicher Einfluss vom TMT15 auf die Hg-Konzentration im Reingas festgestellt werden. Auf Abbildung 12 sind deutlich die Dosierzeiträume zu erkennen (rot markiert). Während der Dosierung konnte die Hg-Konzentration im Reingas jedes Mal auf unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gesenkt werden, dabei war die größte Senkung von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

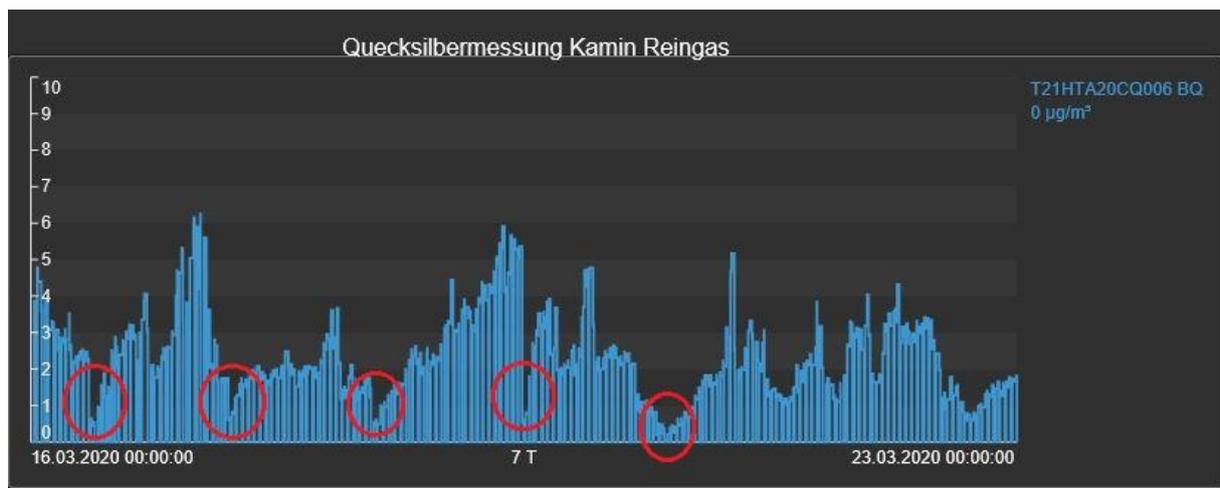


Abbildung 12: Hg-Konzentrationen in der vierten Versuchswoche, Dosierzeiträume rot markiert (Eigene Darstellung).

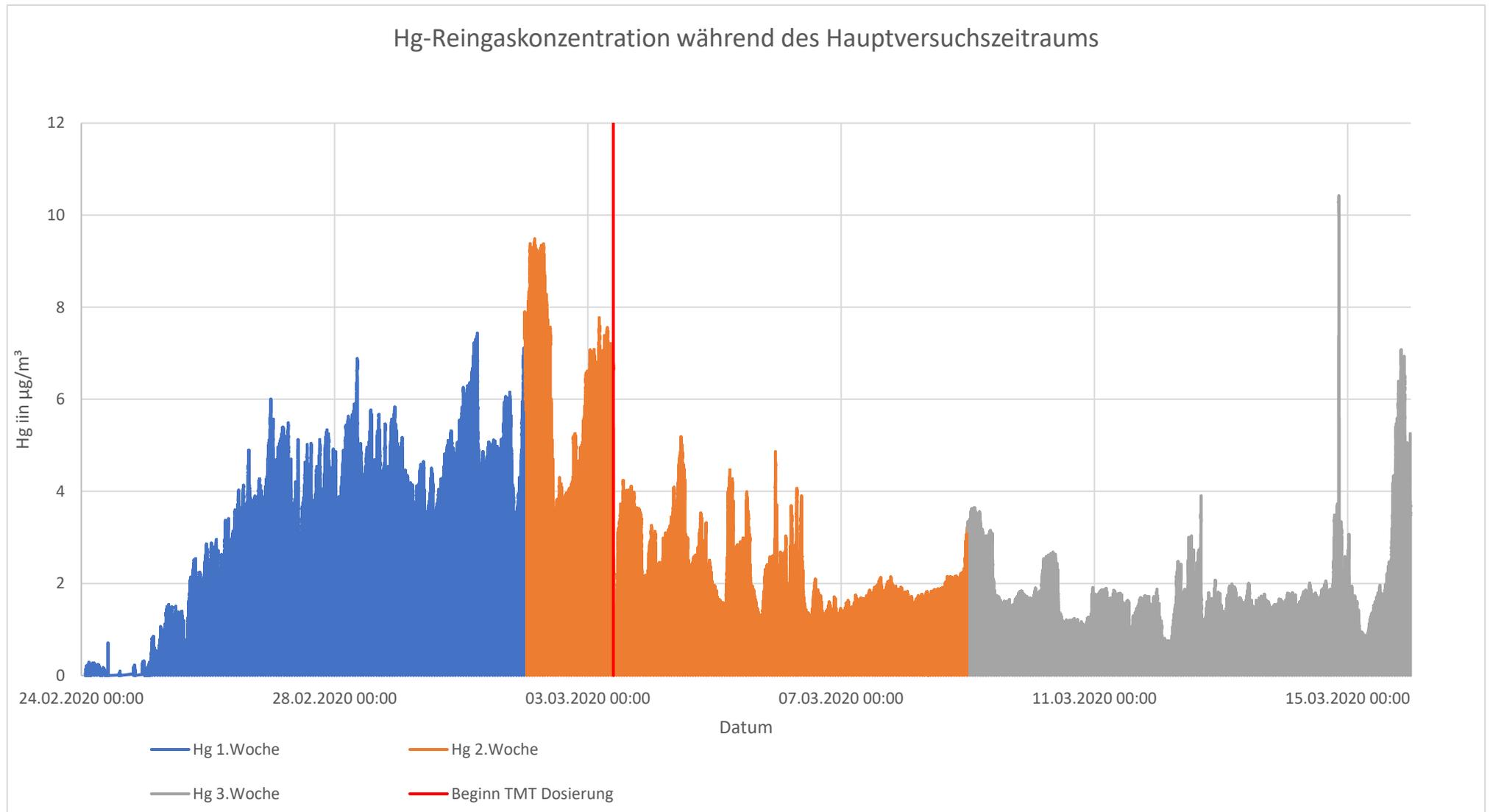


Abbildung 13: Quecksilberkonzentrationen im Reingas während des Hauptversuchszeitraums (Eigene Darstellung).

Beim Anfahren des 21. Kessels in der ersten Versuchswoche war nur US-Kohle verfügbar, dies war bis zum 29.01.2020 der Fall. Die im HKW Tiefstack verwendete US-Kohle hat mit 0,1 mg Hg/kg und 0,84 % Schwefelgehalt höhere Werte als die normalerweise dazu gemischte RUS-Kohle mit 0,05 mg Hg/kg und 0,54 % Schwefelgehalt. Aufgrund dessen kam es innerhalb der ersten Versuchswoche zu einer erhöhten SO₂-Belastung der REA sowie einer höheren Quecksilberzuführung.

Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, war die SO₂-Rohgaskonzentration vom Nachmittag des 25.02 bis zum Abend des 29.02.2020 konstant über 1800 mg/m³. Es ist davon auszugehen, dass in dieser Zeit die Oxidationsluftversorgung nicht ausgereicht und sich vermehrt Sulfit gebildet hat. Sulfit besitzt reduzierende Eigenschaften auf Quecksilber, wodurch vermehrt elementares Quecksilber freigesetzt wurde. Hierdurch wurde das bisher in der REA-Suspension gespeicherte Quecksilber freigesetzt.

Am 4.3.2020 kam es noch einmal dazu, dass nur 100 % US-Kohle verfeuert wurde statt des üblichen Gemischs aus 2/3 US-Kohle und 1/3 RUS-Kohle. Zu diesem Zeitpunkt wurde 1 l/h TMT15 zudosiert, wodurch die Hg-Konzentration erfolgreich unter 4 µg/m³ gehalten werden konnte. Die Dosierung von TMT15 wurde am 4.3 von 9:20 Uhr bis 12:48 Uhr gestoppt; innerhalb dieses Zeitraums ist die Hg-Konzentration wieder auf 5 µg/m³ angestiegen. Auf Abbildung 15 ist zu erkennen, dass sich die SO₂-Konzentration ab der zweiten Hälfte der Woche wieder auf ca. 1500 mg/m³ eingestellt hat, was im normalen Bereich liegt. Ein Bild der dritten Versuchswoche befindet sich im Anhang (Abbildung 20), da es keine signifikanten Änderungen in der SO₂-Konzentration gegenüber dem Ende der zweiten Woche gab.

Während der zweiwöchigen Zudosierung von TMT15 konnte kein Einfluss auf weitere Parameter beobachtet werden. Die SO₂-Reduzierung der REA war nicht merkbar beeinflusst. Anhand der Laborergebnisse konnte festgestellt werden, dass sich die Hg-Konzentration der REA-Suspension erhöht hat, die TMT15-Konzentration lag zwischen 2,6 mg/l und 3,6 mg/l in REA 21. In der REA 22 konnte ebenfalls ein Anstieg der Hg-Konzentration innerhalb der Suspension beobachtet werden, die TMT-Konzentration war hier zwischen 2,2 mg/l und 2,7 mg/l.

Im Abwasser war kein Quecksilberanstieg festzustellen, die TMT15-Konzentration im Abwasser lag zwischen 2,2 mg/l und 2,7 mg/l. Da TMT15 sowohl den CSB als auch den AOX-Wert bei einer Überdosierung erhöhen kann, wurden auch diese Werte überwacht. Der AOX-Wert ist im Vergleich zur Messung ohne TMT15 leicht gesunken. Ohne TMT15 wurde ein Wert von 0,108 mg/l gemessen, während der TMT15-Zugabe lag der Wert zwischen 0,07 mg/l und 0,086 mg/l. Der CSB-Wert ist leicht gestiegen, ohne TMT15 wurde 50 mg/l gemessen. Mit TMT15-Zugabe lag der CSB-Wert zwischen 80 mg/l und 84 mg/l.

Die Feststoffe werden in der Massenbilanz genauer betrachtet. Grundsätzlich konnte jedoch in allen drei Feststoffen, die nach der REA auftreten, eine Erhöhung des Quecksilbergehalts festgestellt werden.

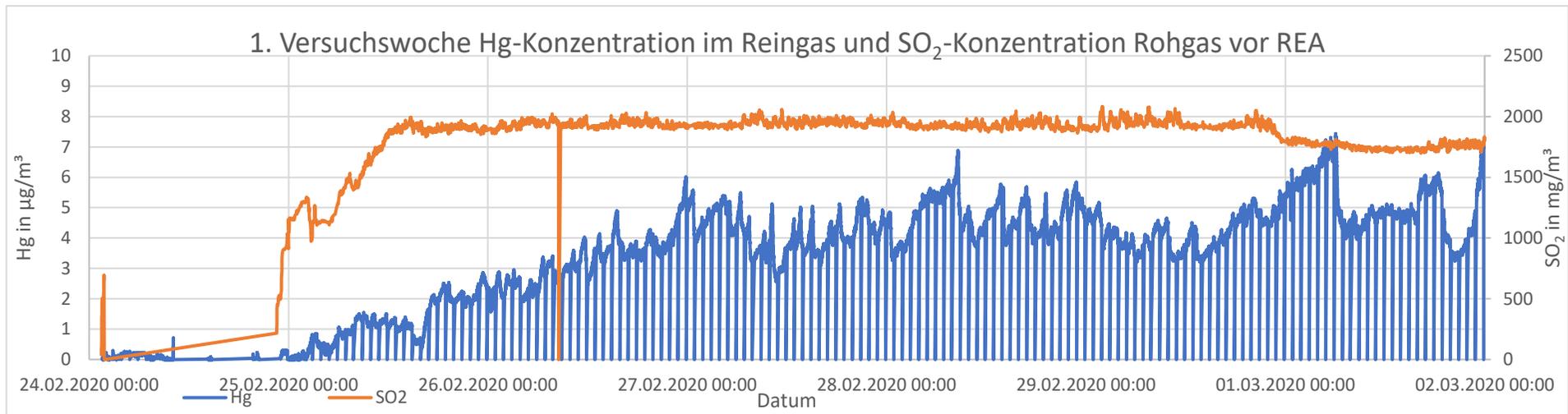


Abbildung 14: Hg-Konzentration im Reingas und SO₂-Konzentration im Rohgas beim REA-Eintritt, Daten aus der 1. Versuchswoche (Eigene Darstellung).

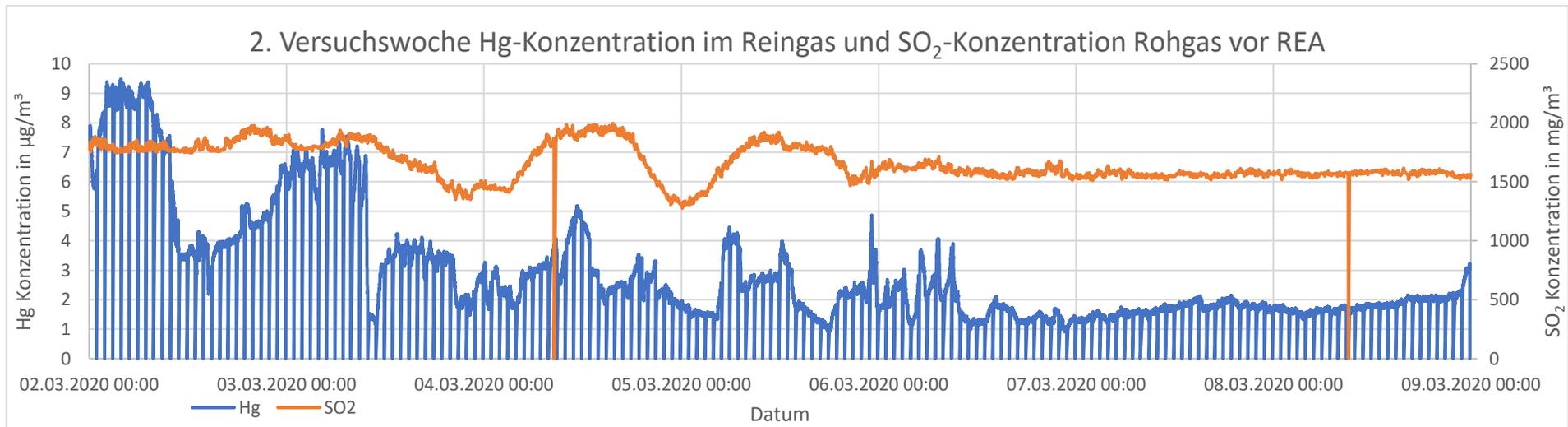


Abbildung 15: Hg-Konzentration im Reingas und SO₂-Konzentration im Rohgas beim REA-Eintritt, Daten aus der 2. Versuchswoche (Eigene Darstellung).

