forschen.
vernetzen.
anwenden.

2. Projektbegleitender Ausschuss: Hg in REA 20388BG

Bericht der Forschungsstelle 1

Isabelle Klöfer, Margot Bittig

IUTA-Institut für Energie und Umwelttechnik, Duisburg

Inhalt

1. Ergebnisse der Feststoffanalytik

- Aufbau der Thermodesorption
- Entwicklung des Verfahrens
- Prozessbedingungen
- Ergebnisse

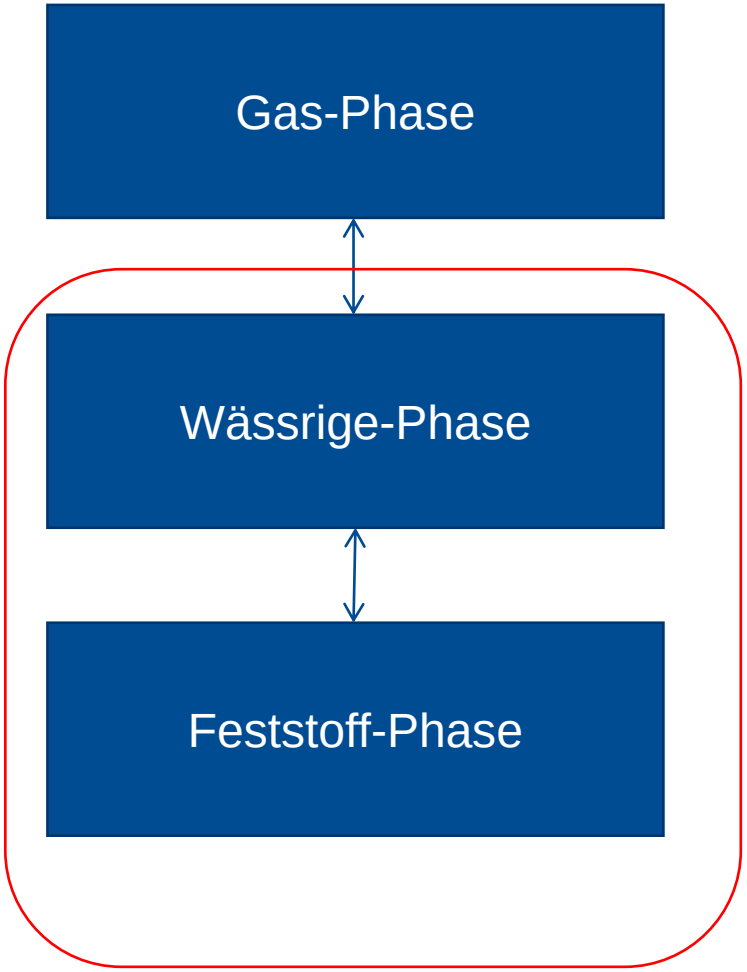
2. Ergebnisse aus Versuchen in der wässrigen Phase

- Eingliederung von Sulfit in das Hg-Halogenid-System
- Grundlagen des Hg-Halogenid-Systems
- Aufbau und Durchführung der Versuchsreihe
- Ergebnisse und Erweiterung des Hg-Halogenid-Systems

3. Ergebnisse zum $Hg_s \rightleftharpoons Hg_{aq}$ Gleichgewicht

- Aufbau und Durchführung der Versuchsreihe
- Interpretation der möglichen Hg-Spezies im Gips
- Analyse der wichtigsten Einflussgrößen auf die Einlagerung von Hg in den Feststoff
- Modell der möglichen Reaktionen

Überblick REA-Wäscher



Fokus der Arbeit liegt auf der Wechselwirkung von Hg_{aq} zu Hg_s

Betrachtung der Feststoff-Phase

Ziel: Feststoff erzeugt charakteristisches Profil bei der kontinuierlichen Verdampfung, um einzelne Hg-Spezies zu unterscheiden

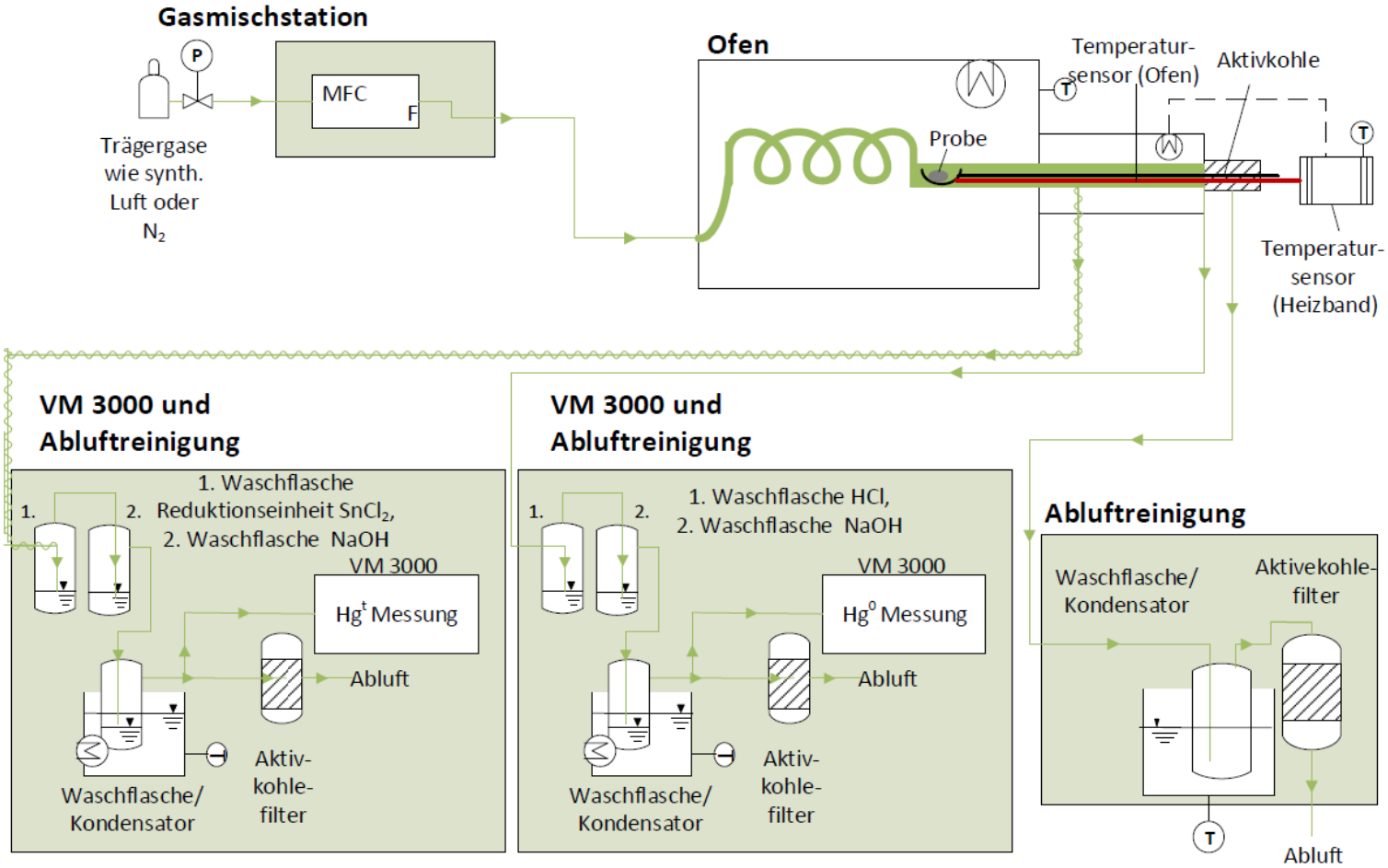
Hg(t) und Hg(0) Messung um Hg-Spezies zu identifizieren

Alle bekannten, möglichen anorganischen Hg_s-Spezies werden vermessen

Feststoff-Phase

- Entwicklung eines Analysekonzepts
- Ermittlung des charakteristischen Verdampfungsverhaltens der einzelnen Stoffe

Versuchsaufbau: TDS



Methode

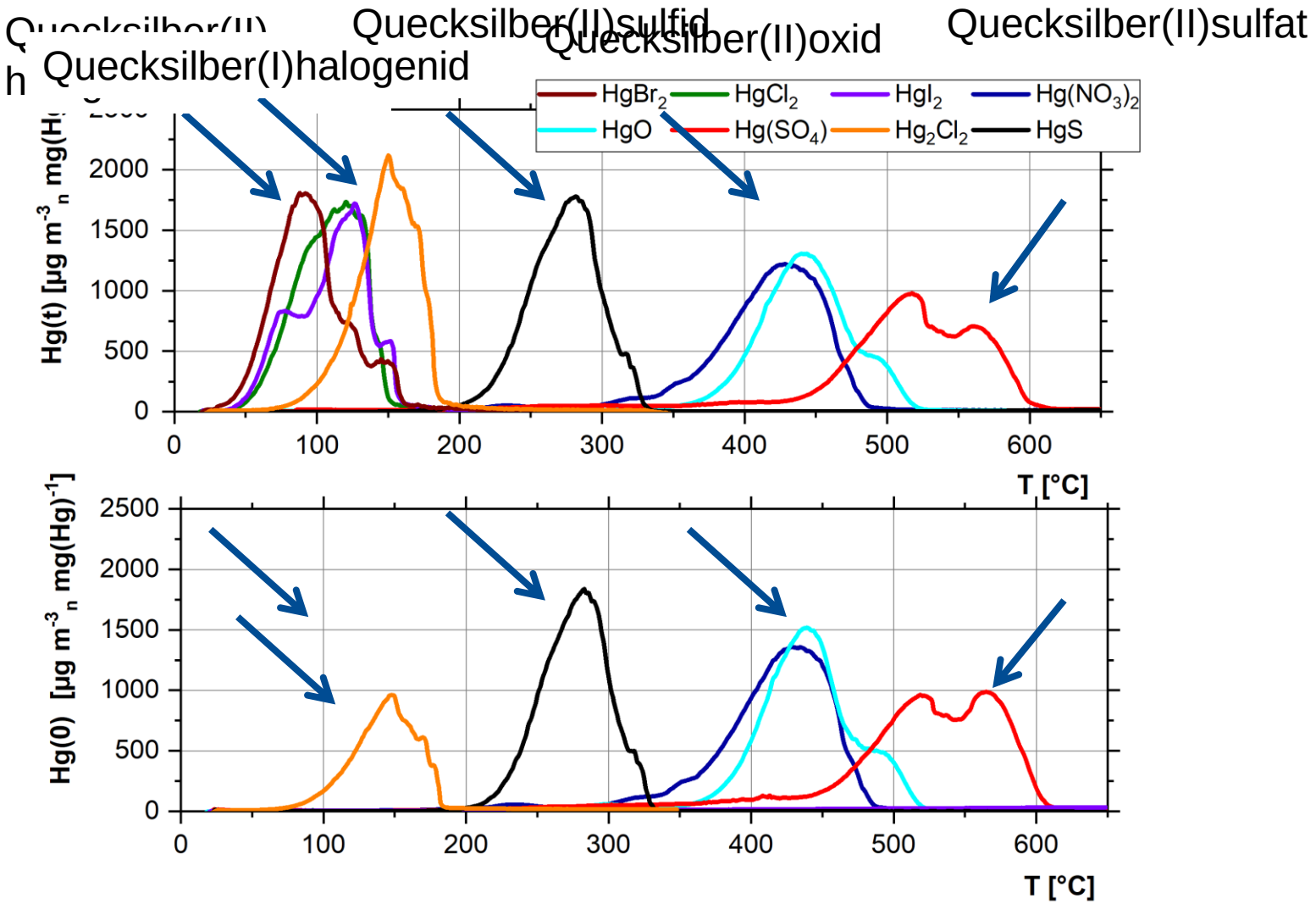
1. Selbstdefinierte Vorgaben zur Entwicklung einer Analysemethode:

- Innerhalb des Kalibrationsbereichs der Messgeräte bleiben
- Handhabbare Einwaage
- Mindestens ein Versuch pro Tag
- Widerfindungsrate von mind. 70 %
- Hg(0) und Hg(t) muss gleichzeitig gemessen werden
- Keine Reaktion mit dem Trägergas

2. Prozessparameter, die diese Vorgaben erfüllen:

- Volumenstrom: 7 $L*min^{-1}$
- Einwaage: 0,5 mg(Hg)
- Temperaturprogramm: 1°$C*min^{-1}$
- Trägergas: N_2

Verdampfungsprofil der relevanten Hg_S Spezies[1]



Fazit

1. **Hg(II)-Halogenide sublimieren**
   - können nicht voneinander, jedoch von allen anderen Spezies unterschieden werden
   - Sublimation < 200 °C
2. **Hg(I)-Halogenide**
   - zerfallen in Hg(0) und Hg(II)-Halogenid (50%:50%)
   - Hg(II)-Halogenid sublimiert auch hier
   - Zerfall ist 1:1 entsprechend der Literatur[8]
   - Verdampfung/ Zersetzung < 200 °C

Fazit

3. Hg-S

- Hg(0) = Hg(t); Zerfall der Verbindung
- Kann von allen anderen Verbindungen unterschieden werden
- Verdampfung zwischen 200-300 °C

4. Hg-O-(N)-(S)

- Hg-O-X Verbindungen können von den anderen unterschieden werden und untereinander
- $HgSO_4$ hat die höchste Zersetzungstemperatur
- Hg(0)>Hg(t)
- Start der Hauptverdampfung > 300 °C

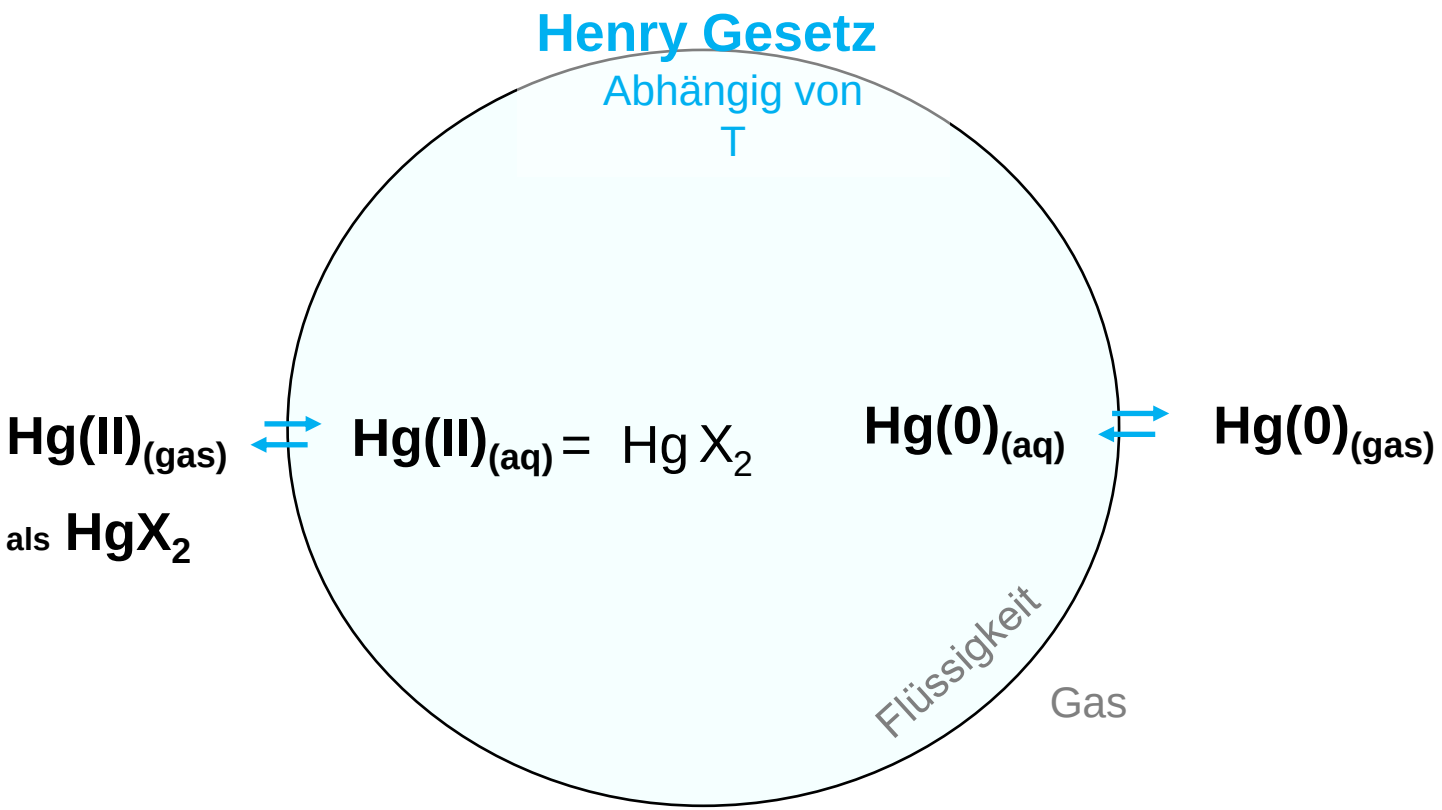
5. Hg-Feststoffe zeigen ähnliche Charakteristika wie Hg_{aq}

Betrachtung wässrigen Phase

Wässrige-Phase ← Vorversuche Hg_{aq}

Hg Absorption[2]

