Institut für
Energie- und Umwelttechnik e. V.

Name der Forschungsstelle

14882 N / 2

IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.08.2006 bis 31.07.2008

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.08.2006 bis 31.07.2008

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die

AiF
Otto von Guericke

geförderten IGF-Forschungsvorhaben

[X] Normalverfahren

[ ] Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema:

Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber zur Optimierung der nassen Abgaswäsche

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

[ ] ist beigefügt

[ ] liegt bereits vor

[ ] wird fristgerecht nachgereicht

Duisburg, 30.10.2008
Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens war die Modellierung des Verhaltens von Quecksilber in der Abgaswäsche. Den Anstoß dazu gab eine an großtechnischen Müllverbrennungsanlagen durchgeführte Messkampagne. Erste Auswertungen der Messergebnisse zeigten, dass der bis dato postulierte Einfluss des pH-Wertes der Waschflüssigkeit auf die Quecksilberabscheidung nicht bestätigt werden konnte. Daraus abgeleitet wurde die Notwendigkeit, detaillierte Betrachtungen zu den Vorgängen im Wäscher durchzuführen.

Das theoretische Modell wurde mit Hilfe der Grundlagen aus Thermodynamik, Komplex- und Elektrochemie entwickelt. Das thermodynamische Gleichgewicht wird dabei über das Minimum der freien Enthalpie (Gibbs-Energie) mit Hilfe eines in Visual Basic und Fortran programmierten Tools berechnet.

Dem Modell liegen folgende Ansätze zugrunde: Das zweiwertige Quecksilber, das hinter Abfallverbrennungsanlagen überwiegend als $HgCl_2$ auftritt, tritt im Wäscher in die flüssige Phase über, dissoziiert dabei nicht, sondern behält seine kovalenten Bindungen. Es steht im Gleichgewicht mit der Gasphase gemäß dem Henry'schen Gesetz. Mit im Überschuss vorhandenen Liganden X bildet der HgX_2-Komplex geladene, in den vorliegenden Betrachtungen anionische Komplexe und wird so dem Gleichgewicht mit der Gasphase entzogen. Weil HgX_2 sich in der flüssigen Phase nicht verhält wie ein Salz sondern dem Henry'schen Gesetz gehorcht, bestimmt die Konzentration des zweiwertigen gelösten Quecksilbers in der Waschflüssigkeit die Konzentration des zweiwertigen Quecksilbers im Gas hinter der Waschstufe. Der pH-Wert der Waschstufe hat darauf keinen Einfluss.

Hatte zu Beginn des Vorhabens noch die These Bestand, dass das im Abgas im deutlichen Überschuss im Vergleich zum Quecksilber vorhandene Chlorid der für die Komplexierung verantwortliche Ligand ist und dass Bromid ebenfalls relevant sein könnte, so kann als ein Ergebnis des Vorhabens herausgestellt werden, dass starke Komplexbildner auch in sehr niedrigen Konzentrationen einen Einfluss auf die Gleichgewichtslage haben. Im Wäscher kommt es zu einer Umkomplexierung des zweiwertigen Quecksilbers. Die auftretende Speziesverteilung ist abhängig von der Ligandenstärke, der Ligandenkonzentration und der Temperatur.

Unter Anwesenheit mehrerer Liganden treten im thermodynamischen Gleichgewicht in der Gasphase vorwiegend HgX_2-Moleküle mit nur einem Bindungspartner auf. In der flüssigen Phase hingegen überwiegen die gemischten anionischen Komplexe. Ihre Stabilitätskonstanten sind so groß, dass sie die Konzentration der neutralen Komplexe $HgXY_{(aq)}$ stark absenken und damit entscheidenden Einfluss auf die Konzentration an zweiwertigem Quecksilber im Gas nehmen.

Mit steigender Temperatur steigt der Wert für die Henry-Koeffizienten der neutralen Komplexe, so dass sich bei gleichen Stoffmengen höhere Gaskonzentrationen ergeben. Die Komplexbildungskonstanten der Komplexe mit nur einer Ligandenart nehmen mit steigender Temperatur ab, so dass mehr neutrale Komplexe am Gleichgewicht mit

der Gasphase teilnehmen, was wiederum zu einer Erhöhung der Konzentration von Hg(II) im Gas führt.

Dahingegen bilden sich mit steigender Temperatur verstärkt gemischte geladene Komplexe. Im thermodynamischen Gleichgewicht überwiegt dieser Einfluss, so dass die Hg(II)-Konzentration bei steigender Temperatur im Gas abgesenkt wird. Die Überlagerung der gegenläufigen Temperaturabhängigkeiten der für die Quecksilberabscheidung relevanten Parameter kann dafür verantwortlich sein, dass in der Praxis bei schwankendem Ligandenangebot und schwankender Ligandenkonzentration eine Temperaturabhängigkeit der Hg(II)-Reingaskonzentration nicht gefunden werden konnte.

Die für Hg(0) durchgeführten Berechnungen zeigen, dass bei ausreichendem Sauerstoffüberschuss auch unter Anwesenheit von Schwefel (in der Oxidationsstufe IV) Hg(0) im thermodynamischen Gleichgewicht vollständig zu Hg(II) oxidiert wird. Dieses kann aus der Praxis jedoch nicht bestätigt werden. Es steht zu vermuten, dass weitere, bisher nicht berücksichtigte Parameter Einfluss auf das Verhalten von Hg(0) nehmen, bzw. dass die Einstellung des Hg(0)-Gleichgewichts kinetisch gehemmt ist. Die Anwesenheit von S (IV) führt im Gleichgewicht nicht zur Reduktion von zweiwertigem in elementares Quecksilber. Die Untersuchungen weisen jedoch nach, dass die Abscheidung von Hg(0) in der Wäsche unter geeigneten Randbedingungen möglich ist. Dieser Befund konnte an einzelnen Messpunkten bestätigt werden.

Die thermodynamischen Betrachtungen machen die Komplexität der simultan ablaufenden Vorgänge deutlich. Eine Vorhersage der Verhältnisse im Gas hinter Wäscher ist nur bei genauer Kenntnis des zu betrachtenden Systems möglich und kann nicht nur mit „normalem Sachverstand“ geleistet werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass das bisherige chemisch-physikalische Verständnis des Verhaltens von Quecksilber in der Wäsche unzureichend war. Dieses hat weit reichende Konsequenzen auf die Konzipierung von Abgasreinigungssystemen im Allgemeinen sowie die Ausführung der Wäschersysteme im Speziellen. Hierzu gehört z. B. die Forderung nach einer stark sauren ersten Waschstufe zur Sicherstellung eines „Quecksilberabscheidegrades > 95 %“.

Die aus dem laufenden Vorhaben gewonnenen Erkenntnisse gehen weit über das hinaus, was bei Start des Projektes erwartet wurde. Zur vollständigen Validierung des Modells bedarf es Messungen an Großanlagen mit einer angepassten Parameterauswahl sowie begleitende Labormessungen. Bisher kann die verfügbare Quecksilberanalytik eine Zuordnung des gemessenen gasförmigen Quecksilbers zu den Spezies nicht leisten. Hier ist eine Weiterentwicklung bestehender Systeme bzw. eine Neuentwicklung erforderlich.

Ein wesentlicher Schwachpunkt der Simulationsrechnungen ist die z. T. unzureichende Verfügbarkeit der benötigten Stoffdaten. Weiterführende Arbeiten haben die Ermittlung dieser Daten zum Ziel.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung in das Thema ... 6
1.1 Motivation für das Forschungsvorhaben ... 6
1.2 Forschungsziel ... 7
2 Forschungsergebnisse ... 8
2.1 Ergebnisse der Datenauswertung ... 8
2.1.1 Datenbasis ... 8
2.1.2 Wertebereiche der gemessenen Daten ... 9
2.1.3 pH-Wert und Hg(II)-Abscheidegrad ... 16
2.1.4 Hg(0)-Freisetzung ... 18
2.1.5 Der Quotient Q ... 22
2.1.6 Die Liganden Bromid und Jodid ... 24
2.1.7 Aufteilung der Liganden auf die Wäscher ... 26
2.2 Modellentwicklung ... 29
2.2.1 Hg(II)-Abscheidegrad ... 29
2.2.2 Bildung von Quecksilberkomplexen ... 29
2.2.3 Redoxpotenzial und pH-Wert ... 30
2.3 Berechnung des chemischen Gleichgewichts ... 33
2.4 Henry-Verhalten von HgX_2-Komplexen ... 39
2.5 Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts ... 43
2.6 Programm zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts ... 45
2.6.1 Eingabedaten ... 45
2.6.2 Ergebnisausgabe ... 49
2.6.3 Benutzerfreundliche Programmergänzungen ... 50
2.6.4 Stoffdaten ... 52
2.6.5 Ablaufplan des Gibbs-Energie-Minimierungs-Programms ... 53
2.7 Validierung des GEMP ... 55
2.7.1 Validierung der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ... 55
2.7.2 Validierung der Berechnung von Dampfdrücken ... 55
2.7.3 Überprüfung der Berechnungsgenauigkeit ... 56
2.8 Gleichgewichtsberechnungen mit GEMP ... 58
2.8.1 Vergleich der Gibbs-Energie-Minimierung mit der Berechnung des chemischen Gleichgewichts ... 60
2.8.2 Abgas mit einer Ligandenart ... 62
2.8.3 Nachbildung von realen Wäscherverhältnissen ... 68
2.8.4 Berücksichtigung der gelösten Salze im Waschwasser ... 72
2.8.5 Berücksichtigung von elementarem Quecksilber ... 74
3 Praktischer Nutzen der Forschungsergebnisse ... 79
4 Umsetzung der geplanten Vorgehensweise ... 83
5 Weiterführende Arbeiten ... 84
6 Vorträge und Veröffentlichungen ... 85

1 Einführung in das Thema

Die Emission gasförmigen Quecksilbers in die Umwelt stellt ein ernstzunehmendes Problem dar. Stand des Wissens ist, dass Quecksilber langzeitig im Kreislauf zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre verbleibt. Dieses führt dazu, dass sich über lokale Emissionen die globale Konzentration des Quecksilbers in der Umwelt erhöht. Somit reichert sich Quecksilber langfristig über die Bioakkumulation in der Nahrungskette an [4].

In modernen Industriegesellschaften gehören Verbrennungsprozesse zu den Hauptquellen anthropogener Quecksilberemissionen [5]. Während bei Anlagen zur Verbrennung von Siedlungsabfall Verfahrensstufen zur Abreinigung von Quecksilber zum Stand der Technik gehören, stellt die Mitverbrennung von Abfällen in Kraftwerken, Zementwerken und sonstigen industriellen Feuerungsanlagen neue Anforderungen an die dort installierte und etablierte Technik und dieses ganz besonders in Bezug auf den durch den veränderten Input deutlich erhöhten Eintrag an Quecksilber in diese Systeme [6].

Die Ausführung der Abgasreinigung hinter einer Müllverbrennungsanlage mit einer mehrstufigen Wäsche ist Stand der Technik. Dabei dient die erste Waschstufe der Abscheidung der sauren Schadstoffkomponenten wie HCl und HBr. Sie wird zur Unterdrückung der SO_2-Abscheidung und zur Verbesserung der Quecksilberabscheidung mit niedrigem pH-Wert betrieben. Dieses gilt als „Beste verfügbare Technik“. Laut dem Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, Juli 2005, S. 374 [7] kann durch die Einstellung eines pH-Wertes < 1 ein Abscheidegrad von zweiwertigem Quecksilber von > 95 % erreicht werden:

Damit wird zum einen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen pH-Wert und Hg-Abscheidegrad hergestellt, zum anderen wird die Waschstufe auf einen Abscheidegrad ausgelegt.