6.1.2 Auswirkung des pH-Wertes auf die Hg-Konzentration

Während der TMT15-Dosierperiode fielen noch zwei weitere Effekte auf. So konnte festgestellt werden, dass während der TMT15-Zugabe ein saurer pH-Wert der REA Suspension die Bildung der Metall-TMT-Verbindungen behinderte. So ist auf Abbildung 16 deutlich zu sehen, dass bei einem pH-Wert < 5 die Hg-Konzentration im Reingas ansteigt, jedoch auch gleich wieder abnimmt, wenn der pH-Wert wieder auf > 5 steigt.

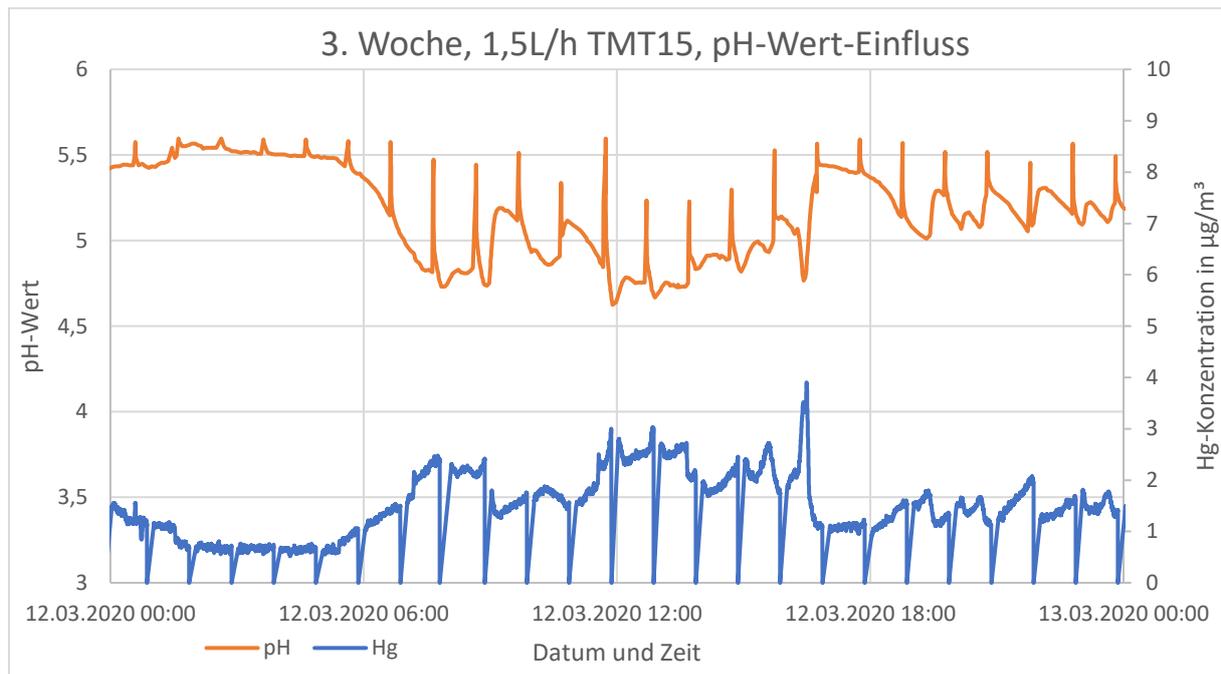


Abbildung 16: Einfluss des pH-Wertes auf die Hg-TMT-Bindung (Eigene Darstellung).

Dieser pH-Wert-Einfluss konnte jedoch nur während des TMT15-Dosierzeitraums festgestellt werden. Bei der Betrachtung von älteren Daten, ohne TMT15-Zugabe, konnte keine Verbindung von Hg-Peaks und sauren pH-Bereichen festgestellt werden. In anderen Versuchsberichten (Schütze, 2013) wurden ähnliche Ereignisse beschrieben. Auch der Hersteller Evonik beschreibt, dass die besten Ergebnisse im basischen Bereich zu erzielen sind. Es ist auch ein Einsatz im schwach sauren Bereich möglich (Evonik, 2007).

Ein weiterer Effekt, der beobachtet werden konnte, war, dass beim Zuschalten einer weiteren Sprühebene im Sprühturm die Hg-Konzentration im Reingas anstieg. Besonders auffällig war dies beim Zuschalten der vierten Sprühebene. Sobald die zugeschaltete Sprühebene abgeschaltet wurde, sank auch die Hg-Konzentration wieder um denselben Wert, den sie vorher angestiegen war. Bei der Betrachtung von älteren Daten ist zu sehen, dass dieser Effekt auch ohne TMT15-Zugabe stattfand. Was diesen Effekt genau auslöst, müsste mit weiteren Versuchen untersucht werden.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch die verstärkte SO₂-Oxidation in der Kontaktphase auch die SO₃²⁻-Konzentration innerhalb der Suspension steigt. Hierdurch würde wiederum eine Hg-Reemission begünstigt werden.

Durch die verstärkte SO₂-Oxidation kann es zusätzlich zu einer starken Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich innerhalb der Sprühebene kommen. Dies würde erklären, dass dieser Effekt auch bei TMT15-Zugabe zu beobachten ist.

6.1.3 Massenbilanz des Quecksilbers im System HKW Tiefstack

Um den Weg des Quecksilbers im System HKW Tiefstack besser verstehen zu können, wurde mittels der Versuchsdaten eine Massenbilanz erstellt. In Tabelle 10 sind die ermittelten Hg-Frachten an den verschiedenen Ausgängen des Systems HKW Tiefstack aufgelistet. Nicht aufgelistet sind Schlacke und Abwasser, da an diesen Ausgängen bei jeder Laborbestimmung die untere Nachweisgrenze für Hg_{ges.} unterschritten wurde. Da der Schlamm aus der Feinkornausschleusung über die AAA behandelt und schließlich über den Pressschlamm entsorgt wird, wurde auf die Auflistung des Feinkornschlammes verzichtet. Auf Abbildung 17 sind zur Übersicht alle Messstellen markiert, die für die Werte in Tabelle 10 verwendet wurden.

