forschen.
vernetzen.
anwenden.

3. Projektbegleitender Ausschuss: Hg in REA 20388BG

Bericht der Forschungsstelle 1

Isabelle Klöfer

IUTA-Institut für Energie und Umwelttechnik, Duisburg

Inhalt

1. Ergebnisse der theoretischen Berechnung

- Pourbaix-Diagramme
- Visual MinteQ

2. Ergebnisse zu den $Hg_s \rightleftharpoons Hg_{aq}$ und $Hg_g \rightleftharpoons Hg_{aq}$ Gleichgewichten

- Identifikation von Einflussfaktoren auf die :
  - Hg-Feststoffphase
  - Hg-Flüssigphase
  - Hg-Reemission

3. Ergebnisse aus der Feststoffanalytik

- Rückblick auf den letzten PA
- Ergänzende Fällungsversuche
  - Halogenide
  - Sulfit

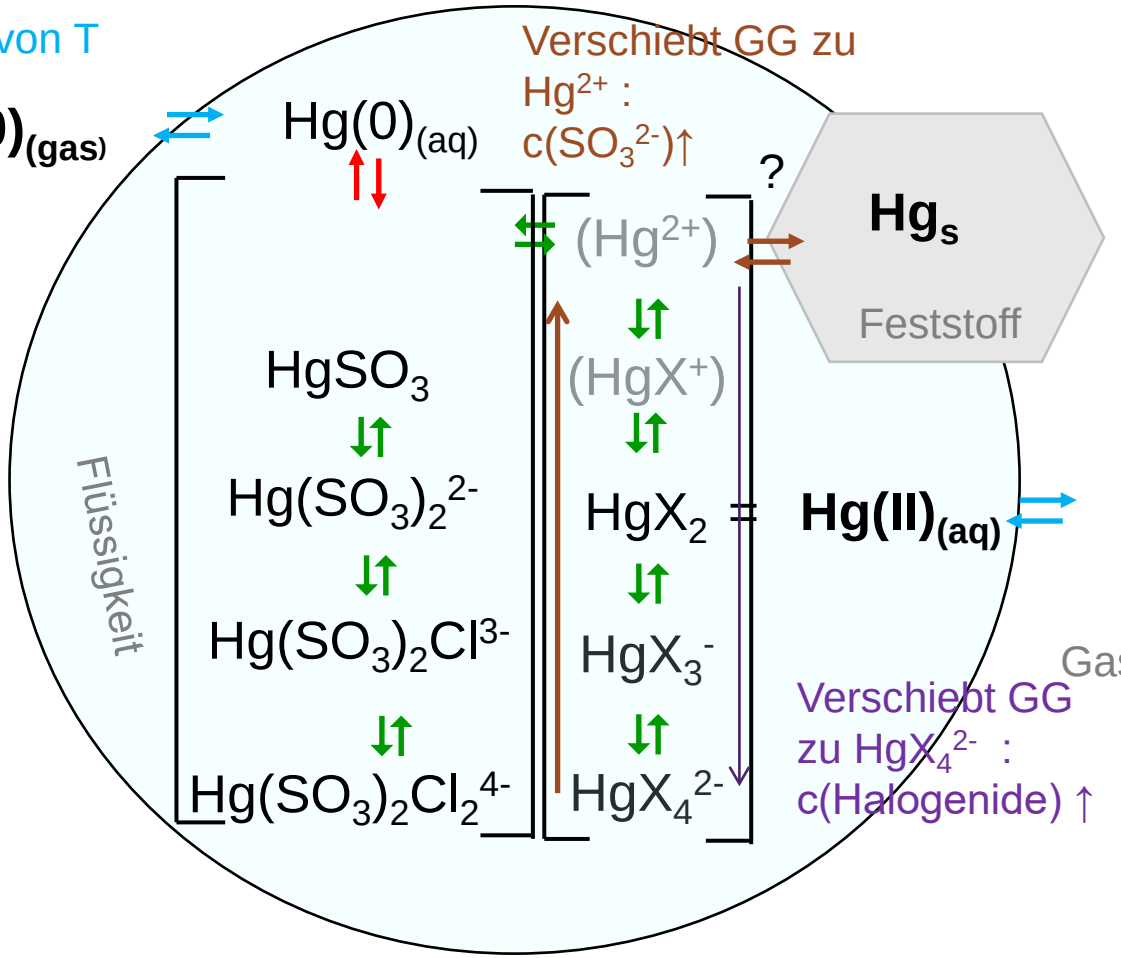
4. Zusammenfassung der Ergebnisse des Forschungsvorhabens

$Hg_g \rightleftharpoons Hg_{aq} \rightleftharpoons Hg_s$

Henry-Gesetz
Eine Funktion von T

Fällung von HgO
Eine Funktion von $c(SO_3^{2-})$
c(Metallen), R, pH, T

Redox-reaktion (aq)
Als Funktion von T, E, K, pH, R



Komplexreaktion
Eine Funktion von T, K, C

R: Redoxpotential
pH: pH Wert
T: Temperatur
K: Stabilitätskonstante
C: Konzentration
E: Standardpotential

Theoretische Berechnungen

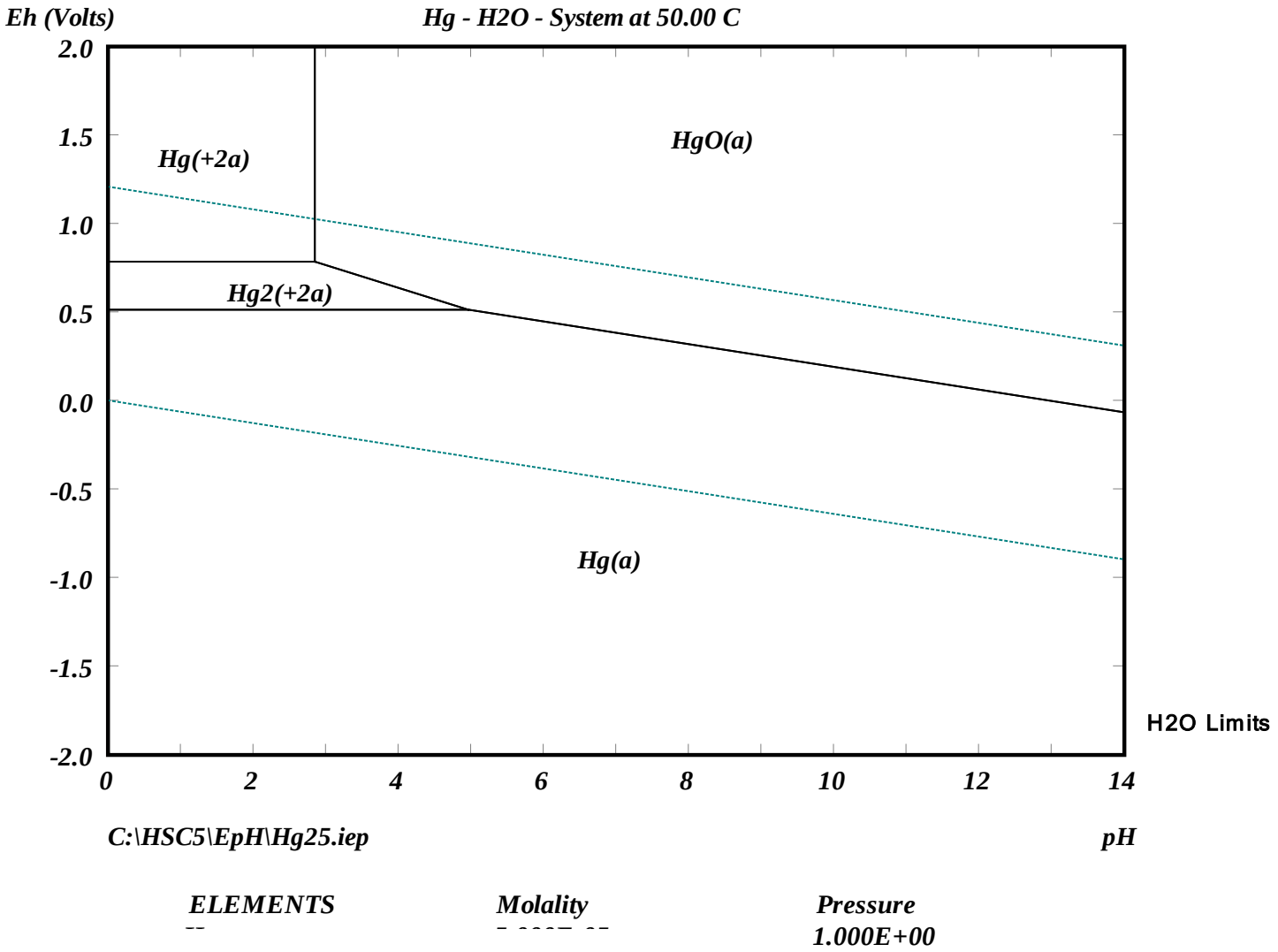
1. Zwei Ansätze

- HSC (Pourbaix-Diagramm)
- Visual MinteQ (Gleichgewichte auf Basis von Aktivitätskoefizienten)

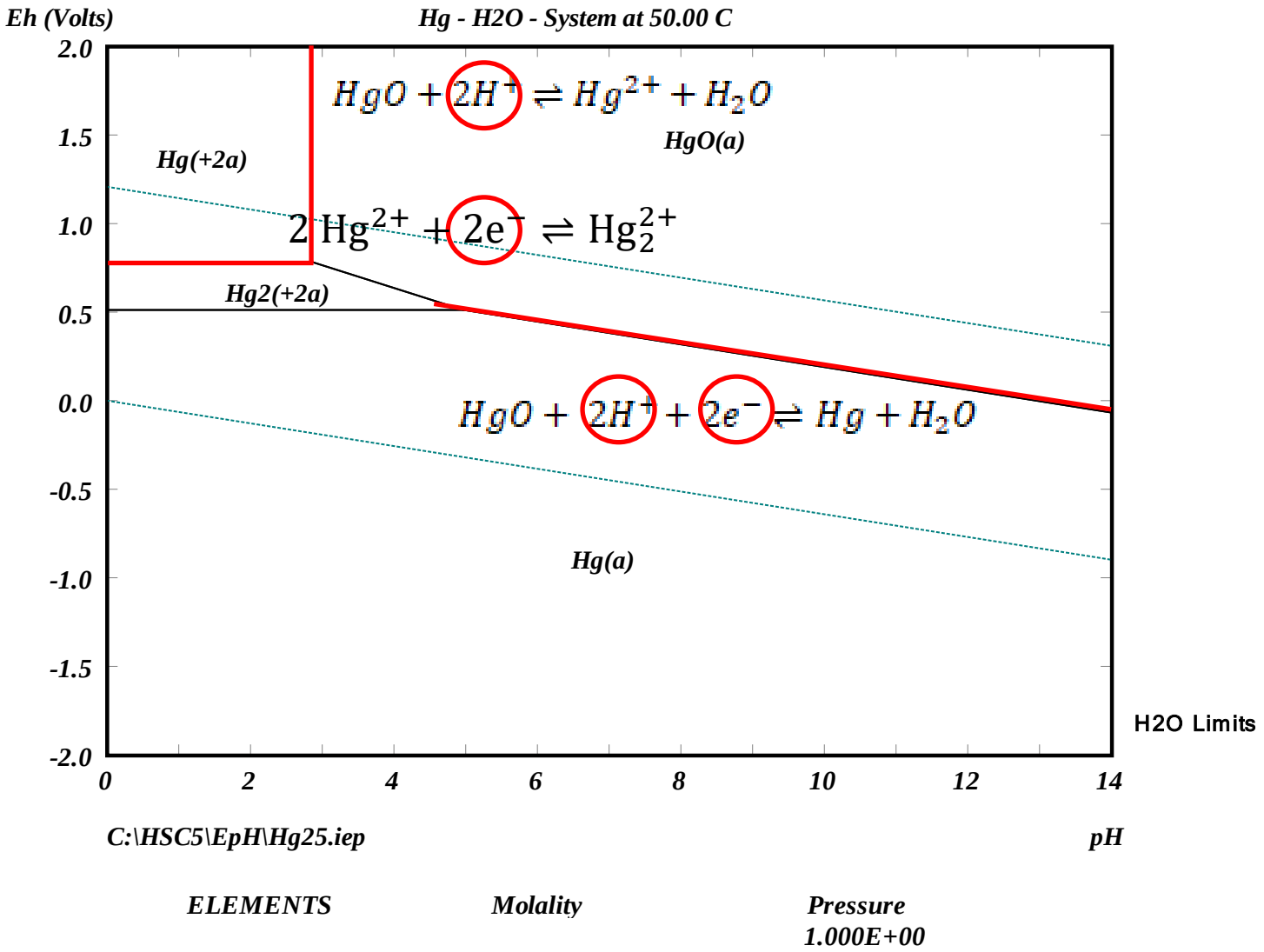
2. Offene Fragen aus der letzten Sitzung

- Welche Oxidationsstufen des Quecksilbers liegen in der Lösung vor?
- Welches sind die thermodynamisch möglichen Verbindungen in der Lösung?
- Können wir hohe Emissionen zwischen Bromid und Sulfit erklären?
- Welcher Feststoff fällt theoretisch in den Lösungen aus?

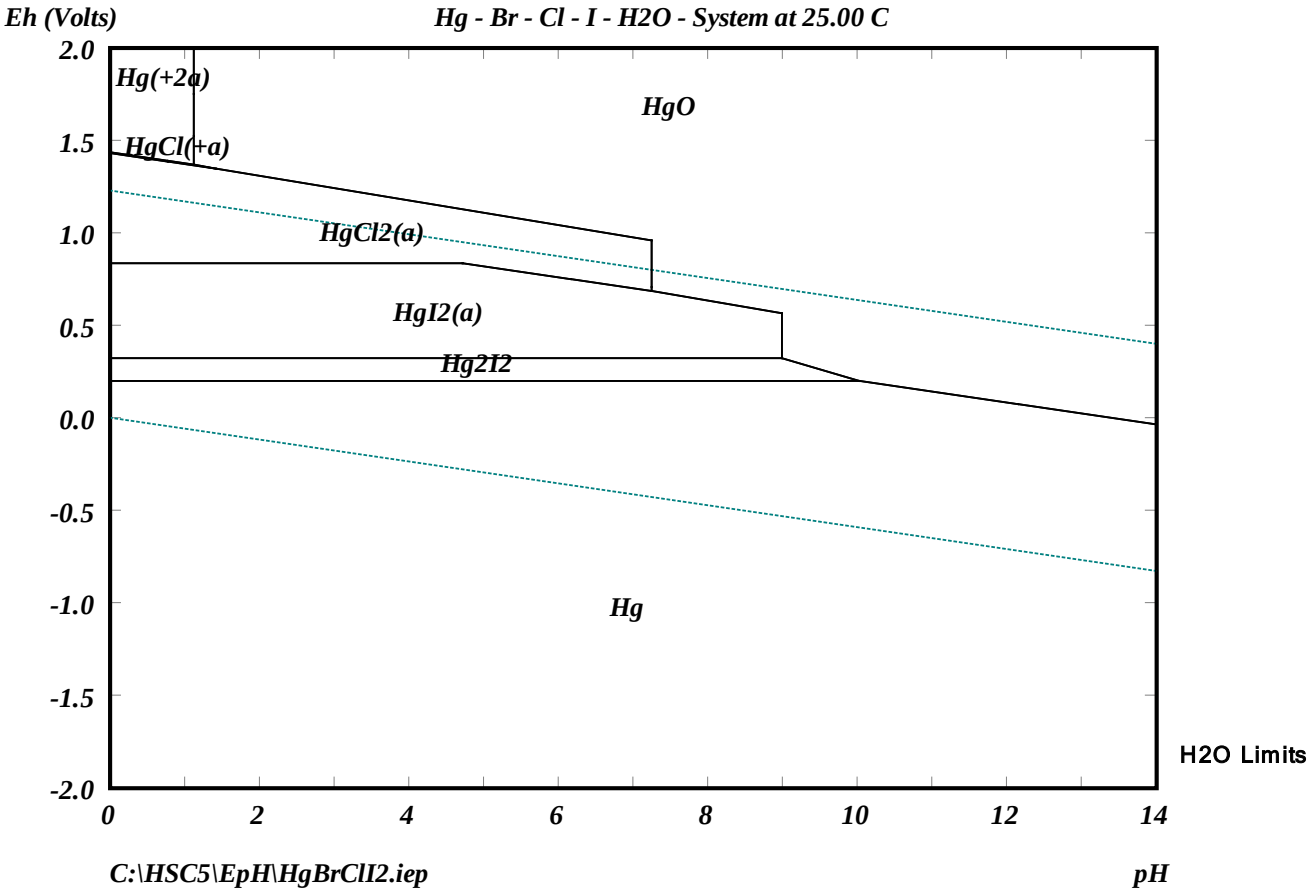
Pourbaix-Diagramm: Hg-H_2O-System



Welche Reaktionen stehen dahinter?