Die etablierte Ausführung der nassen Gaswäsche mit einem sauren Vorwäscher für HCl und Quecksilber und mit einem neutralen Hauptwäscher für SO_2 ist ein in Investition, Betrieb und Wartung teures Verfahren und hat zur Verdrängung der Wäsche aus dem Bereich der Abgasreinigung hinter Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle und Ersatzbrennstoffe beigetragen. Die Stärken der nassen Gasreinigung, sehr niedrige Schadstoffkonzentrationen hinter der Stufe bei minimiertem Reststoffanfall, überwiegen nicht den Nachteil höherer Investitions- und Betriebskosten.

1.1 Motivation für das Forschungsvorhaben

1995/96 wurden in einer breit angelegten Messkampagne Daten von drei Großanlagen erhoben. Die experimentellen Untersuchungen wurden im laufenden Betrieb durchgeführt und zeichnen sich dadurch aus, das erstmalig zeitgleich gasseitig im Ein- und Austritt der betrachteten Waschstufe Hg(0) und Hg(II) gemessen wurden, während im dazu korrespondierenden Waschwasser $Hg(II)_{(aq)}$, pH-Wert, Temperatur, und die Kon-

zentrationen der wesentlichen Ionen sowie ausgesuchter Metalle als potenzielle Redoxkatalysatoren bestimmt wurden.

Mit dieser einzigartigen Messkampagne wurde erstmalig die Grundlage dafür geschaffen, den Einfluss der gemessenen Größen wie Wasserstoffionen-Konzentration (H^+-Konzentration) und Clorid-Konzentration (Cl^--Konzentration) auf die Quecksilberabscheidung unabhängig voneinander zu untersuchen.

Die Auswertung der Daten zeigte, dass das bisherige Verständnis des Verhaltens von Quecksilber in der Rauchgaswäsche revidiert werden muss. Ein Einfluss des pH-Wertes auf die Quecksilberabscheidung konnte nicht nachgewiesen werden. Vielmehr wurde zunächst ein funktionaler Zusammenhang zwischen der $HgCl_2$-Konzentration in der Gasphase hinter einer Stufe und dem Verhältnis der Konzentrationen von Chlorid und gelöstem zweiwertigen Quecksilber in dieser Stufe gefunden. Diese, aus den Daten abgeleiteten Abhängigkeiten lieferten die Motivation dazu, ein neues Modell zur Beschreibung des Verhaltens von Quecksilber in der Wäsche zu erarbeiten. Entfällt die Notwendigkeit, für eine gute Quecksilberabscheidung zwingend einen niedrigen pH-Wert einzustellen, dann hat das weit reichende Auswirkungen auf den Betrieb bestehender und die Konzipierung künftiger Gaswäscher.

1.2 Forschungsziel

Ziel des Vorhabens war es im ersten Schritt, ein vollständiges Modell zur Beschreibung des Verhaltens von Quecksilber in der nassen Abgaswäsche zu entwickeln. Dabei sollte der Kern des Modells den exponierten Einfluss des pH-Wertes auf die Quecksilberabscheidung in Frage stellen und den der Chloridkonzentration als die bestimmende Größe in die Diskussion einführen.

Anschließend sollte dieses Modell auf breiter Basis theoretisch und experimentell abgesichert werden, um die Akzeptanz der neuen Erkenntnisse sowohl in Fachkreisen als auch bei Anlagenbetreibern zu ermöglichen.

2 Forschungsergebnisse

2.1 Ergebnisse der Datenauswertung

2.1.1 Datenbasis

Der Normalbetrieb einer Großanlage wird in Bezug auf die Schadstoffe am Kamin überwacht. Darüber hinausgehende Schadstoffmessungen längs des Gasweges sind Ausnahmen, die meistens im Zusammenhang mit besonderen Ereignissen wie Abnahmemessungen, Betriebsstörungen o. ä. stehen.

Wenn Quecksilbermessungen an zweistufigen Wäschersystemen im Roh- und Reingas durchgeführt werden (nicht immer zeitgleich, wie eigentlich erforderlich), so wird dabei meistens vor dem HCl- und hinter dem SO_2-Wäscher gemessen, so dass die Anteile der einzelnen Wäscher an der Gesamt-Abscheideleistung nicht individuell zuzuordnen sind. In Wäschern ohne Zugabe von Neutralisationsmittel können darüber hinaus im Normalbetrieb die Säure- und Salzkonzentration dieser Waschstufe nicht unabhängig voneinander variiert werden. Daraus folgt, dass ein „niedriger pH-Wert“ im HCl-Wäscher zwangsläufig mit einer hohen Chloridkonzentration korreliert. Auswertungen solcher Datensätze ergeben damit zunächst immer eine Signifikanz des Einflusses der Cl^-- und der H^+-Ionenkonzentration auf die Hg-Abscheidung. Auf diese Weise ist die falsche Vorstellung entstanden, dass ein niedriger pH-Wert eine notwendige und hinreichende Voraussetzung für eine gute Quecksilberabscheidung ist. Bislang wurde nur ein kleiner Teil der möglichen Einflussfaktoren aufgezeigt.

Die vorliegenden Daten wurden an drei Abgasreinigungsanlagen hinter Müllfeuer gewonnen. Die experimentellen Untersuchungen wurden im laufenden Betrieb durchgeführt. Als Parameter wurden gasseitig zeitgleich im Ein- und Austritt der betrachteten Waschstufe Hg(0) und Hg(II) gemessen, im dazu korrespondierenden Waschwasser wurden $Hg(II)_{(aq)}$, pH-Wert, Temperatur (nicht an Anlage A), und die Konzentrationen an Hg^{2+}, H^+, Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-} sowie der Übergangsmetalle Mn, Fe, Cu als potenzielle Redoxkatalysatoren bestimmt. An Anlage A wurde zusätzlich die Konzentration an J_{gesamt} im Waschwasser gemessen.

Die unabhängige Variation der H^+ und Cl^- Konzentrationen wurde verwirklicht durch Erhöhung bzw. Drosselung der Abflutmengen in möglichst weiten Grenzen, teilweise auch durch Umpumpen der chloridreichen Vorwäscherflüssigkeit in den chloridarmen Hauptwäscher, während der pH-Wert durch die Regelung eingestellt wurde.

Um die Gas-Flüssig-Gleichgewichte nicht zu „stören“ bzw. um aussagekräftige $Hg(II)_{(aq)}$-Konzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenzen im Hauptwäscher zu erhalten, wurde während der Messungen außerdem kein Quecksilber-Fällungsmittel dosiert (TMT, Dithiocarbamat o. ä.).

In Tabelle 1 sind die beprobten Anlagen und die Wäschertypen aufgeführt:

Tabelle 1: beprobte Anlagen und Wäscher

beprobte Anlage		Vorwäscher	Hauptwäscher
Oberhausen	Anlage A	Venturi mit Kalkmilch	Venturi mit Natronlauge
Offenbach	Anlage B	Niederdruck-Venturi ohne Neutra-Mittel	Sprüdüsenwäscher mit Natronlauge
Ludwigshafen	Anlage C	Niederdruck-Venturi mit Kalkmilch	Gleichstrom- Füllkörper mit Natronlauge

In Tabelle 2 ist die Anzahl der durchgeführten Quecksilbermessungen nach Hg(II)- und Hg(0)-Messungen getrennt angegeben.

Tabelle 2: Anzahl der durchgeführten Quecksilbermessungen

		Anlage A	Anlage B	Anlage C	gesamt
HCl-Wäscher	Hg(II) Messungen	17	53	29	99
	Hg(0) Messungen	17	54	29	100
SO_2-Wäscher	Hg(II) Messungen	19	53	18	90
	Hg(0) Messungen	19	54	29	102

Dieses Datenmaterial wurde umfangreich ausgewertet. Im Folgenden werden nun die Darstellungen abgebildet und diskutiert, auf denen die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen gründen.

2.1.2 Wertebereiche der gemessenen Daten

In Abbildung 1 sind die im Waschwasser gemessenen Temperaturen dargestellt. Leider sind für die Wäscher der Anlage A die Temperaturen nicht mitgeschrieben bzw. vermerkt worden. Die Wäschertemperaturen der Anlage B variieren in einem Bereich von 45°C bis 60°C, die der Ablage C von 48°C bis 68°C. Damit wird ein Temperaturbereich von > 20°C abgedeckt. Dieser Wertebereich sollte ausreichen, um signifikante Temperaturabhängigkeiten sichtbar zu machen.

Die Auswertungen zeigten jedoch, das eine Abhängigkeit der untersuchten Größen Hg(II)-Abscheidegrad, Hg(0)-Freisetzung, Hg(II)- Reingaskonzentration von der Temperatur nicht gefunden werden konnte. Beispielhaft ist in Abbildung 2 die Hg(II)-Reingaskonzentration über der Temperatur dargestellt.

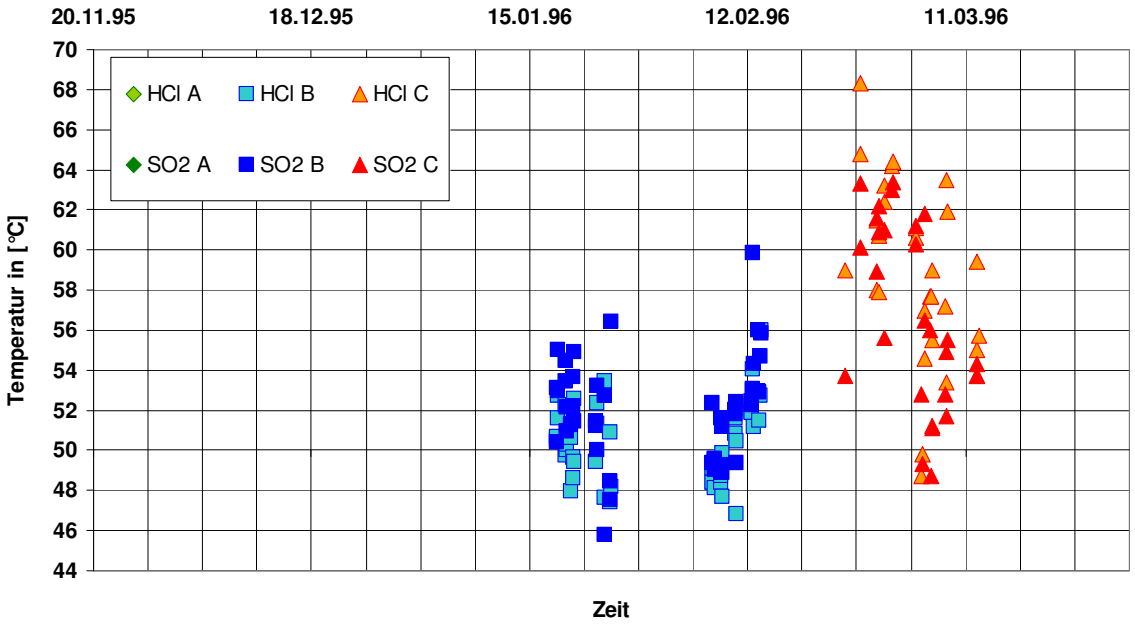

Abbildung 1: Temperatur des Waschwassers

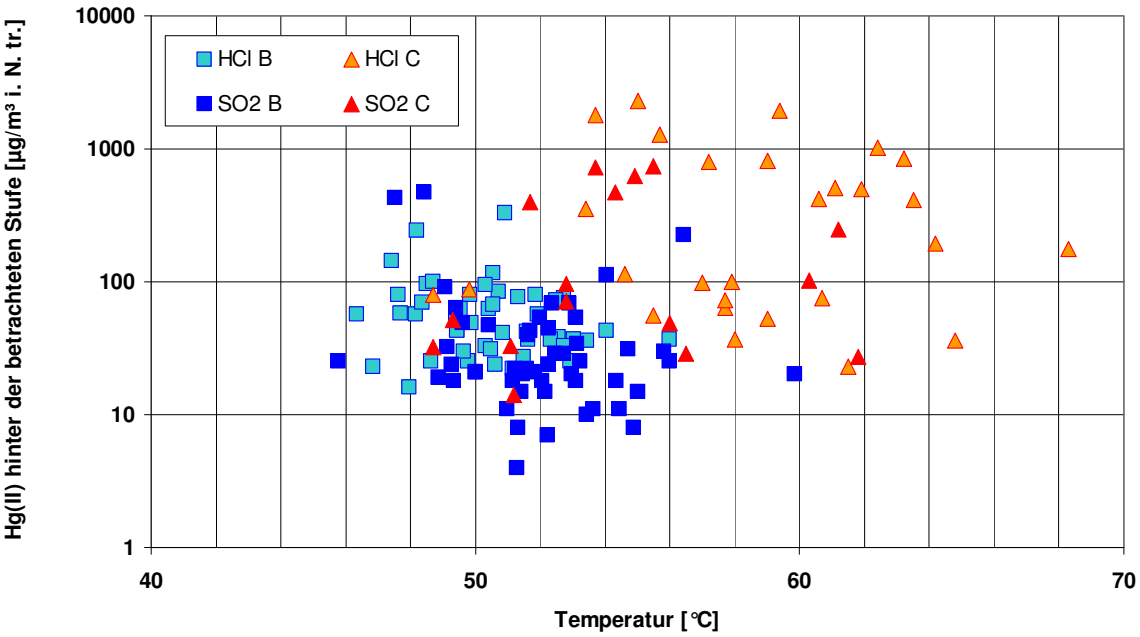

Abbildung 2: Hg(II)-Reingasgehalt über der Temperatur

Die Schwankungsbreite der im Waschwasser gemessenen Chloridkonzentrationen sind in Abbildung 3 und in Tabelle 3 dargestellt.