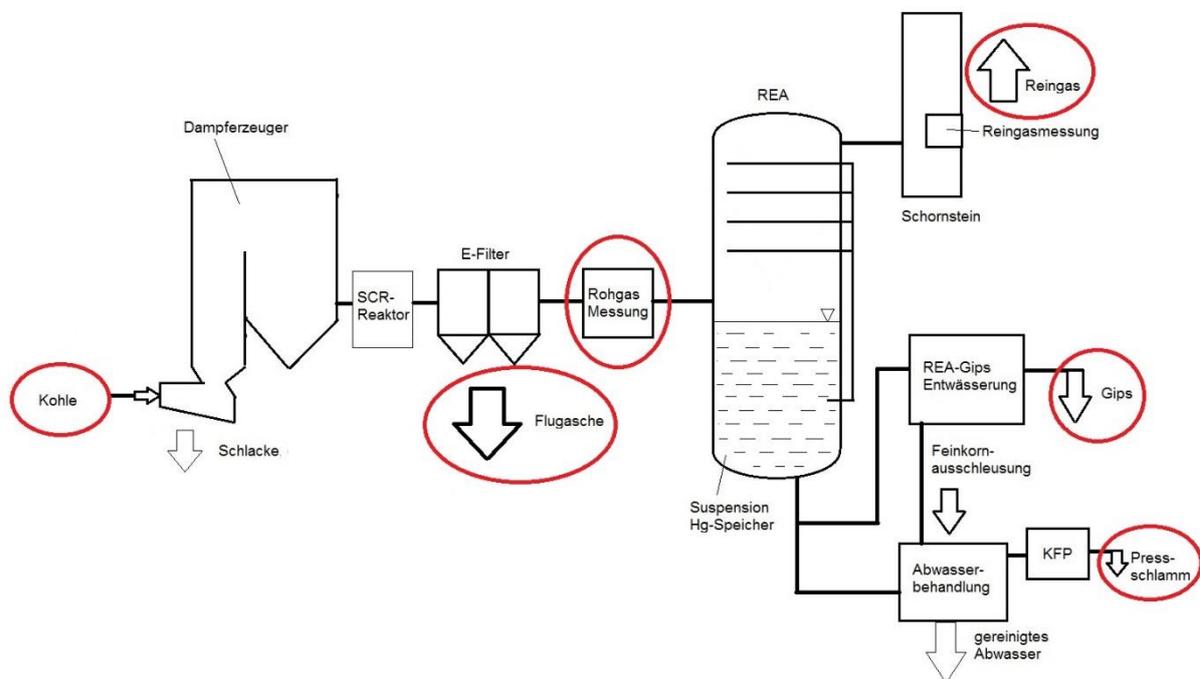


Abbildung 17 Für die Bilanzierung verwendete Messstellen (eigene Darstellung).

Tabelle 10: Quecksilberfrachten der verschiedenen Massenströme von Block 21.

Datum	Hg-Gesamteintrag durch Kohle	Hg-Gehalt Rohgas nach E-Filter	Masse Hg in Asche	Masse Hg in Pressschlamm	Masse Hg in Gips	Hg-Gehalt Austrag Reingas	Hg Gesamt Austrag	Hg Austrag
	g/d	g/d	g/d	g/d	g/d	g/d	g/d	%
02.03.2020	61,3900	9,5626	41,8445	0,7137	0,9789	38,2660	81,8031	133,25
03.03.2020	62,5673	9,0261	39,7120	1,1766	0,9992	28,7855	70,6733	112,96
04.03.2020	70,1996	4,5799	44,5563	1,2647	0,9623	18,1642	64,9474	92,52
05.03.2020	55,8135	8,0353	34,2104	0,6763	1,3980	13,8322	50,1170	89,79
09.03.2020	61,9962	8,1504	39,3495	2,0215	2,2397	13,7755	57,3862	92,56
10.03.2020	62,4792	6,0329	37,6525	1,9771	1,5236	10,2615	51,4147	82,29
11.03.2020	60,2652	6,2969	38,2508	0,0000	0,0000	9,8288	48,0796	79,78
12.03.2020	57,5424	2,3936	38,2340	0,9411	3,1171	9,5778	51,8700	90,14

Die gelb markierten Hg-Gehalte in der Asche sind berechnete Werte, da an diesen Tagen keine Ascheproben untersucht wurden. Am 11.03. konnten keine Proben von Gips und Schlamm genommen werden.

Insgesamt kann beobachtet werden, dass durch den TMT15-Einsatz die Hg-Fracht im Reingas reduziert werden konnte. Wie erwartet ist die Hg-Konzentration im Gips und Pressschlamm gestiegen.

Dass am 12.03 die Hg-Fracht im Pressschlamm deutlich kleiner war als die Hg-Fracht im Gips, liegt daran, dass an diesem Tag weniger Pressvorgänge getätigt wurden als üblich, wodurch weniger Schlamm das System verlassen hat. Generell ist die Schlammmenge, die das System täglich verlässt, kleiner als die Gipsmenge.

Aus Tabelle 8 und Tabelle 9 in Kapitel 5.3 ist erkennbar dass die Hg-Konzentrationen im Gips deutlich kleiner sind als die Hg-Konzentrationen in der Feinkornfraktion und anschließend im Pressschlamm. Dies deutet darauf hin, dass sich die Hg-TMT-Verbindungen hauptsächlich an die Feinteilchen adsorbieren und so mittels der Feinkornabscheidung gut vom Gips trennen lassen, wodurch eine unerwünschte Hg-Verlagerung in den Gips vermieden werden kann.

Des Weiteren ist deutlich zu sehen, dass am 02.03. und 03.03. eine Reemission stattgefunden hat, bei der auch die bisher in der REA-Suspension eingespeicherten Hg-Verbindungen reduziert wurden, wodurch sie als elementares Quecksilber über das Reingas das System verlassen haben.

In Kapitel 5.2 wurde bereits erwähnt dass die Messung innerhalb des Rohgases stets kleinere Hg-Konzentrationen als im Reingas geliefert hat. In Tabelle 10 ist dies auch deutlich an der kleineren Hg-Tagesfracht des Rohgases gegenüber des Reingases sichtbar. Aufgrund dessen wurde diese Tatsache bei der Bilanzierung genauer betrachtet, dies ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11 Bilanzierung der nicht erfassten Hg-Anteile im Rohgas nach E-Filter.

Datum	Rohgas Anteil	Hg Austrag Asche	Hg-Anteil Rohgas + Asche	Nicht erfasster Hg-Anteil	Nicht erfasster Hg-Anteil	Anzunehmender Hg-Gehalt im Rohgas
	%	%	%	%	g/d	g/d
02.03.2020	15,58	68,16	83,74	16,26	9,982886778	19,5454
03.03.2020	14,43	63,47	77,90	22,10	13,82923593	22,8553
04.03.2020	6,52	63,47	69,99	30,01	21,06342757	25,6433
05.03.2020	14,40	61,29	75,69	24,31	13,56776015	21,6031
09.03.2020	13,15	63,47	76,62	23,38	14,49635297	22,6467
10.03.2020	9,66	60,26	69,92	30,08	18,79387717	24,8267
11.03.2020	10,45	63,47	73,92	26,08	15,71747266	22,0144
12.03.2020	4,16	66,44	70,60	29,40	16,91474445	19,3084

Die Überlegung hierbei war, dass der Hg-Anteil im Rohgas plus dem in der Asche ermittelten Hg-Anteil nahezu die 100 % Hg-Anteil der Kohle entsprechen müsste. Da bis zu diesem Punkt, nur die über den E-Filter abgeschiedene Asche eine Quecksilber Senke darstellt. Bei dieser Betrachtung ließ sich jedoch feststellen das im Durchschnitt ca. 25 % des Hg-Anteils nicht erfasst wurde. Werden diese fehlenden Hg-Anteile auf die vorhandenen Rohgaswerte dazu addiert ergeben sich wesentlich plausible Hg-Tagesfrachten für die Rohgasmessstelle.