Absorption von Hg = Löslichkeitsgleichgewicht gas $\rightleftarrows$ flüssig

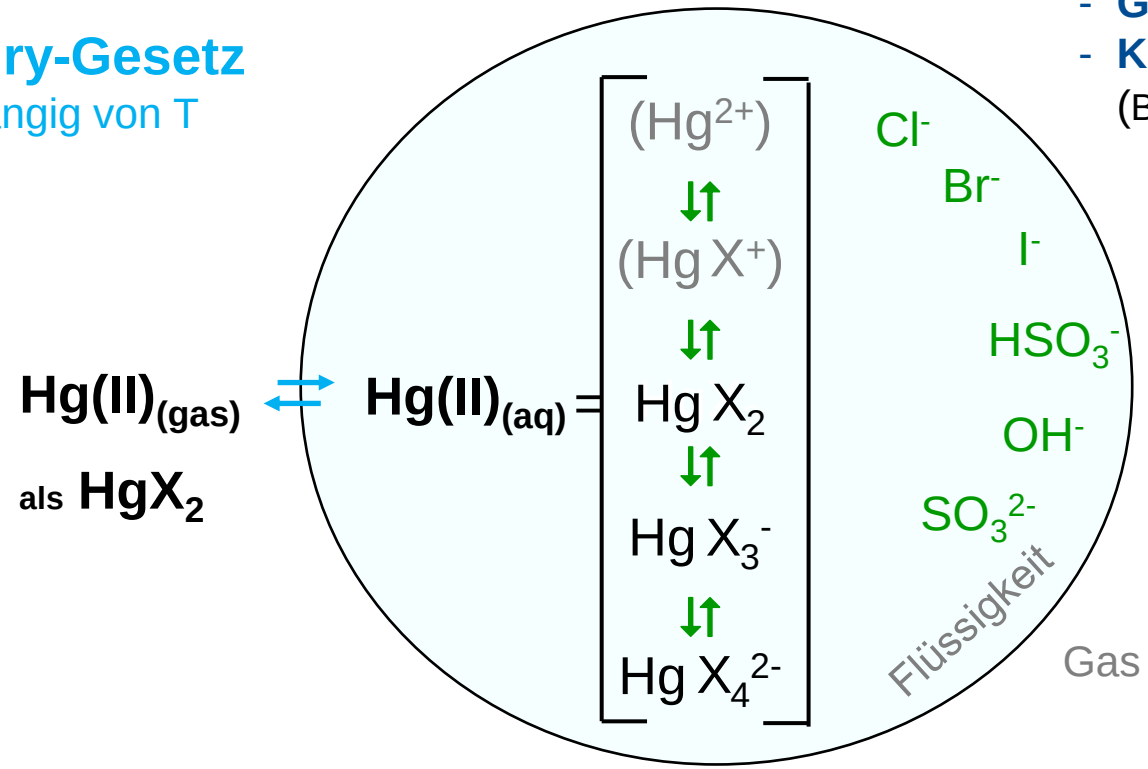


Verhalten von Hg im Flüssig-Gas System

Modell für ein Halogenid dominiertes System
- **Gas-Flüssig-Gleichgewicht**
- **Komplexreaktionen**

(B. Pieper, R. Kanefke, M. Bittig)

Henry-Gesetz
Abhängig von T



Komplexreaktionen
Abhängig von T, K, C

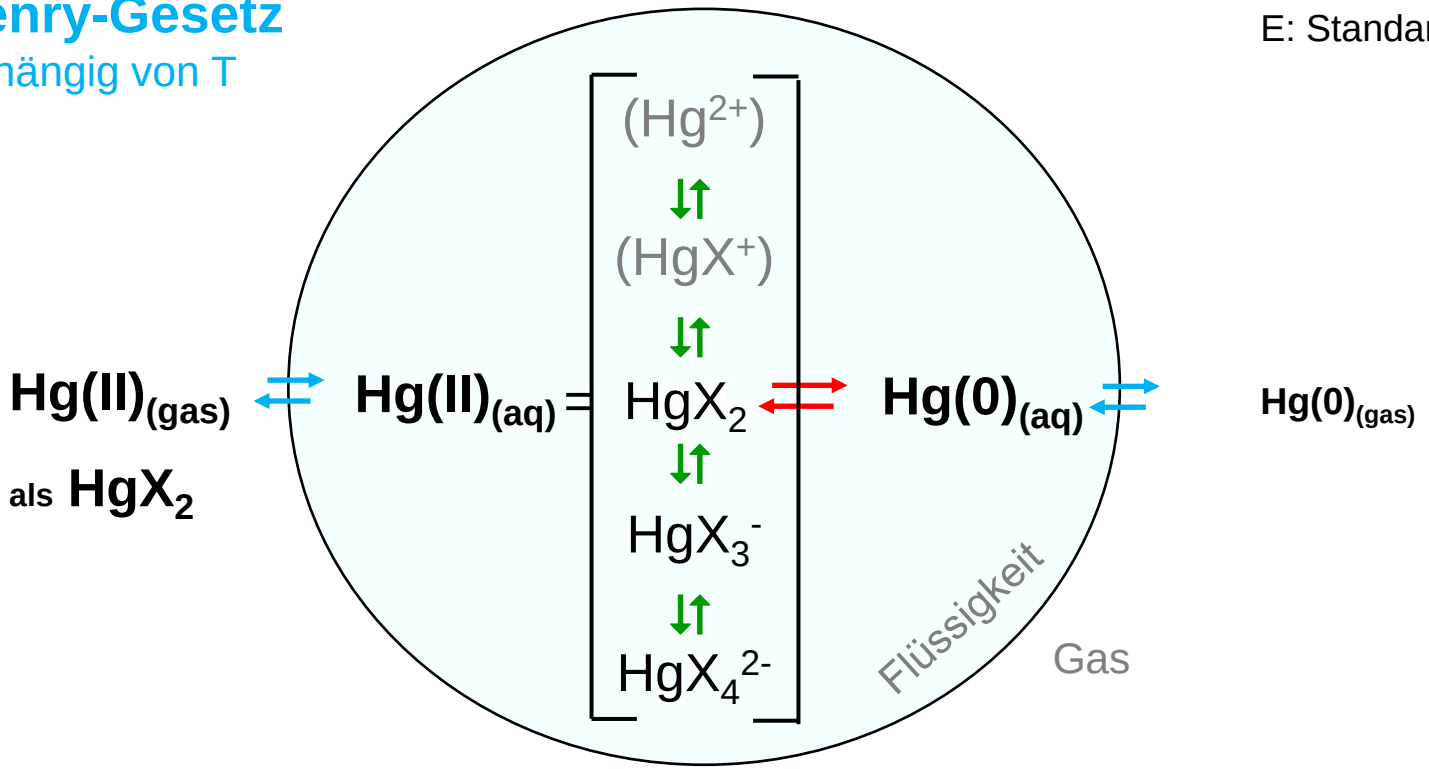
T: Temperatur
K: Stabilitätskonstante
C: Konzentration

Verhalten von Hg im Flüssig-Gas System

T: Temperatur
K: Stabilitätskonstante
C: Konzentration
E: Standardpotential

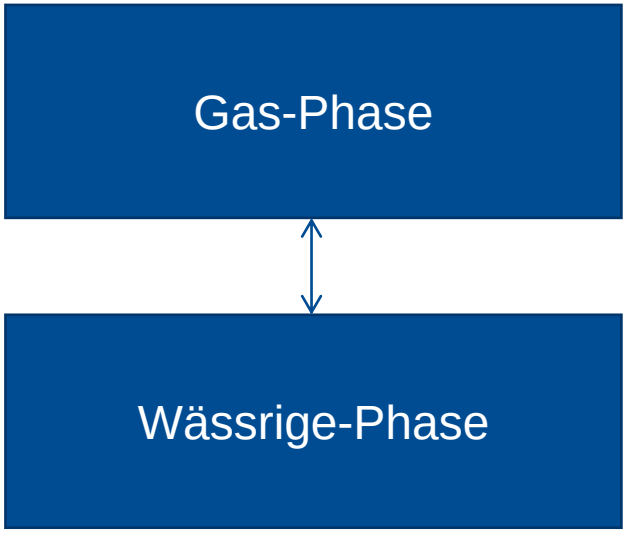
Redox-Reaktionen(aq)
Abhängig von T, E, K

Henry-Gesetz
Abhängig von T



Komplexreaktionen
Abhängig von T, K, C

Betrachtung der Gas-Phase und wässrigen Phase



Wird gemessen, um die Reaktionen von Hg_{aq} im Prozess zu beschreiben

Hg(t) und Hg(0) Messung, um Hg_{aq}-Spezies zu identifizieren

Wäscherversuche ohne Feststoffphase:

- Hg^{2+} :10 mg(Hg)*L^{-1}
  mit 1:1 ; 1:10 ; 1:100; 1:1000 Dosierung von Hg:Sulfit

- Hg-Halogenid: 10 mg(Hg)*L^{-1}
  mit 1:1 ; 1:10 ; 1:100; 1:1000 Dosierung von Hg:Sulfit

- Hg-Halogenid: 10 mg(Hg)*L^{-1}
  c(Halogenid):1 mol L^{-1}
  mit 1:1 ; 1:10 ; 1:100; 1:1000 Dosierung von Hg:Sulfit

Unser Arbeitsansatz

1. **Hg-Halogenide**
   - Hg(II)-Anteil in den Emissionen
   - HgI_2 hat den höchsten Dampfdruck, dann $HgBr_2$ und dann $HgCl_2$

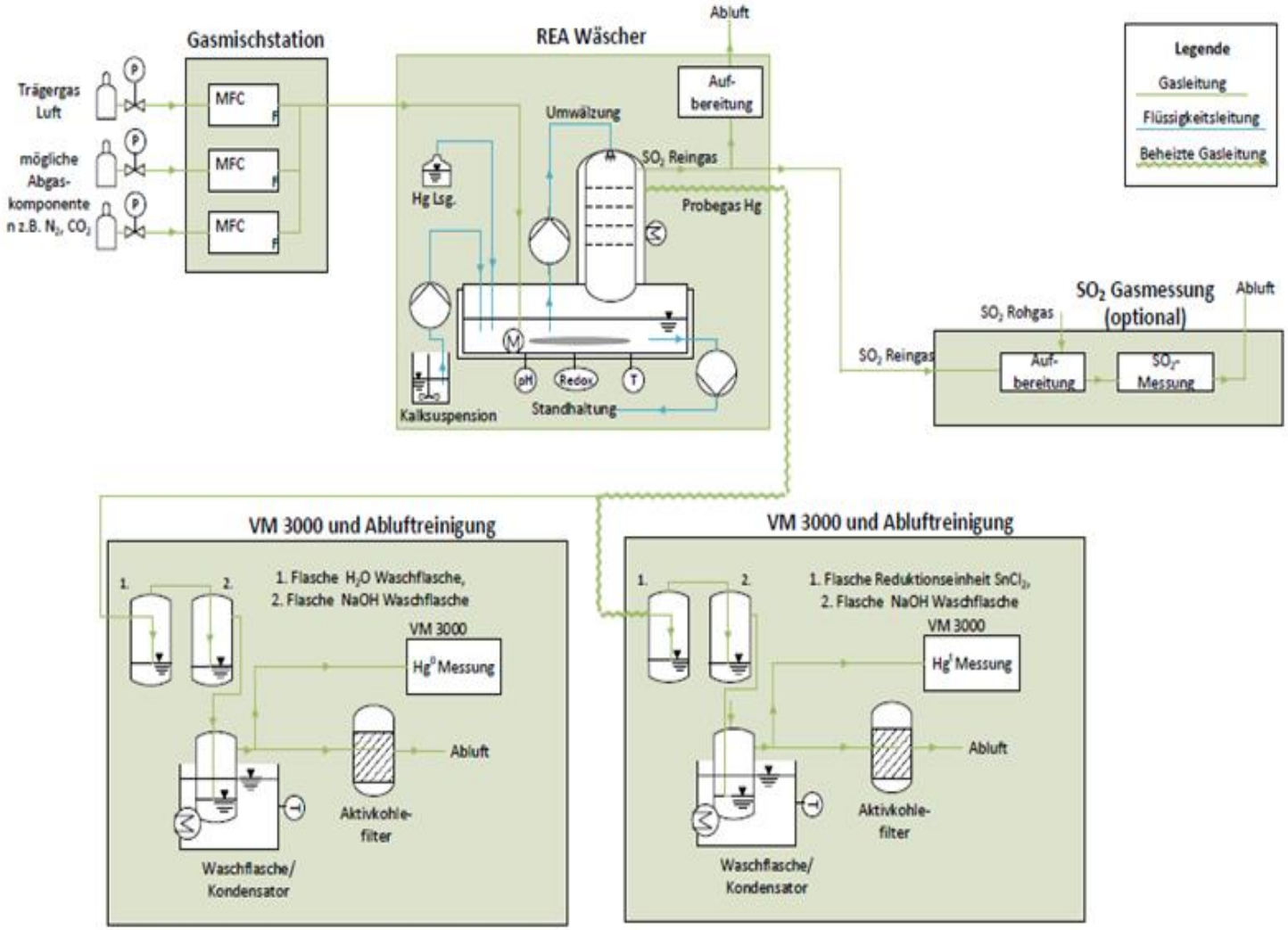
2. **Redox-Reaktion**
   - Reine Hg(0) Emissionen sind ein Indikator für eine Redox-Reaktion

Was wir erwarten:

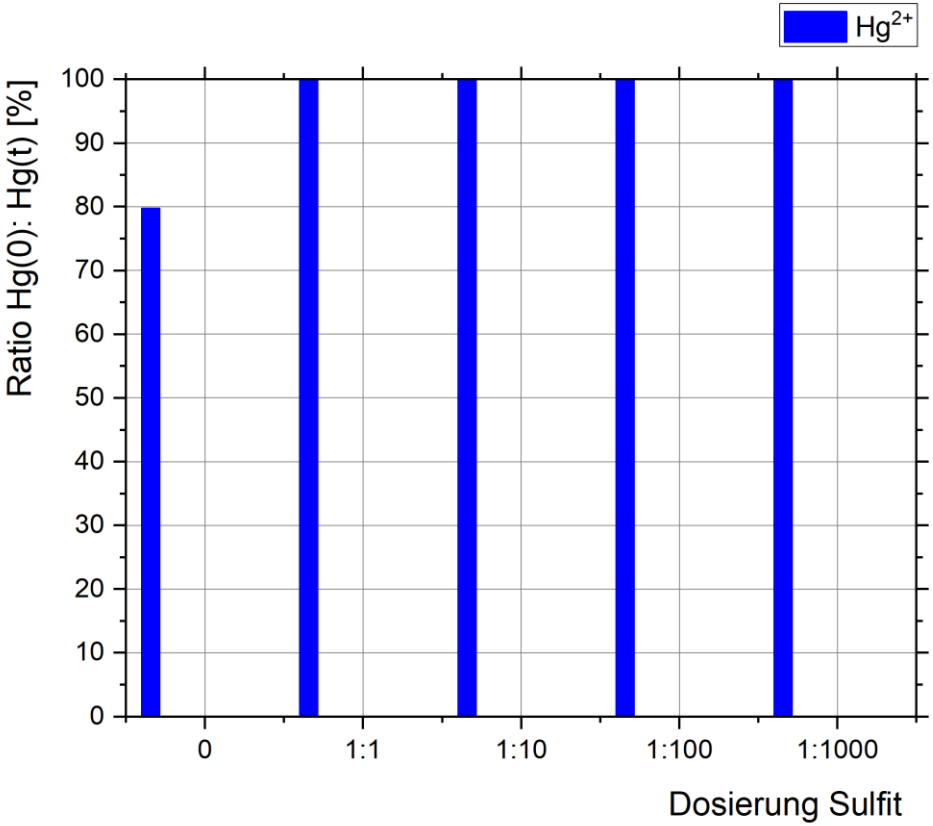
1. **Dampfdruck für Hg-Sulfit**
   - Hg(II)-Anteil in den Emissionen

2. **Eingliederung in das Halogenidsystem**
   - Sulfit ist ein stärkerer Ligand als Chlorid
   - ➢ Bei dem Chlorid-System sollte eine Änderung der Hg(II) Emissionen entsprechend dem Dampfdruck von Sulfit zu erkennen sein
   - Sulfit ist gleichstark wie Bromid
   - Keine Änderung der Emissionen im Iodid-System
   - Höhere Dosierungen an Sulfit sollten das System immer weiter stabilisieren.

Versuchsaufbau: Wäscher ohne SO_2 Entwicklung



Ergebnisse: Hg^{2+} mit Sulfit

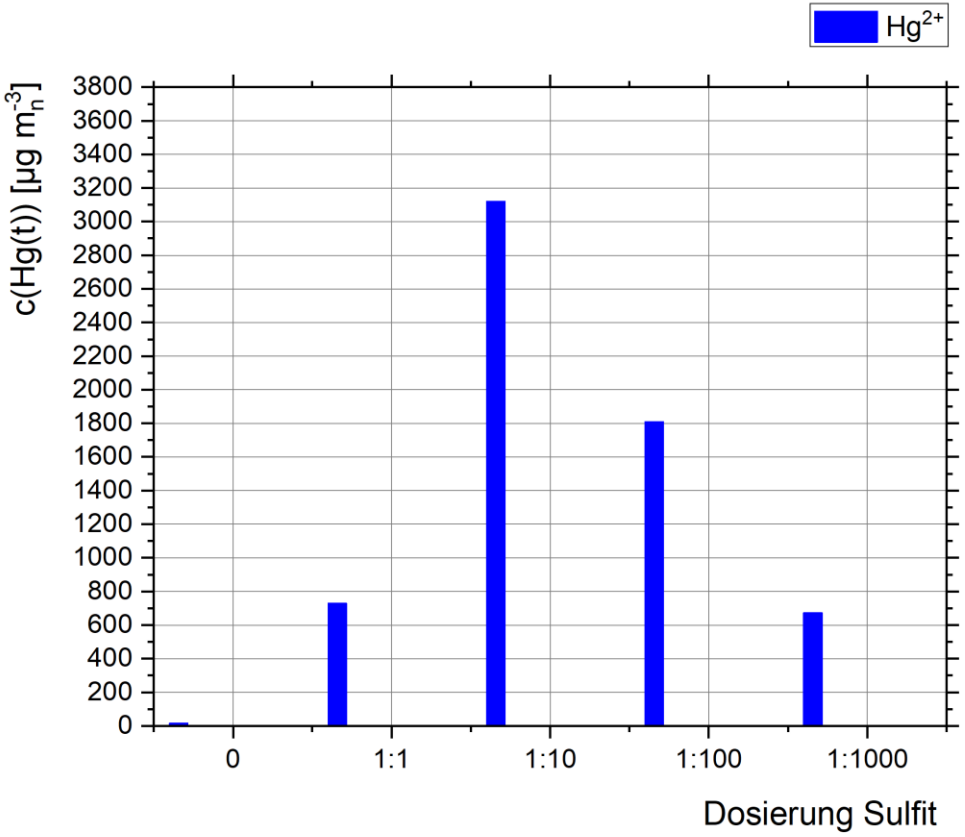


Hg^{2+}

- Nur Hg(0) Emissionen
- 1:10 führt zur stärksten Emission
  > 3000 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ Hg mit Sulfit als Ligand hat keinen Dampfdruck