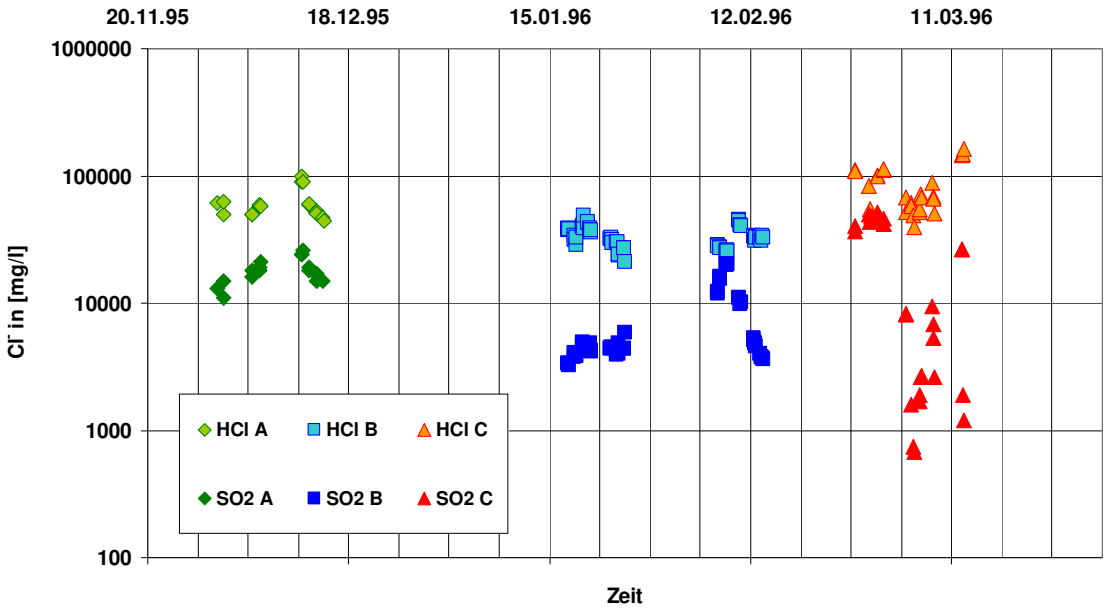

Abbildung 3: Chloridgehalt im Waschwasser

Tabelle 3: Chloridgehalt im Waschwasser in mg/l

	HCl-Wäscher	SO_2-Wäscher	Anzahl Messungen
Anlage A	44.000 – 98.300	11.000 – 26.000	18 / 18
Anlage B	21.000 – 48.800	3.260 – 20.400	56 / 56
Anlage C	39.800 – 163.000	670 – 52.200	28 / 27

Die Auftragung der Chloridkonzentration macht nicht nur die Schwankungsbreite der HCl-Rohgaskonzentration vor der Wäsche deutlich, sondern zeigt auch, dass je nach Anlagenstandort mit unterschiedlichen Abfallqualitäten zu rechnen ist. So lässt sich aus der Darstellung ableiten, dass Anlage A wesentlich homogenerer Abfall zur Verfügung stand, als z. B. Anlage C. Die sehr hohen Chloridkonzentrationen, besonders deutlich im SO_2-Wäscher der Anlage C sind jedoch auf ein gezieltes Eingreifen auf die Waschwasserzusammensetzung durch Umpumpen von chloridhaltigem Waschwasser aus dem ersten in den zweiten Wäscher zurückzuführen.

Die Daten zeigen, dass innerhalb der Messkampagne eine sehr große Bandbreite unterschiedlicher Wäscherfahrweisen abgebildet wurde, an denen das angestrebte Modell validiert werden kann.

Die Wäscherverhältnisse in Bezug auf Bromid sind analog in Abbildung 4 und Tabelle 4 dargestellt.

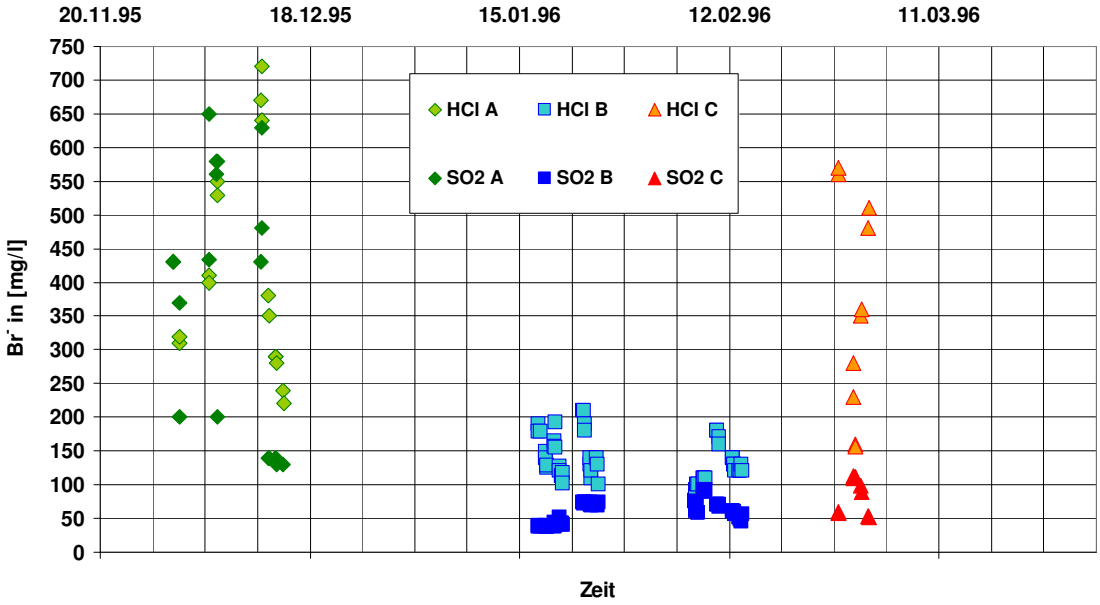

Abbildung 4: Bromidgehalt im Waschwasser

Tabelle 4: Bromidgehalt im Waschwasser in mg/l

	HCl-Wäscher	SO_2-Wäscher	Anzahl Messungen
Anlage A	220 – 720	130 – 650	18 / 18
Anlage B	74 - 210	37 – 92	56 / 56
Anlage C	157 - 570	52 – 112	10 / 10

Erwartungsgemäß ist das Konzentrationsniveau für Bromid deutlich niedriger als das Chloridniveau im Waschwasser. Unerwartet ist jedoch der Befund, dass die Bromidabscheidung offensichtlich nicht den gleichen Mechanismen folgt, wie die Chloridabscheidung. Dann hätte sich eine zur Abbildung 3 vergleichbare Aufteilung des durch das Gas in die Anlage eingetragenen Bromids auf die beiden Wäscher ergeben müssen. Während in Anlage B die Bromidkonzentration im HCl-Wäscher erwartungsgemäß höher liegt als im SO_2-Wäscher, schwanken in Anlage A die Bromidkonzentrationen beider Wäscher im gleichen Größenbereich. In Anlage C kann keine signifikante Erhöhung der Bromidkonzentration durch das Umpumpen des Waschwassers nachgewiesen werden, obwohl dieser Eingriff in die Betriebsweise zu einer deutlicher Erhöhung der Chlorid-

konzentration geführt und in allen Betriebspunkten eine im Vergleich zum SO_2-Wäscher höhere Bromidkonzentration im HCl-Wäscher vorgelegen hat.

Festzuhalten bleibt, dass die Daten auch in Bezug auf Bromid eine große Bandbreite an Konzentrationen im Waschwasser abdecken. Die Aufklärung der o.g. unerwarteten Abscheide- und Reaktionsmechanismen von Bromid ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und bleibt deshalb offen.

Abbildung 5 und Tabelle 5 zeigen die Sulfatkonzentrationen in den Waschstufen.

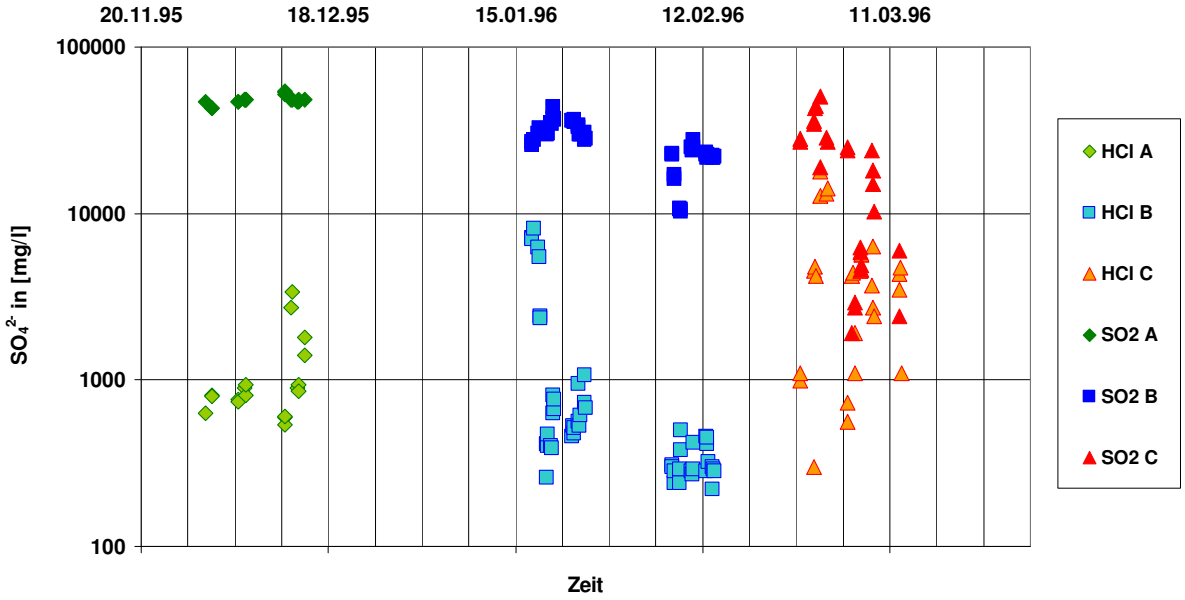

Abbildung 5: Sulfatgehalt im Waschwasser

Tabelle 5: Sulfatgehalt im Waschwasser in mg/l

	HCl-Wäscher	SO_2-Wäscher	Anzahl Messungen
Anlage A	540 – 3.400	43.000 – 54.000	18 / 18
Anlage B	220 – 8.150	10.300 – 43.200	56 / 56
Anlage C	300 – 17.900	19.000 – 50.000	28 / 25

In allen Anlagen sind die Sulfatkonzentrationen im SO_2-Wäscher höher als im HCl-Wäscher. Herauszustellen ist jedoch, dass auch im HCl-Wäscher das Konzentrationsniveau an das von SO_2-Wäschern heranreicht. Besonders deutlich wird dieses bei Anlage C. Vergleichbare Ergebnisse lieferte bereits [8].