Tabelle 12 stellt die Verteilung der Austragspfade noch einmal in Prozent dar.

Tabelle 12: Prozentuale Auflistung der Hg-Austragspfade.

Datum	Asche Austrag	Pressschlamm Austrag	Gips Austrag	Reingas Austrag	Gesamt Austrag
	%	%	%	%	%
02.03.2020	68,16	1,16	1,59	62,33	133,25
03.03.2020	63,47	1,88	1,60	46,01	112,96
04.03.2020	63,47	1,80	1,37	25,88	92,52
05.03.2020	61,29	1,21	2,50	24,78	89,79
09.03.2020	63,47	3,26	3,61	22,22	92,56
10.03.2020	60,26	3,16	2,44	16,42	82,29
11.03.2020	63,47	0,00	0,00	16,31	79,78
12.03.2020	66,44	1,64	5,42	16,64	90,14

Hierbei fällt auf, dass der Hauptaustragspfad von Quecksilber im HKW Tiefstack momentan über die Flugasche bei den E-Filtern stattfindet. Da dies aber wie in Kapitel 1.2.3 beschrieben in hohem Maße vom Kohlenstoffgehalt abhängt, kann diese Senke schwanken oder nach einer Optimierung auch stark sinken.

Es wird vermutet, dass sich die fehlenden, im Schnitt ca. 10 % betragenden, Hg-Anteile des Gesamtaustrags in der REA-Suspension einlagern. Hierfür spricht auch die gemessene Hg-Konzentrationserhöhung innerhalb der Suspension, wie sie in Kapitel 5.3 Tabelle 8 zu beobachten ist.

Die Abbildungen 18 und 19 dienen zur bildlichen Darstellung der Hg-Ausgangsströme. Hierfür wurde sowohl ein Tag mit stattfindender Hg-Reemission als auch ein normaler Betriebstag dargestellt. Deutlich sind hier auch die Einspeicherung bzw. die Auslagerung aus der Suspension erkennbar.

Datum: 02.03.2020

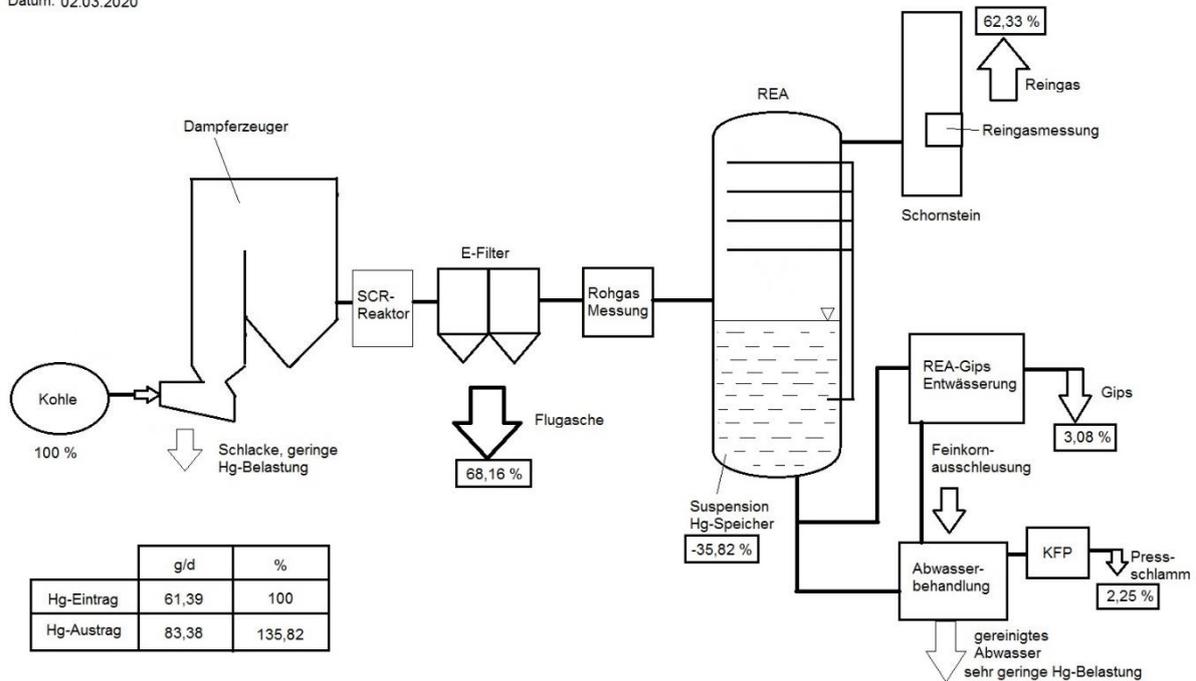


Abbildung 18: Grafische Darstellung der Hg-Stoffströme mit stattfindender Hg-Reemission (eigene Darstellung).

Datum: 10.03.2020

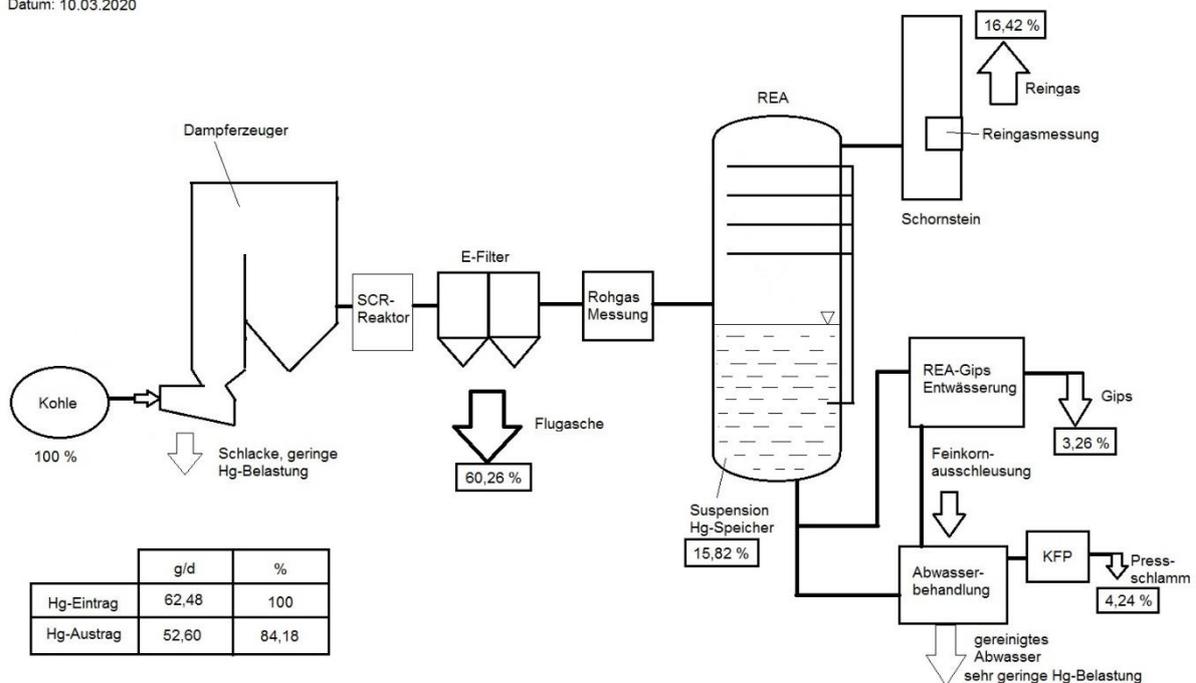


Abbildung 19: Grafische Darstellung der Hg-Stoffströme an einem normalen Betriebstag (eigene Darstellung).