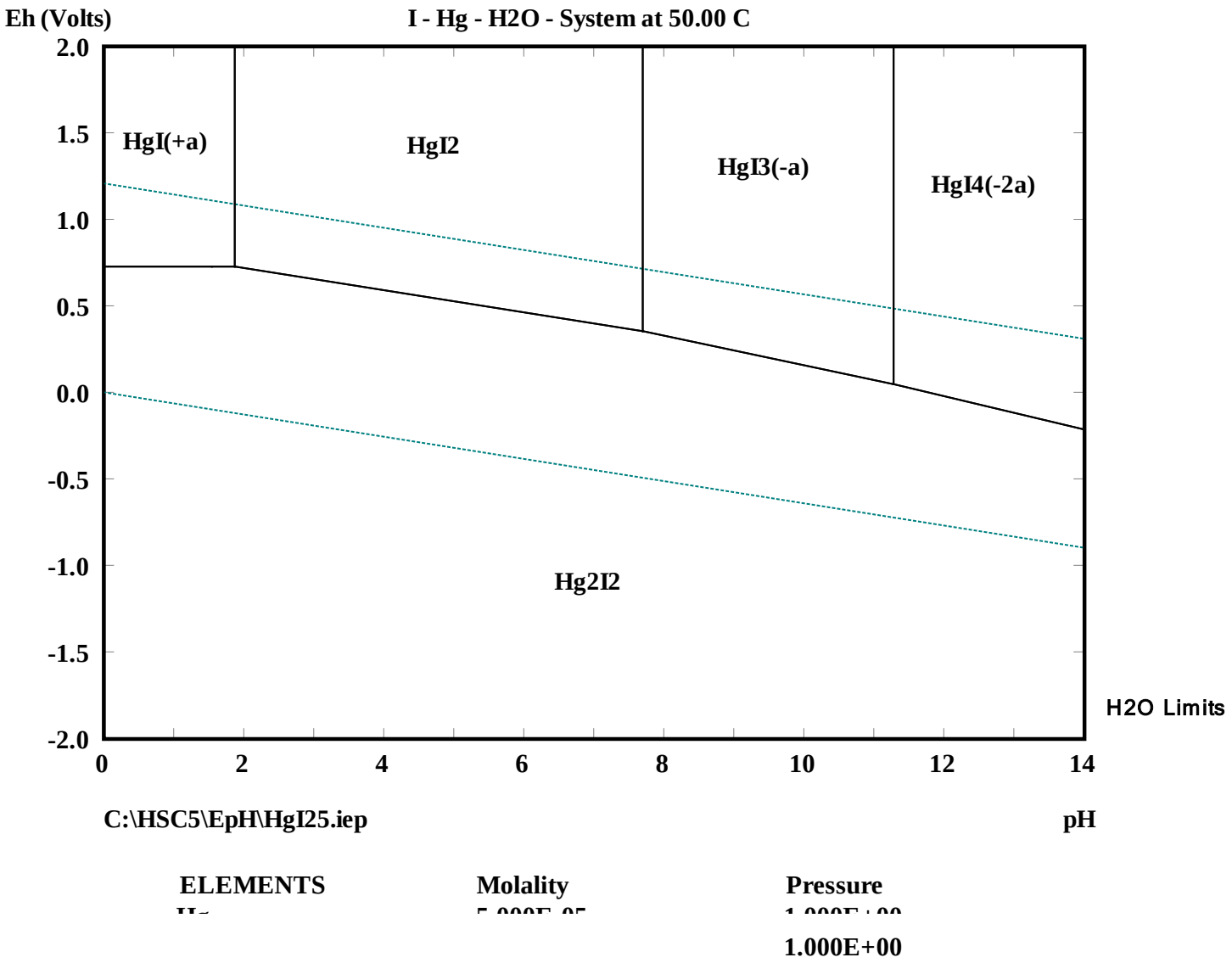


Pourbaix-Diagramm: Gleichgewichte unter den betrachteten Versuchsbedingungen

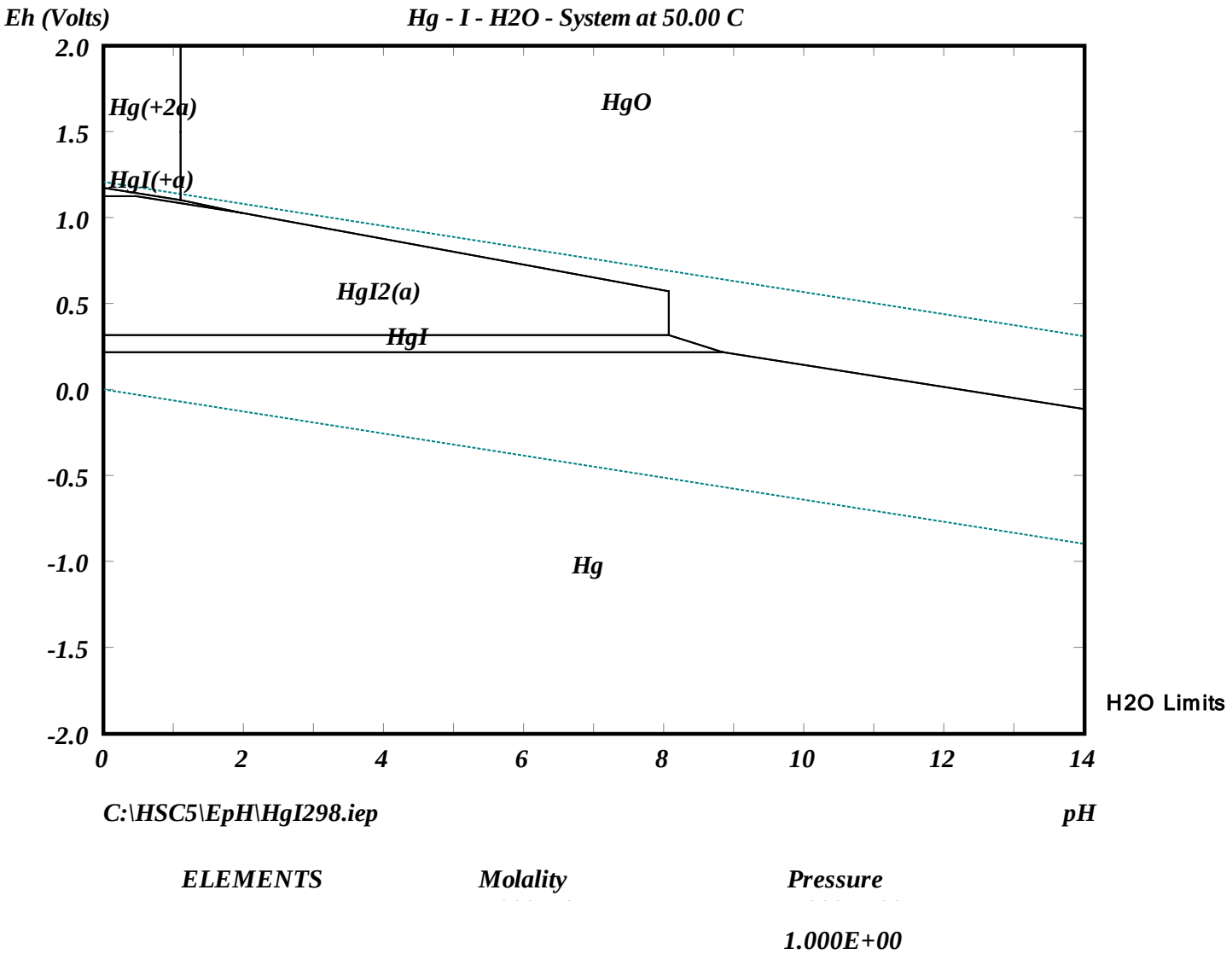


ELEMENTS	Molality	Pressure
Hg	5.000E-05	1.000E+00
Br	1.000E-03	1.000E+00
Cl	1.000E-01	1.000E+00
		1.000E+00

Pourbaix-Diagramm: Hg mit allen in HSC hinterlegten Iodid-Verbindungen



Pourbaix-Diagramm: Mit allen in HSC hinterlegten Hg-Iodid-Verbindungen



Fazit: Pourbaix-Diagramme

Ergebnis:

- In wässriger Phase können Hg-Verbindungen mit der Oxidationsstufe +I entstehen.
- Mit der Betrachtung von nur Hg-Halogenid-Verbindungen (ohne Wechselwirkung der Halogenide mit dem Wasser) können Prozesse abgebildet werden, die unseren Theorien entsprechen.
- Es ist schwierig, Pourbaix-Diagramme für viele Elemente darzustellen, da die Korrelationen aller Elemente untereinander bekannt sein müssen.
- System betrachtet nur thermodynamische Gleichgewichte, die Reaktionskinetik wird nicht berücksichtigt.

Berechnung mittels Visual MinteQ

1. Berechnung von Aktivitätskoeffizienten
2. Berechnungen auf der Basis von Davies
3. Van‘t Hoff‘sche Temperaturanpassung
4. Berechnung einer Momentaufnahme
5. Einstellung eines pH-Wertes

Berechnung der möglichen Feststoffe

Konzentrationen

Component	Total dissolved	% dissolved
Br-1	0.001	100
Cl-1	0.1	100
H+1	0.0001123	100
$Hg(OH)_2$	0.00005	100
Hg_2^{+2}	7.5E-11	100
I-1	0.0001	100

Component	Total dissolved	% dissolved
Br-1	0.001	100
Cl-1	0.1	100
H+1	8.991E-05	100
Hg(OH)2	0.00005	100
Hg2+2	7.50E-11	100
I-1	0.0001	100

Sättigung

Mineral pH5	log IAP	Sat. index	Stoichiometry
Calomel	-12.665	3.998	1 Hg_2^{+2}
Coccinite	-32.769	-0.705	1 $Hg(OH)_2$
$Hg(OH)_2(s)$	-12.815	-9.318	1 $Hg(OH)_2$
$Hg_2(OH)_2(s)$	-0.486	-5.747	1 Hg_2^{+2}
$Hg_2Br_2(s)$	-16.67	3.777	1 Hg_2^{+2}
$Hg_2I_2(s)$	-20.441	5.69	1 Hg_2^{+2}
$HgBr_2(s)$	-28.999	-5.602	1 $Hg(OH)_2$
$HgCl_2(s)$	-24.993	-5.192	1 $Hg(OH)_2$
Montroydite	-12.814	-9.442	1 $Hg(OH)_2$

Mineral pH8	log IAP	Sat. index	Stoichiometry
Calomel	-12.665	3.998	1 Hg_2^{+2}
Coccinite	-32.78	-0.715	1 $Hg(OH)_2$
$Hg(OH)_2(s)$	-6.962	-3.466	1 $Hg(OH)_2$
$Hg_2(OH)_2(s)$	5.514	0.253	1 Hg_2^{+2}
$Hg_2Br_2(s)$	-16.672	3.776	1 Hg_2^{+2}
$Hg_2I_2(s)$	-20.304	5.827	1 Hg_2^{+2}
$HgBr_2(s)$	-29.147	-5.751	1 $Hg(OH)_2$
$HgCl_2(s)$	-25.14	-5.34	1 $Hg(OH)_2$
Montroydite	-6.961	-3.589	1 $Hg(OH)_2$

Berechnung der Hauptquecksilberkomponenten in wässriger Lösung pH 5

Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name
I-1	12.942	I-1	Hg(OH)2	3.816	HgI3-1	Br-1	99.363	Br-1	Cl-1	99.987	Cl-1
	5.724	HgI3-1		1.812	HgCl2 (aq)		0.073	HgBr2 (aq)			
	6.487	HgClI (aq)		1.856	HgCl3-1		0.018	HgBr3-1			
	2.367	HgBrI (aq)		0.86	HgCl4-2		0.043	HgBrCl (aq)			
	1.625	HgBrI3-2		12.975	HgClI (aq)		0.237	HgBrI (aq)			
	1.276	HgBr22-2		0.732	HgBr2 (aq)		0.054	HgBrI3-2			
	0.278	HgBr3I-2		0.123	HgBr3-1		0.128	HgBr2I2-2			
	69.296	HgI2 (aq)		0.869	HgBrCl (aq)		0.083	HgBr3I-2			
Hg2+2	100	Hg2+2		4.734	HgBrI (aq)						
				1.083	HgBrI3-2						
				1.276	HgBr2I2-2						
				0.555	HgBr3I-2						
				69.296	HgI2 (aq)						

Berechnung der Hauptquecksilberkomponenten in wässriger Lösung pH 8

Component	% of total concentration	Species	Component	% of total concentration	Species	Component	% of total concentration	Species	Component	% of total concentration	Species
I-1	15.146	I-1	Hg(OH)2	0.216	Hg(OH)2	Br-1	99.233	Br-1	Cl-1	99.989	Cl-1
	6.536	HgI3-1		4.357	HgI3-1		0.052	HgBr2 (aq)			
	5.408	HgClI (aq)		1.291	HgCl2 (aq)		0.013	HgBr3-1			
	1.971	HgBrI (aq)		1.322	HgCl3-1		0.031	HgBrCl (aq)			
	1.852	HgBrI3-2		0.613	HgCl4-2		0.197	HgBrI (aq)			
	1.241	HgBr2I2-2		10.816	HgClI (aq)		0.062	HgBrI3-2			
	0.23	HgBr3I-2		1.288	HgClOH (aq)		0.124	HgBr2I2-2			
	67.607	HgI2 (aq)		0.52	HgBr2 (aq)		0.069	HgBr3I-2			
Hg2+2	100	Hg2+2		0.087	HgBr3-1		0.219	HgBrOH (aq)			
				0.619	HgBrCl (aq)						
				3.941	HgBrI (aq)						
				1.235	HgBrI3-2						
				1.241	HgBr2I2-2						
				0.461	HgBr3I-2						
				4.38	HgBrOH (aq)						
				67.607	HgI2 (aq)						

Berechnung der Hauptquecksilberkomponenten in wässriger Lösung pH 5 mit $1*10^{-4}$ mol L^{-1} Sulfit

Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name
I-1	12.987	I-1	Hg(OH)2	1.798	HgCl2 (aq)	Br-1	99.365	Br-1	Cl-1	99.987	Cl-1
	6.461	HgClI (aq)		1.842	HgCl3-1		0.073	HgBr2 (aq)	SO3-2	1.061	SO3-2
	2.358	HgBrI (aq)		0.854	HgCl4-2		0.018	HgBr3-1		0.098	H2SO3 (aq)
	1.63	HgBrI3-2		12.923	HgClI (aq)		0.043	HgBrCl (aq)		98.704	HSO3-
	1.275	HgBr2I2-2		0.727	HgBr2 (aq)		0.236	HgBrI (aq)		0.136	Hg(SO3)2-2
	0.277	HgBr3I-2		0.122	HgBr3-1		0.054	HgBrI3-2			
	69.264	HgI2 (aq)		0.863	HgBrCl (aq)		0.128	HgBr2I2-2			
	5.742	HgI3-1		4.715	HgBrI (aq)		0.083	HgBr3I-2			
Hg2+2	100	Hg2+2		1.087	HgBrI3-2						
				1.275	HgBr2I2-2						
				0.553	HgBr3I-2						
				69.264	HgI2 (aq)						
				3.828	HgI3-1						
				0.136	Hg(SO3)2-2						

Berechnung der Hauptquecksilberkomponenten in wässriger Lösung pH 8 mit $1*10^{-4}$ mol L^{-1} Sulfit

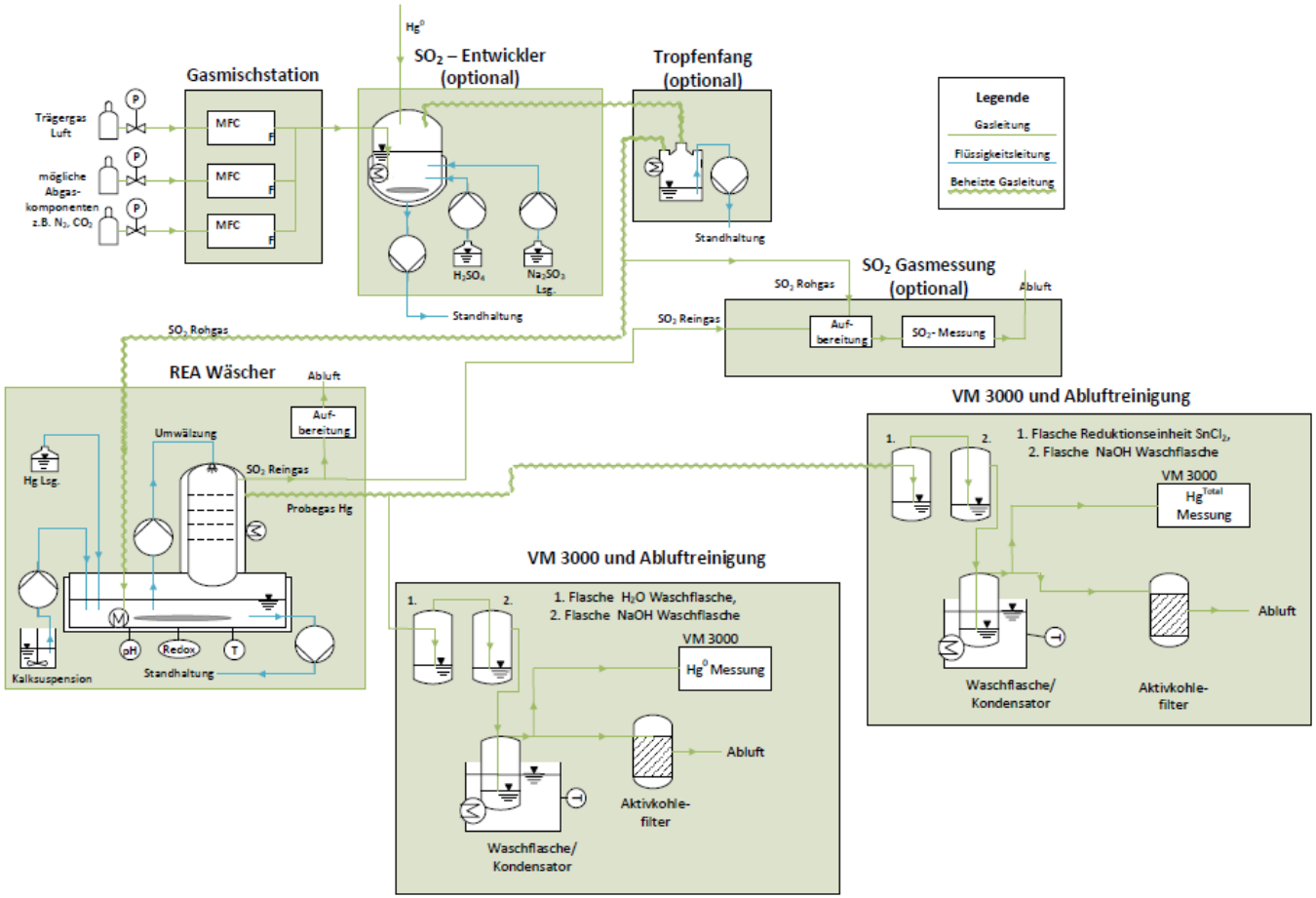
Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name	Component	% of total concentration	Species name
I-1	36.039	I-1	Hg(OH)2	0.026	Hg(OH)2	Br-1	99.233	Br-1	Cl-1	99.998	Cl-1
	1.579	HgClI (aq)		0.158	HgCl2 (aq)		0.052	HgBr2 (aq)	SO3-2	55.296	SO3-2
	0.578	HgBrI (aq)		0.162	HgCl3-1		0.013	HgBr3-1		5.143	HSO3-
	3.077	HgBrI3-2		0.075	HgCl4-2		0.031	HgBrCl (aq)		7.1364	Hg(SO3)3-4
	0.871	HgBr2I2-2		3.158	HgClI (aq)		0.197	HgBrI (aq)		32.4252	Hg(SO3)2-2
	0.068	HgBr3I-2		0.158	HgClOH (aq)		0.062	HgBrI3-2			
	46.957	HgI2 (aq)		0.064	HgBr2 (aq)		0.124	HgBr2I2-2			
	10.802	HgI3-1		0.011	HgBr3-1		0.069	HgBr3I-2			
Hg2+2	0.029	HgI4-2		0.076	HgBrCl (aq)		0.219	HgBrOH (aq)			
Hg2+2	100	Hg2+2		1.156	HgBrI (aq)						
				2.052	HgBrI3-2						
				0.871	HgBr2I2-2						
				0.137	HgBr3I-2						
				0.54	HgBrOH (aq)						
				46.957	HgI2 (aq)						
				7.201	HgI3-1						
				0.015	HgI4-2						
				4.757	Hg(SO3)3-4						
				32.425	Hg(SO3)2-2						

Fazit Visual MinteQ

Ergebnis:

- Die einzigen Quecksilber-Feststoffspezies, die im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, sind Hg(I)-Spezies
- In der wässrigen Phase ist die Hauptverbindung:
  - HgI_2
  - $Hg(SO_3)$ bei einer identischen Sulfit- und Iodid-Konzentration und hohen pH-Werten
- Die Reaktionskinetik wird bei den Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichtes nicht betrachtet

Versuchsaufbau: Wäscher



Prozessbedingte Vorgaben:

1. Bedingungen aus dem Prozess

- Bildung von Gips:
  - SO_2 Dosierung fordert die gleichzeitige Dosierung von Kalk/ Kalkstein oder Kalkmehl zur Bindung des $SO_{2,aq}$
  - Zur Vermeidung von Anbackungen müssen Gips-Impfkristalle vorgelegt werden
    - Die Reinheit von p.a. Gips hat dennoch Verunreinigungen in Konzentrationsbereichen, die den Hg-Konzentrationen entsprechen
    - Selbiges gilt für $Ca(OH)_2$
- Idealer pH-Wert für den Prozess liegt zwischen 5-6

2. Bedingungen aus den Vorversuchen

- Halogenide müssen nicht getrennt betrachtet werden, da die Hg-Halogenide mittels TDS nicht auseinandergehalten werden können.
- Sulfit kann nicht bestimmt werden, daher wird eine definierte Menge zudosiert.

Aussagen aus der Literaturrecherche

3. **Es existiert ein Unterschied zwischen viel und wenig Halogeniden im System[3]**
   - hohe Halogenid-Konzentration stabilisiert Hg in der wässrigen Phase.

4. **Vierfach koordinierte Komplexe stabilisieren Hg in der wässrigen Phase[3]**
   - Hoher Halogenidgehalt
   - Hoher Sulfitgehalt (u.E. vierfach Kooridierung nicht geklärt)

5. **Weitere Verunreinigungen haben einen Einfluss auf die „Fällung“ des Hg[4, 5]**
   - Fe(III)
   - Al
   - Se
   - Sulfit min 300 mg/L „drückt“ Hg in den Feststoff [6]

6. **Das Redoxpotential hat einen Einfluss auf die Hg-Einlagerung in den Gips [6]**

Versuchsdurchführung

Ermittlung der Nulllinie

- **1,4 L Vorlage Wäschersuspension**
- **4 Gips-Probenahmen:**
  1. **Nach 30 Minuten ohne Beeinflussung des Systems**
  2. **Nach 30 Minuten mit Zugabe von Oxi-Luft**
  3. **Nach 30 Minuten mit Animpfung mit Sulfit**
  4. **Nach 30 Minuten mit Zugabe von Oxi-Luft**
- **2000 $mg*m^{-3}_N$ SO_2**
- **Kalkzugabe mit $CaCO_3$ bzw. $Ca(OH)_2$**

Ermittlung des Einflusses des Redox-Potentials

Ermittlung des Einflusses von Sulfit

Ermittlung des Einflusses verschiedener Metallverunreinigungen

Wäscherversuche

Nr.	Hg-Spezies	c(Hg) [mg*L^{-1}]	Gips	Halogenide	Metalle	Kalk
1	$Hg(NO_3)_2$	10	12%	Nein	Nein	$Ca(OH)_2$
2	$HgCl_2$	1	12%	Wenig	Nein	$Ca(OH)_2$
3	$HgCl_2$	10	12%	Wenig	Nein	$Ca(OH)_2$
4	$HgCl_2$	10	12%	Viel	Nein	$Ca(OH)_2$
5*1	$HgCl_2$	10	12%	Wenig	Ja	$CaCO_3$
6*2	$HgCl_2$ Real Suspnesion	10 +x	12%	Nicht bekannt	Ja, welche ist nicht bekannt	$CaCO_3$

*1 5. Probenahme nach Dosierung eines Fällungsmittels zur besseren Identifizierung von HgS

*2 5. Probenahme Oxi-Luft abgestellt zur Identifizierung von evtl. Rücklösungen

Halogenid-Konzentrationen

	Cl^-	Br^-	I^-
	[mol*L^{-1}]	[mmol*L^{-1}]	[mmol*L^{-1}]
c(Hal) wenig	0,03	0,027	0,005
c(Hal) viel	0,5	1,2	0,15

HgX_2

HgX_3^-
HgX_4^{2-}

Werte sind in Anlehnung von Suspensionszusammensetzungen der Industrie gewählt

Konzentrationen von Metallen und weiteren Verunreinigungen

Verunreinigungen $CaCO_3$ RFA							
$MgCO_3$	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	SO_3		
1,5 %	0,3 %	0,13%	0,13%	0,035%	0,019		

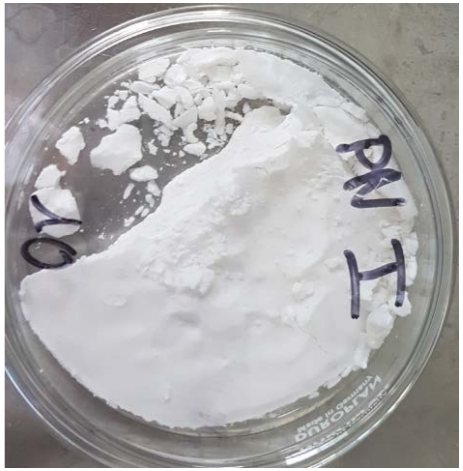
Verunreinigungen $CaCO_3$ Königswasseraufschluss							
[mg*Kg^{-1}]							
As	Cd	Cr	Ni	Pb	Ti	Cu	Zn
0,4	<0,1 000	4,06	4,15	1,62	<0,100	4,15	12,3

Verunreinigungen Gips RFA			
[ppm]			
Si	Ag	Fe	Cu
570	120	80	50

Probenstabilisierung

1. Feststoffe

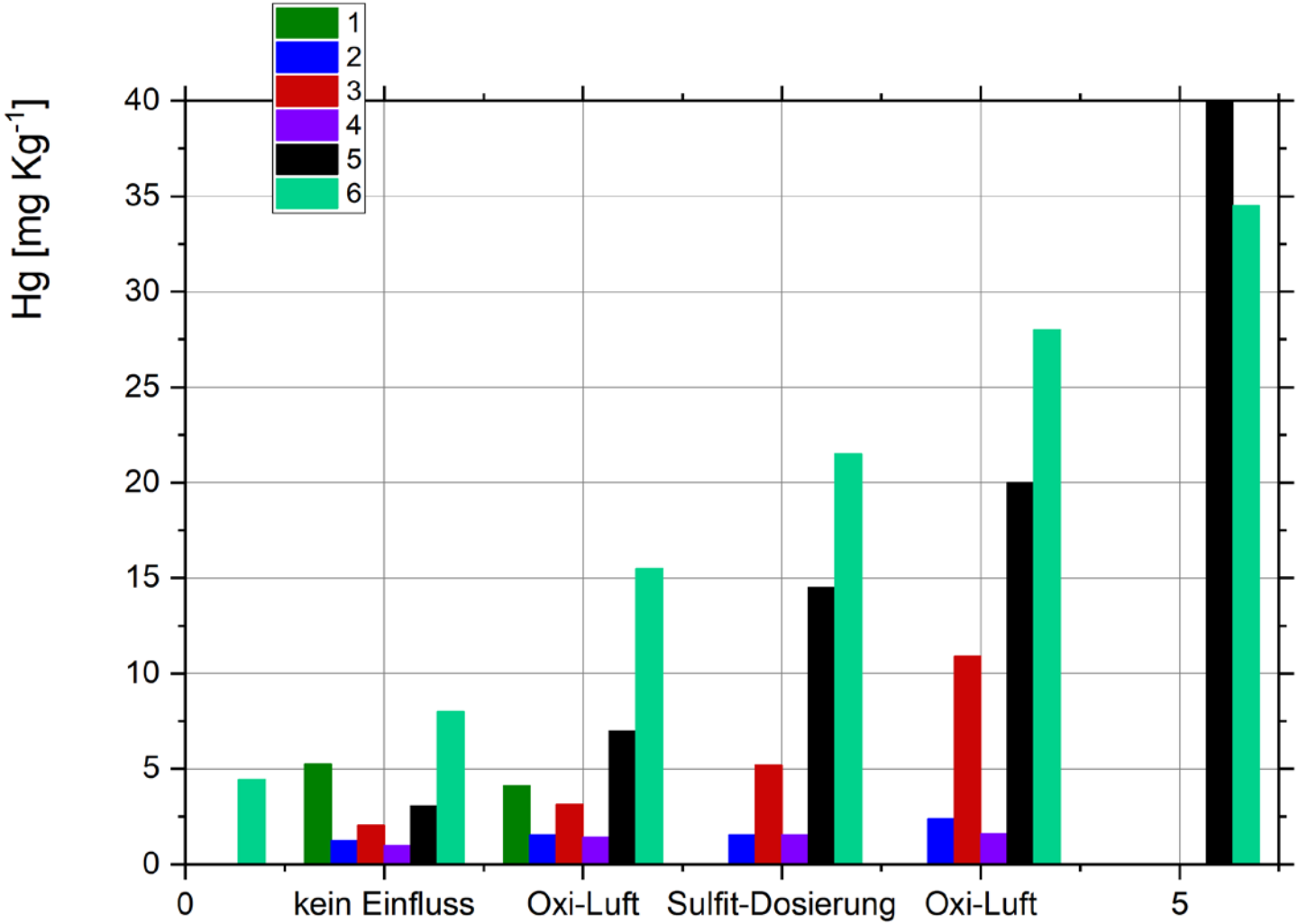
- Trocknung mit hohen Temperaturen geht nicht
- ➢ **Gefriertrocknung**
- Validierung des Systems mittels Vergleich einer nicht behandelten Probe und einer behandelten Probe