Ergebnisse: Hg^{2+} mit Sulfit

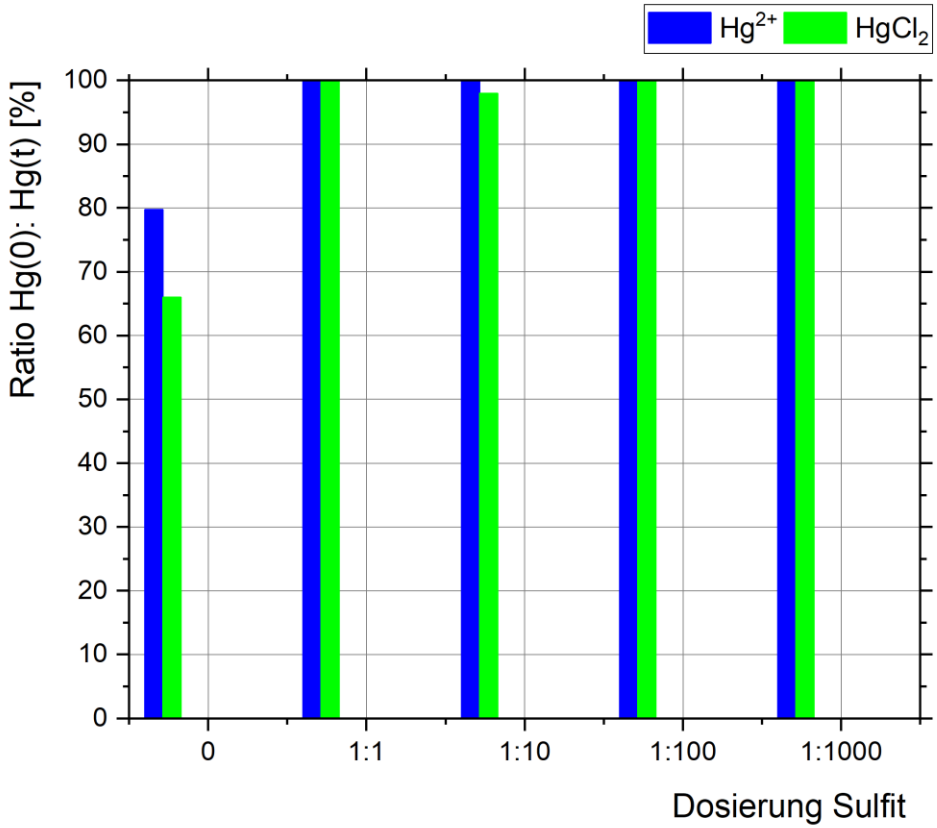


Hg^{2+}

- Nur Hg(0) Emissionen
- 1:10 führt zur stärksten Emission
  > 3000 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ Hg mit Sulfit als Ligand hat keinen Dampfdruck

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit

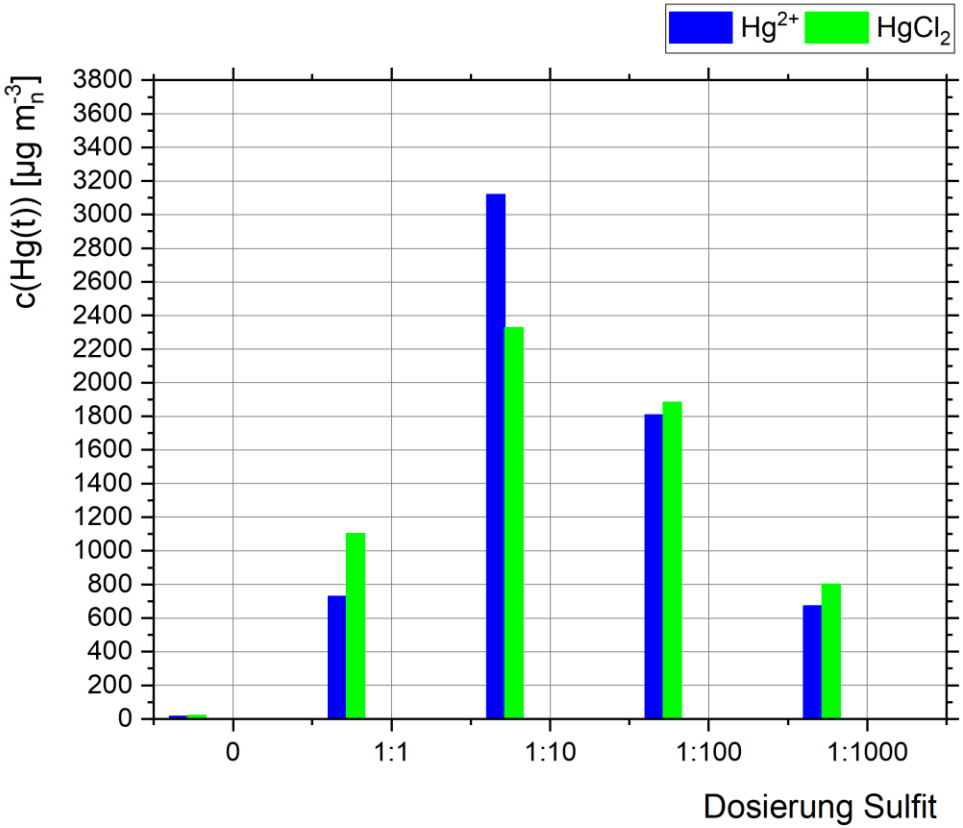


$HgCl_2$

- Nur Hg(0) Emissionen
- 1:10 führt zur stärksten Emission > 2200 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ Sulfit ist ein stärkerer Ligand für Hg als Chlorid

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit

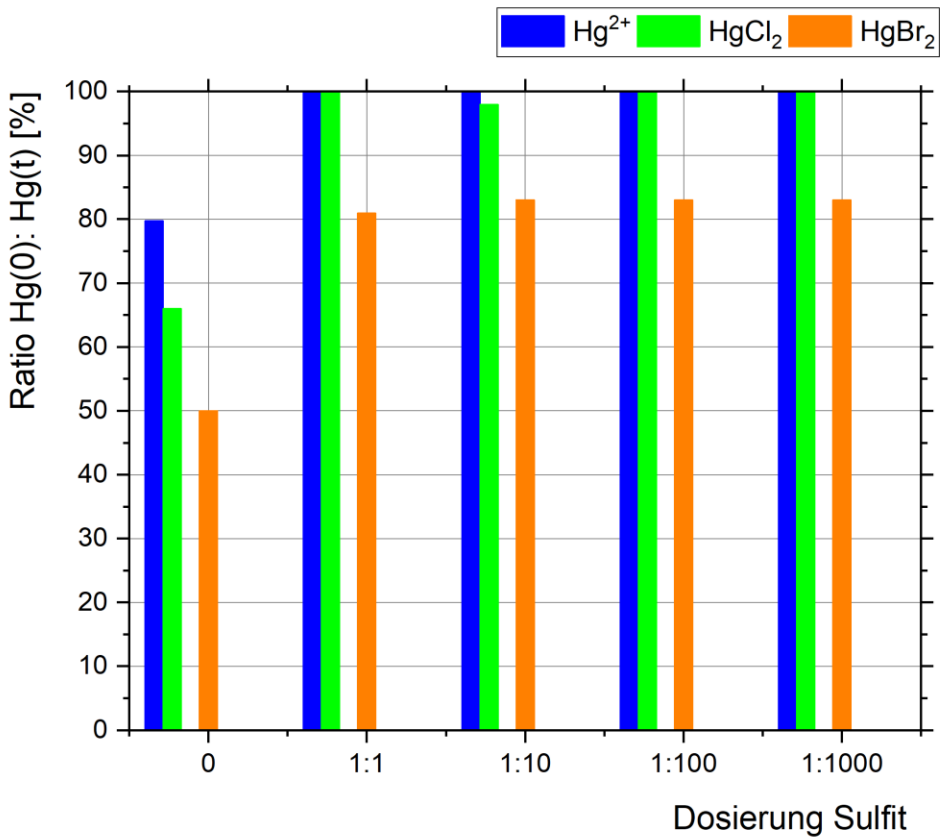


$HgCl_2$

- Nur Hg(0) Emissionen
- 1:10 führt zur stärksten Emission > 2200 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ Sulfit ist ein stärkerer Ligand für Hg als Chlorid

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit



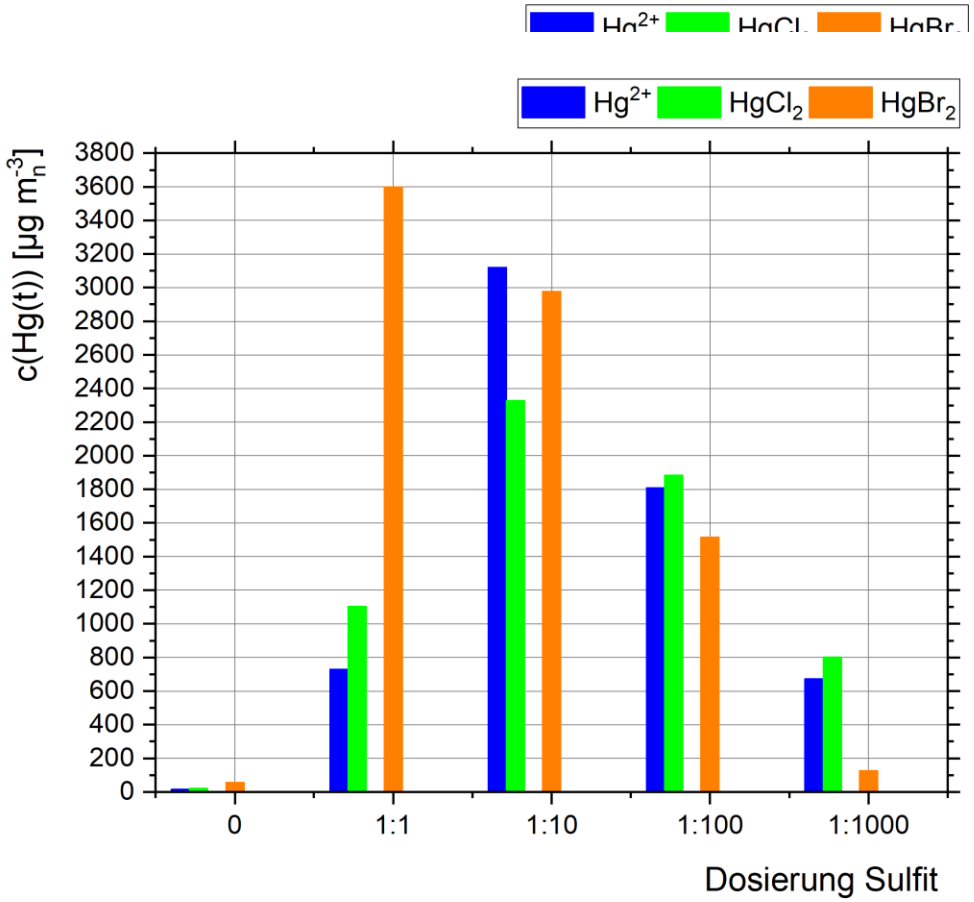
$HgBr_2$

- Der Anteil von Hg(0) steigt mit der 1. Dosierung
- Steigende Sulfit Konzentrationen führen nicht zu einer Zunahme des Hg(0)-Anteils der Emissionen
- 1:1 führt zur stärksten Emission > 3400 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ $HgBr_2$ reagiert am stärksten auf Sulfit

➢ Offen: was ist die emittierende Hg(II)-Spezies?

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit



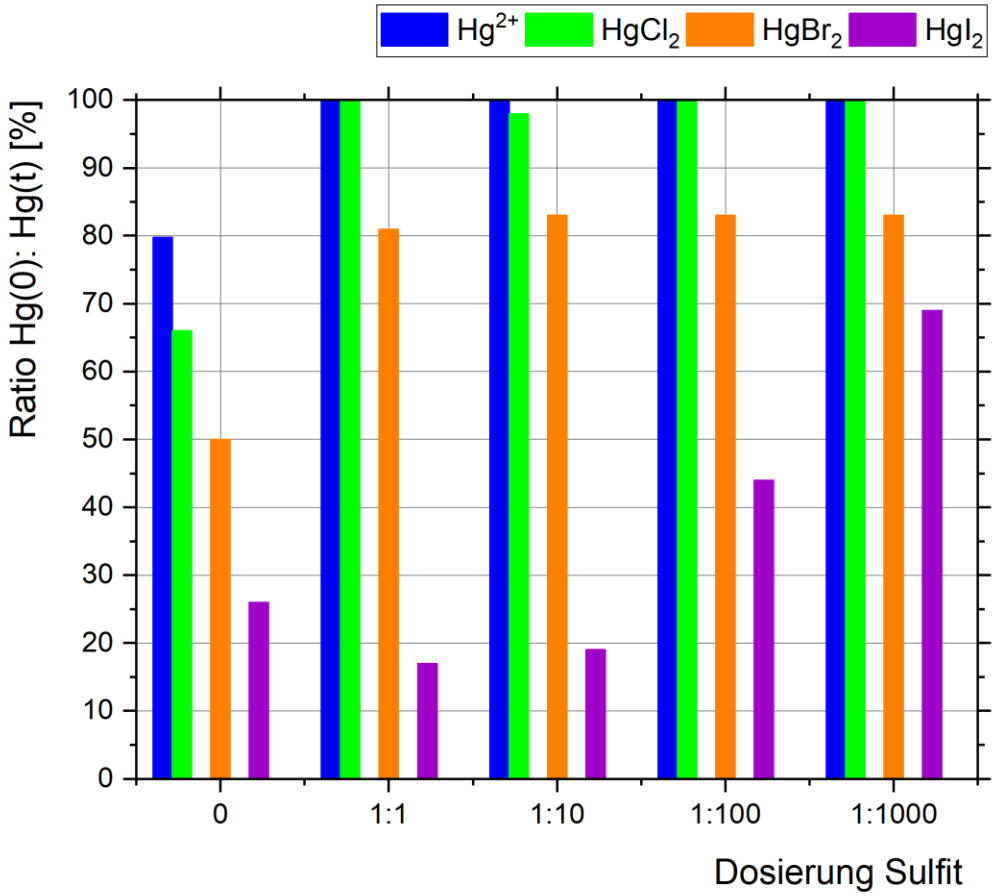
$HgBr_2$

- Der Anteil von Hg(0) steigt mit der 1. Dosierung
- Steigende Sulfit Konzentrationen führen nicht zu einer Zunahme des Hg(0)-Anteils der Emissionen
- 1:1 führt zur stärksten Emission > 3400 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ $HgBr_2$ reagiert am stärksten auf Sulfit

➢ Offen: was ist die emittierende Hg(II)-Spezies?

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit

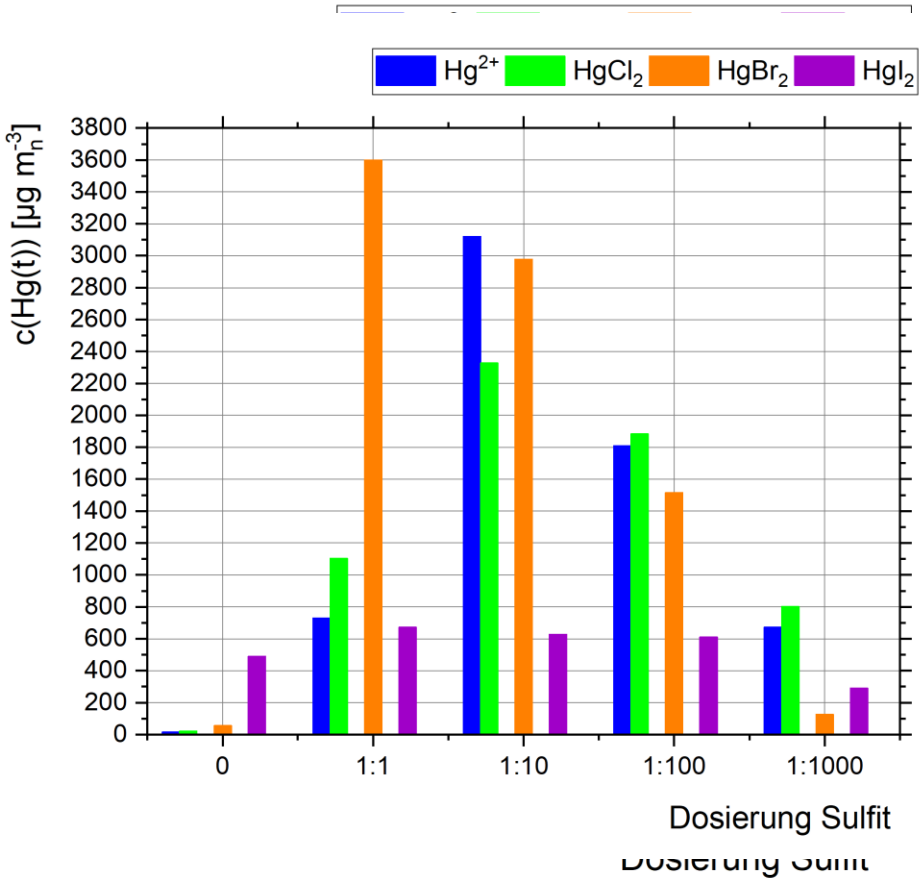


HgI_2

- Der Hg(0)-Anteil sinkt mit der 1. Dosierung
- Steigende Sulfit-Konzentrationen führen zu einer Zunahme des Hg(0)-Anteils
- Niedrigster Hg(0)-Anteil für alle Halogenide
- 1:1 führt zur stärksten Emission > 600 $\mu g*m_n^{-3}$
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ HgI_2 stabilisiert das System am Besten, Hg(II) Anteil nimmt mit Sulfit Dosierung ab