Die Konzentrationen von Hg(II) und Hg(0) im Rohgas vor HCl-Wäscher sind in Abbildung 6 über der Zeit aufgetragen, die Schwankungsbreiten innerhalb der einzelnen Wäscher sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Die zur Verfügung stehenden Messpunkte variieren in der Hg(II)-Konzentration in einem Bereich von 72 µg/m³ i. N. tr. und 3692 µg/m³ i. N. tr. und in der Hg(0)-Konzentration zwischen 2 µg/m³ i. N. tr. und 38 µg/m³ i. N. tr.

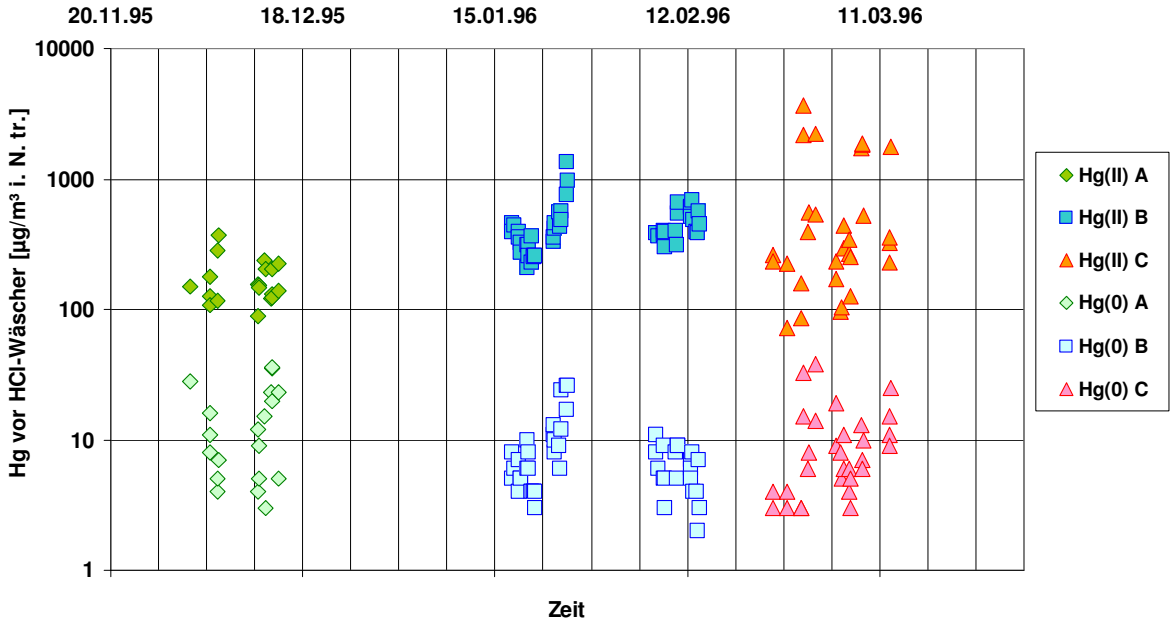

Abbildung 6: Quecksilberkonzentration im Gas vor HCl-Wäscher

Tabelle 6: Quecksilberkonzentrationen im Gas vor HCl-Wäscher in µg/m³ i. N. tr.

HCl-Wäscher	Hg(II)	Hg(0)	Anzahl Messungen
Anlage A	89 - 374	3 - 36	17 / 17
Anlage B	209 - 1339	2 - 26	53 / 54
Anlage C	72 - 3692	3 - 38	29 / 29

Die Daten weisen übliche Konzentrationen und Konzentrationsschwankungen aus. Dass ein großer Datenbereich abgedeckt wird, bietet die Möglichkeit, das angestrebte Modell in weiten Grenzen zu überprüfen.

Abbildung 7 zeigt die Hg-Eingangskonzentrationen für den SO_2-Wäscher, gemessen im Übergang vom HCl-Wäscher in den SO_2-Wäscher, analog sind die Schwankungsbreiten innerhalb der einzelnen Wäscher in Tabelle 7 aufgelistet.

Im SO_2-Wäscher liegen die Messpunkte für die Hg(II)-Konzentration bei Werten zwischen 10 µg/m³ i. N. tr. und 2314 µg/m³ i. N. tr., die Hg(0)-Konzentrationen schwanken zwischen 1 µg/m³ i. N. tr. und 546 µg/m³ i. N. tr.

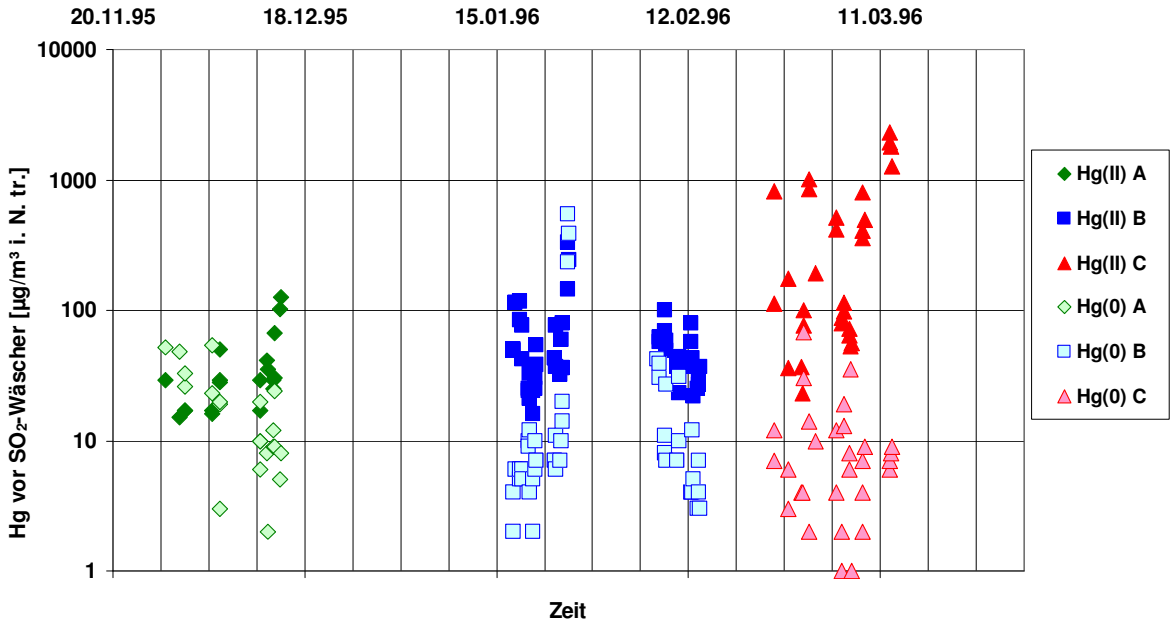

Abbildung 7: Quecksilberkonzentration im Gas vor SO_2-Wäscher

Tabelle 7: Quecksilberkonzentrationen im Gas vor SO_2-Wäscher in µg/m³ i. N. tr.

SO_2-Wäscher	Hg(II)	Hg(0)	Anzahl Messungen
Anlage A	10 - 125	2 - 54	19 / 19
Anlage B	16 - 328	2 - 546	53 / 54
Anlage C	23 - 2314	1 - 68	18 / 29

Damit liefert die Messkampagne ein erstes nicht erwartetes Ergebnis. Zunächst musste davon ausgegangen werden, dass die sauer betriebenen HCl-Wäscher zumindestens das zweiwertige Quecksilber gut bis sehr gut abscheiden und es in diesen Wäschern nicht zu einer Freisetzung von Hg(0) kommt. Letzteres wird bereits durch diese einfache Auswertung widerlegt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Daten unterschiedliche Betriebspunkte mit hohen Schwankungsbreiten der zu untersuchenden Parameter abdecken. Durch die Betrachtung jedes Wäschers als eigenständigen Apparat kann sogar

für den pH-Wert ein Wertebereich von ca. 0 bis ca. 8 abgebildet werden. Mit dem Betrieb ohne Neutralisationsmitteldosierung, der Dosierung von Kalkmilch sowie der Dosierung von Natronlauge sind alle gängigen Maßnahmen zur Einstellung des pH-Wertes im Datenmaterial enthalten. Darüber hinaus handelt es sich bei den 6 Wäschern um unterschiedliche Bauformen.

Es kann somit festgehalten werden, dass ein auf dieser Datenlage basierendes Modell für die Wäsche allgemeingültige Aussagekraft haben wird.

2.1.3 pH-Wert und Hg(II)-Abscheidegrad

Zu Beginn der Projektbearbeitung galt als Stand der Technik, dass zur Einstellung eines guten bis sehr guten Quecksilberabscheidegrades ein niedriger pH-Wert im Waschwasser erforderlich ist. In Abbildung 8 sind der pH-Wert und der Abscheidegrad für die Messpunkte der HCl-Wäscher dargestellt.

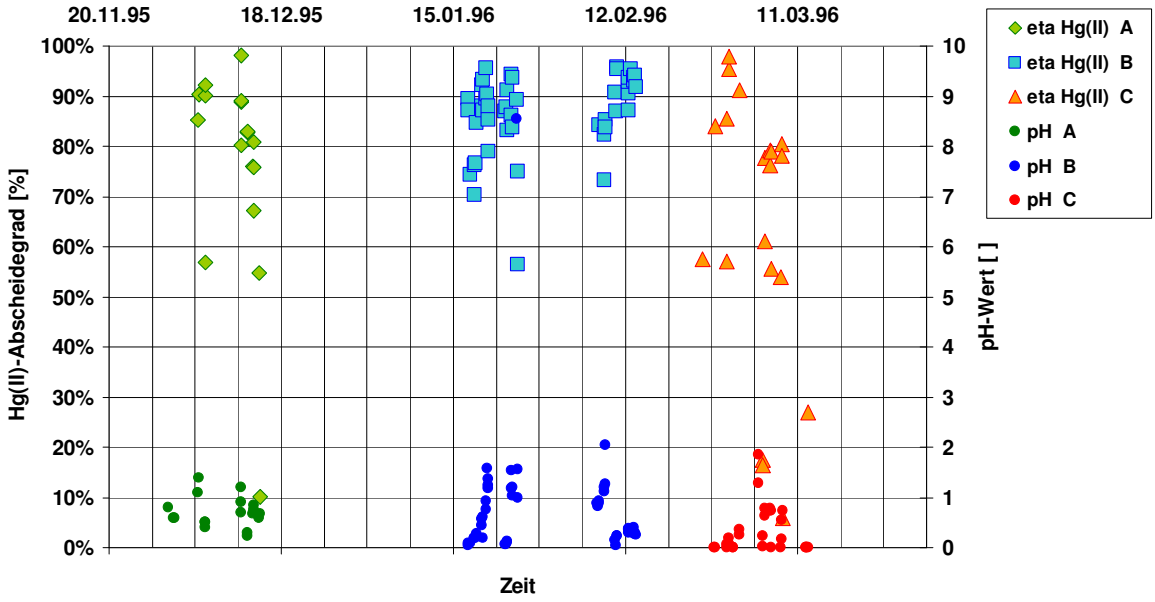

Abbildung 8: pH-Wert und Hg(II)-Abscheidegrad der HCl-Wäscher

Beim weitaus größten Teil der Messungen lag der pH-Wert des Waschwassers unter 1, bei allen Messungen unter 3. Dennoch schwanken die aus den Roh- und Reingaswerten ermittelten Abscheidegrade zwischen 0 und 98 %, es gibt sogar Messpunkte mit Hg(II)-Freisetzungen (nicht dargestellt). Die Anzahl der Quecksilbermessungen aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Befunden sind in Tabelle 20 im Anhang A aufgelistet.