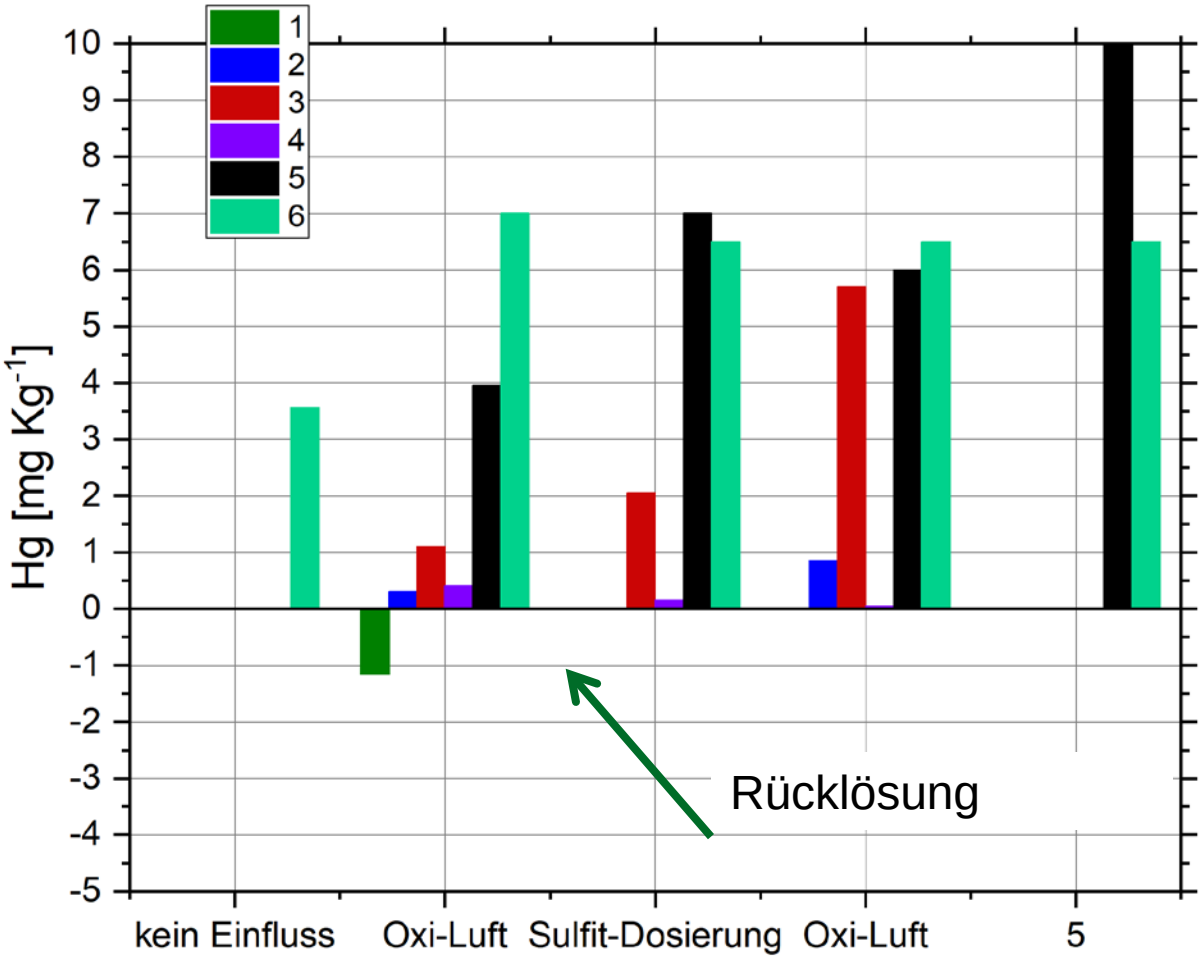
2. Flüssigkeiten

- Dichromatlösung (gem. DIN Probenahme von Flüssigkeiten zur Hg-Beprobung)

Hg-Einlagerung in den Feststoff



Hg-Einlagerungen in den Feststoff (Differenz)

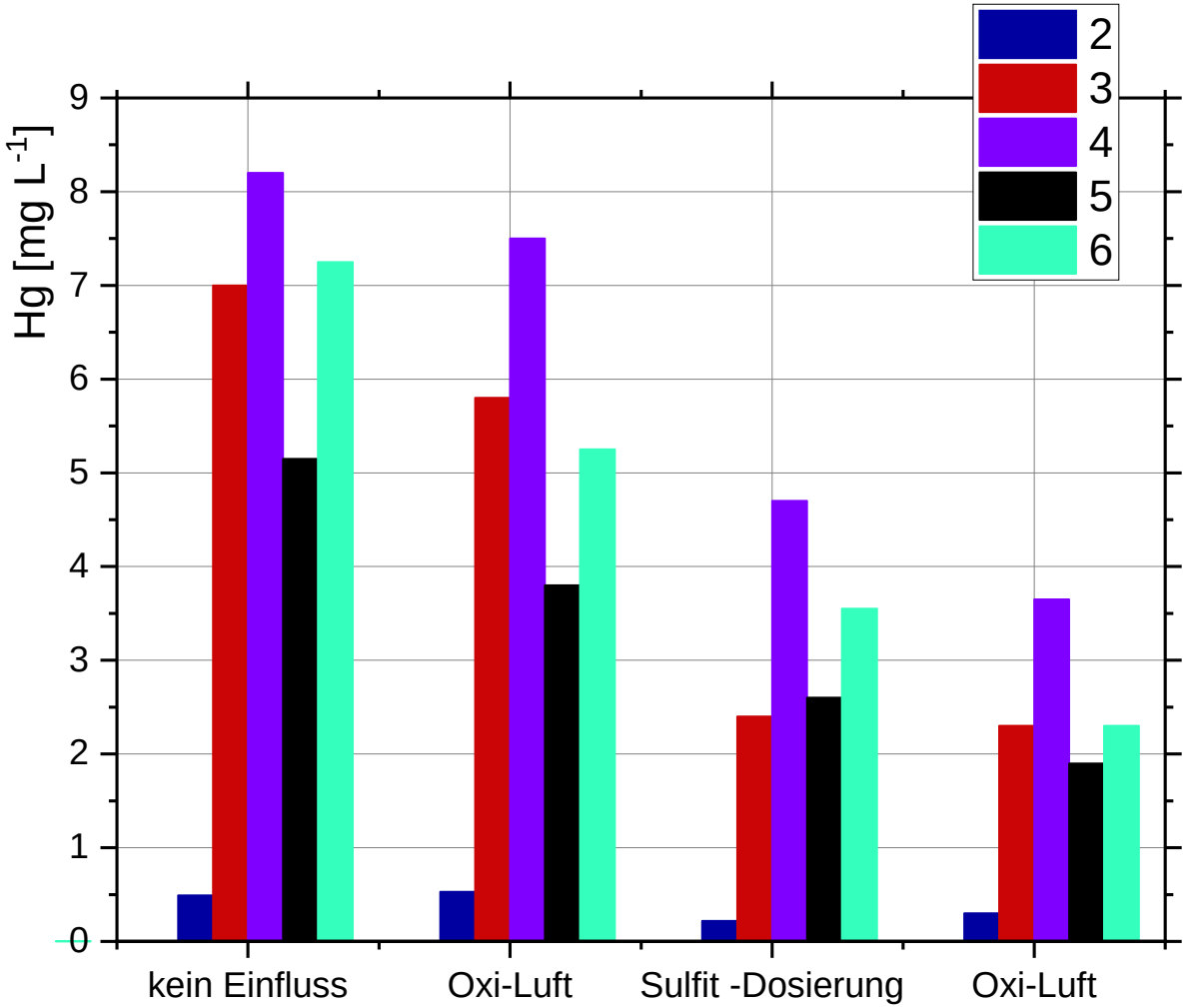


Wenig Halogenide (3)

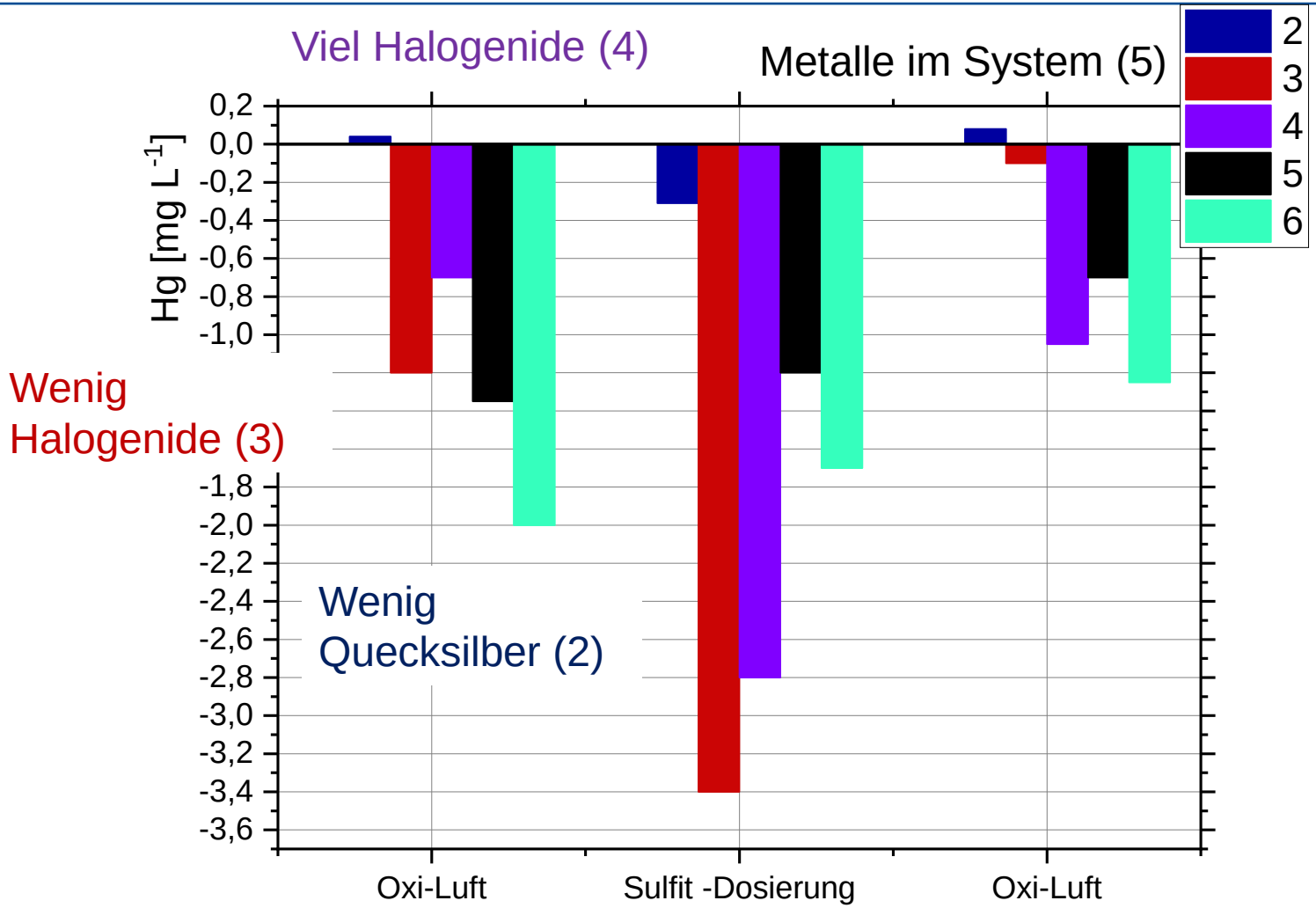
Viel Halogenide (4)

Metalle im System (5)

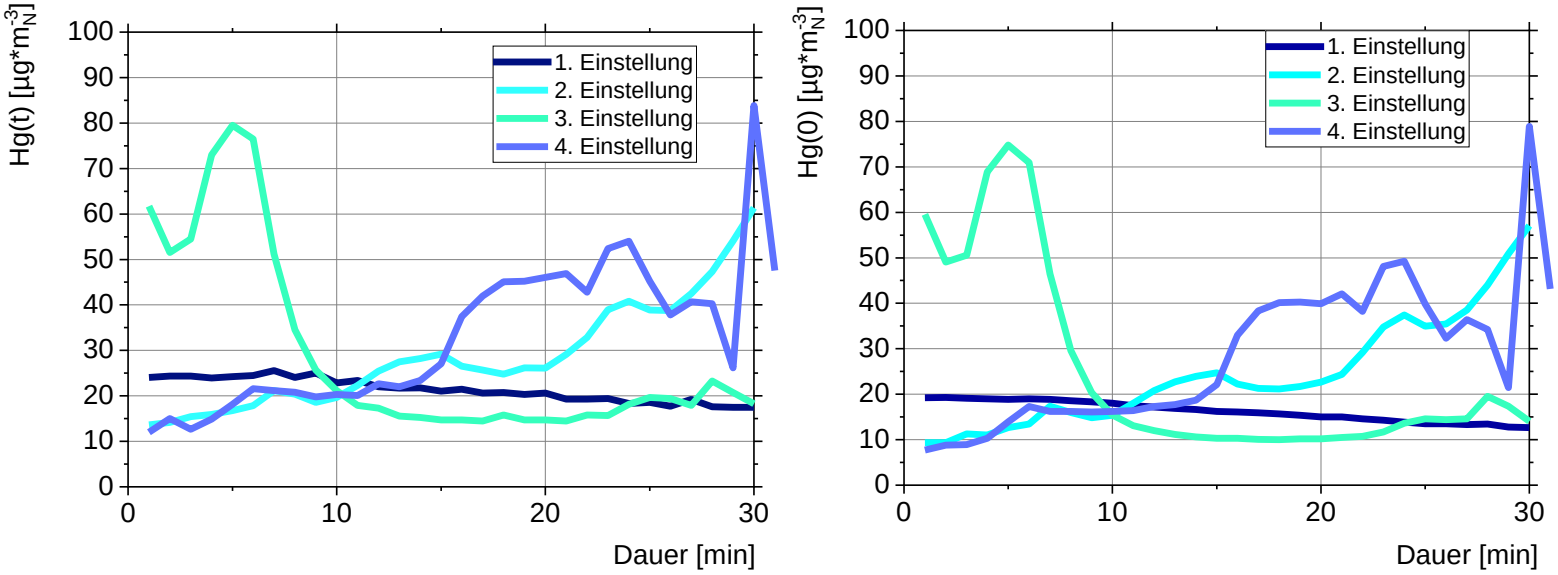
Hg-Stabilisierung in der wässrigen Phase