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit

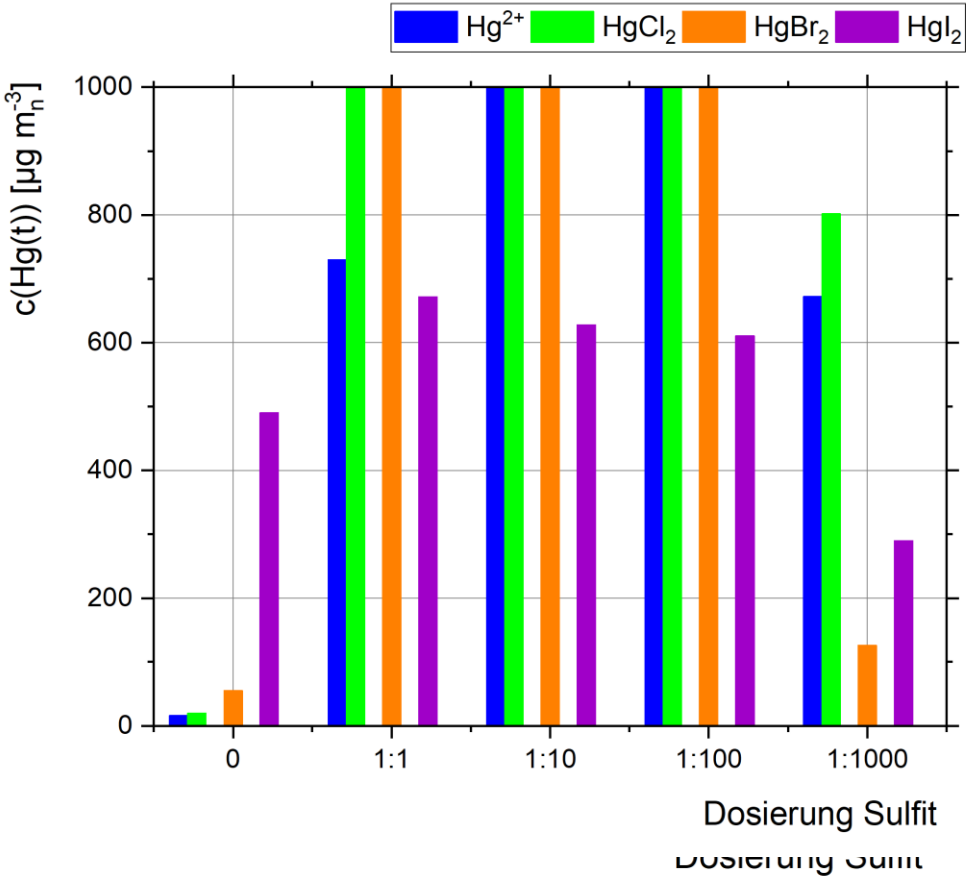


HgI_2

- Der Hg(0)-Anteil sinkt mit der 1. Dosierung
- Steigende Sulfit-Konzentrationen führen zu einer Zunahme des Hg(0)-Anteils
- Niedrigster Hg(0)-Anteil für alle Halogenide
- 1:1 führt zur stärksten Emission > 600 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ HgI_2 stabilisiert das System am Besten, Hg(II) Anteil nimmt mit Sulfit Dosierung ab

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit

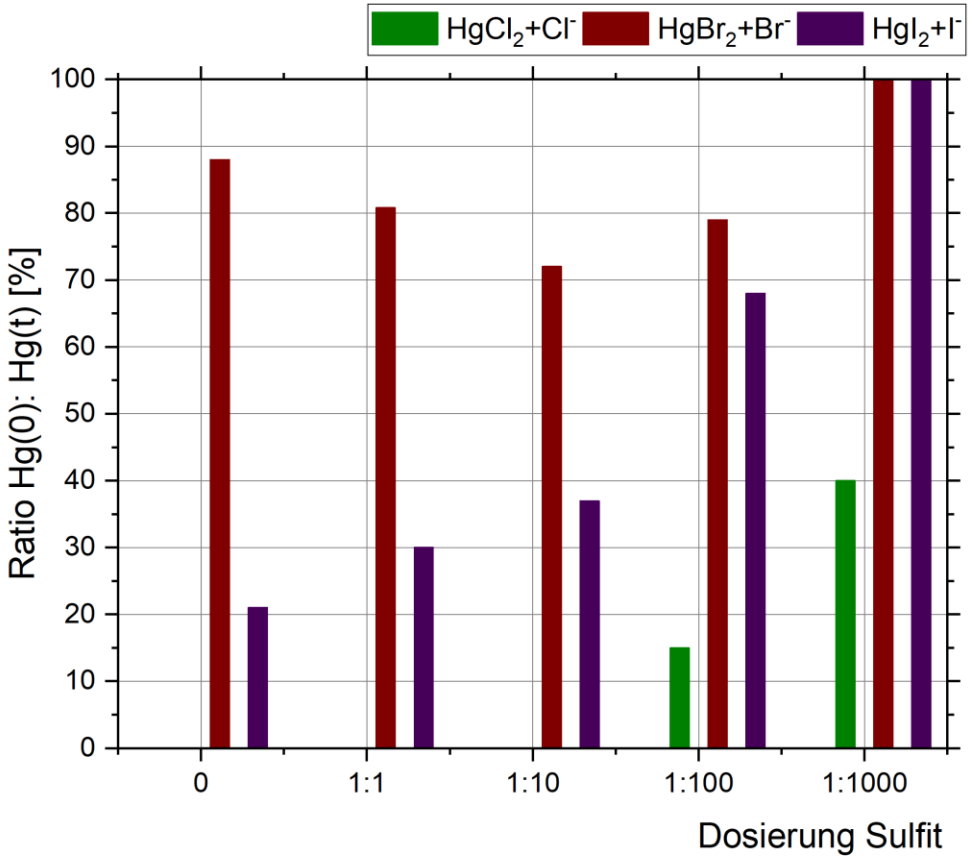


HgI_2

- Der Hg(0)-Anteil sinkt mit der 1. Dosierung
- Steigende Sulfit-Konzentrationen führen zu einer Zunahme des Hg(0)-Anteils
- Niedrigster Hg(0)-Anteil für alle Halogenide
- 1:1 führt zur stärksten Emission > 600 µg*m_n^{-3}
- System stabilisiert sich mit steigender Sulfit Konzentration

➢ HgI_2 stabilisiert das System am Besten, Hg(II) Anteil nimmt mit Sulfit Dosierung ab

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit mit Halogeniden im Überschuss



$HgX_2 + X^-$

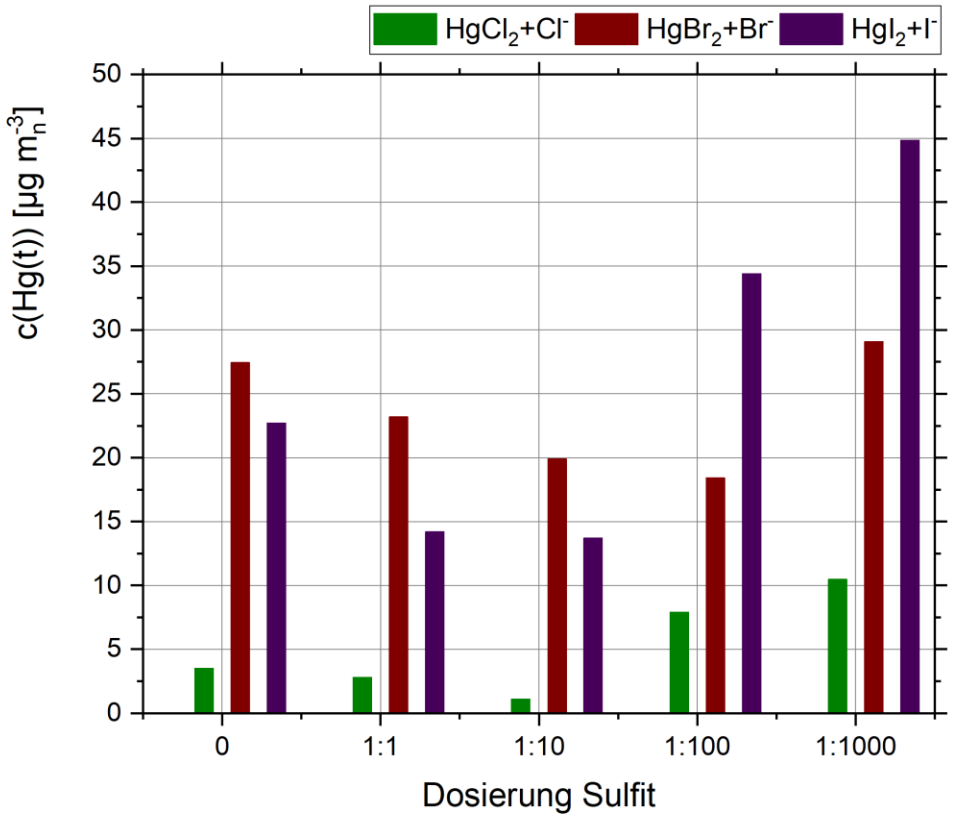
- Sulfit hat einen Einfluss auf den Hg(0)-Anteil im System, trotz Halogenid Überschuss.

➢ Das Chlorid-System wird am wenigsten beeinflusst von Sulfit.

- $HgBr_2$ und HgI_2 mit jeweiligem Halogenid Überschuss können das System nicht stabilisieren.

➢ Nur Chlorid im Überschuss kann das System stabilisieren.

Ergebnisse: Hg-Halogenide mit Sulfit mit Halogeniden im Überschuss



$HgX_2 + X^-$

- Sulfit hat einen Einfluss auf den Hg(0)-Anteil im System, trotz Halogenid Überschuss.

➢ Das Chlorid-System wird am wenigsten beeinflusst von Sulfit.

- $HgBr_2$ und HgI_2 mit jeweiligem Halogenid Überschuss können das System nicht stabilisieren.

➢ Nur Chlorid im Überschuss kann das System stabilisieren.

Arbeitshypothesen

1. Unsere Ergebnisse:

- Hoher Chlorid-Gehalt zur Stabilisierung des Systems
- Hg-Bromid-Sulfit führt zu extremen Emissionen
- Sulfit besitzt keinen Dampfdruck für den Hg(II)-Komplex
- Sulfit und Bromid sind ungefähr gleichstarke Liganden für Quecksilber

2. Wie bindet Sulfit?

- HgX_2 2- zähniger Komplex: linear
- $^{+}Hg\text{-}SO_3^{-}$?
- Bildet sich ein Sulfito-O oder Sulfito-S Komplex?
- „Zerbricht“ $HgSO_3$ beim Übergang in die Gasphase?
- Kein klassischer Ligandenaustausch
- Parallel ablaufende Reaktionen über Hg^{2+}

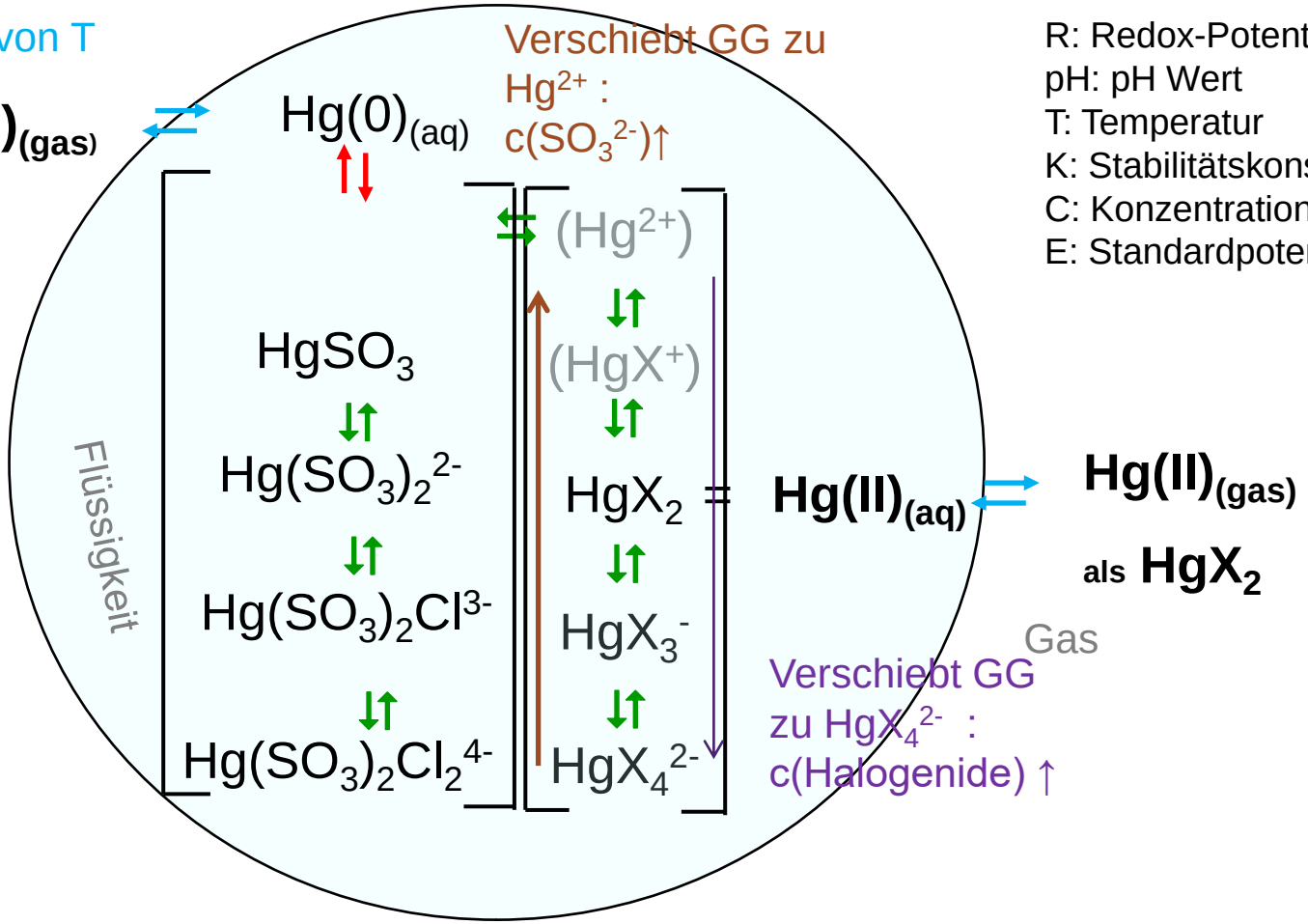
Eingliederung von Sulfit in das $Hg_g \rightleftarrows Hg_{aq}$

Henry-Gesetz

Eine Funktion von T

Redox-reaktion (aq)

Als Funktion von T, E, K, pH, R

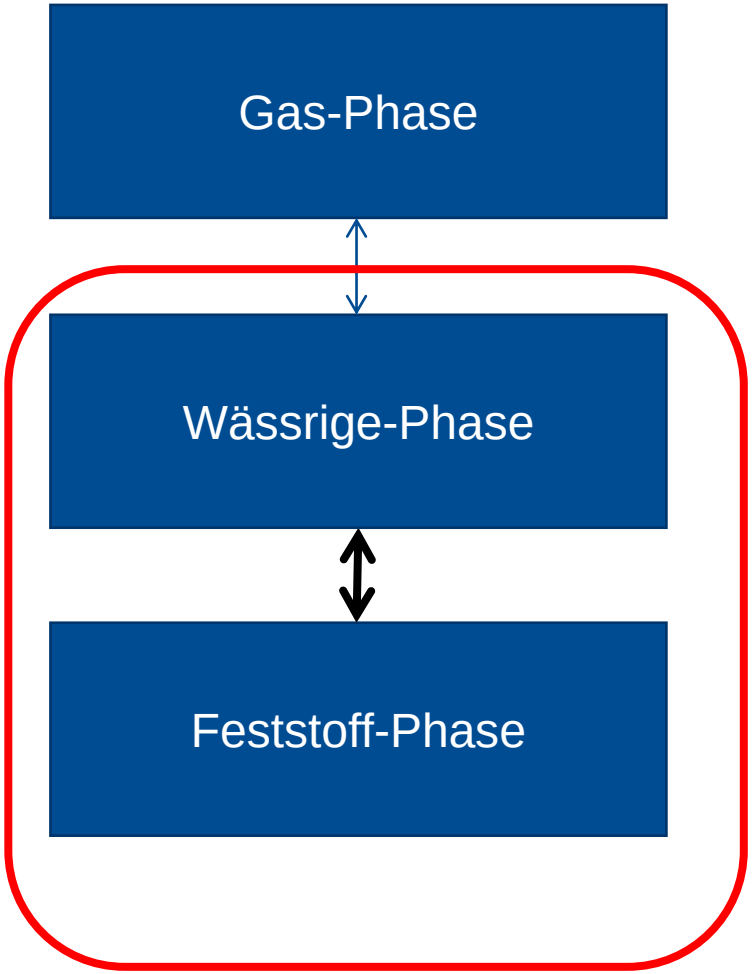


R: Redox-Potential
pH: pH Wert
T: Temperatur
K: Stabilitätskonstante
C: Konzentration
E: Standardpotential

Komplexreaktion

Eine Funktion von T, K, C

Überblick REA-Wäscher

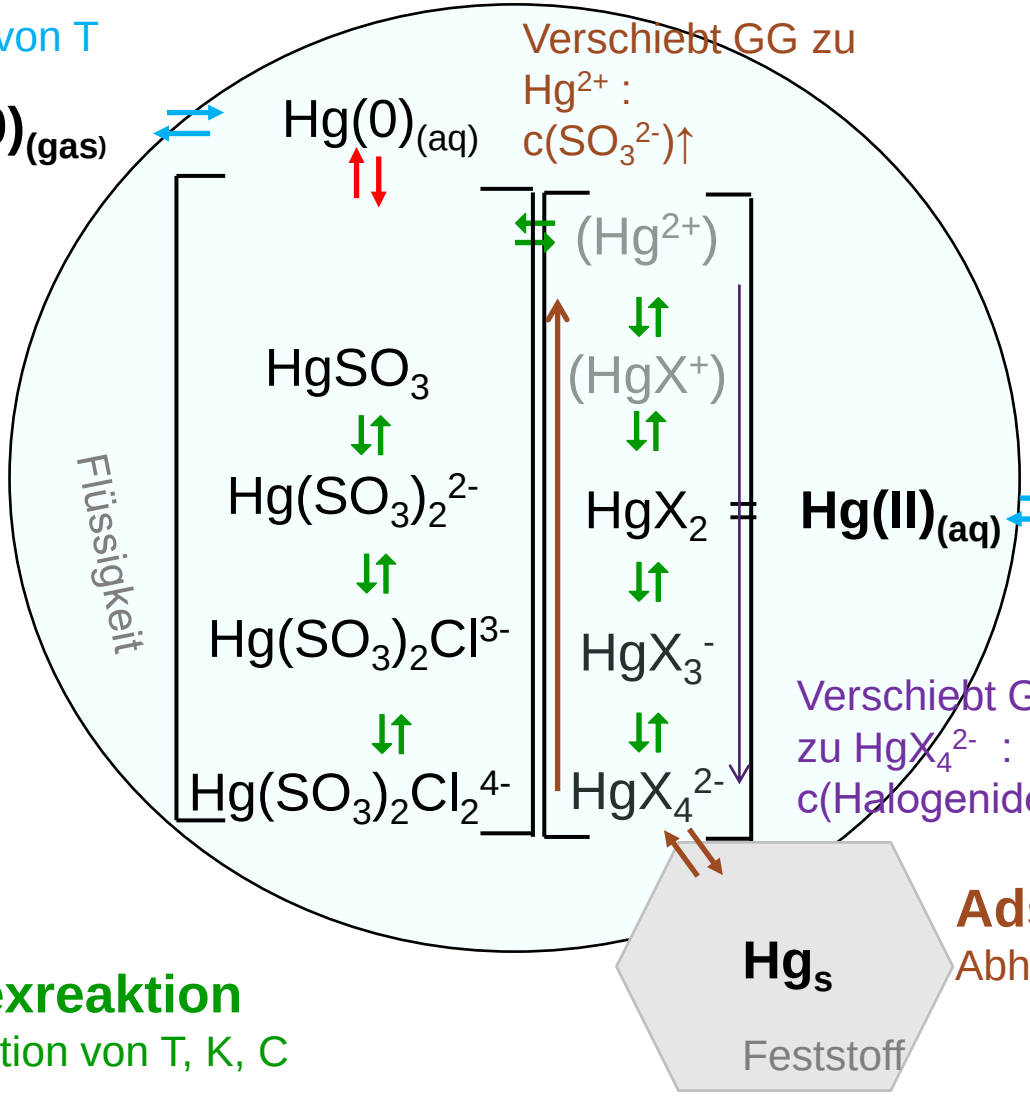


Der Fokus liegt auf der Wechselwirkung von Hg_{aq} mit Hg_s

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

Henry-Gesetz

Eine Funktion von T



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

Redox-reaktion (aq)