In Ergänzung zu Abbildung 8 sind in Abbildung 9 nur die Abscheidegrade für den Wäscherbetrieb mit pH-Werten < 1 dargestellt. Für Anlage A sind 14 Messpunkte abgebil-

det, bei der Anlage B wurden 38 Messpunkte bei einem pH-Wert < 1 aufgenommen und für Anlage C konnten 27 Messungen bei pH-Werten < 1 durchgeführt werden.

An Anlage A konnte nur bei 1 Messung, bei Anlage B bei 4 Messungen und bei Anlage C bei 2 Messungen ein Abscheidegrad > 95 % ermittelt werden. Dieser Befund macht deutlich, dass ein niedriger pH-Wert kein alleiniges Kriterium zur Einstellung einer guten bis sehr guten Quecksilberabscheidung ist.

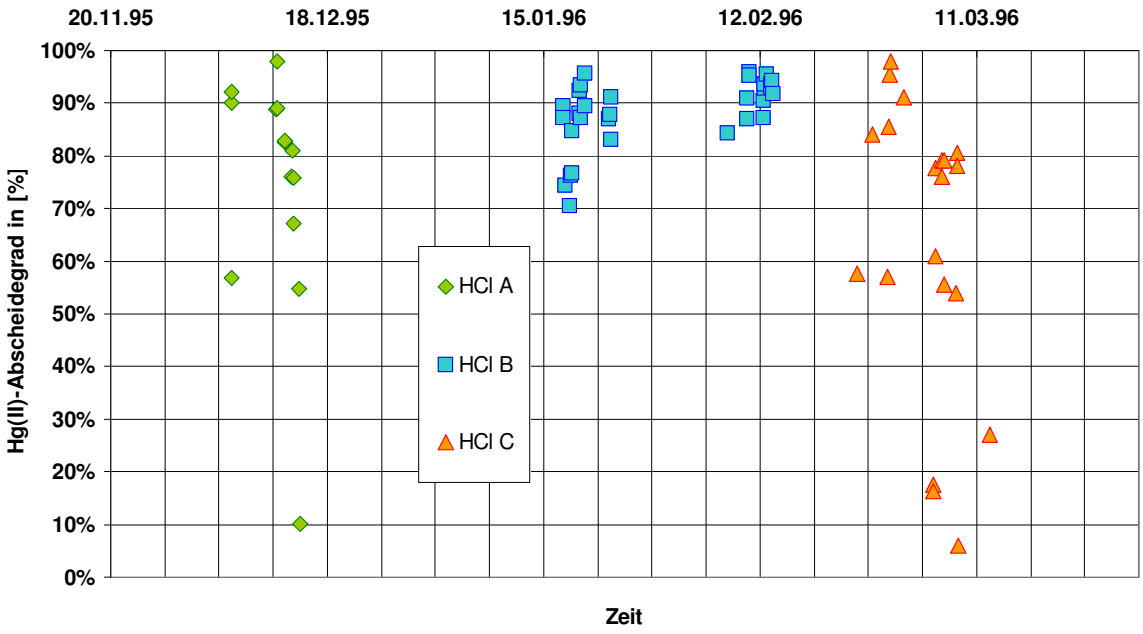

Abbildung 9: Hg(II)-Abscheidegrad für HCl-Wäscher mit einem pH-Wert < 1

In Abbildung 10 ist der Hg(II)-Abscheidegrad über dem pH-Wert aufgetragen. Die Darstellung enthält alle Messpunkte mit positiver Hg(II)-Abscheidung. Für Anlage A und Anlage C wurde der pH-Wert der SO_2-Wäscher nicht mitgeschrieben. Um die Werte in die Darstellung mit aufnehmen zu können, wurde dieser für Anlage A auf 7,5 und für Anlage C auf 7 gesetzt.

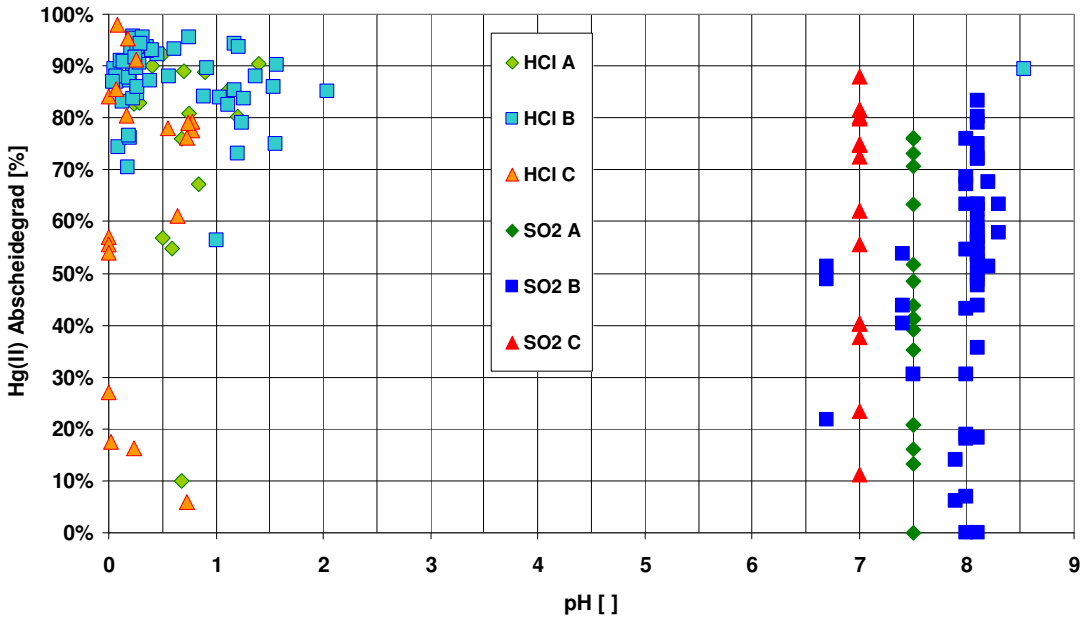

Abbildung 10: Hg(II)-Abscheidegrad in Abhängigkeit vom pH-Wert (alle Wäscher)

Auch im Bereich hoher pH-Werte können Hg(II)-Abscheidegrade von über 85 % nachgewiesen werden. Die in den SO_2-Wäschern ermittelten Hg(II)-Abscheidegrade streuen jedoch wesentlich stärker, als die der HCl-Wäscher und liegen im Mittel bei niedrigeren Werten.

Die Darstellungen in Abbildung 8, Abbildung 9 und in Abbildung 10 machen deutlich, dass es keinen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Hg(II)-Abscheidegrad und dem pH-Wert in der Waschstufe gibt. Die sichere Einhaltung eines geforderten Hg-Abscheidegrades (z. B. > 95 %) über die Einstellung eines niedrigen pH-Wertes (z. B. < 1) ist nicht möglich.

2.1.4 Hg(0)-Freisetzung

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen die Freisetzung von Hg(0), ermittelt aus der Differenz der Hg(0)-Gaskonzentration hinter der betrachteten Stufe und der Hg(0)-Gaskonzentration vor der betrachteten Stufe.

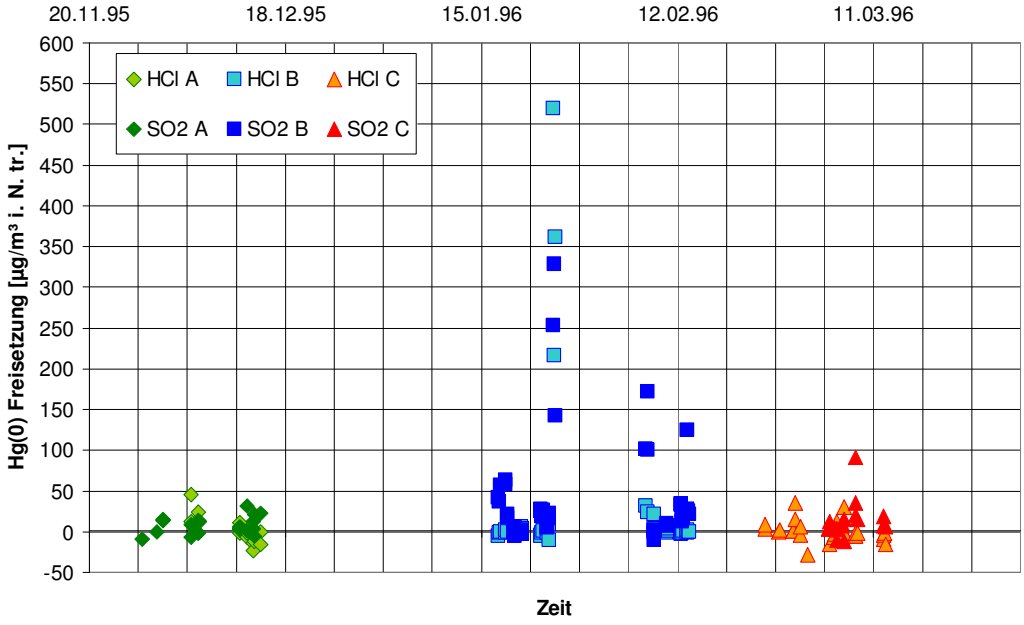

Abbildung 11: Hg(0)-Freisetzung über der Zeit , alle Messpunkte

In Abbildung 11 sind alle Messpunkte dargestellt. Die Mehrzahl der Messungen liefert Ergebnisse zwischen 50 µg/m³ i. N. tr. und -30 µg/m³ i. N. tr. Auffallend ist jedoch, dass in Anlage B es vermehrt zu einer sehr hohen Freisetzung von Hg(0) von mehreren 100 µg/m³ i. N. tr. kommt. Hierbei liefert die über den HCl-Wäscher gemessene Freisetzung die höchsten Werte.

Der in Abbildung 12 dargestellte Ausschnitt der Messpunkte zeigt, dass die Hg(0)-Freisetzung über die Wäscher stark streut. Zunächst ist kein systematischer Unterschied zwischen den HCl-Wäschern und den SO_2-Wäschern erkennbar. Abbildung 12 zeigt auch, dass es entgegen der Fachmeinung zu Abscheidungen von Hg(0) in den Wäschern kommt, siehe hierzu auch Tabelle 20, Anhang A.

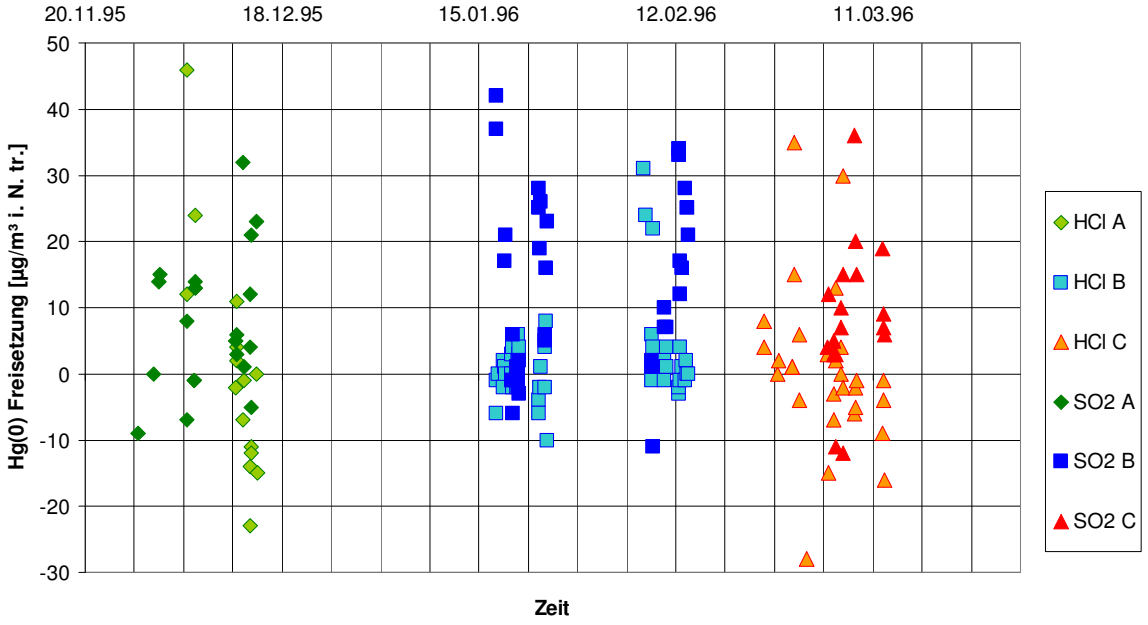

Abbildung 12: Hg(0)-Freisetzung, Ausschnitt

In Abbildung 13 ist die Hg(0)-Freisetzung hinter der betrachteten Stufe über dem pH-Wert aufgetragen. Dargestellt sind alle Messungen, bei denen eine Freisetzung von Hg(0) über dem Wäscher ermittelt wurde.