Hg-Stabilisierung in der wässrigen Phase (Differenz)



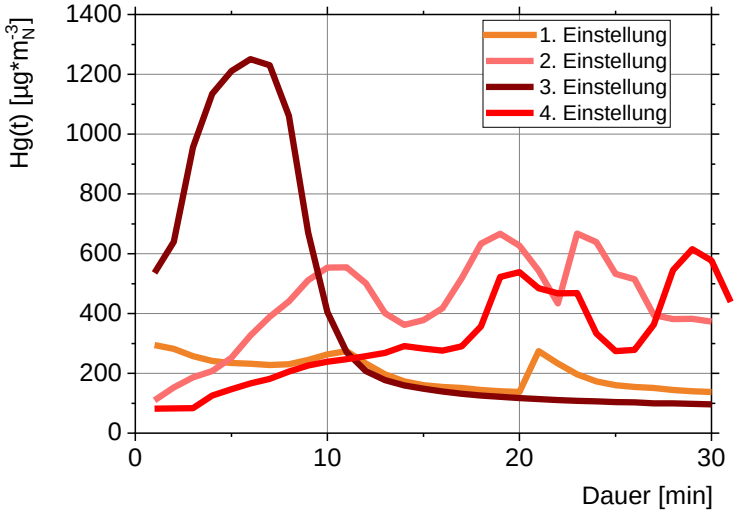
Reemissionen auf Basis von Gleichgewichtsänderungen

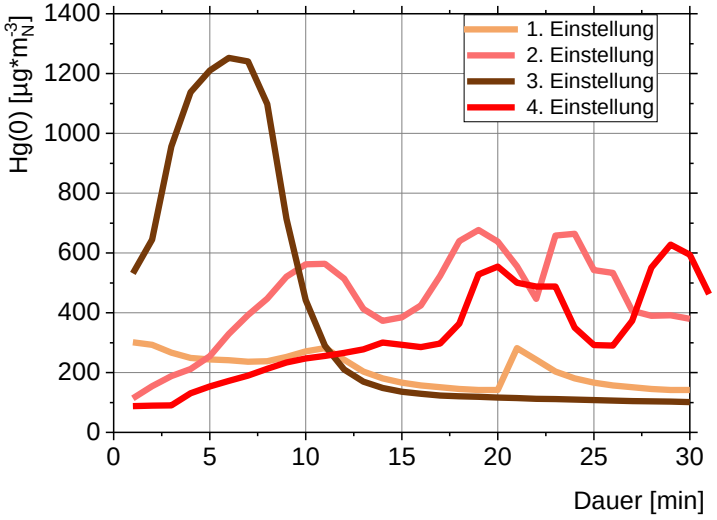


Versuchsreihe 2

- Sulfit-Dosierungspeak
- Erhöhung der Emissionen bei Zugabe von Sauerstoff
- Emissionen zwischen 10-60 µg m^{-3}_N
- Emissionsänderungen bei Eingriff in das System?
- Oder durch Redoxpotentialanhebung?

Reemissionen auf Basis von Gleichgewichtsänderungen

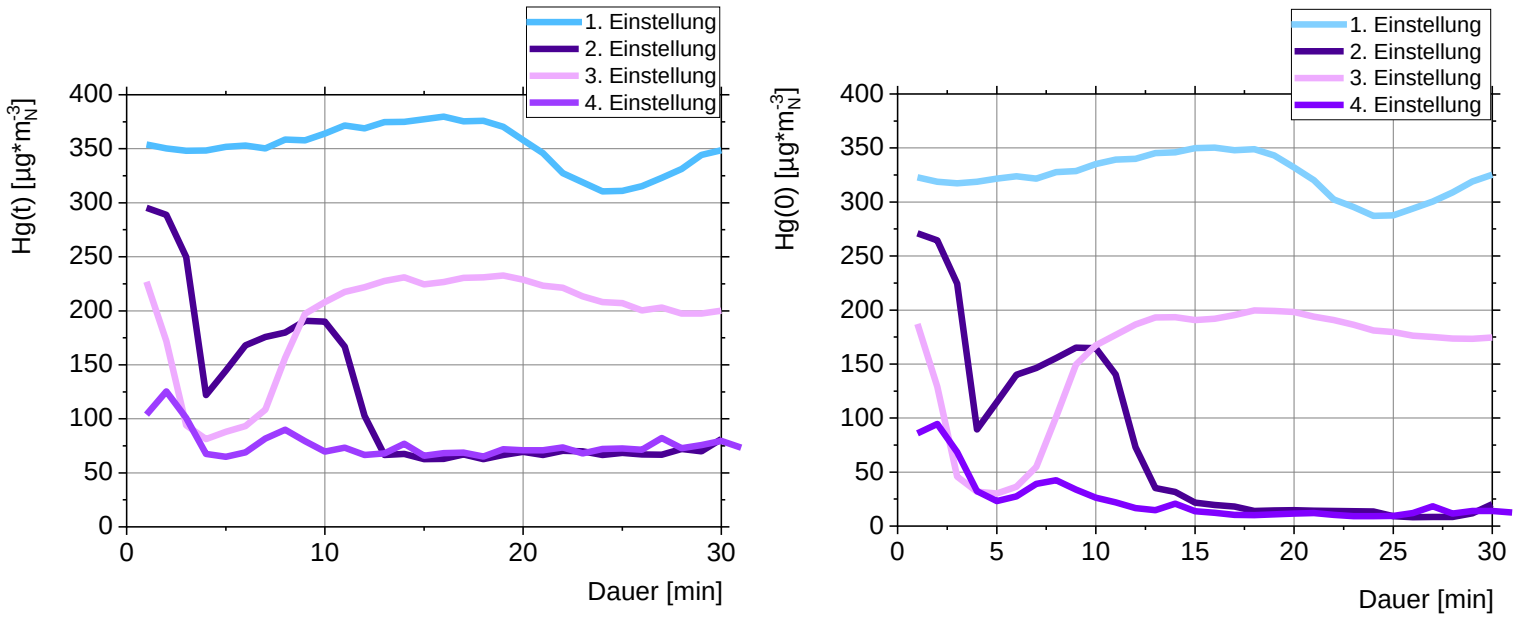




Versuchsreihe 3

- Sulfit-Dosierungspeak
- Erhöhung der Emissionen bei Zugabe von Sauerstoff
- Emissionen zwischen 100-600 µg m^{-3}_N
- Emissionsänderungen bei Eingriff in das System?
- Oder durch Redoxpotentialanhebung?

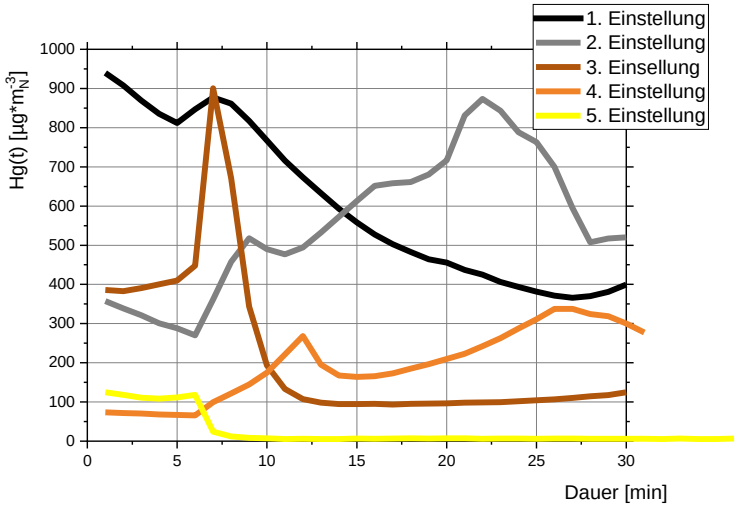
Reemissionen auf Basis von Gleichgewichtsänderungen

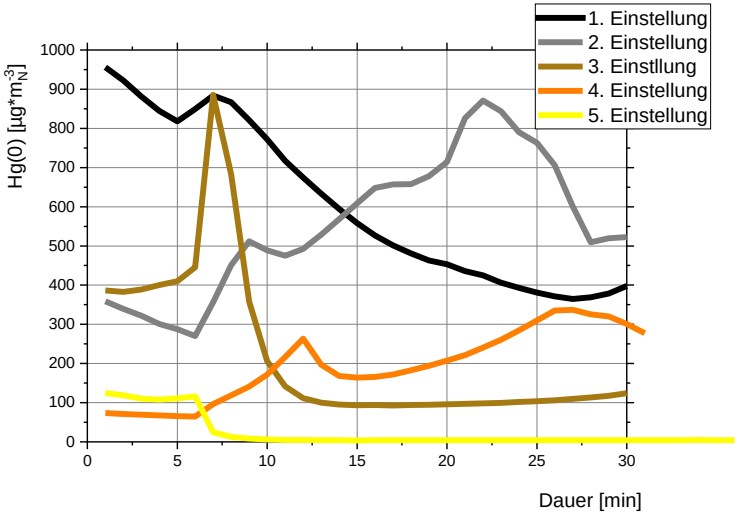


Versuchsreihe 4

- Emissionsabfall bei Sulfit-Dosierung
- Abnahme der Emissionen bei Zugabe von Sauerstoff
- Emissionen zwischen 350-70 µg m^{-3}_N
- Hg(t) > Hg(0)
- Emissionsänderungen bei Eingriff in das System?
- Oder durch Redoxpotentialanhebung?

Reemissionen auf Basis von Gleichgewichtsänderungen

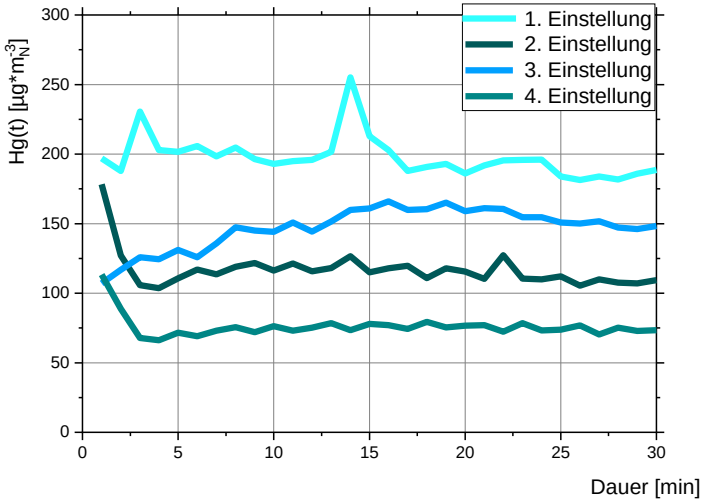


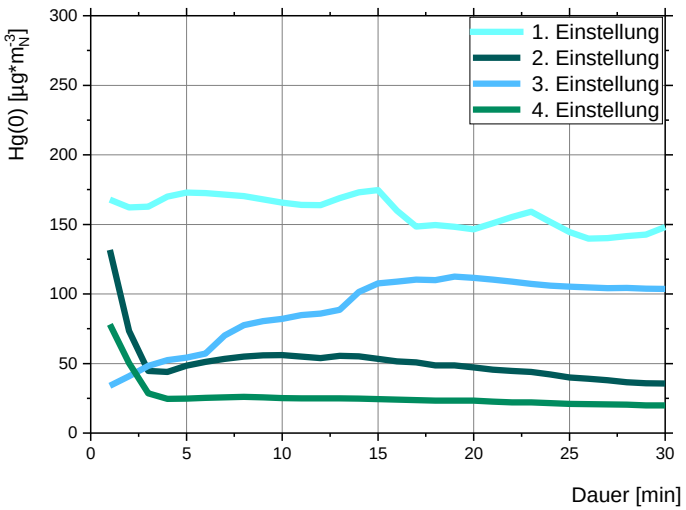


Versuchsreihe 5

- Sulfit-Dosierungspeak
- Erhöhung der Emissionen bei Zugabe von Sauerstoff
- Emissionen zwischen 900-100 µg m^{-3}_N
- Zugabe sulfidisches Fällungsmittel führt zu Emissionen <10 µg m^{-3}_N
- Emissionsänderungen bei Eingriff in das System?
- Oder durch Redoxpotentialanhebung?