Als Funktion von T, E, K, pH, R

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

Gas

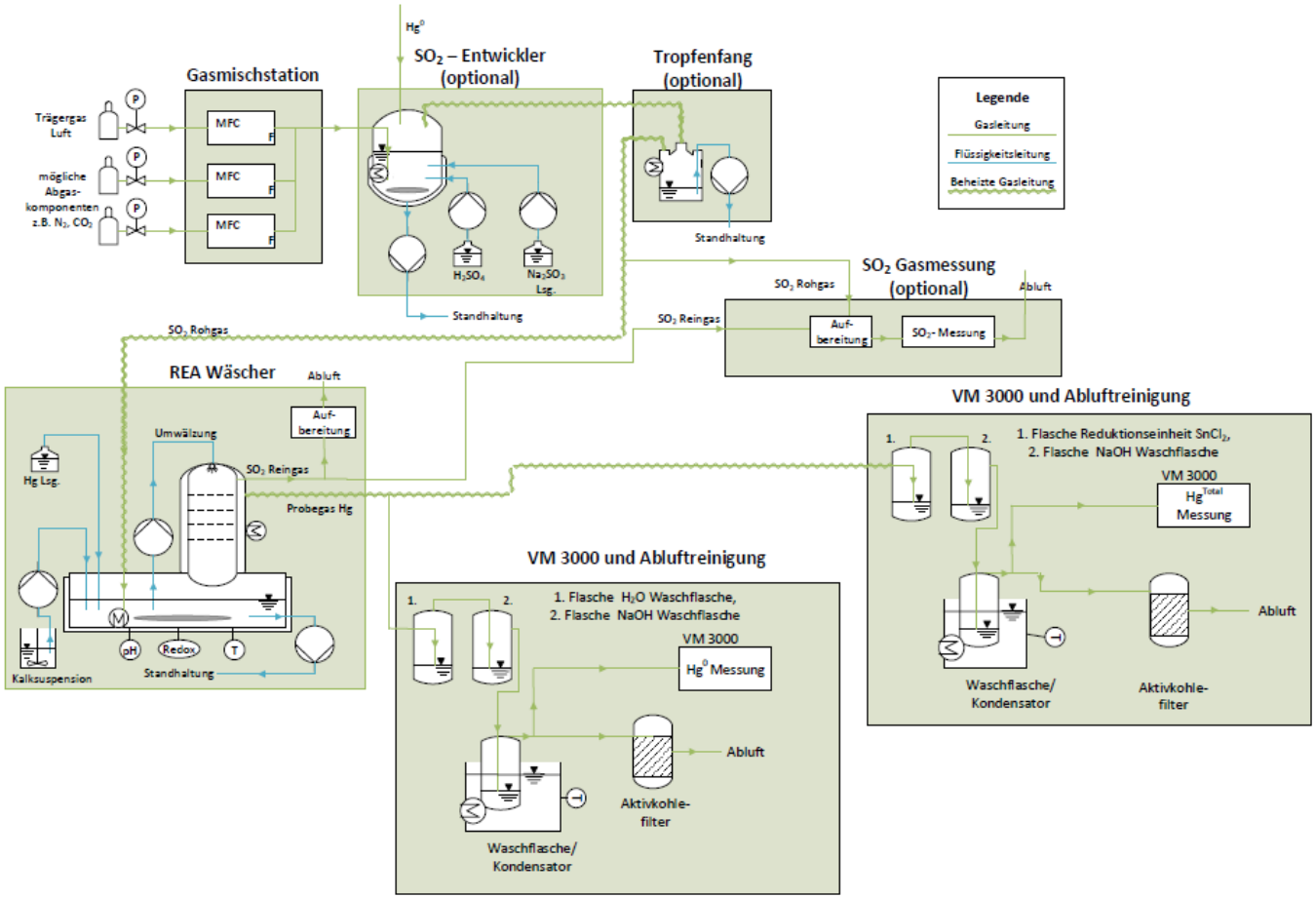
Adsorption / Fällung

Abhängig von ???

Komplexreaktion

Eine Funktion von T, K, C

Versuchsaufbau: Wäscher



Wäscher

Fließrichtung

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_{2aq}
  - 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 mittels TDS nicht auseinandergehalten werden können.
- Sulfit kann nicht bestimmt werden, daher wird eine definierte Menge zudosiert.

Wäscherversuche

Aussagen aus der Literaturrecherche:

- Es existiert ein Unterschied zwischen viel und wenig Halogeniden im System[3]
  - hohe Halogenid Konzentration stabilisiert Hg in aq
- Vierfach koordinierte Komplexe stabilisiert Hg in der wässrigen Phase[3]
    - Hoher Halogenidgehalt
    - Hoher Sulfitgehalt
- 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]
- Das Redoxpotential hat einen Einfluss auf die Hg-Einlagerung [6]
- Es entsteht ein identischer Peak bei der Vermengung von Gips mit Hg_{aq} [7]
- Nur die Anwesenheit von Eisen scheint den Real-Gips Peak am genausten nachstellen zu können [7]
- Feste Gipsproben mit Hg-Festoffen gemischt zeigen keine Änderung im Hg-Peak der Hg-Spezies [7]

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

Datum	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 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

Halogenide

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

HgX_2

HgX_3^-
HgX_4^{2-}

Werte sind in Anlehnung von Suspensionszusammensetzungen der Industrie gewählt

Metalle

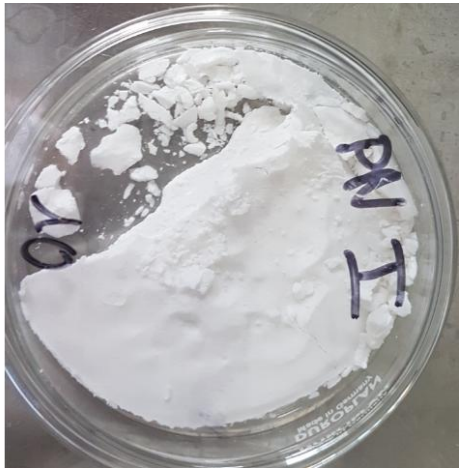
Verunreinigungen $CaCO_3$ RFA							
$MgCO_3$	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	SO_3		
1,5 %	0,3 %	0,13%	0,13%	0,035%	0,019		
Verunreinigungen $CaCO_3$ Königswasseraufschluss							
[$mg*Kg^{-1}$]							
As	Cd	Cr	Ni	Pb	Ti	Cu	Zn
0,4	<0,1000	4,06	4,15	1,62	<0,100	4,15	12,3

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

Probenstabilisierung

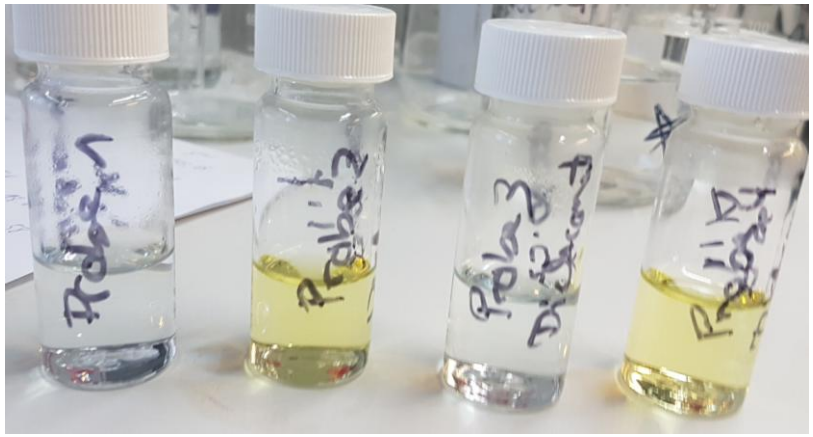
1. Feststoffe

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

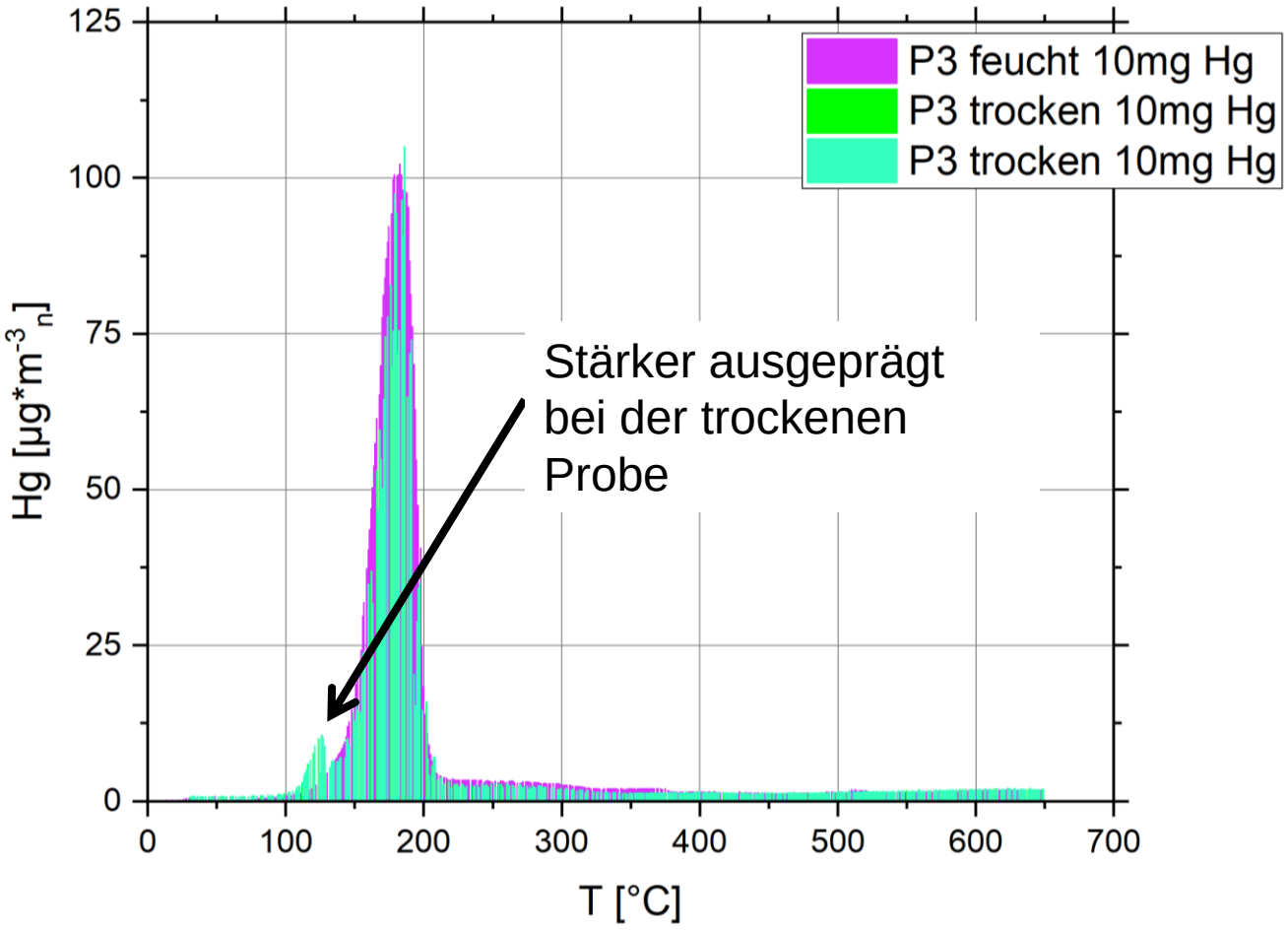


2. Flüssigkeiten

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



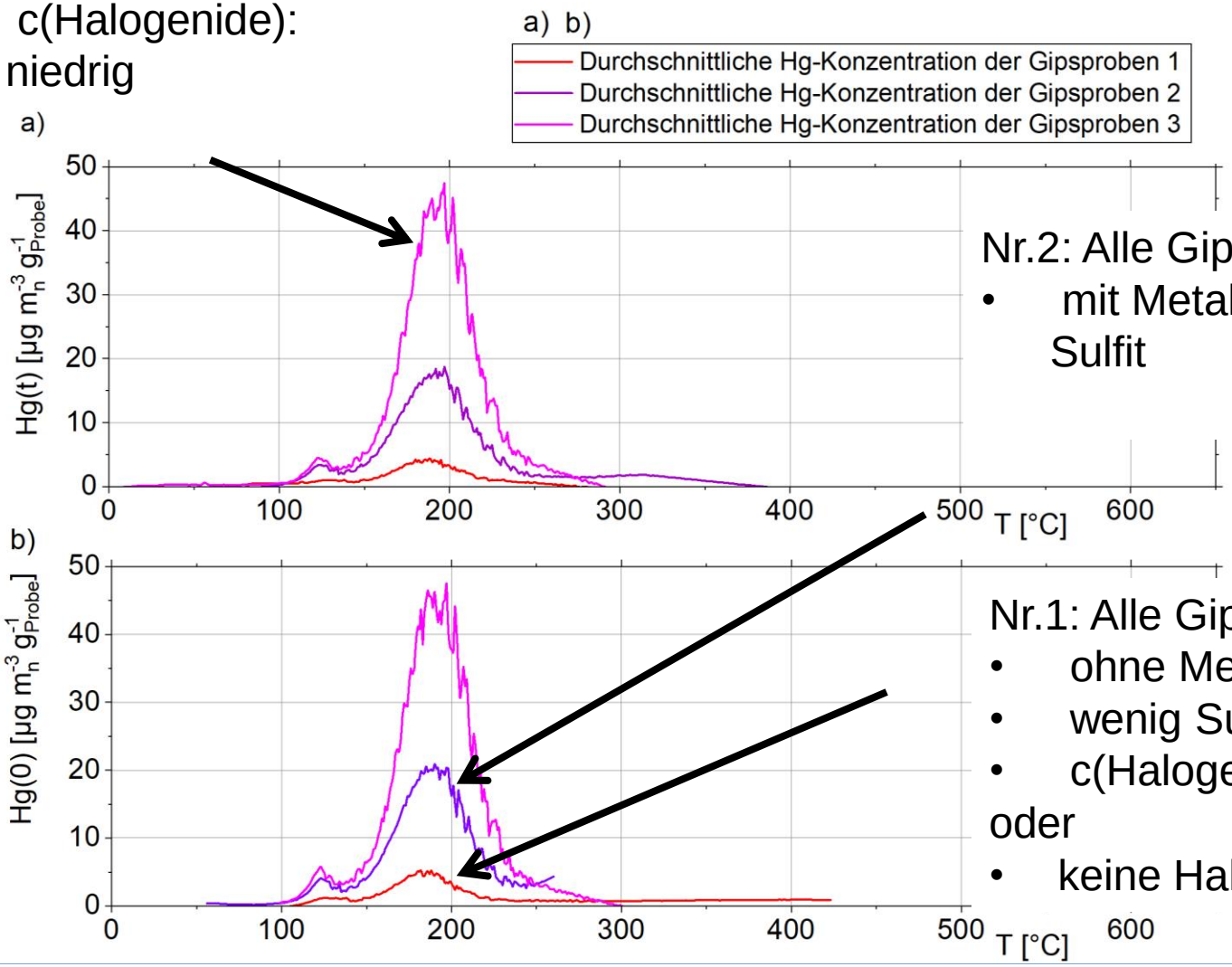
Vergleich GFT Probe mit feuchter Probe



Übersicht Hg Konzentration in Gips

Nr.3: Alle Gipsproben :

- mit Metallen
- mit Sulfit
- c(Halogenide): niedrig



Nr.2: Alle Gipsproben :

- mit Metallen, wenig Sulfit

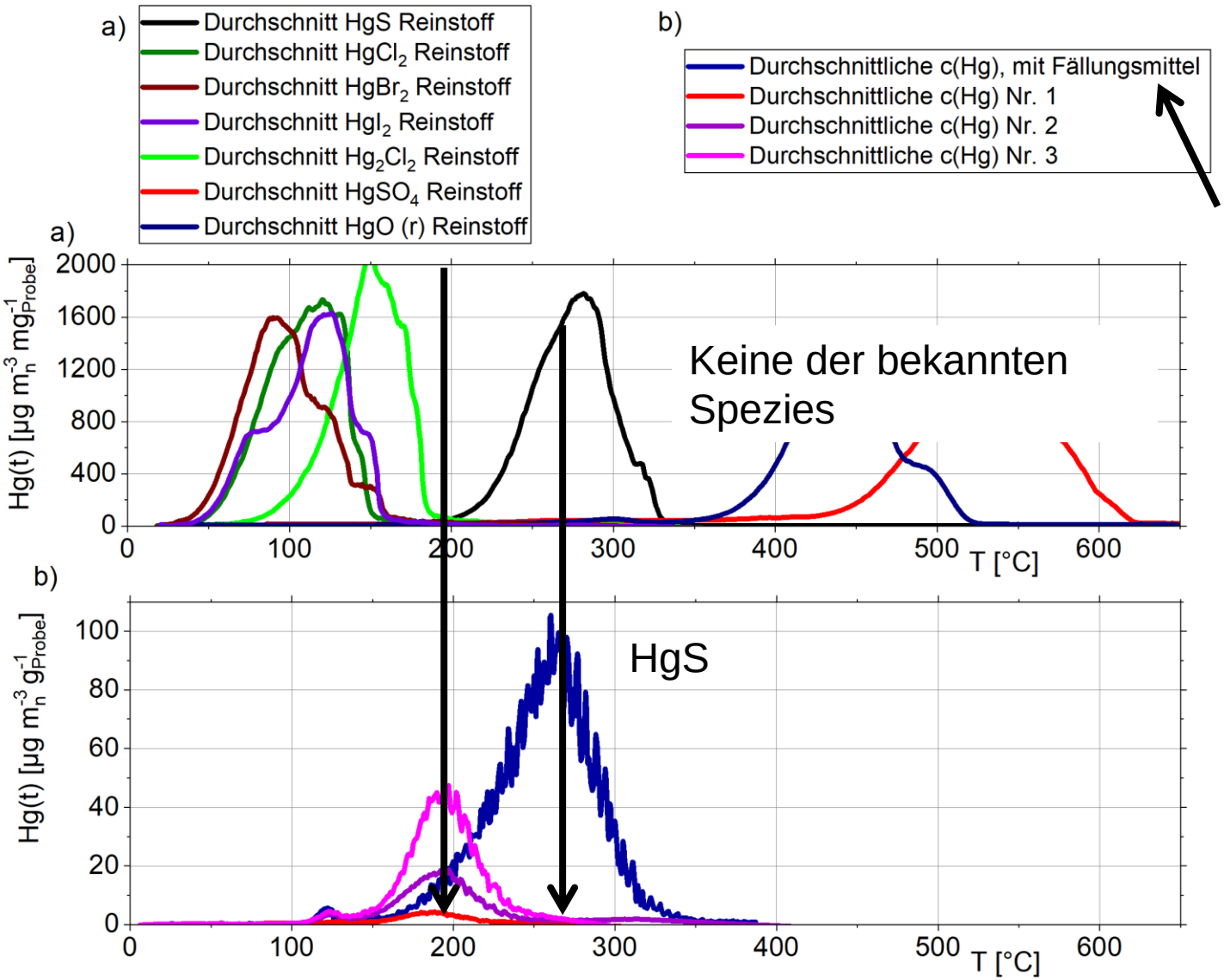
Nr.1: Alle Gipsproben :