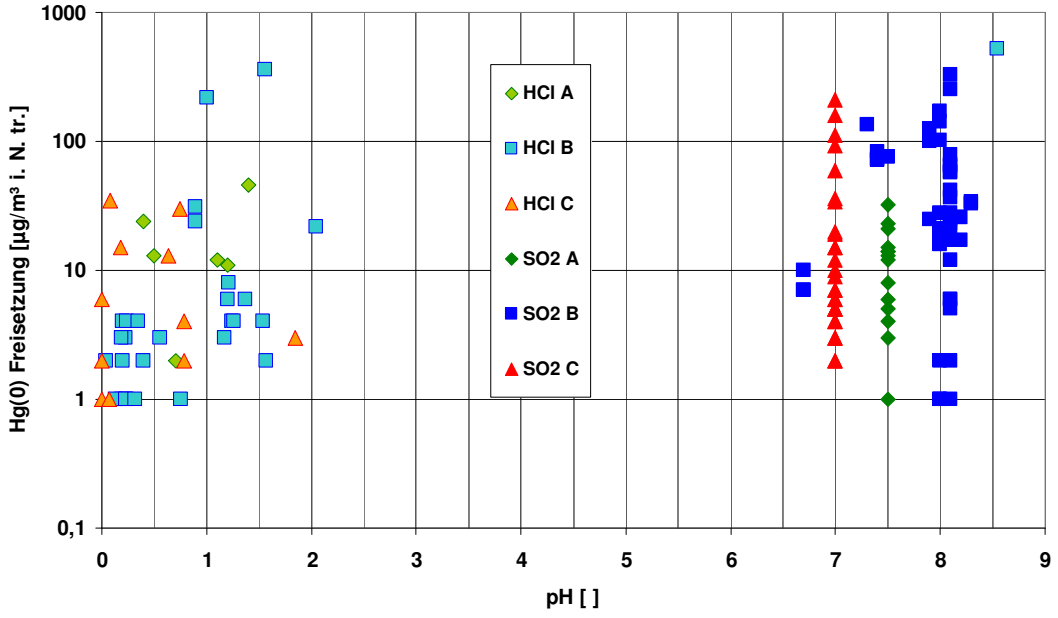

Abbildung 13: Hg(0)-Freisetzung über dem pH-Wert

Für die Mehrzahl der SO_2-Wäschermessungen, aber nur für ca. die Hälfte der HCl-Wäschermessungen kann eine Hg(0)-Bildung über den Wäscher nachgewiesen werden. Dieses belegt die hemmende Wirkung des HCl-Wäscherbetriebs bei niedrigen pH-Werten < 3 auf die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0).

Sobald es jedoch zu einer Freisetzung von Hg(0) kommt, kann keine Abhängigkeit vom pH-Wert festgestellt werden. Die Menge an freigesetztem Hg(0) ist vom Wäscherbetrieb unabhängig. Vielmehr wird hier die Abhängigkeit vom Anlagenstandort und damit von der Rohgaszusammensetzung und der sich daraus ergebenden Waschflüssigkeitszusammensetzung deutlich.

Bisher herrscht die Ansicht vor, dass das Schwefeldioxid im Rauchgas als der von der Menge her bedeutendste reduzierende Stoff unter den Bedingungen im SO_2-Wäscher zweiwertiges Quecksilber besonders wirksam zu metallischem reduziert.

Zweifelsohne behindert der niedrige pH-Wert im HCl-Wäscher den Stoffübergang des SO_2 in die flüssige Phase, in der sich die Hg(0)-Bildung abspielt. Allerdings ist das im Rauchgas vorhandene SO_2 gerade im HCl-Wäscher noch unvermindert gegenwärtig. Darüber hinaus wurde durch Messungen gefunden [8], dass immerhin 2,5 bis 20% des gasförmigen SO_2 im HCl-Wäscher abgeschieden werden. Damit ist auch im HCl-Waschwasser das Angebot an $SO_3^{2-}{}_{(aq)}$ ausreichend groß, um zu einer Reduzierung des zweiwertigen Quecksilbers führen zu können.

Zur Überprüfung dieser These ist in Abbildung 14 die Konzentration an über der jeweiligen Wäscherstufe freigesetztem Hg(0) in Abhängigkeit vom Sulfatgehalt im Waschwasser dargestellt.

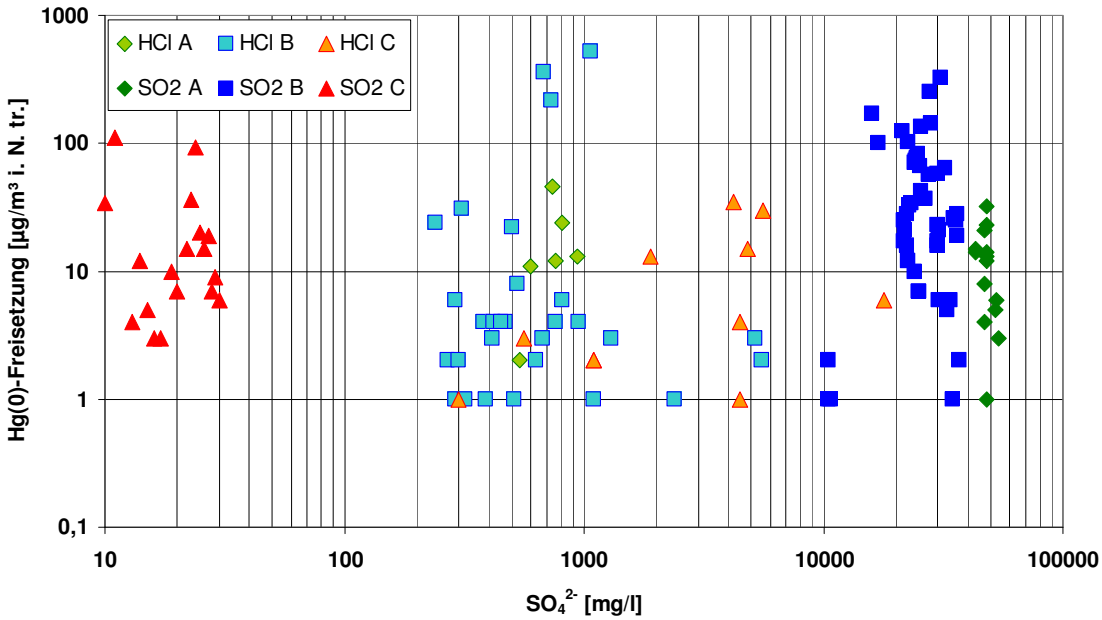

Abbildung 14: Hg(0)-Bildung in Abhängigkeit vom Sulfatgehalt im Waschwasser

Sulfat mit Schwefel in der Oxidationsstufe +VI ist selbst kein Reduktionsmittel. Sulfat, das im HCl-Wäscher gefunden wird ist jedoch aus abgeschiedenem SO_2 durch Oxidation von im Waschwasser gelöstem Sulfit entstanden. Der niedrige pH-Wert hat das SO_2 also nicht daran gehindert, die Phasengrenze Gas-Flüssigkeit zu überwinden. Das Zwischenprodukt Sulfit ist ein wirksames Reduktionsmittel für Hg(II). Vierwertiger Schwefel „fehlt“ im HCl-Wäscher also mitnichten.

Eine Korrelation zwischen der Hg(0)-Freisetzung und dem Sulfatgehalt ist aber nicht zu erkennen. Sollte Sulfit an der Reduktion des zweiwertigen Quecksilbers zu Hg(0) maßgeblich beteiligt sein, so reicht offensichtlich schon eine Konzentration von wenigen mg/l dafür aus.

2.1.5 Der Quotient Q

Die Auswertung der Messdaten macht deutlich, dass das bisherige Verständnis des Verhaltens von Quecksilber in der Wäsche revidiert werden muss. Die Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe der Grundlagen von Elektro- und Komplexchemie (siehe hierzu 2.2

Modellentwicklung) führen zunächst zur Einführung des Verhältnisses aus Hg(II)-Reingasgehalt und Chloridkonzentration im Waschwasser. Der Quotient Q_{Cl} wird gemäß Gl. 1 definiert:

$$Q_{Cl} = [Cl^-] / [Hg^{2+}] \qquad \text{Gl. 1}$$

Die eckigen Klammern stehen für die Konzentration.

Abbildung 15 zeigt die Hg(II) Reingaskonzentration über dem Quotienten Q_{Cl}. Die Darstellung enthält alle Messpunkte unabhängig davon, ob es zu einer Hg(II)-Abscheidung oder einer Hg(II)-Freisetzung über den Wäscher gekommen ist. Nicht dargestellt sind 14 Messpunkte des SO_2-Wäschers der Anlage B; hier liegen die Werte für den Quotienten Q_{Cl} zwischen 33.000 und 59.000 mol/l / mmol/l bei Hg(II)-Reingaswerten < 30 µg/m³ i. N. tr.

Unabhängig von der Wäscherbauart, unabhängig von der Wäscherfunktion (1. oder 2. Stufe), und – zwangsläufig – unabhängig vom pH-Wert findet sich der eindeutige Zusammenhang zwischen der Gaskonzentration des zweiwertigen Quecksilbers hinter einer Waschstufe und dem Chloridüberschuss, dargestellt durch das Verhältnis Q_{Cl}. Eine durch die Messpunkte gedachte Ausgleichkurve hat den gleichen Verlauf wie der Konzentrationsverlauf des flüchtigen $HgCl_2$ in Abbildung 22.

Anhand der Messungen kann auch gezeigt werden, dass die Chloridkonzentration im Waschwasser ohne Bezug zur gelösten Quecksilberkonzentration $Hg(II)_{(aq)}$ keine Aussage über den zu erwartenden Hg(II)-Reingasgehalt erlaubt. Abbildung 16 zeigt die Hg(II)-Reingaskonzentration aufgetragen über der Chloridkonzentration des Waschwassers.