Reemissionen auf Basis von Gleichgewichtsänderungen

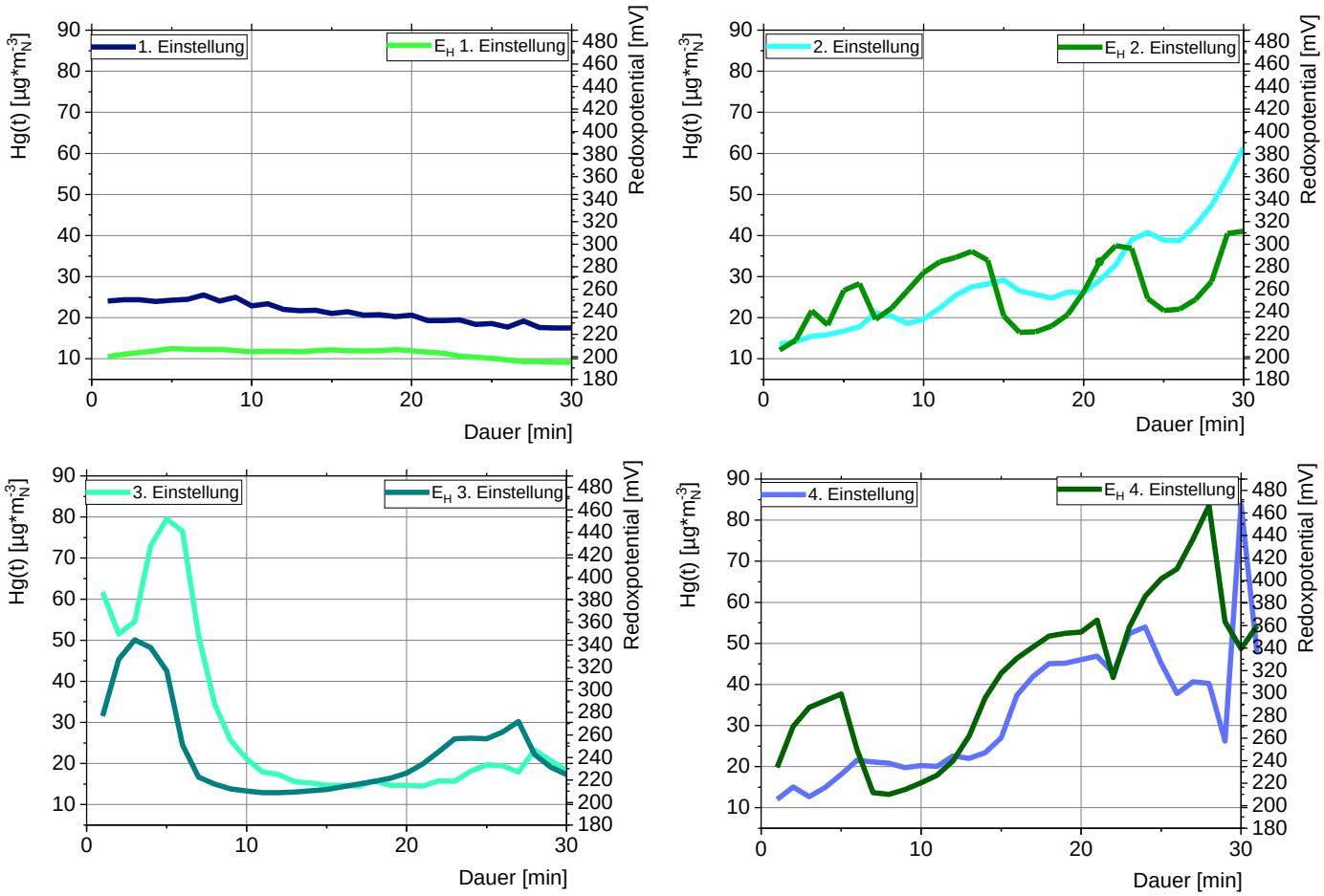




Versuchsreihe 6: reale Suspension

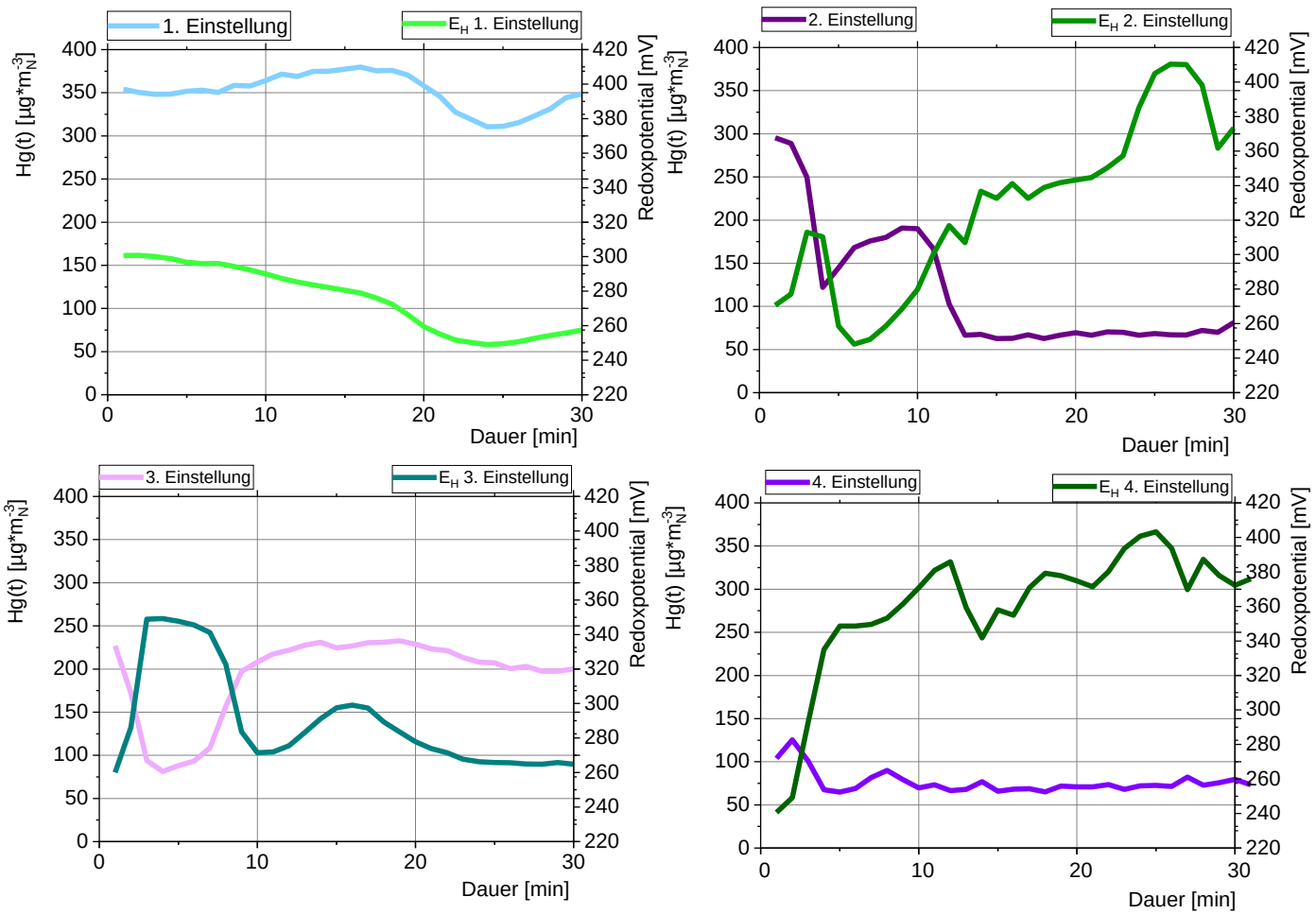
- Kein Sulfit-Dosierungspeak
- Absenkung der Emissionen bei Zugabe von Sauerstoff
- Emissionen zwischen 200-75 µg m^{-3}_N
- Stabiler Emissionsverlauf
- Hg(t) > Hg(0)
- Emissionsänderungen bei Eingriff in das System?
- Oder durch Redoxpotentialanhebung?

Vergleich Reemissionen mit dem Redoxpotential



Versuchsreihe 2:

Vergleich Reemissionen mit dem Redoxpotential



Versuchsreihe 4:

Hypothesen aus den Ergebnissen für Hg_S:

1. Metalle und andere Verunreinigungen erhöhen den Hg-Gehalt in der Feststoffphase. Dieser Einfluss ist unabhängig von Parameteränderungen im Prozess.

2. Halogenide unterdrücken die Einbindung von Hg in den Feststoff.

3. Eine hohe Sulfitkonzentration und ein angehobenes Redoxpotential können zur Einlagerung von Hg in den Feststoff führen. Dieser Einfluss ist zum Einfluss hoher Halogenidkonzentrationen gegenläufig.

4. In den Hg-Konzentrationsbereichen, in denen gearbeitet wurde, hat die Höhe der Quecksilberkonzentration in der flüssigen Phase keinen Einfluss auf die Quecksilberkonzentration im Feststoff.

Hypothesen aus den Ergebnissen für Hg_{aq}:

1. Hohe Halogenidkonzentrationen halten die höchsten Quecksilberkonzentrationen in der wässrigen Phase.

2. Die Dosierung von Sulfit führt in metallfreien Systemen zu einer extremen Abnahme der Hg_{aq} Konzentration.

3. Metalle haben einen starken Einfluss auf die Auswirkung von Sulfit im System.

Hypothesen aus den Ergebnissen für Hg_g:

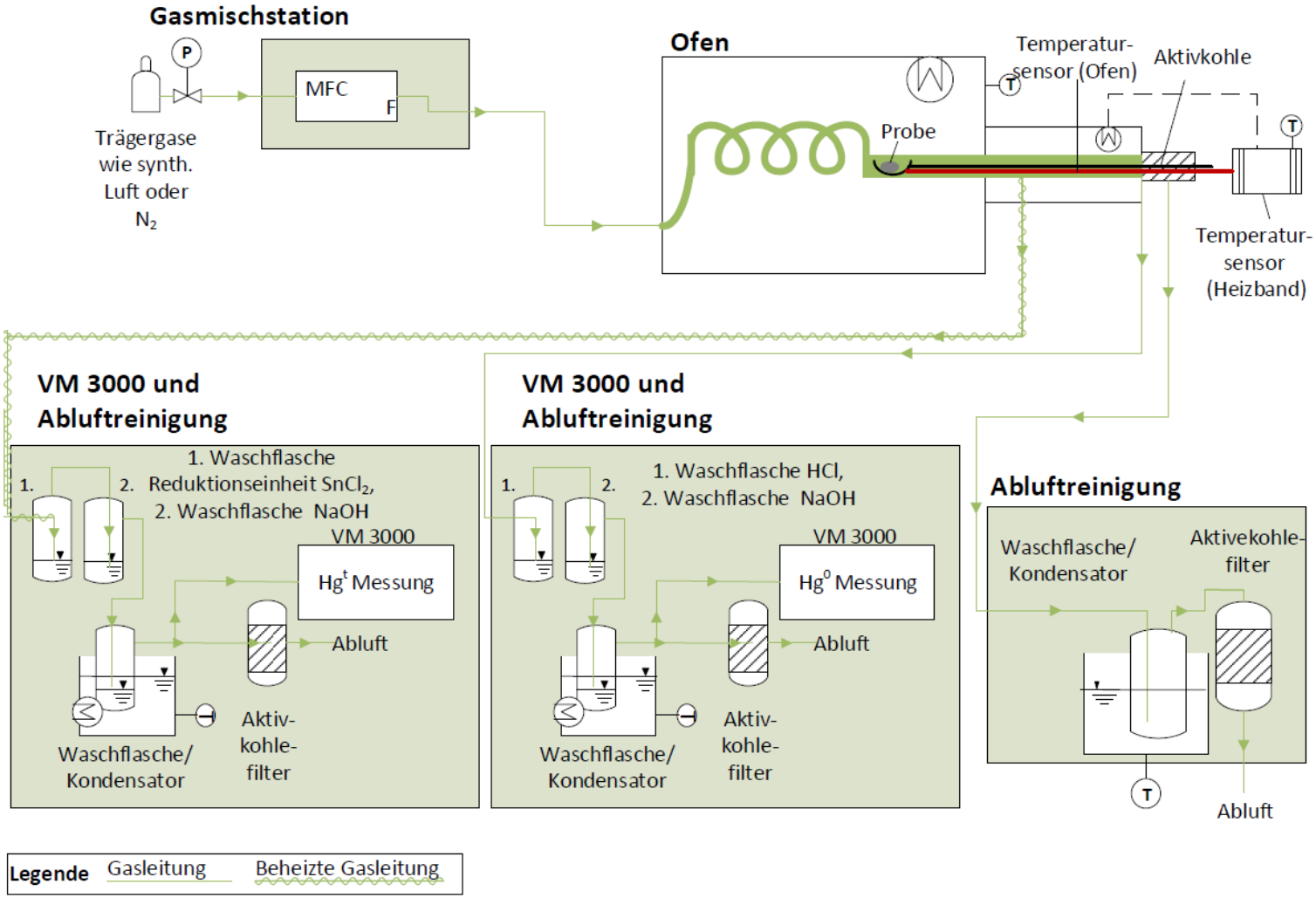
1. Niedrige Halogenidkonzentrationen: GG Änderungen führen zu einem Anstieg in den Emissionen.

2. Hohe Halogenidkonzentrationen: GG-Änderungen führen zu einer Abnahme in den Emissionen.

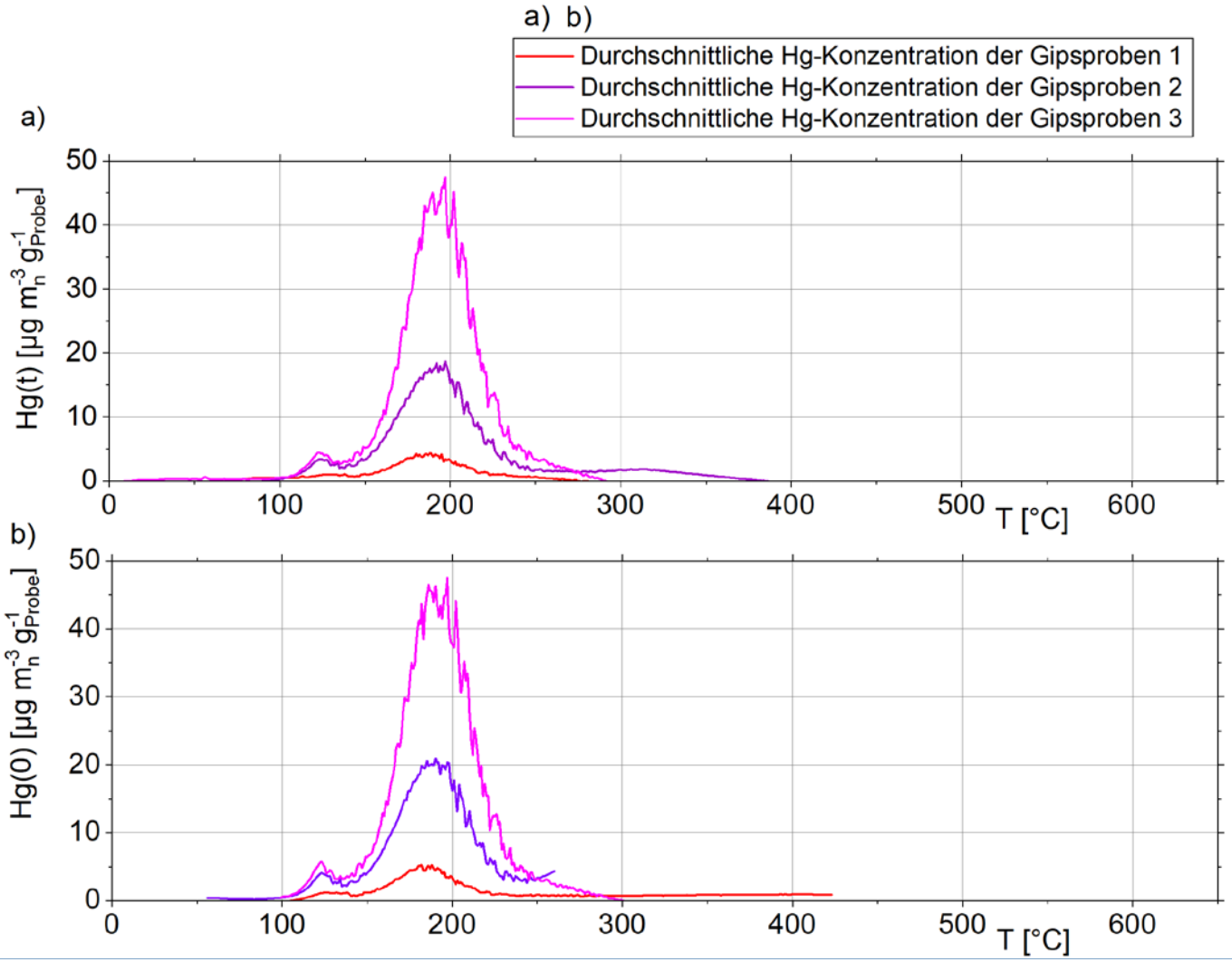
3. Hohe Halogenidkonzentrationen: führen zu den niedrigsten Emissionswerten und den stabilsten Emissionsverläufen.