- ohne Metalle
- wenig Sulfit
- c(Halogenide): hoch

oder

- keine Halogenide

Test auf bekannte Spezies



Identifizierung der Spezies

1. Kein Hg(II)-Anteil

- Kein Halogenid
- RFA: zeigt nicht bei allen Proben Halogenide, Nachweisgrenze?
- Identische Peaks mit oder ohne Halogenide im System

➢ Kein Halogenid

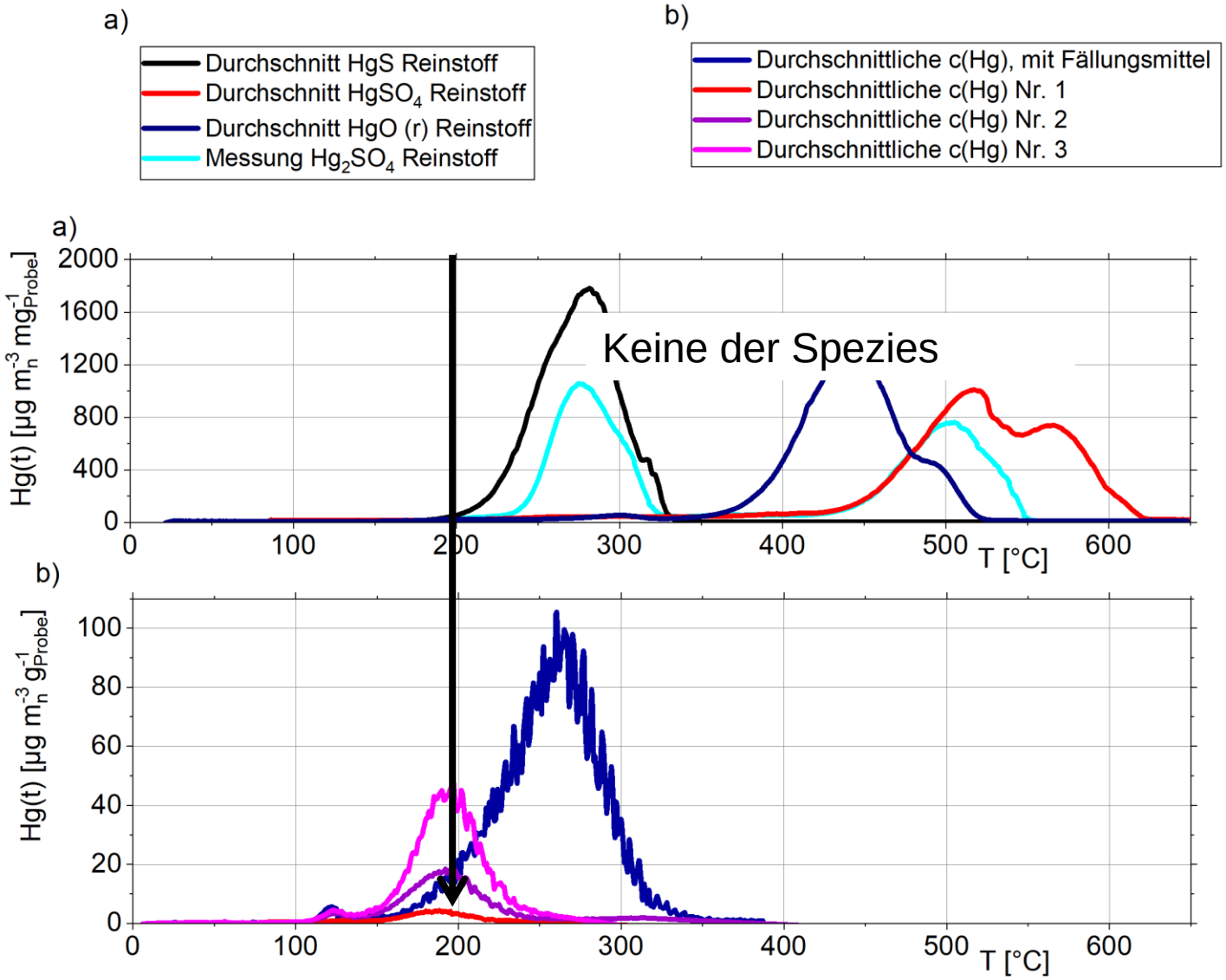
2. Kein HgS

- Durch Bildung von HgS konnte gezeigt werden, dass HgS identifiziert werden kann, wenn es vorhanden ist in der Gipsprobe

3. Hg(0)>Hg(t)

- Sollte auf eine Sauerstoffgruppe schließen lassen, jedoch passen Anfangstemperaturen nicht zu den Hg(II)-O-X Verbindungen, evtl. Hg(I)-O-X?

Test auf Hg(I)-O-X



Identifizierung der Spezies

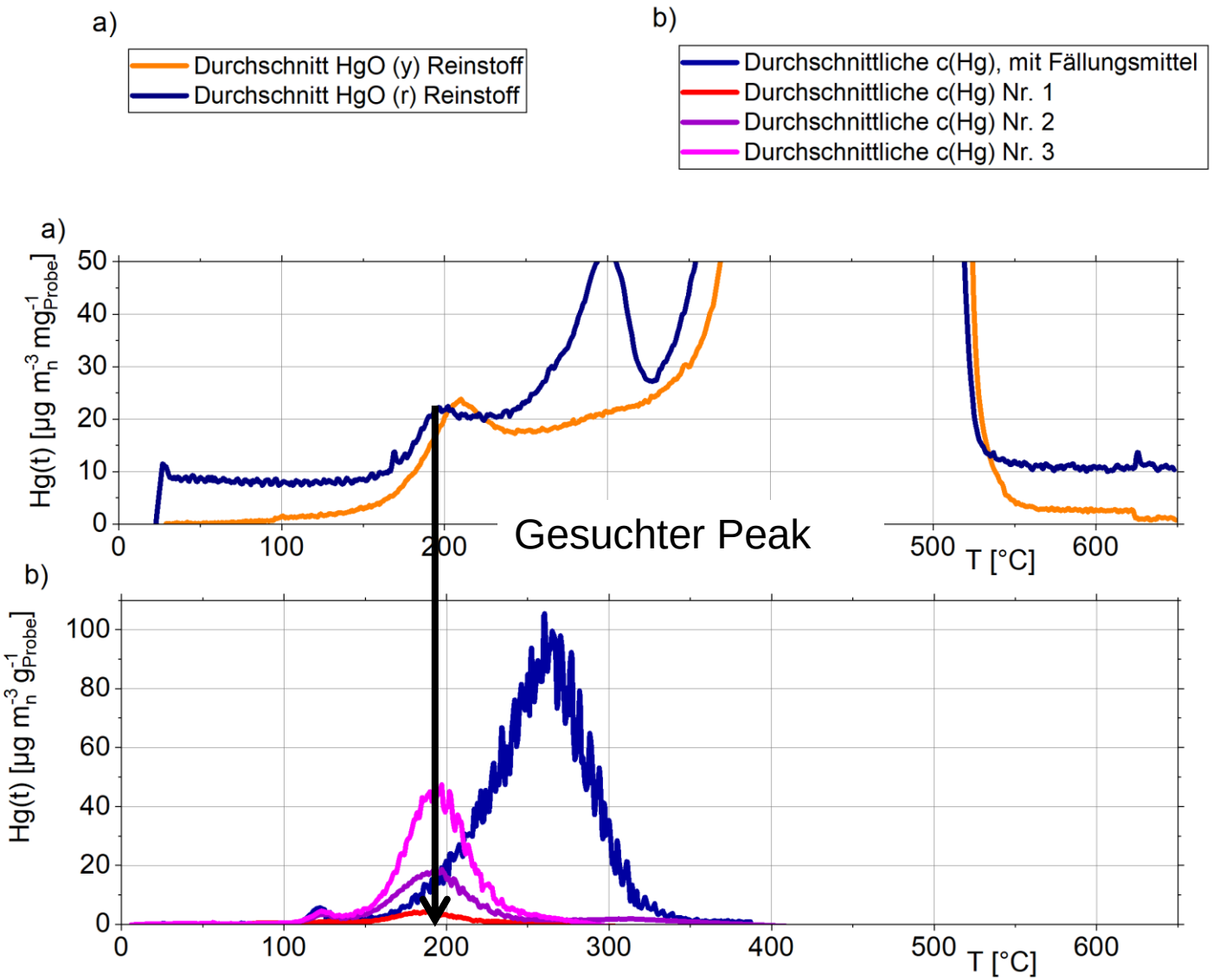
4. Test auf Hg(I)-O-X

- Zeigen abweichende Charakteristik

5. Literaturrecherche

- Kein Halogenid Mischkomplex möglich, da auch bei allen Mischkomplexen Hg-Hal sublimiert [8]
- Hg-Fe Komplexe in der Literatur nicht auffindbar [8]
- Hg-SO_2-H_2O, nur in Et-OH ausfällbar, jegliche anderen Mischkomplexe bilden sich nicht bei unseren Laborbedingungen (Labortest-kein Feststoff konnte isoliert werden) [8]
- Schwermetallfällung in der Abwassertechnik
  - $Me^{2+} + 2\ OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_2 \downarrow$
- Möglich mit Hg? Feststoff von $Hg(OH)_2$ ist HgO [8]
- Test auf HgO

Test auf HgO


a)
Durchschnitt HgO (y) Reinstoff
Durchschnitt HgO (r) Reinstoff
b)
Durchschnittliche c(Hg), mit Fällungsmittel
Durchschnittliche c(Hg) Nr. 1
Durchschnittliche c(Hg) Nr. 2
Durchschnittliche c(Hg) Nr. 3
a)
Hg(t) [µg m$_n^{-3}$ mg$_{Probe}^{-1}$]
Gesuchter Peak
T [°C]
b)
Hg(t) [µg m$_n^{-3}$ g$_{Probe}^{-1}$]
T [°C]

Identifizierung Hg-Spezies

Annahme:

- Punktuelle pH Verschiebungen an Kalk bzw. Gips-Partikel im pH Wert-Bereich zur $Hg(OH)_2$ Spezies als dominierende Spezies
- HgO (gelb) Feststoffspezies von $Hg(OH)_2$
- Fe(III) fällt Hg nicht, es unterstützt die Flockung

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 als Flockungsmittel Pural NF eingesetzt, um Wirkung von Fe(III) auszuschließen

Versuche mit gezielt erzwungener Fällung über Hg_xSO_4 [8, 9, 10]

1. ~~$HgSO_{4aq}$ + NaOH → $HgO*HgSO_4$↓ (gelb)~~
2. $HgSO_4$ + NaOH → $HgO*HgSO_4$↓ (gelb)
3. $HgO*HgSO_4$↓ +$HgCl_2$ → $HgO*HgCl_2*HgSO_4$↓
4. Hg_2SO_4 → HgS+$HgSO_4$
5. Hg + O → HgO
6. Hg_2SO_4 + NaOH → Hg_2SO_4 * Hg_2O → Hg_2SO_4 * Hg_{el} * HgO ↓ (schwarz)

Probenvorbereitung:

- Hg_2SO_4 + NaOH
- $HgSO_4$+NaOH +Pural (Flockungsmittel ohne Fe)
- $HgSO_4$+NaOH
- $HgO*HgSO_4$↓ +Pural +$HgCl_{2aq}$

Versuche mit gezielt erzwungener Fällung über Hg^{2+} 8, 9,10

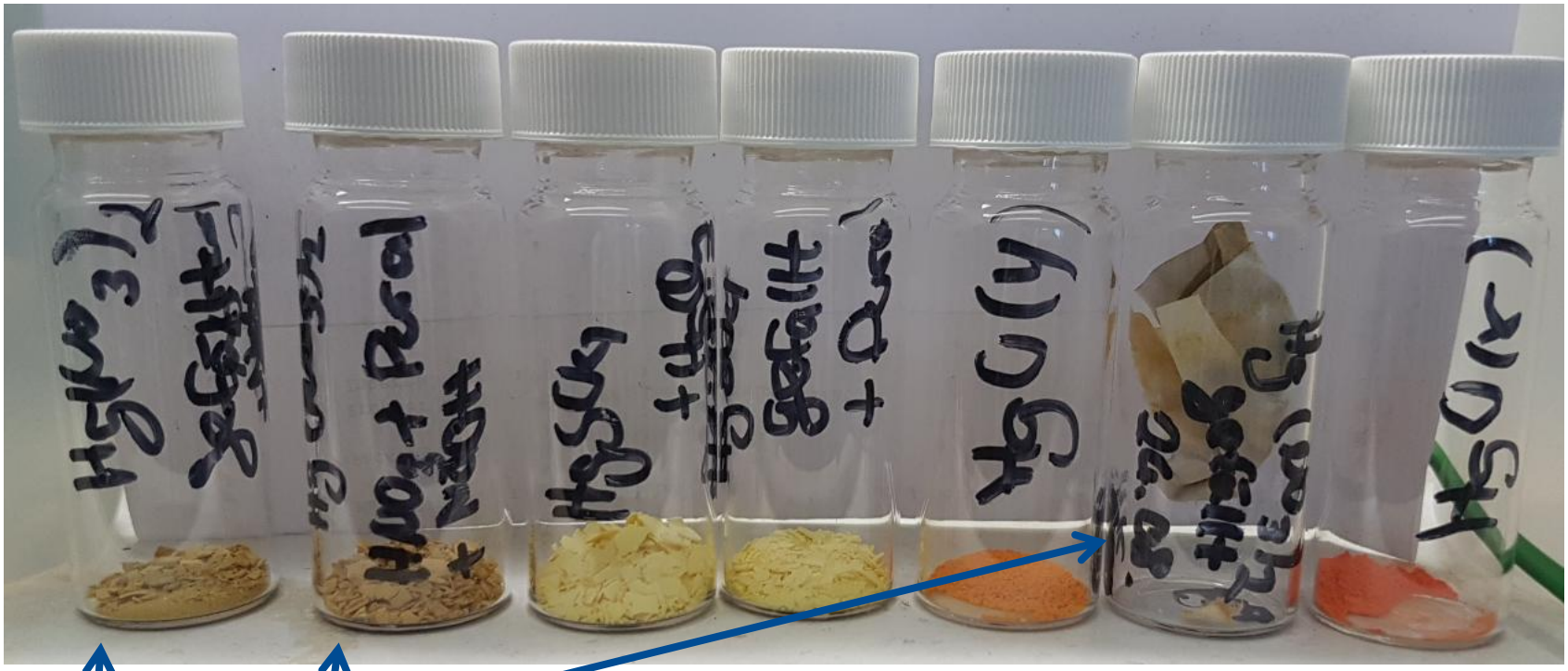
1. $Hg(NO_3)_2$ + NaOH → HgO ↓(gelb) (pH >2)
2. Hg_{aq} + CO_3^{2-} → $HgCO_3$
3. $Hg_2(NO_3)_2$→ Hg_2O→ HgO *Hg^{el} ↓ (schwarz)
4. Einzige Hg-Verbindung die dissoziiert
5. Einzige Hg-Spezies die Kristallwasser einlagert

zur Berücksichtigung der Dissoziationszeit
+
zur Berücksichtigung der gewünschten Konzentrationsbereiche

Probenvorbereitung:

- $Hg(NO_3)_2$ + NaOH (nicht isolierbar aus aq)
- Hg $(NO_3)_2$ +NaOH + Pural (Flockungsmittel ohne Fe)
- Hg $(NO_3)_2$ +NaOH + Pural+ Na_2CO_3 (Flockungsmittel ohne Fe)
- $Hg_2(NO_3)_{2aq}$+ NaOH + Pural (Flockungsmittel ohne Fe)
- $Hg(NO_3)_{2aq}$+ NaOH
- Hg $(NO_3)_{2aq}$+ $Ca(OH)_2$+ Pural (Flockungsmittel ohne Fe)
- Hg $(NO_3)_{2aq}$+ $HgCl_{2s}$ + NaOH + Pural (Flockungsmittel ohne Fe)