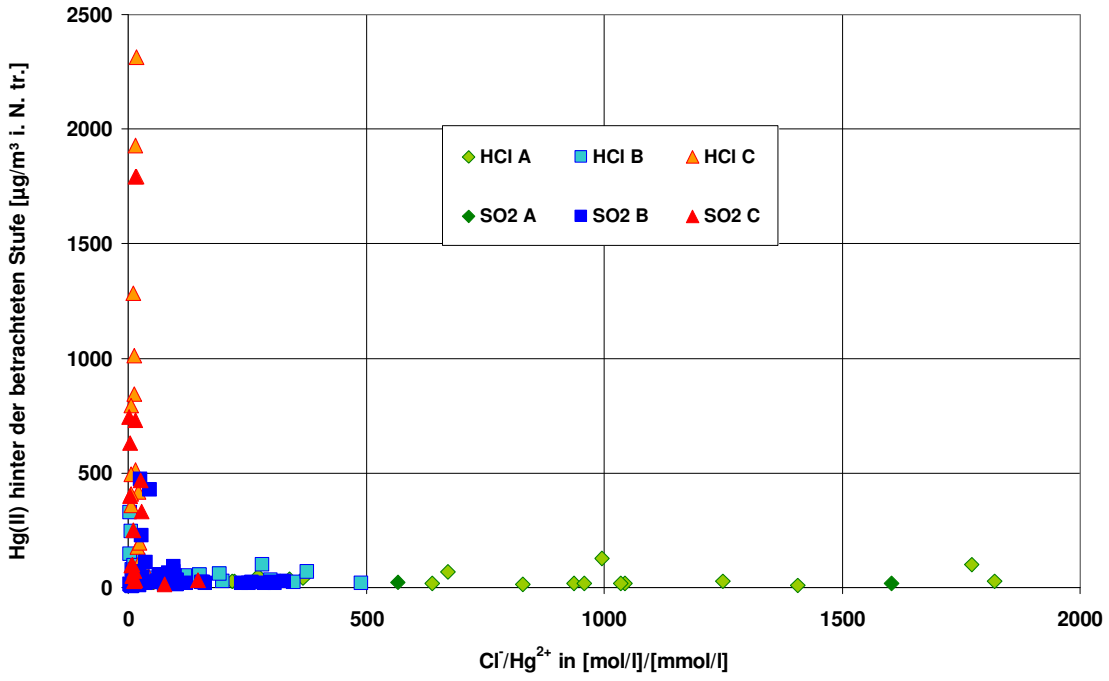

Abbildung 15: Hg(II)-Reingasgehalt über dem Verhältnis Q_{Cl}

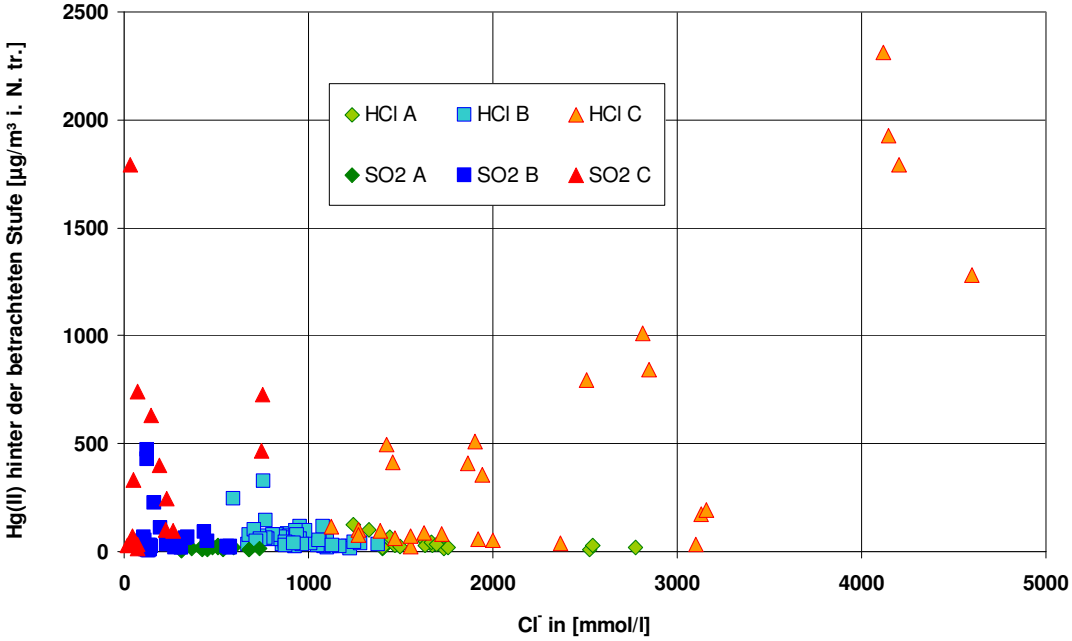

Abbildung 16: Hg(II)-Reingasgehalt über der Chloridkonzentration des Waschwassers

Auch bei sehr hohen Chloridkonzentrationen im Waschwasser finden sich hohe bis sehr hohe Hg(II)-Konzentrationen im Gas hinter der Stufe. Die Einstellung eines hohen Chloridgehaltes allein führt also nicht zur sicheren Unterschreitung eines Hg-Reingasgehalts. Aus Abbildung 15 lässt sich allerdings die Aussage ableiten, dass ab einem bestimmten Verhältnis Q eine weitere Anhebung der Chloridkonzentration bei gleich bleibender $Hg(II)_{(aq)}$-Konzentration nicht zu einer weiteren Absenkung des Hg-Reingasgehaltes kommt.

Die Gesamtheit der ausgewerteten Parameter unterstreicht eindrücklich:

Es gibt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Hg(II)-Reingaskonzentration hinter der Waschstufe und dem Verhältnis aus gelöstem zweiwertigem Quecksilber im Waschwasser $Hg(II)_{(aq)}$ und der Chloridkonzentration im Waschwasser.

Dieser Zusammenhang findet sich für alle Wäscher, die üblicherweise hinter Verbrennungsanlagen betrieben werden, unabhängig von Bauart, Ausrüstung und Fahrweise.

2.1.6 Die Liganden Bromid und Jodid

In der Komplexchemie werden ein- oder mehratomige Gruppen L, die durch Anlagerung an ein Zentralatom Z Komplexe bilden, als Liganden bezeichnet. Im Komplex $HgCl_2$ ist Hg^{2+} das Zentralatom und Cl^- sind die Liganden. Im Rauchgas hinter Verbren-

nungsanlagen stehen als potenzielle Liganden z. B. Bromid oder auch Jodid zur Verfügung.

In Analogie zur Darstellung in Abbildung 15 zeigt Abbildung 17 die Hg(II)-Reingaskonzentration über dem Verhältnis Q_{Br} mit:

$$Q_{Br} = [Br^-] / [Hg^{2+}] \qquad \text{Gl. 2}$$

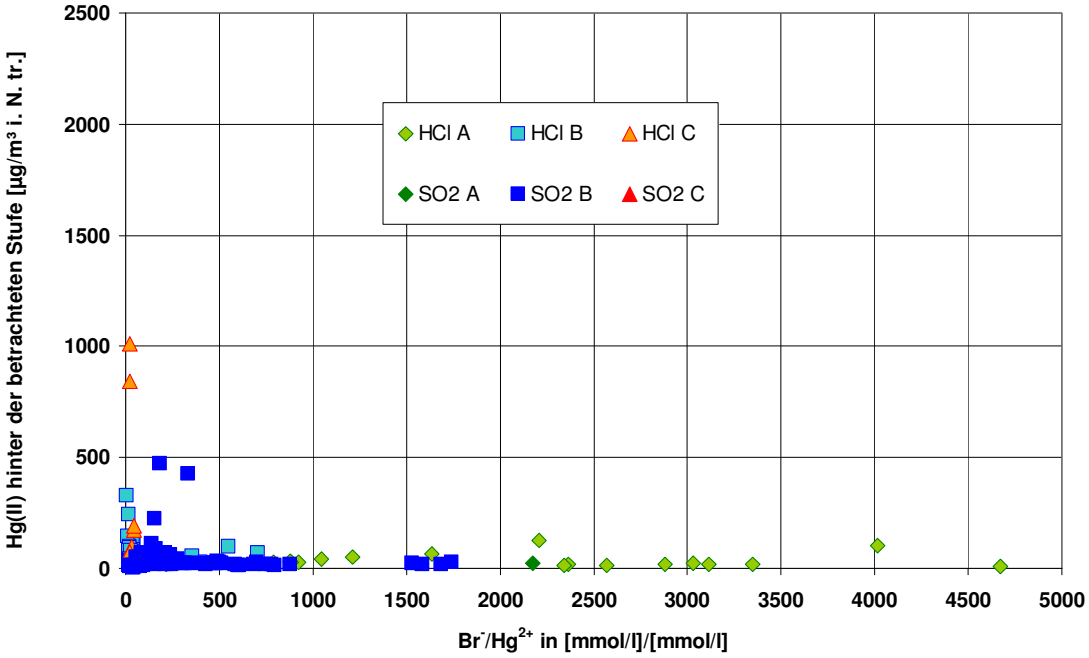

Abbildung 17: Hg(II)-Reingasgehalt über dem Verhältnis Q_{Br}

Die Darstellungen in Abbildung 15 und Abbildung 17 können nicht exakt verglichen werden, weil zu einigen Quecksilbermessungen keine korrespondierenden Bromidkonzentrationen im Waschwasser ermittelt wurden und dieses leider einen großen Teil der hohen Hg(II)-Reingaswerte betrifft.

Dennoch lässt sich der zwischen der Hg(II)-Reingaskonzentration und dem Verhältnis Q_{Cl} gefundene Zusammenhang auch für den Liganden Bromid und den damit berechneten Quotienten Q_{Br} bestätigen. Besonders ist hervorzuheben, dass die Bromidkonzentration im Mittel um den Faktor 1000 niedriger ist als die Chloridkonzentration. Die Geschlossenheit der Darstellung lässt sogar den Schluss zu, dass der Verlauf weniger durch Nebeneinflüsse „gestört“ ist und die Bromidkonzentration vielleicht sogar die leitende Einflussgröße ist, während die Chloridkonzentration vielleicht schon zu den sekundären Einflussgrößen gehört.

2.1.7 Aufteilung der Liganden auf die Wäscher

Gasförmige Halogenwasserstoffe sind gut in Wasser löslich. Deshalb ist davon auszugehen, dass das mit dem Abgas in den Wäscher eingetragene HCl und HBr nahezu vollständig in der ersten Waschstufe verbleibt und nur ein geringer Anteil in die nachfolgende zweite Waschstufe gelangt. Deshalb wurde die These formuliert, dass die in Abbildung 17 dargestellte Korrelation zwischen der Hg(II)-Reingaskonzentration und dem Quotienten Q_{Br} nur deshalb dieses eindeutige Ergebnis liefert, weil es einen Zusammenhang zwischen der Chlorid- und der Bromidkonzentration im Wäscher gibt.

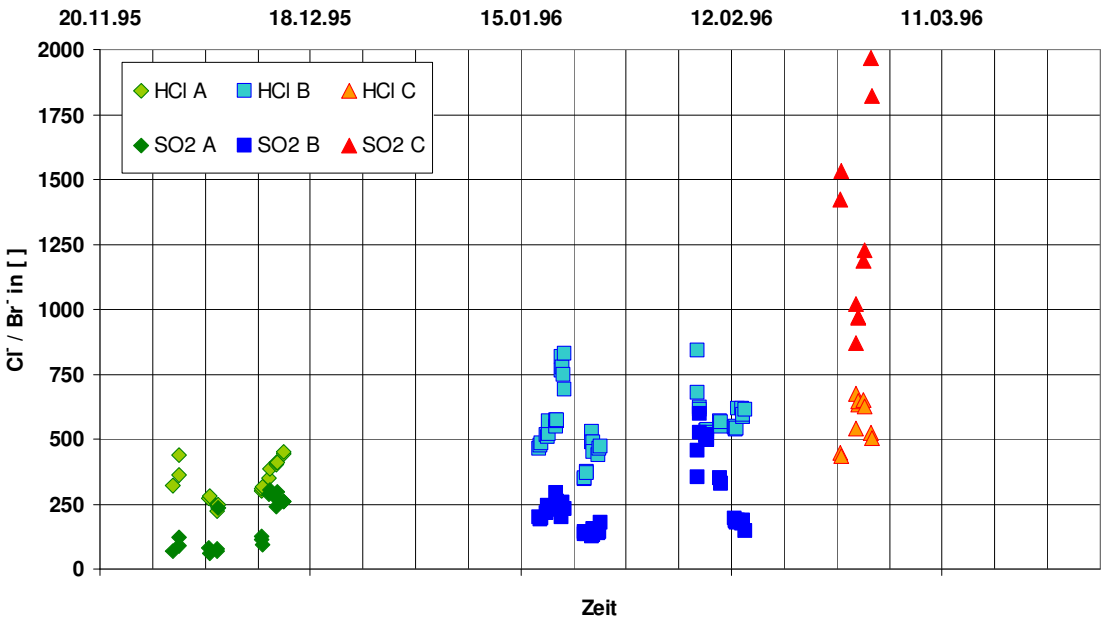

Abbildung 18: Unabhängigkeit der Chlorid- und Bromidkonzentrationen im Waschwasser

Abbildung 18 zeigt die molare Chloridkonzentration im Waschwasser bezogen auf die korrespondierende molare Bromidkonzentration aufgetragen für alle Messpunkte. Anhand dieser Darstellung lässt sich keine Korrelation zwischen den beiden Größen ableiten. Vielmehr wird deutlich, dass die Konzentrationen abhängig vom Abfallinput vollkommen unabhängig voneinander stark schwanken.