6.2 Vergleich mit Aktivkohle Versuch

Im April 2019 wurden am HKW Tiefstack Versuche mit Aktivkohle Dosierung in die REA Suspension unternommen. Bei diesen Versuchen wurde Pulveraktivkohle (PAK) innerhalb eines Dosiercontainers mit Wasser vermischt und in die REA-Suspension eingeleitet. Anhand des Versuches ist man zu dem Ergebnis gekommen, dass ca. 10 kg PAK/h als Dosierleistung erforderlich sein müssten (Lindenblatt et al., 2019).

Während des Versuches kam es wiederholt zu Störungen innerhalb des Dosiercontainers durch Verklumpen der PAK, zusätzlich konnte eine gelegentliche Verfärbung des Gipses beobachtet werden. Eine Verfärbung des Gipses hätte nachteilige Folgen auf die Vermarktung desselben und sollte deshalb vermieden werden.

Als Investitionskosten werden nach Schulze für beide Verfahren ca. 600.000€ angenommen. Sowohl für die PAK als auch für das TMT15 werden ein Silo zur Bevorratung der Chemikalien, Fördereinrichtungen, Förderleitungen sowie Prozessleittechnik benötigt (Schulze, 2013). Bei TMT15 könnten Kosten eingespart werden, wenn die Dosieranlage innerhalb des beheizten REA-Gebäudes aufgestellt wird und so konzipiert ist, dass das TMT15 direkt aus IBCs entnommen werden kann.

In Tabelle 13 sind die reinen Verbrauchskosten für einen Heizzeitraum von 303 Tagen eingetragen.

Tabelle 13 Verbrauchskosten für PAK und TMT15 für eine Heizperiode von 303 Tagen.

		PAK	TMT15
Chemikalienkosten	€/kg	0,49	1,8
Dosis	kg/h	10	1,68
Verbrauch im Jahr	kg/a	72.720	12.216,96
Kosten pro Jahr	€/a	35.632,8	21.990,53

Bei einer durchgehenden Dosierung von 1,5 l/h würde somit bei TMT15 pro Jahr Verbrauchskosten von ca. 21.991 € entstehen. Bei PAK würden jährliche Kosten von ca. 35.633 € anfallen, wenn durchgehend 10 kg/h dosiert werden.

7 Zusammenfassende Bewertung und Fazit

7.1 Fazit

Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit wurden erste Vorschläge für neue Quecksilbergrenzwerte für Großfeuerungsanlagen vorgestellt. Dabei ist aktuell ein Jahresmittelwert von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anstelle der jetzt geltenden $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vorgesehen. Während der Versuchsvorbereitung und Durchführung gab es noch keine deutschen Vorschläge für neue Grenzwerte, sodass mit einem Grenzwert im Bereich von $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gerechnet werden musste, wie er von der EU seit 2017 vorgegeben war. Aufgrund dessen war es von besonderem Interesse, verschiedene Verfahren für die Hg-Rückhaltung auf ihre Verwendbarkeit im HKW Tiefstack zu analysieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Fällungsmittel TMT15 untersucht, das aus dem Organosulfid Trimercapto-s-triazin besteht.

Die anfänglich berechneten Dosierraten auf Grundlage von Labordaten haben sich schnell als zu gering erwiesen. Dies lässt sich auf die in der Praxis sehr komplexe Zusammensetzung der REA Suspension zurückführen. So liegen neben Quecksilber noch weitere Metalle in der Suspension vor (Schütze, 2013), die von TMT gebunden werden und somit das verfügbare TMT, für die Hg-Minderung, reduzieren (Winter, 2010).

Im Nachhinein war es ein Glücksfall für den Versuch, das zum Startzeitpunkt nur die schwefelhaltigere US-Kohle zur Verfügung stand. Durch die verstärkte SO_2 -Belastung konnte festgestellt werden, dass die REA zwar die SO_2 -Reduzierung noch erfüllen kann, dabei jedoch die Oxiluftgebläse nicht genug Reserven haben, um eine Sulfit-Aufkonzentration zu vermeiden. Aufgrund dieser erhöhten SO_3^{2-} -Konzentration kam es zu einer verstärkten Hg-Reemission, die während des Versuches gut beobachtet werden konnte.

Bei ausreichender Konzentration hat sich eine gute Wirksamkeit von TMT15 herausgestellt. So konnte das zudosierte TMT15 die Hg-Konzentration im Reingas unerwartet schnell senken. Dies eröffnet die Möglichkeit, TMT15 zur Hg-Spitzen-Bekämpfung zu benutzen.

Im weiteren Verlauf des Versuches stellte sich heraus, dass es zu keiner starken Mehrbelastung des Gipses durch Quecksilber gekommen ist. Stattdessen hat die Feinkornfraktion den größten Anteil der Hg-TMT-Verbindungen aufgenommen und konnte somit über die Feinkornabtrennung vom Gips abgeschieden werden.

Weiterhin konnte ihm Rahmen dieses Versuches kein Einfluss vom TMT15 auf andere Parameter der REA festgestellt werden. Auch innerhalb der AAA konnte kein Anstieg der Quecksilberkonzentration beobachtet werden. Es wird jedoch empfohlen den pH-Wert während der TMT-Zugabe > 5 zu halten, um die Wirksamkeit nicht zu verringern.

Anhand der Bilanzierung konnte festgestellt werden, dass die Rohgasmessung nicht die komplette Hg-Konzentration des Rohgases wiedergeben hat. Eine genaue Ursache hierfür wurde nicht festgestellt. Mögliche Erklärungen hierfür wäre, dass es zu einer Strähnenbildung innerhalb des Rauchgaskanal an der Messstelle gekommen ist. Ein Bericht einer TÜV Messung, an derselben Messstelle, berichtet jedoch von keiner feststellbaren Strähnenbildung innerhalb des Rauchgaskanals bei dieser oder vorherigen Messungen. Diese Messungen wurden alle im mg/m^3 Bereich ausgeführt. Im Gegensatz zur Hg-Messung während des Versuches, welche im $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Bereich stattfand. Aufgrund beengter Platzverhältnisse konnte die Messlanze nicht optimal im Rauchgaskanal positioniert werden. Wodurch es ebenfalls aufgrund des sehr geringen Messbereichs und ungünstigen Konzentrationsverteilungen zu Verlusten in der Messung kommen konnte.

Aufgrund der einfacheren Dosierbarkeit und Lagerung von TMT15 gegenüber Aktivkohle kann davon ausgegangen werden, dass eine TMT15-Dosierstelle einfacher und kostengünstiger realisierbar wäre als eine Aktivkohle-Dosierstation. Weiterhin sollten auch weniger Probleme während der Dosierung von TMT15 gegenüber der Dosierung von PAK auftreten. Wie in Kapitel 6.2 berechnet sind zudem die Verbrauchskosten im Jahr ca. 13.000 € geringer beim Einsatz von TMT15 gegenüber dem Einsatz von PAK.