4. Die Änderung der Hg-Emissionen kann nicht einwandfrei der Redoxpotentialänderung zugeordnet werden. Teilweise ist eine Korrelation zu sehen, jedoch:
   - ist keine eindeutige Kausalität zu erkennen und
   - die Korrelation wechselt von positiv zu negativ in verschiedenen Einstellungen

Versuchsaufbau: TDS



Übersicht Hg-Konzentrationen in Gips



Identifizierung Hg-Spezies

Annahme:

- Punktuelle pH Verschiebungen an Kalk bzw. Gips-Partikel im pH Wert-Bereich führen zur $Hg(OH)_2$ Spezies als dominierende Hg-Spezies
- Laut Literatur ist HgO (gelb) die Feststoffspezies von $Hg(OH)_2$
- Fe(III) unterstützt die Flockung von Hg_s

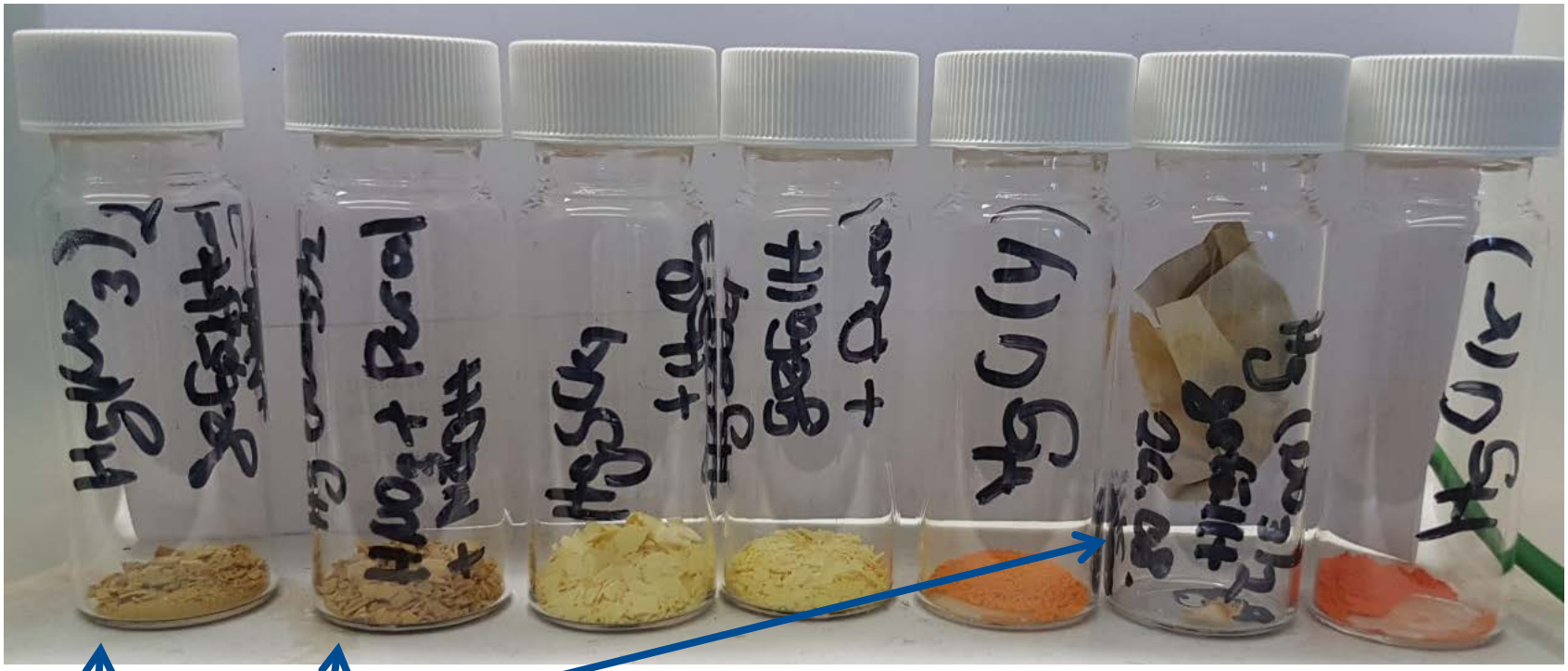
Test: Über welchen Liganden findet die Fällung statt? :

$HgSO_4$ bzw. $Hg(NO_3)_2$ fällen teilweise als HgO (gelb) aus, nach Lösung in Säure und späterem Anheben des pH Wertes >3 [8]

$HgCl_2$ fällt teilweise als HgO (gelb) aus, bei pH Werten > 5,3 [8]

Es wird zur leichteren Handhabbarkeit der Probe als Flockungsmittel Pural NF eingesetzt, um Wirkung von Fe(III) auszuschließen.

Fällungsprodukte und Reinstoffe



$Hg(NO_3)_2$ gefällt

$HgSO_4$ gefällt

HgO (y) Reinstoff

HgO (r) Reinstoff

Fällungsprodukte

$HgCl_2$ gefällt

Hg_2SO_4 gefällt

$HgBr_2$ gefällt

$Hg_2(NO_3)_2$ gefällt

HgS
Fällungsversuch

$Hg_2(NO_3)_{2\ aq}$ gefällt

Fällungsprodukte

Hg-Halogenide gefällt

Hg-Sulfate gefällt

$Hg^{2+/+}$ gefällt

Fazit aus dem 2. PA zur Spezies in der Gipsprobe

1. **Die Hg-Spezies im Gips ist Hg-O-X, über welchen Liganden die Reaktion läuft, ist noch nicht bekannt**

2. **Fällungsprodukt von Hg im Gips**
   - Keine Fällung über Hg-S-Verbindung
   - Fällung über Feststoff:
     - Lösung nicht schnell genug,
     - „Footprint“ der Spezies ist immer zu erkennen
   - Hg^{2+} / Hg^{+}_{aq} liefern beste Reproduktion des Peaks der Gipsprobe
   - Hg_{aq} – wird gefällt
   - Hg^{+}_{aq} (niedrige Konzentrationen) bildet am Besten die unbekannte Spezies im Gips ab.

3. **Sulfit, Metalle oder Halogenide entscheiden darüber wie viel, nicht aber welche Spezies in den Feststoff eingelagert wird**

Weitere Fällungsversuche

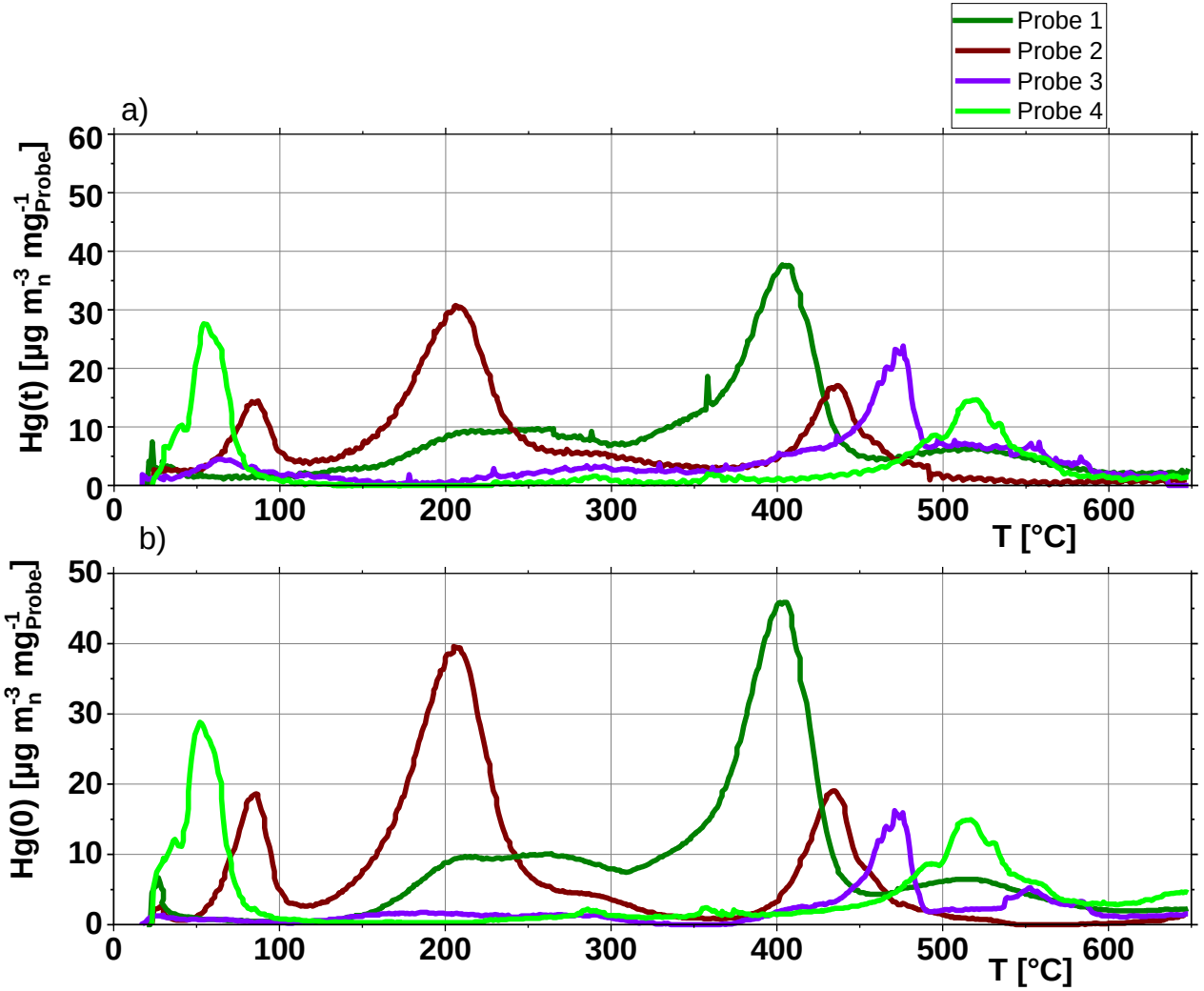
1. Hg-Halogenide Feststoffe gefällt mit NaOH

- $HgCl_{2,\ gefällt}$ Probe 1
- $Hg_2Cl_{2,\ gefällt}$ Probe 4
- $HgBr_{2,\ gefällt}$ Probe 2
- $HgI_{2,\ gefällt}$ Probe 3

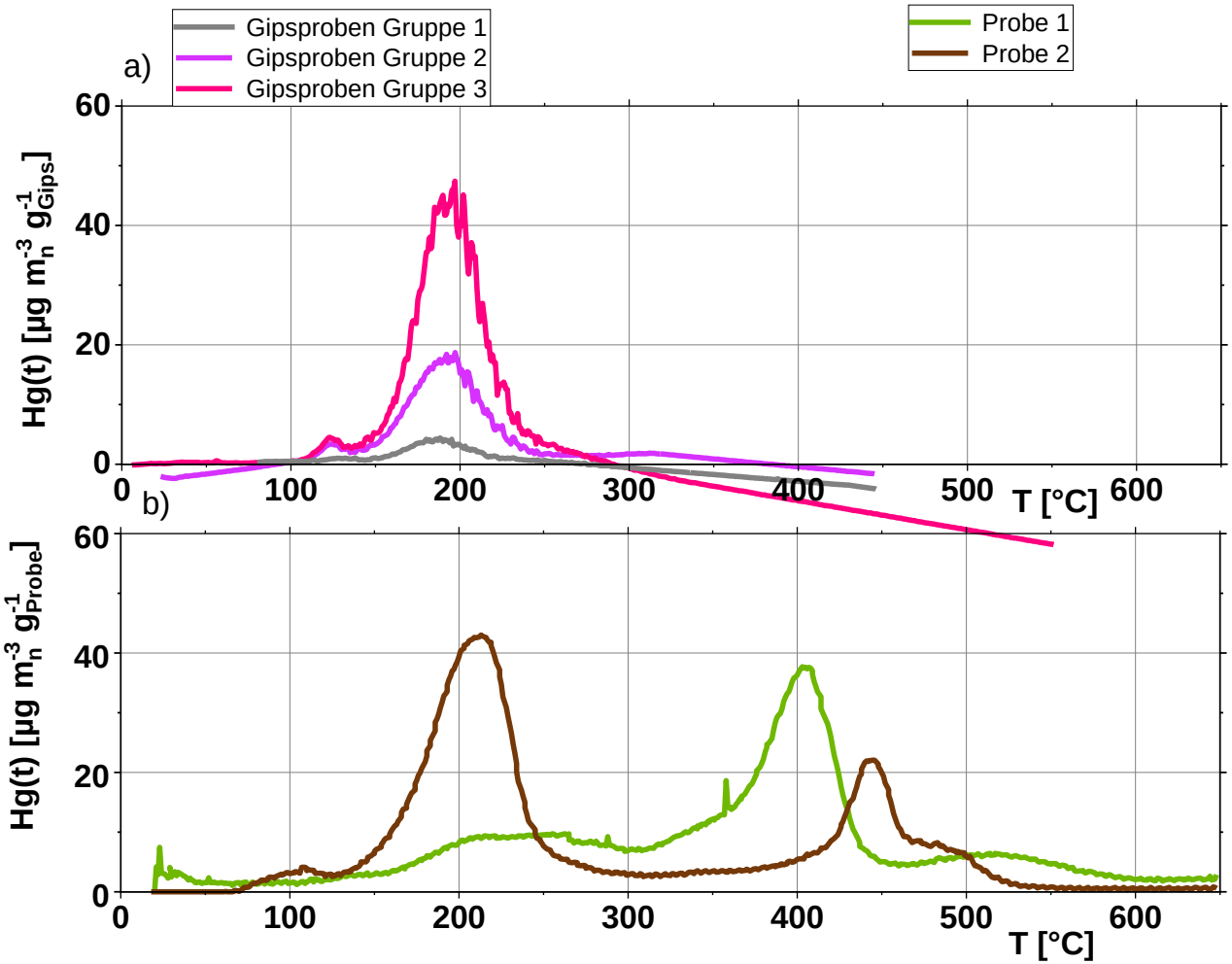
2. Hg-Sulfit: Hg-Lösung mit Sulfit Dosierung und anschließender Fällung mittels NaOH

- Hg:Sulfit (Probe 7) – Quecksilber im Überschuss
- Hg:Sulfit (Probe 8) -1:1 Annahme der einfachen Koordination von Sulfit mit Quecksilber
- Hg:Sulfit –Sulfit im Überschuss (kein Quecksilber in der Probe nachweisbar- nicht weiter berücksichtigt)
- Zum Nachweis einer Reaktion werden die Proben mit den gefällten Lösungen von Hg^{2+}_{aq} (Probe 5) und Hg_2^{2+} /Hg^{+}_{aq} (Probe 6) verglichen.