Fällungsprodukte



$Hg(NO_3)_2$ gefällt

$HgSO_4$ gefällt

HgO (y) Reinstoff

HgO (r) Reinstoff

Fällungsprodukte

$HgCl_2$ gefällt

Hg_2SO_4 gefällt

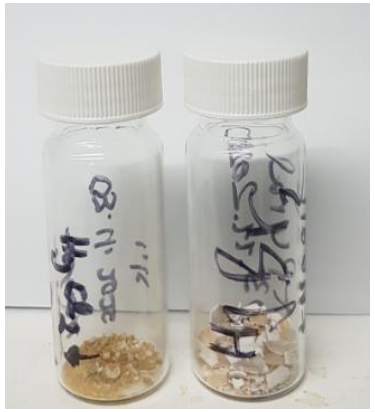
$HgBr_2$ gefällt

$Hg_2(NO_3)_2$ gefällt

HgS
Fällungsversuch

$Hg_2(NO_3)_{2\ aq}$ gefällt

Fällungsprodukte

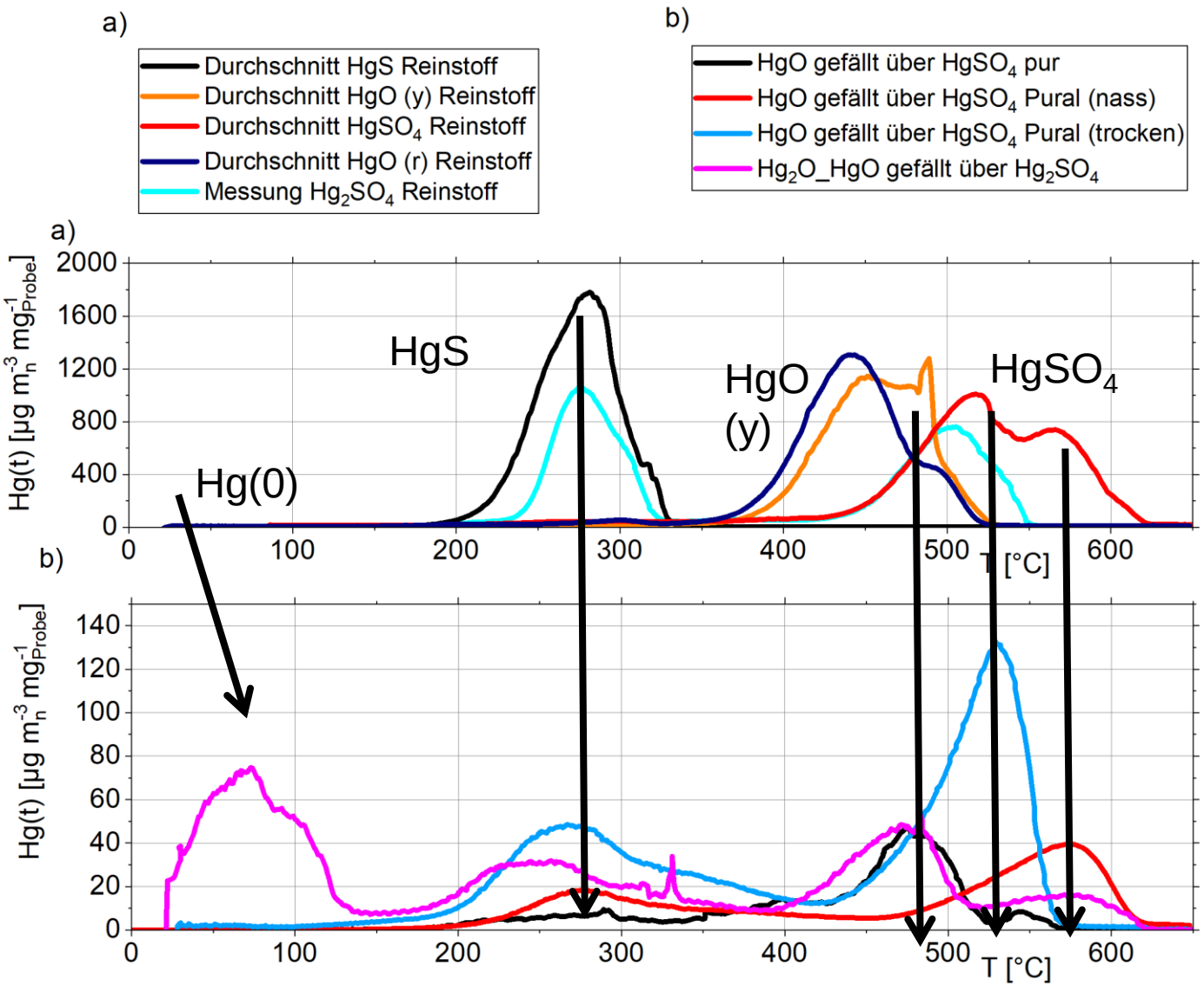


Hg-Halogenide gefällt

Hg-Sulfate gefällt

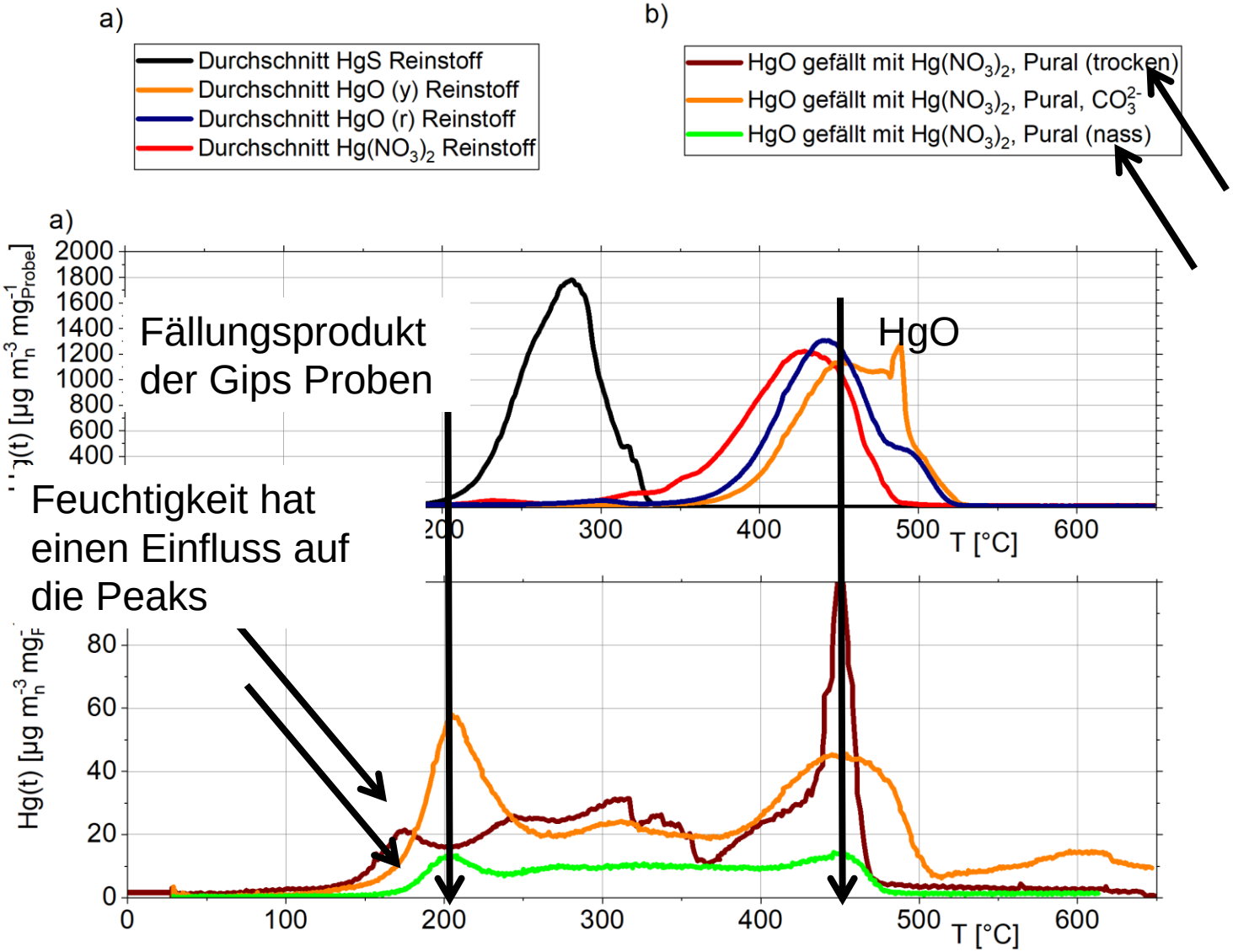
$Hg^{2+/+}$ gefällt

Fällung von $HgSO_4/Hg_2SO_4$

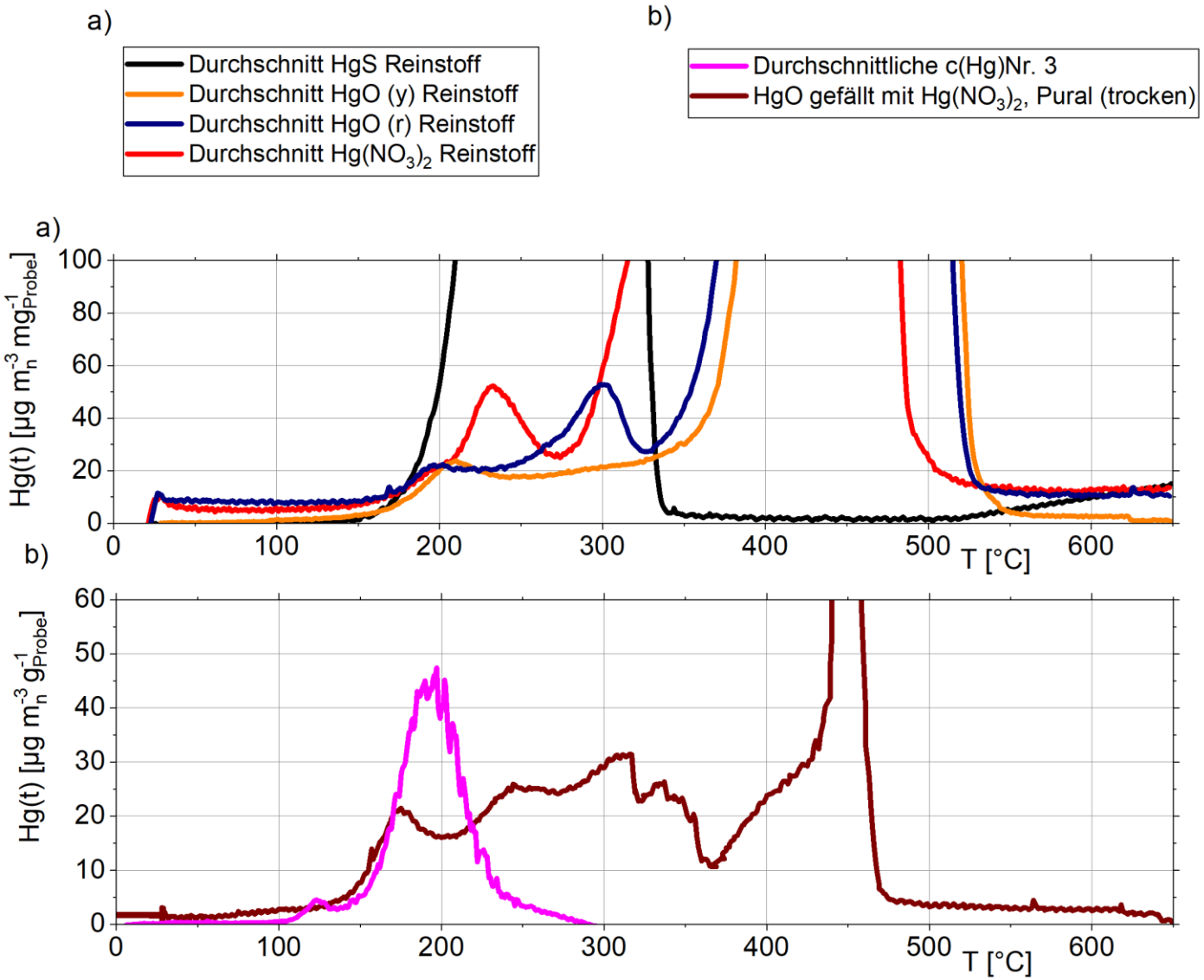


Keine Fällung über Schwefelverbindung

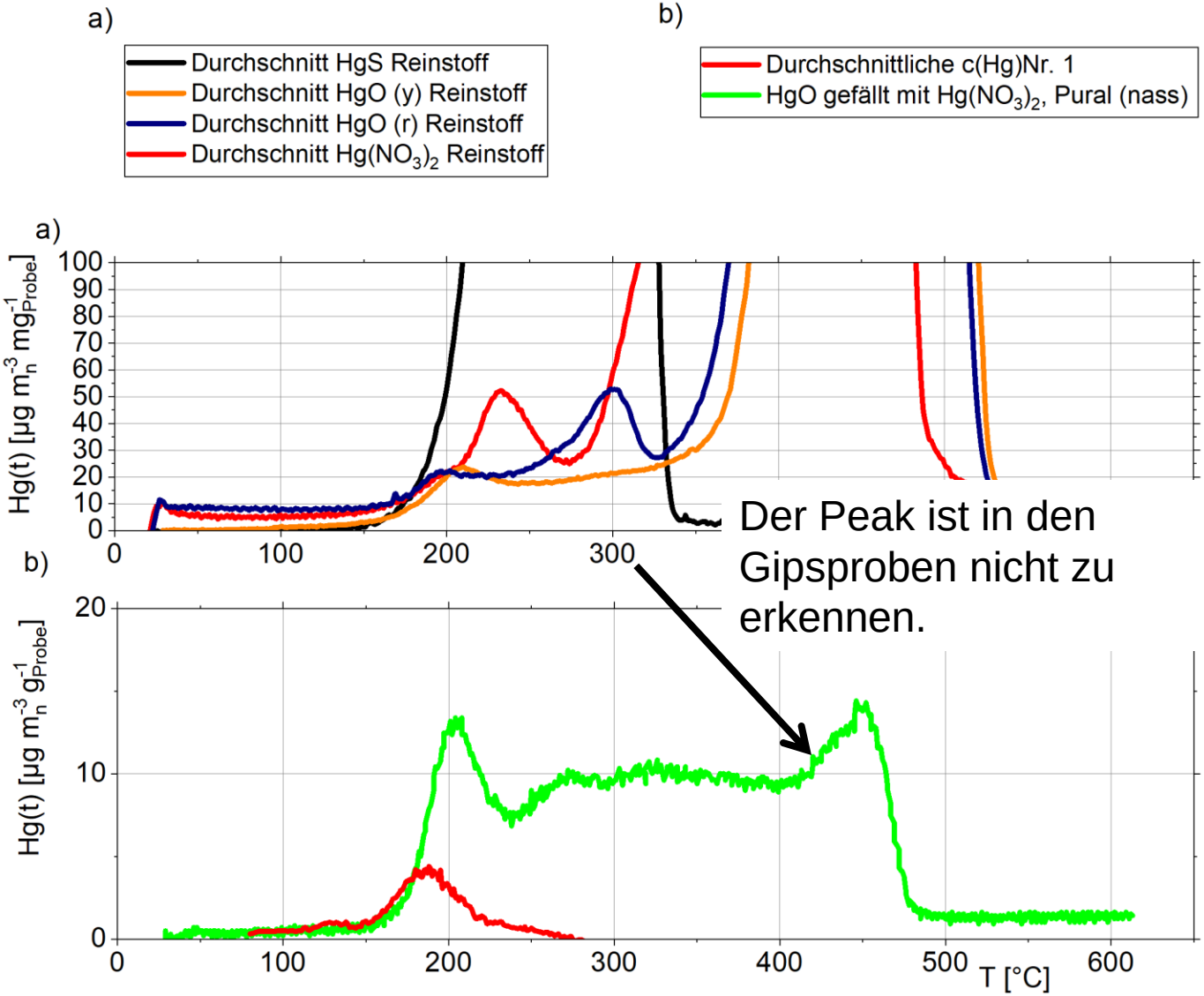
Fällung von $Hg(NO_3)_2$



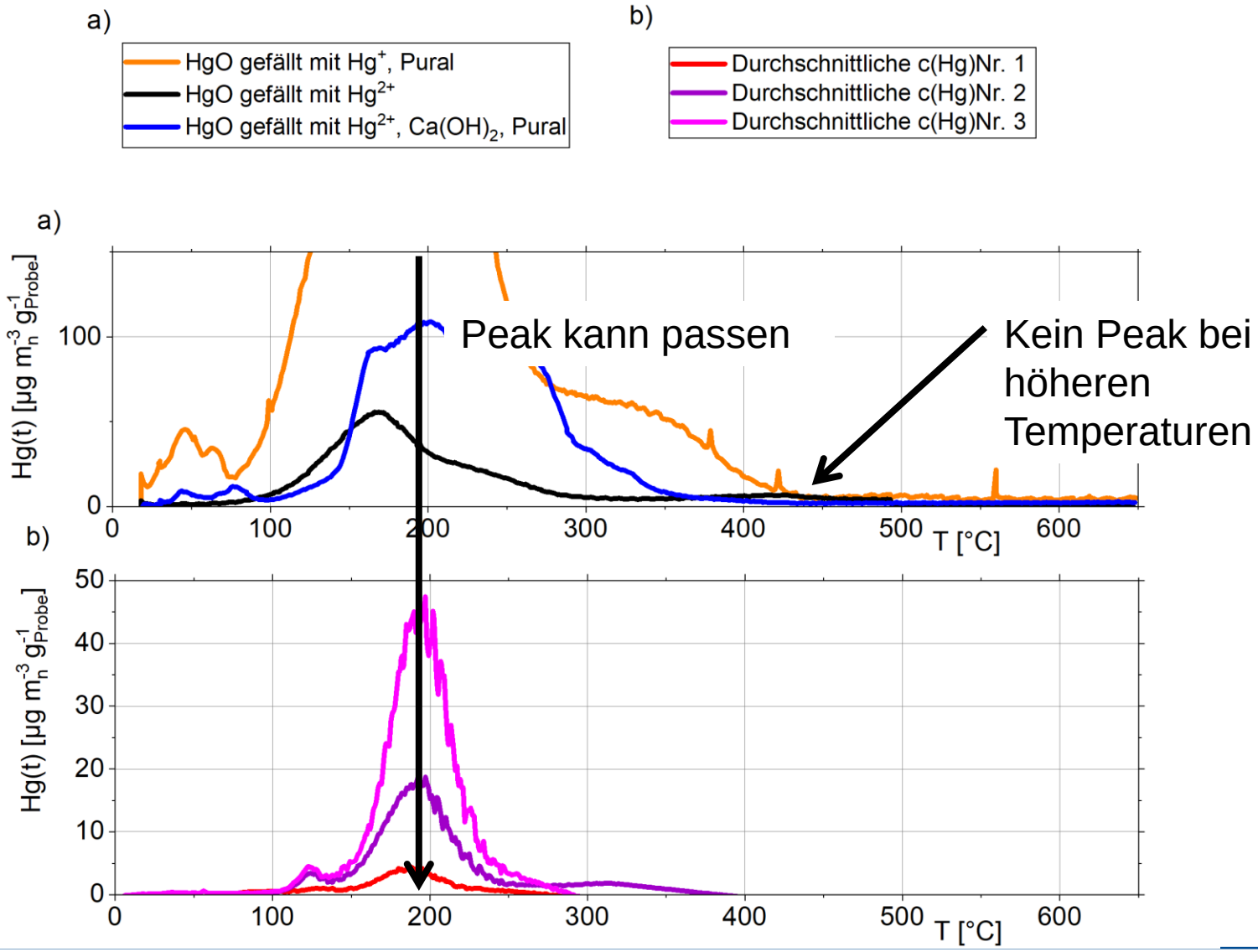
Vergleich mit den Gipsproben



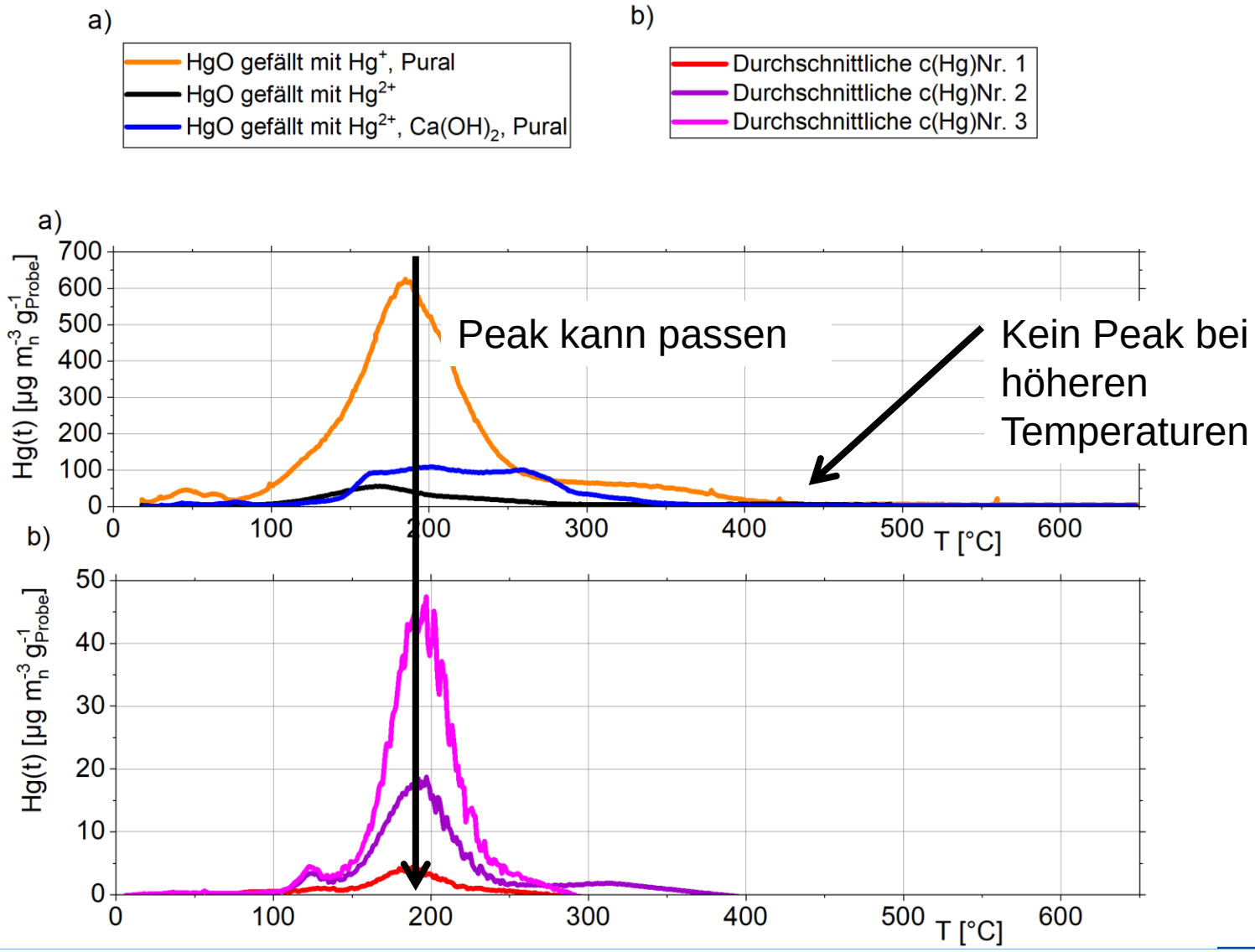
Vergleich mit den Gipsproben



Vergleich $Hg^{2+/+}$ Fällung mit Gipsproben



Vergleich $Hg^{2+/+}$ Fällung mit Gipsproben



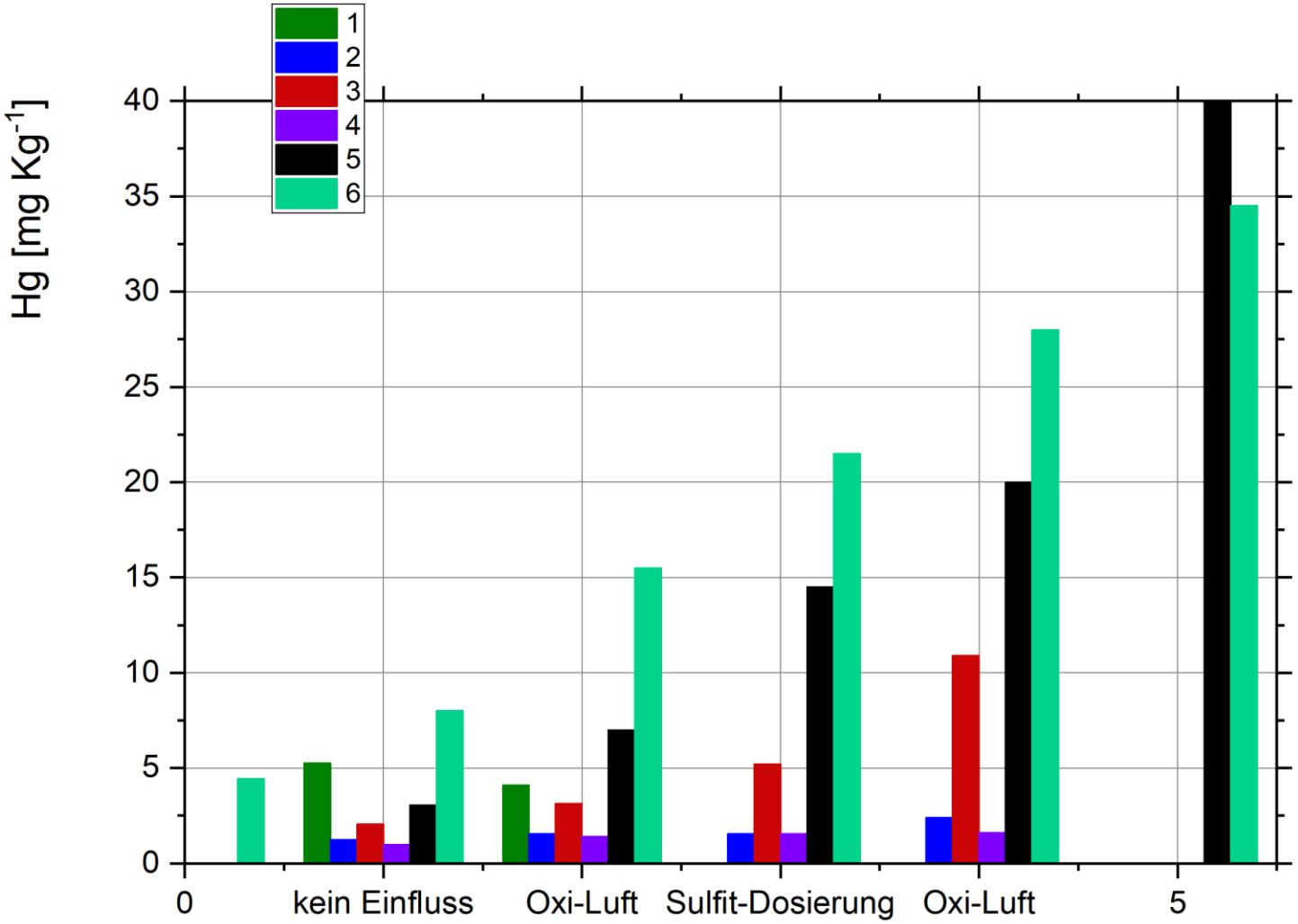
Fazit zur Spezies in der Gipsprobe

1. **Die Hg-Spezies im Gips ist HgO, über welchen Liganden ist noch nicht bekannt**

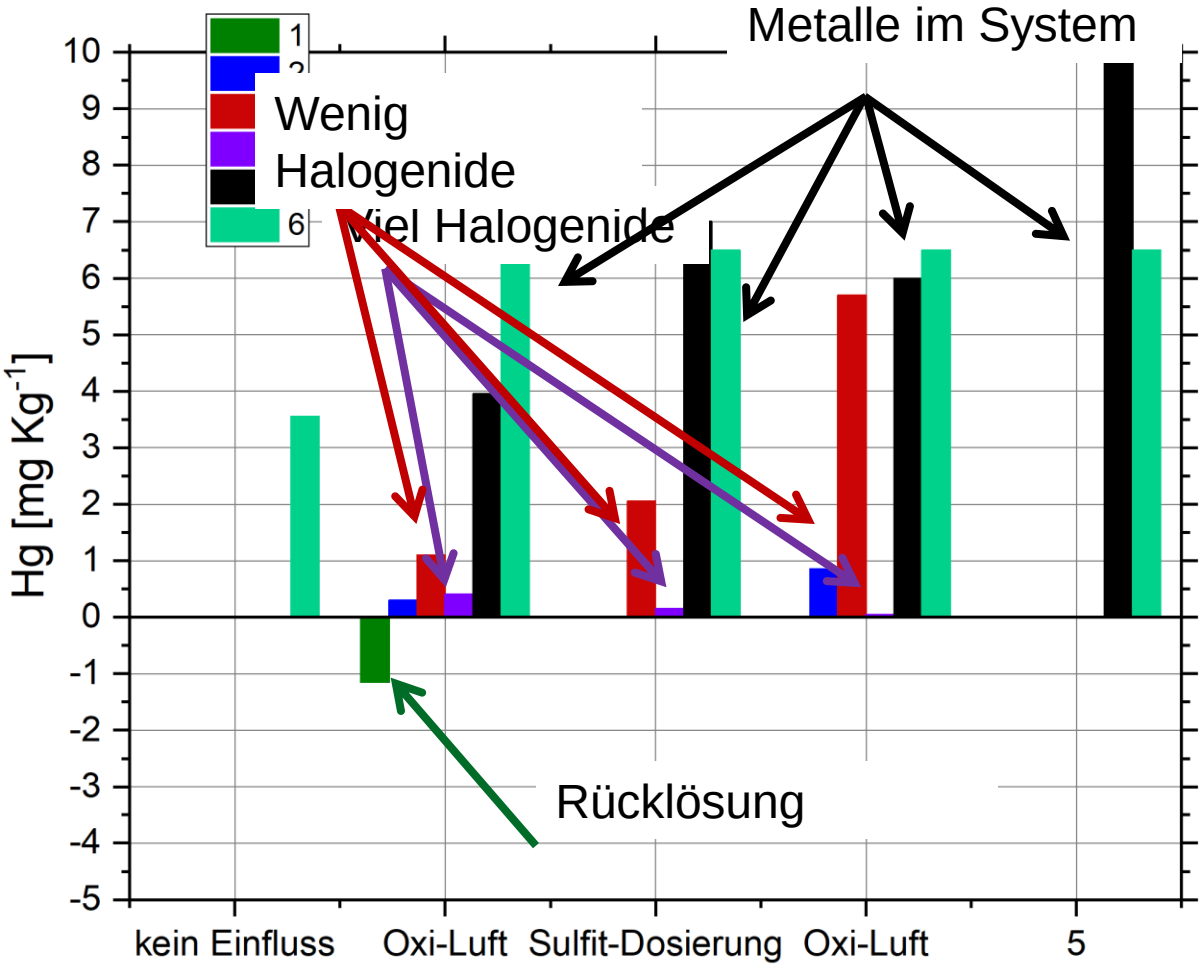
2. **Fällungsprodukt von Hg im Gips**
   - Keine Fällung über Hg-S-Verbindung
   - Fällung über Feststoff:
     - Lösung nicht schnell genug,
     - „Footprint“ der Spezies ist immer zu erkennen
   - Hg^{2+} / Hg^{+}_{aq} liefern beste Reproduktion des Peaks der Gipsprobe
   - Hg_{aq} – wird gefällt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

Hg-Einlagerung in den Feststoff



Hg-Einlagerungen in den Feststoff



Einfluss auf die Einlagerung in den Feststoff

1. **Halogenide im Überschuss (HgX_3^-/HgX_4^{2-}) stabilisieren Hg als Hg_{aq} in der Lösung**

2. **Metalle verschieben Hg in den Feststoff**

3. **Bei Anwesenheit von Metallen wird der Einfluss von Sulfit reduziert**

4. **Sulfit hat den größten Einfluss auf die Einlagerung von Hg in den Feststoff bei niedriger (HgX_2) Halogenidkonzentration**

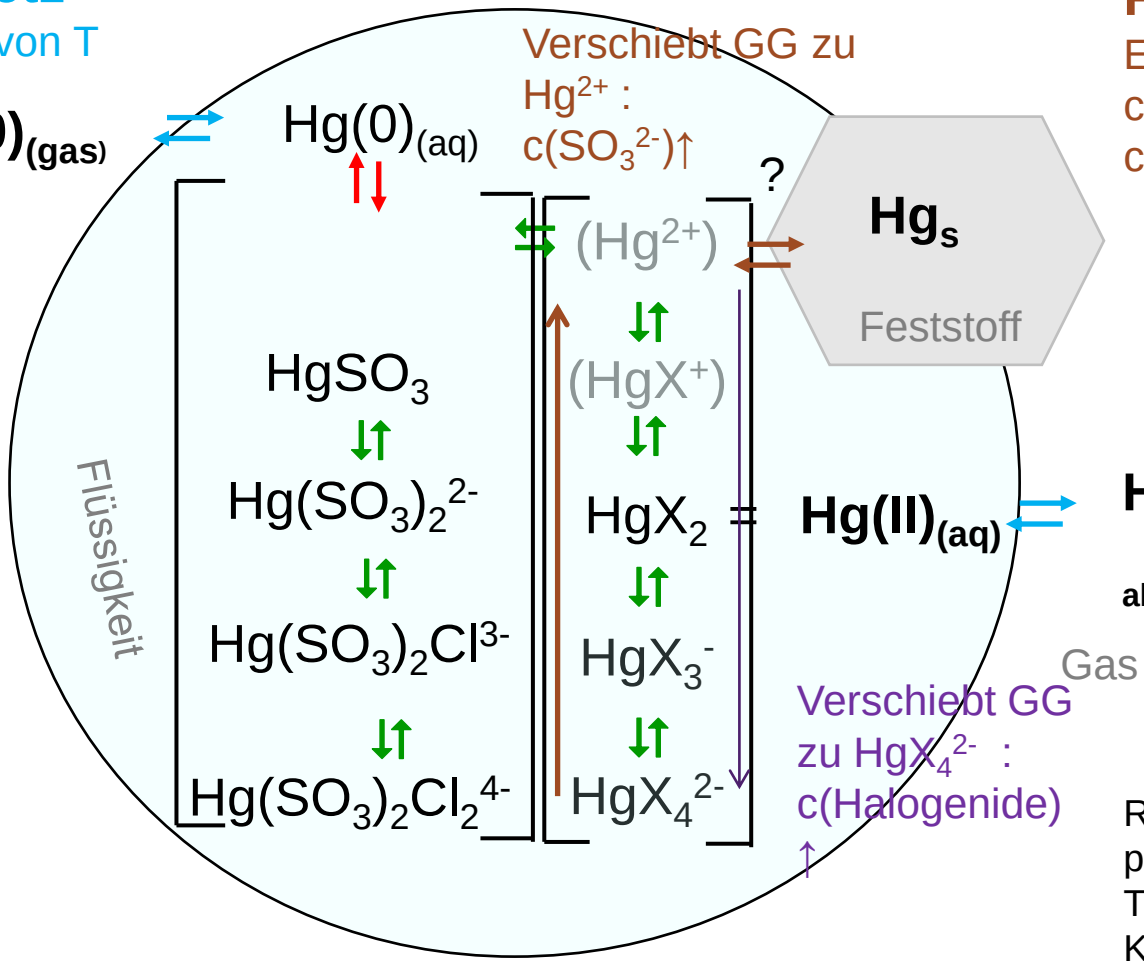
5. **Es wird eine Rücklösung aus dem Feststoff beobachtet**

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

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