Da die aktuell vorgeschlagenen neuen Grenzwerte im derzeitigen normalen Betrieb eingehalten werden können, wird kein Bedarf für eine permanente TMT15-Zugabe gesehen. Der Einbau einer Dosierstelle für den Hg-Spitzenabfang wird als sinnvoll erachtet, da nicht immer gewährleistet werden kann, dass schwefelarme Kohle als Brennstoff zur Verfügung steht.

7.2 Ausblick

Die Wirksamkeit von TMT15 als Fällungsmittel für Quecksilber innerhalb des REA-Sprühturmes des HKW Tiefstack konnte nachgewiesen werden. Sollte eine feste Dosierstation geplant werden, sollten vorher weitere Versuche zur Feststellung einer optimalen Dosierrate durchgeführt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Dosierung zwischen 1 l/h und 4 l/h TMT15 liegen wird. Diese Versuche sollten am besten über einen längeren Zeitraum erfolgen, sodass pro Dosierrate genügend auswertbare Daten gesammelt werden können.

Bei dieser neuen Versuchsreihe sollte auch, bevor TMT15 zudosiert wird, eine ähnlich engmaschige Probenahme und Laboruntersuchung stattfinden, wie während der TMT15-Zugabe. Dies hat sich bei diesem Versuch gezeigt. Während der 1. Woche wurden zwar die Rauchgase engmaschig überwacht, jedoch nur an zwei Tagen Proben des Normalzustandes genommen. Ideal wäre es, wenn der Probenzeitraum für den Normalbetrieb derselbe Zeitraum ist wie der spätere Dosierratenzeitraum.

Vielversprechend kann es auch sein, den Effekt der Zuschaltung einer zusätzlichen Sprühebene auf die Quecksilberkonzentration im Reingas zu untersuchen. Inwieweit das Suspensionsfüllniveau dabei eine Rolle spielt, könnte einer der möglichen Untersuchungspunkte sein.

Literaturverzeichnis

Alfonso R. und Senior C.; 2001; Assessment of mercury removal by existing air pollution control devices in full scale power plants; in A&WMA Specialty Conference on mercury Emissions

BMU; 2020; Referentenentwurf zur Verordnung zur Neufassung der Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen und zur Änderung der Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (13./17. BImSchV).; BMU

Abrufbar über: <https://www.bmu.de/gesetz/referentenentwurf-zur-verordnung-zur-neufassung-der-verordnung-ueber-grossfeuerungs-gasturbinen-und/>
[Zugriff am 09 Juli 2020].

Chang J. C. S. und Zhao Y.; 2008; Pilot Plant Testing of Elemental Mercury Reemission from a Wet Scrubber; in *Energy Fuels* 22:338-342

Abrufbar über: http://oaspub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=461002
[Zugriff am 15 Juli 2020]

Dunham G. E., DeWall R. a., Senior C. L.; 2003; Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash; in *Fuel Processing Technology* vol.82

ENVEA; o. J.; Betriebsanweisung Modular Stack Gas Monitor SM-4 mobile; Karlsfeld; ENVEA GmbH

Evonik; 2020 a; Produktinformation TMT 15[®] Info 1 D – Datenblatt; Marl; Evonik Operations GmbH

Abrufbar über:
http://ip.panpage.de/panpage_interface.asp?xd_co_f=MGFjM2QzY2ltNDgyYS00YjhlLTlhZictYTQ2OTZiOTA0MzNm&datenblatt=id_4453.pdf
[Zugriff am 25 August 2020]

Evonik; 2020 b; Produktinformation TMT 15[®] Info 15 D – Toxikologie / Ökologie / Eigenschaften der Fällungsprodukte; Marl; Evonik Operations GmbH

Abrufbar über: http://ip.panpage.de/panpage_interface.asp?datenblatt=id_4449.pdf
[Zugriff am 25 August 2020]

Evonik; 2020 c; Anwendungsinformation TMT 15[®] Info 16 D – Fakten zum Einsatz in Rauchgaswaschwasser; Marl; Evonik Operations GmbH

Abrufbar über: http://ip.panpage.de/panpage_interface.asp?datenblatt=id_4503.pdf
[Zugriff am 25 August 2020]

Evonik; 2020 d; TMT 15[®] - Wäschereinsatz Info 27 D – Einsatz in Nasswäscher von Verbrennungsanlagen zur Verringerung der Quecksilberemission; Marl; Evonik Operations GmbH

Abrufbar über:
http://ip.panpage.de/panpage_interface.asp?xd_co_f=MGFjM2QzY2ltNDgyYS00YjhlLTlhZictYTQ2OTZiOTA0MzNm&datenblatt=id_4457.pdf
[Zugriff am 25 August 2020]

- Harada M.; 1995; Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution; in *Critical Reviews in Toxicology* 25:1 1-24
 Abrufbar über: <https://doi.org/10.3109/10408449509089885>
 [Zugriff am 25 August 2020]
- Heidel B.; 2015; Wechselwirkungen bei der Abscheidung von Schwefeldioxid und Quecksilber durch nasse Rauchgasentschwefelungsanlagen; Dissertation,,
 Verfahrenstechnik; Universität Stuttgart
 Abrufbar über: <http://dx.doi.org/10.18419/opus-2404>
 [Zugriff am 10 Juli 2020]
- Jäger U., Thorwarth H., Acuna-Caro C., Scheffknecht G.; 2006; Verhalten von Quecksilber und seinen Verbindungen in staubhaltigen Rauchgasen; Stuttgart, Universität Stuttgart
 Abrufbar über: http://www.dvv.uni-duisburg-essen.de/projekte/pdf/proj11_aif13534.pdf
 [Zugriff am 12 Juli 2020]
- Lindenblatt, Hintzen, Schneider; 2019; Abschlussbericht: Anpassung der bestehenden Rauchgasreinigung an die Emissionsgrenzwerte gemäß der BVT-Schlussfolgerungen im Heizkraftwerk Tiefstack; STEAG Energy Services GmbH
- Martel C. und Rentz O.; 1998; *Analyse der Schwermetallströme in Steinkohlefeuerungen-Einfluß der Kohlesorte und des Lastzustandes*; Essen; Verlag Techn.-Wiss. Schr.
- Schütze J.; 2013; *Quecksilberabscheidung in der nassen Rauchgasentschwefelung von Kohlekraftwerken*; Aachen; Shaker Verlag
- Schütze J., Schilling U., Hilbert L., Strauß J. H., Hörtinger T.; 2015; Quecksilber-Abscheidung am Beispiel des Kraftwerkes Lippendorf; in *VGB PowerTech Journal* 12/2015; Essen; VGB PowerTech Service GmbH Verlag
- Sick; 2014; Betriebsanleitung MERCEM300Z; Waldkirch; Sick AG
- Siemens; 1993 a; HEW Heizkraftwerk Tiefstack – Ersatz Übersicht Gesamtanlage; Siemens Ag Bereich Energieerzeugung
- Siemens; 1993 b; HEW Heizkraftwerk Tiefstack – Ersatz Rauchgasentstickungsanlage; Siemens Ag Bereich Energieerzeugung
- Siemens; 1993 c; HEW Heizkraftwerk Tiefstack – Ersatz Rauchgasentschwefelungsanlage Kundenschulung; Siemens Ag Bereich Energieerzeugung
- TÜV Rheinland; 2017 a; Zertifikat über Produktkonformität (QAL1)
 Zertifikatsnummer: 0000035015_03; Köln; TÜV Rheinland
 Abrufbar über: https://gal1.de/15267/0000035015_03_sick_Mercem300z_de.pdf
 [Zugriff am 25 August 2020]
- TÜV Rheinland; 2017 b; Zertifikat über Produktkonformität (QAL1)
 Zertifikatsnummer: 0000036948_04; Köln; TÜV Rheinland
 Abrufbar über: <https://gal1.de/de/hersteller/mercury.htm#SM4>
 [Zugriff am 25 August 2020]
- VGB PowerTech e.V.; 2009; *VGB M 419: Merkblatt Für Bauart, Betrieb und Wartung von Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA)*; Essen; VGB PowerTech Service GmbH Verlag
- Wang S. X., Zhang L., Li G. H., Wu Y., Hao J. M., Pirrone N., Sprovieri F., Ancora M. P.; 2010; Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China; in *Atmos. Chem. Phys. Discuss* 10, 1183-1192