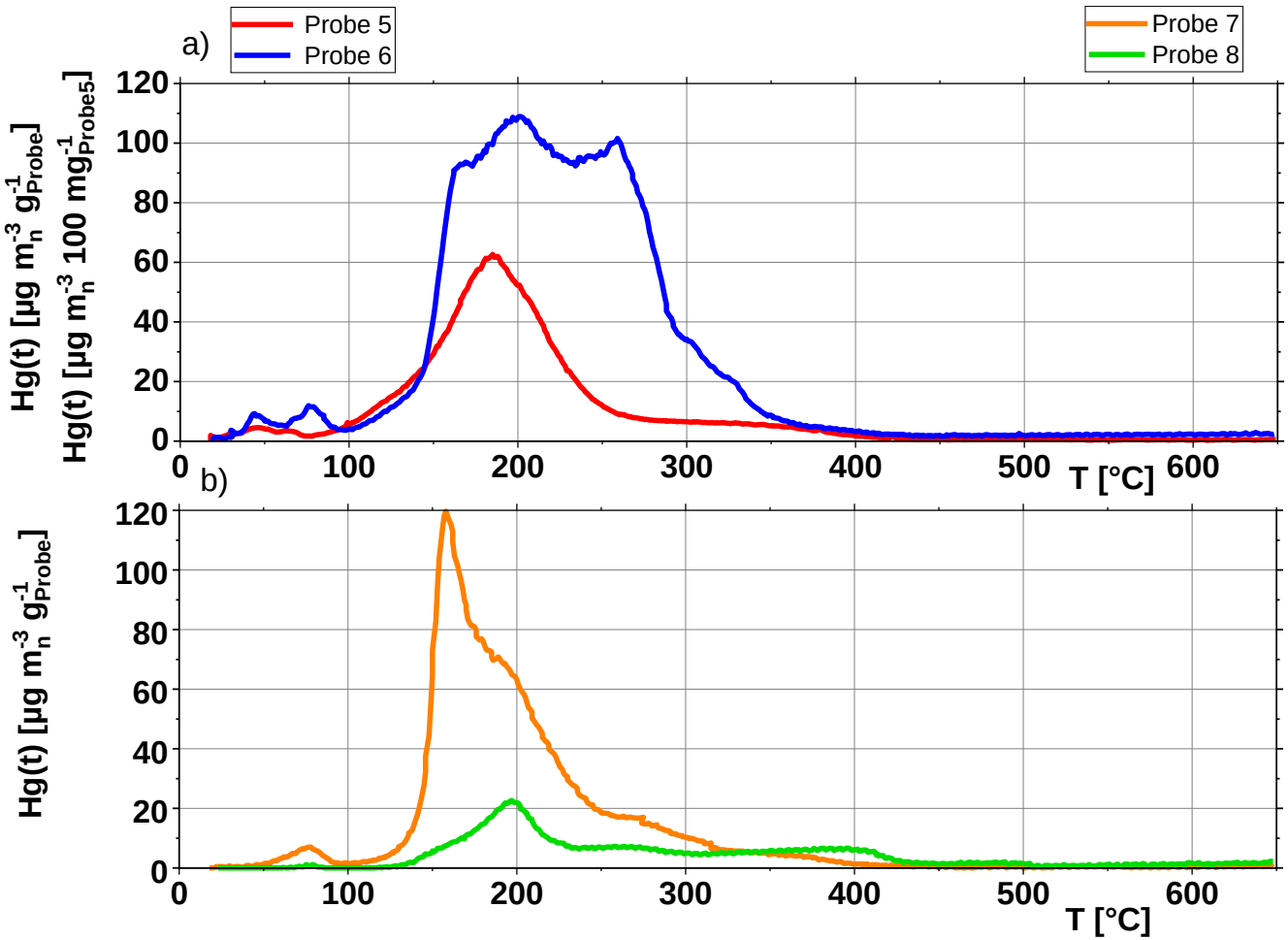
Fällungsprodukte der Hg-Halogenide



Fällungsprodukte der Hg-Halogenide im Vergleich zum Hg im Gips

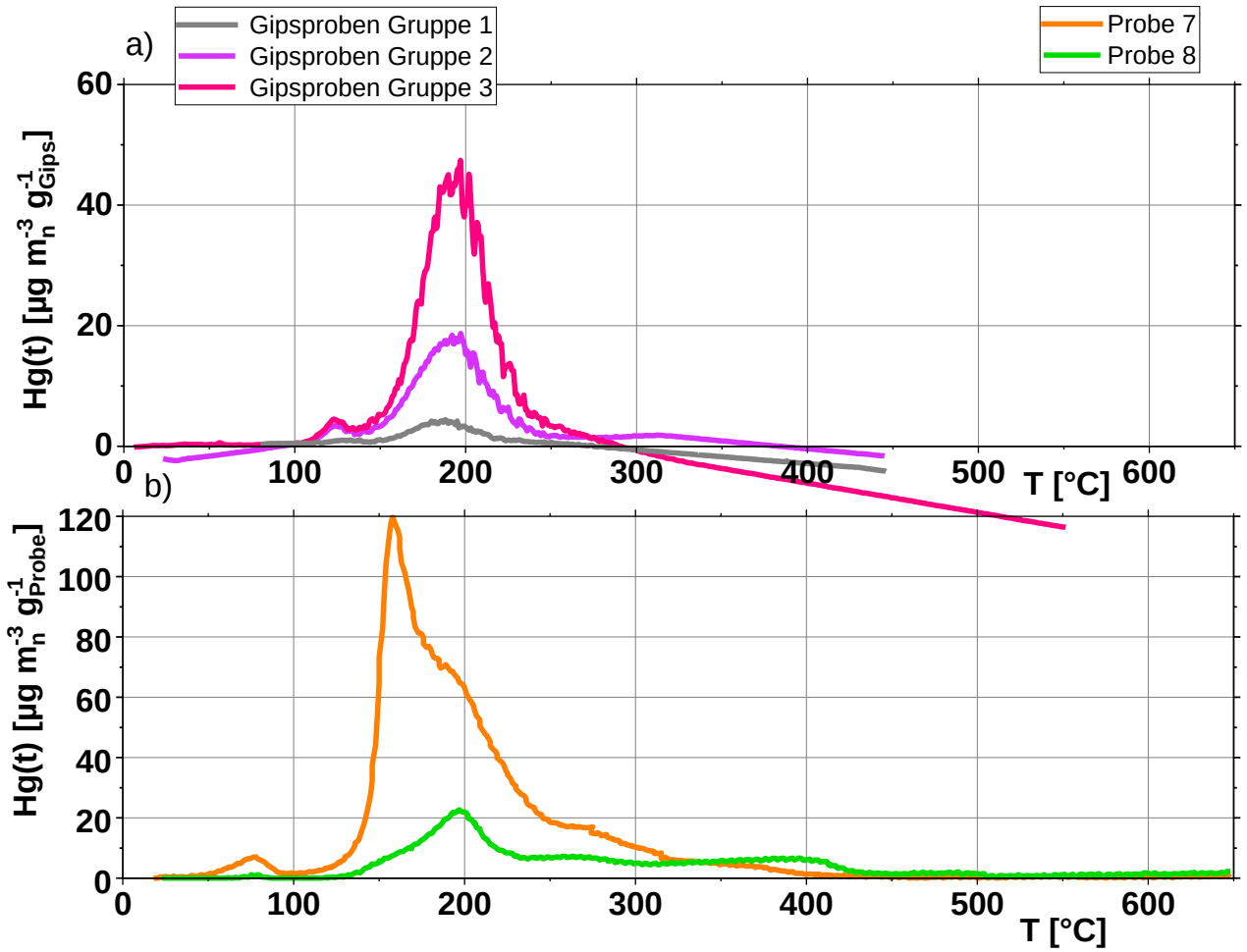


Sulfit als Ligand?

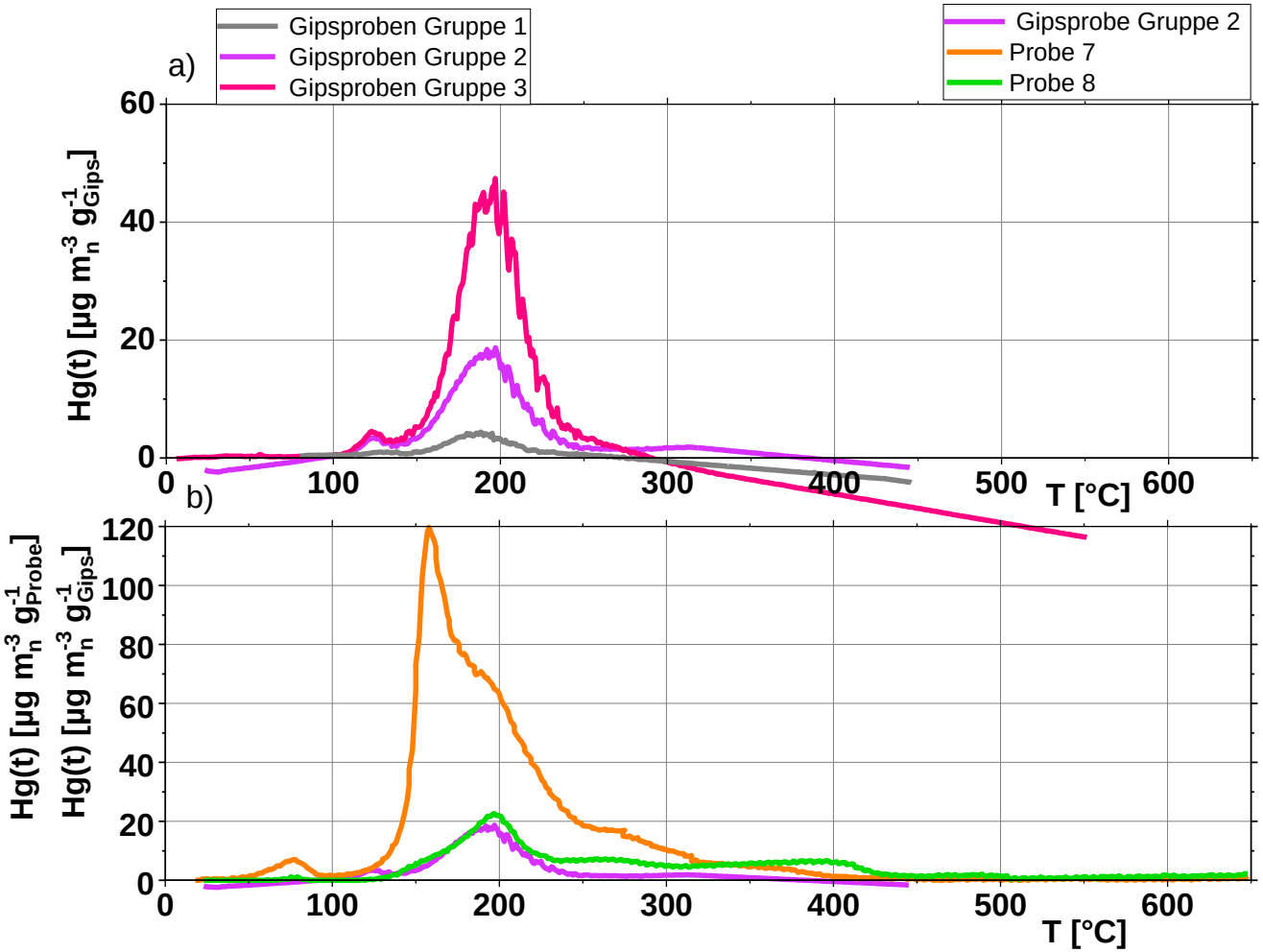


Probe 5: Hg_2^{2+}/Hg^+_{aq} gefällt, Probe 6: Hg^{2+}_{aq} gefällt

Vergleich mit Gipsproben



Vergleich mit Gipsproben



Schlussfolgerung

1. **$HgBr_2$ gefällt und $HgSO_3$ gefällt zeigen ähnliche Verdampfungsprofile wie die Gipsproben**

2. **Nicht in allen Gipsproben sind Halogenide enthalten,**
   - ➢ Ausschluss $HgBr_2$, gefällt?

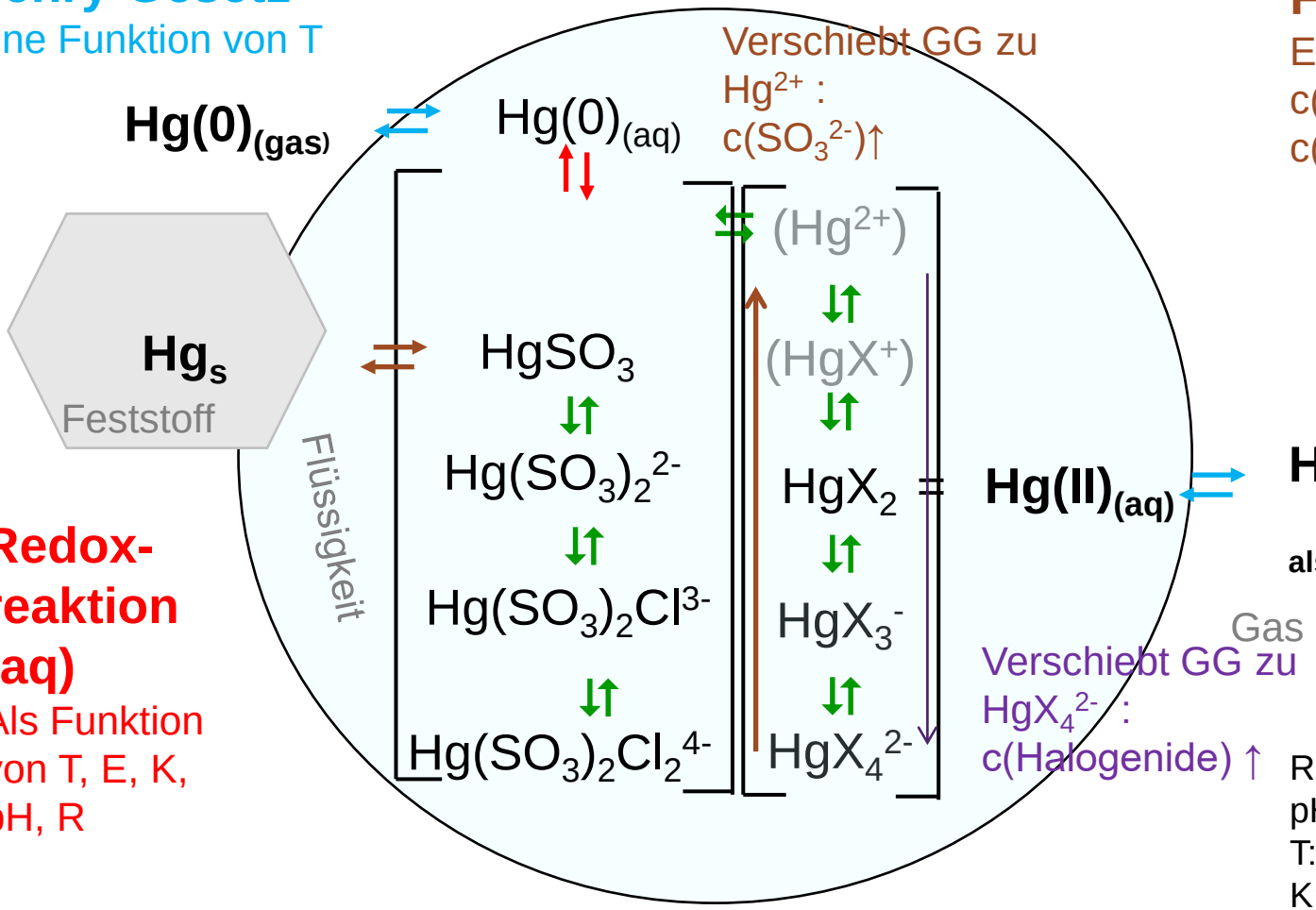
3. **Entsteht das gesuchte Fällungsprodukt aus einer Hg-Sulfit-Verbindung?**

4. **Welche Spezies entsteht?**
   - Hg-O-X?
   - $(HO)_n$-Hg-SO_3 ?

$Hg_g \rightleftharpoons Hg_{aq} \rightleftharpoons Hg_s$

Henry-Gesetz
Eine Funktion von T

Fällung zu Hg_s
Eine Funktion von
$c(SO_3^{2-})$
c(Metallen), pH, T



$Hg(II)_{(gas)}$
als HgX_2

Redox-reaktion (aq)
Als Funktion von T, E, K, pH, R

Komplexreaktion
Eine Funktion von T, K, C

R: Redoxpotential
pH: pH Wert
T: Temperatur
K: Stabilitätskonstante
C: Konzentration
E: Standardpotential

Hypothesen aus dem Forschungsvorhabens Hg in REA der Forschungsstelle 1

1. Hg-Feststoff in REA Gips ist ein auf pH-Wert Anhebung basierendes Fällungsprodukt.

2. Die Fällung läuft über $HgSO_3$

3. Hg_{aq} lässt sich am besten durch eine hohe Halogenidkonzentration stabilisieren; durch eine hohe Halogenidkonzentration ist das System unempfindlicher gegenüber Gleichgewichtsänderungen.

4. Die Auswirkungen von Eingriffen in das Gleichgewicht auf die Hg-Reemissionen sind stark abhängig von der Waschwasser-zusammensetzung.

5. Das Redoxpotential als Einzelparameter hat keine Aussagekraft über die zu erwartenden Reemissionen.

6. Selbiges gilt für Sulfit.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Open-Minded

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 20388BG der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.