Ausblick

1. **Auswertung und Vergleich der Fällungsprodukte mittels TDS**

2. **Absicherung der Schlussfolgerungen durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen**

3. **Bilanzierung des Gesamtsystems**

4. **Systematische Zuordnung der Einflussfaktoren auf die Hg-Emissionssituation im Gas und Feststoff**

5. **Freuen auf die Daten aus Dresden mit großer Zuversicht, dass die Ergebnisse aus den Laborversuchen in der Technikums- und Großanlage sichtbar bleiben**

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.

Quellen

1. Klöfer/Bittig/Bathen DOI: 10.1002/ceat.202000444
2. “Bittig-Tropfen”
3. I. Klöfer, M. Bittig, and D. Bathen, “Quecksilberminderung in der REA-Wäsche, Untersuchungen mit Sulfit als Ligand im Hg-Halogenid-System,” presented at the 52. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 2020
4. F. van Dijen, “Producing FGD gypsum with low Hg content,” *VGB PowerTech*, vol. 5, pp. 74–79, 2016J.
5. Schuetze, D. Kunth, S. Weissbach, and H. Koeser, “Mercury Vapor Pressure of Flue Gas Desulfurization Scrubber Suspensions: Effects of pH Level, Gypsum, and Iron,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 5, pp. 3008–3013, Mar. 2012, doi: 10.1021/es203605h
6. R. Gansley, “Sulfite control of WFGD for Reduced mercury re-emissions and improved trace element removal in waste water,” presented at the Mercury Control Workshop, Berlin, 06 2017
7. M. Pavlin, A. Popović, R. Jaćimović, and M. Horvat, “Mercury fractionation in gypsum using temperature desorption and mass spectrometric detection: Mass spectrometric approach to mercury fractionation in FGD gypsum,” *Open Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 544–555, Jun. 2018, doi: 10.1515/chem-2018-0046
8. E. Riedel and C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage. Berlin ; Boston: De Gruyter, 2015
9. R. J. Meyer and E. H. E. Pietsch, Gmelins Handbuch der anorgansichen Chemie (Quecksilberreihe), 8. Auflage Verlag Chemie GmbH, 1962-1967
10. A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101., verb. Und stark erw. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1995.