Abrufbar über: <http://www.academia.edu/download/41638687/acp-10-1183-2010.pdf>
[Zugriff am 20 Juli 2020]

Wärme Hamburg; o. J. a; Erzeugungsanlagen; in: Wärme Hamburg Internetseite;
[online] <https://waerme.hamburg/erzeugungsanlagen>
[Zugriff am 25 August 2020]

Wärme Hamburg; o. J. b; Unternehmensprofil; in: Wärme Hamburg Internetseite;
[online] <https://waerme.hamburg/ueber-uns/unternehmensprofil>
[Zugriff am 25 August 2020]

Welz B. und Sperling M.; 1997; *Atomabsorptionsspektrometrie Vierte, neubearbeitete Auflage*; Weinheim; Wiley-VCH Verlag

Winter S. E., Fuller Z. T., Sandell M. A., Lally J., Bivins J., Frizell K.; 2010; Results From a Two-Week Study to Mitigate Mercury Re-emissions From a Wet Scrubber; *8th Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium 2010*; in Baltimore, Maryland USA 30.08 – 02.09.10

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Chris Harden, versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit mit dem o.a. formulierten Thema ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Hamburg, 31.08.2020

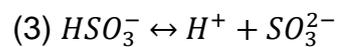
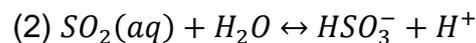
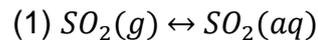
Unterschrift: _____

Anhang

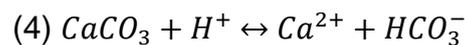
Chemische Vorgänge im REA Sprühturm

Innerhalb der Kontaktzone, wo die Rauchgase auf die verdünte Kalksteinsuspension trifft, wird das SO₂ im feinen Sprühnebel gelöst. Im weiteren Verlauf wird es entsprechend des vereinfachten Mechanismus der Gleichungen 1 – 13 zu Gips (CaSO₄·2H₂O) umgesetzt.

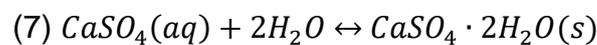
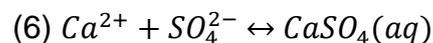
SO₂ – Lösung:



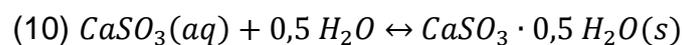
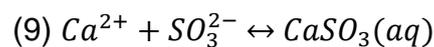
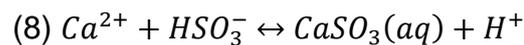
Kalkstein – Lösung:



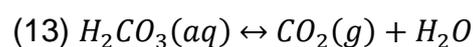
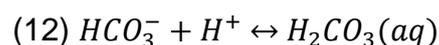
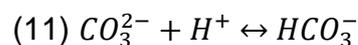
Oxidation von SO₃:



Reaktion mit gelöstem SO₂:



Freisetzung von CO₂ aus Kalkstein:



Die Gleichungen 1 – 4 stellen die Lösungsvorgänge innerhalb der Suspension dar. Der in Gleichung 5 dazukommende Sauerstoff ist Luftsauerstoff aus den Belüftungslanzen und dient zur Oxidation des Sulfit im REA-Sumpfung.

Das entstehende SO_4^{2-} bildet mit den Ca^{2+} -Ionen und Wassermolekülen schließlich Gips (Gleichung 6 und 7). Sollte nicht genügend Sauerstoff vorhanden sein, bildet sich schwerlösliches CaSO_3 (Gleichung 8 – 10) wodurch die Gipsqualität gemindert wird und es durch Anbackungen auch zu Prozessstörungen kommen kann.

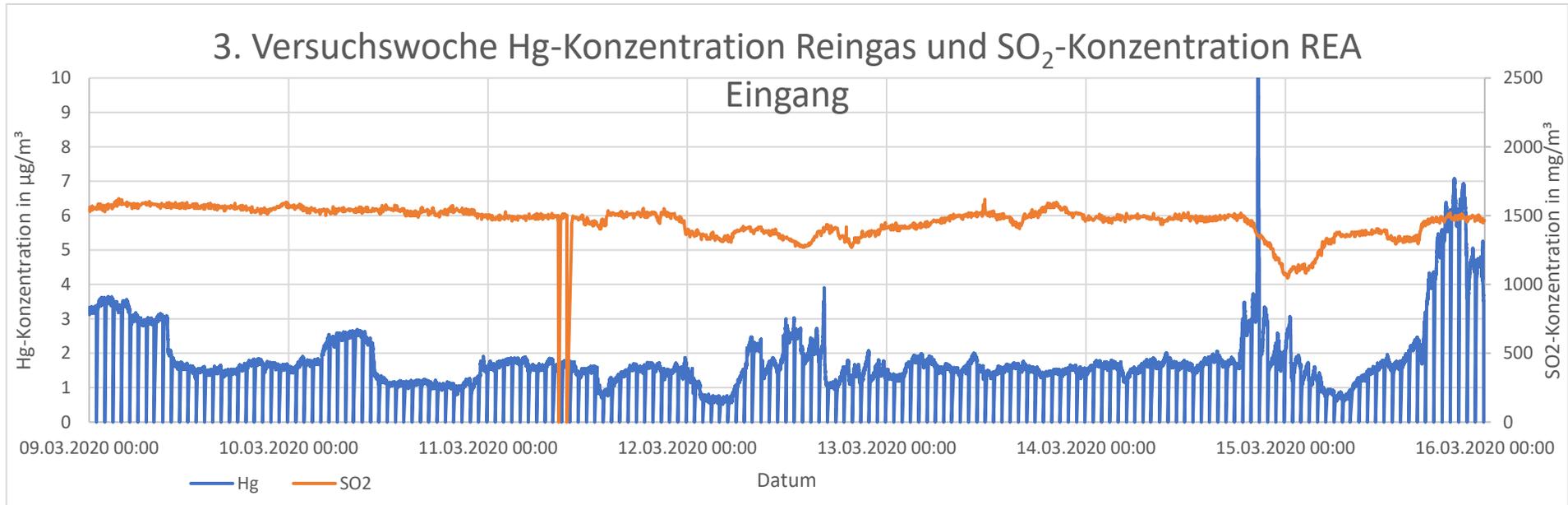


Abbildung 20: Hg-Konzentration im Reingas und SO₂-Konzentration im Rohgas beim REA-Eintritt übereinandergelegt, Daten aus der 3. Versuchswoche (Eigene Darstellung).