In Ergänzung dazu ergeben die Daten einen weiteren unerwarteten Sachverhalt. Unter der Annahme, dass HCl und HBr in den Wäscherstufen nahezu vollständig aus dem Abgas abgeschieden werden, ergibt sich das Gesamtinventar an Cl^- und Br^- aus der Summe der Konzentrationen beider Waschstufen einer Anlage. Diese Summenbildung ist zulässig, weil die Messungen zeitgleich für die erste und die zweite Waschstufe durchgeführt wurden. Die Vernachlässigung des Sumpfvolumens ergibt für die Daten einer Anlage denselben Fehler, so dass sich die qualitative Verteilung der Halogene auf die beiden Waschstufen ermitteln lässt.

In Abbildung 19 ist der prozentuale Anteil der Chloridkonzentration einer Waschstufe an dem Gesamtchloridinventar beider Wäscherstufen für alle Messpunkte dargestellt.

Erwartungsgemäß findet sich der größte Teil im HCl-Wäscher wieder. Die an Anlage C gefundenen Ergebnisse müssen z. T. aus der Betrachtung herausgenommen werden, weil hier in den normalen Wäscherbetrieb eingegriffen wurde durch Umpumpen von HCl-Waschwasser in den SO_2-Wäscher. Im Mittel finden sich mehr als 70 % der Chloride in der ersten Waschstufe wieder.

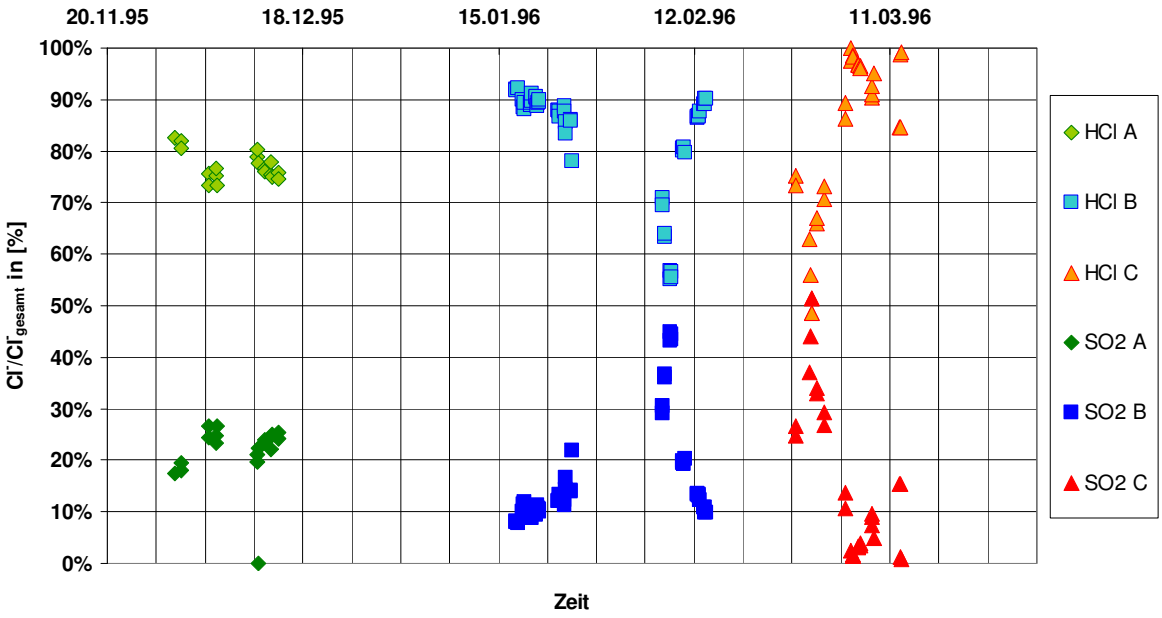

Abbildung 19: Verteilung des Chloridinventars auf die Wäscher

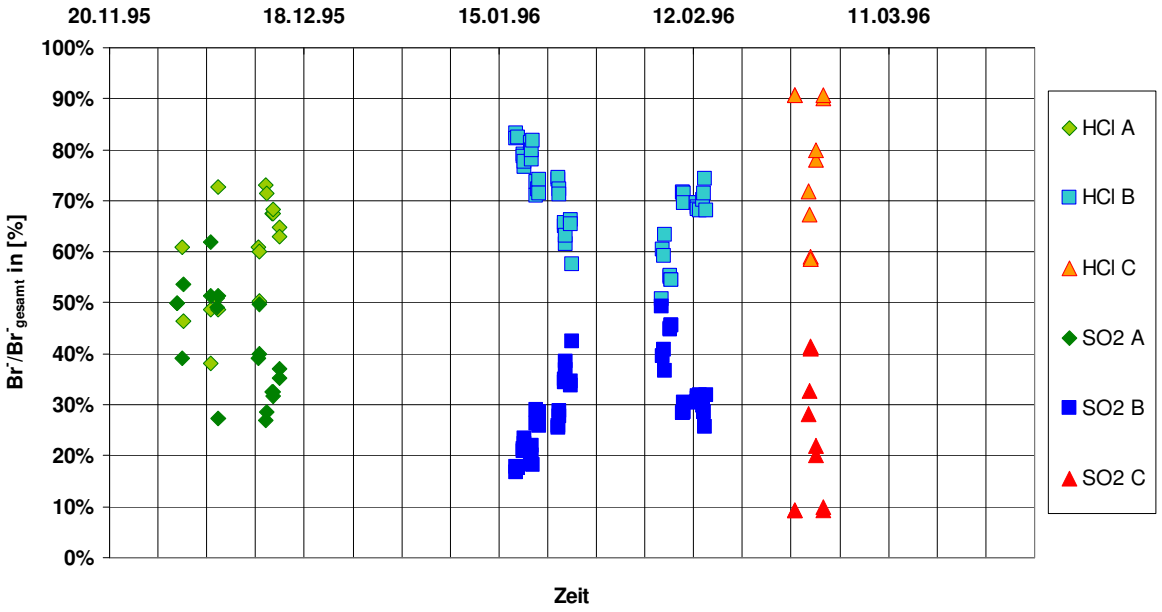

Abbildung 20: Verteilung des Bromidinventars auf die Wäscher

Die Aufteilung der Bromide auf die beiden Waschstufen hingegen weicht davon deutlich ab, siehe Abbildung 20. Nur zwischen 50 % und 70 % der Bromide finden sich im Waschwasser der ersten Waschstufe wieder, 30 % bis 50 % werden erst in der zweiten Wäscherstufe abgeschieden. Eine Erklärung hierfür konnte innerhalb des Projektes nicht gefunden werden, zumal systematische Messungen im Nachhinein nicht möglich waren. Das Ergebnis unterstreicht aber die Unabhängigkeit der beiden Parameter Chlorid und Bromid und die Notwendigkeit, den Einfluss der Halogenide auf die Abscheidung von Quecksilber in der Wäsche unabhängig voneinander zu untersuchen.

2.2 Modellentwicklung

2.2.1 Hg(II)-Abscheidegrad

Der Hg(II)-Abscheidegrad ermittelt sich aus:

$$\eta = (Hg(II)_{Eintritt} - Hg(II)_{Austritt}) / Hg(II)_{Eintritt} \qquad \text{Gl. 3}$$

Er ist damit eine durch die Reingaskonzentration und die aktuelle Rohgaskonzentration errechnete Zahl und keine auslegbare Zielgröße. Die Schwankungen im Abscheidegrad verlaufen synchron zur Rohgaskonzentration.

Beeinflussbar ist nur der Reingasgehalt hinter der Wäsche in Abhängigkeit von der Waschwasserzusammensetzung. Dabei gibt es keinen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert einer Hg(II)-Salz-Lösung und der mit dieser Lösung im Gleichgewicht stehenden Konzentration von zweiwertigem gasförmigem Quecksilber in der Gasphase. Fällt die Rohgaskonzentration unter die Reingaskonzentration wird der Abscheidegrad negativ. Solche Zustände, die tatsächlich auftreten, sind mit der Modellvorstellung eines vorgebbaren Abscheidegrades nicht mehr zu erklären.

2.2.2 Bildung von Quecksilberkomplexen

Hg(II) liegt in der Gasphase als linear gebautes X-Hg-X mit kovalenten X-Hg-Bindungen vor. Es löst sich recht gut in Wasser und geht mit den Liganden X in die Waschflüssigkeit über. In der wässrigen Lösung bleibt die kovalente molekulare Struktur erhalten, HgX_2 dissoziiert (fast) nicht. Dabei steht das undissoziiert gelöste HgX_2 im unmittelbaren Gleichgewicht mit seiner Konzentration in der Gasphase. X steht hierbei für einen beliebigen geladenen oder ungeladenen Liganden wie z. B. Cl^-, Br^- oder H_2O.

$$HgCl^+_{aq} + Cl^-_{aq} \leftrightarrows HgCl_{2\,aq} \leftrightarrows HgCl_{2\,g} \qquad \text{Gl. 4}$$

1 % ↔ 99 %

Der Gleichgewichtspartialdruck entspricht der Fugazität von HgX_2 im System H_2O-HgX_2. HgX_2 verhält sich also nicht wie ein Salz, das keinen messbaren Dampfdruck über seiner Lösung hätte, sondern sein Partialdruck über der Lösung ist bei niedrigen Konzentrationen gut beschreibbar durch das Henry'sche Gesetz.

Sobald das Waschwasser einen Ligandenüberschuss z. B. aus gelösten Säuren oder Salzen enthält, reagiert HgX_2 mehr oder weniger unter Bildung <u>nicht flüchtiger</u>, hier anionischer Komplexe zu HgX_3^- und HgX_4^{2-}.

$$HgX_{2\,aq} + 2\,X^-_{aq} \leftrightarrows HgX_3^-{}_{aq} + X^-_{aq} \leftrightarrows HgX_4^{2-}{}_{aq} \qquad \text{Gl. 5}$$

Der Sammelbegriff $Hg(II)_{(aq)}$ umfasst die Quecksilberspezies Hg^{2+}, HgX^+, HgX_2, HgX_3^-, HgX_4^{2-}. Prinzipiell liegen alle Spezies im Gleichgewicht vor. Unter Anwesenheit von Liganden X sind die Spezies Hg^{2+} und HgX^+ jedoch nicht mehr nachweisbar. Die

Gleichgewichtslage hängt vom Ligandenangebot ab und verschiebt sich mit steigender Ligandenkonzentration auf die Seite der „durchkomplexierten“ HgX_4^{2-} -Spezies.

2.2.3 Redoxpotenzial und pH-Wert

Der Einfluss des pH-Wertes wird bei der Betrachtung der Lage der Redoxpotenziale sichtbar. Das Potenzial eines Redoxpaares hängt dann vom pH-Wert ab, wenn bei der chemischen Reaktion, durch die ein Element in eine andere Oxidationsstufe überführt wird, Wasserstoffionen gebildet bzw. verbraucht werden. Gl. 6 bis Gl. 9 zeigen die zu betrachtenden Reaktionen.

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \leftrightarrows 2\,H_2O \qquad \text{Gl. 6}$$

$$H_2O + SO_3^{2-} \leftrightarrows SO_4^{2-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad \text{Gl. 7}$$

$$Hg^0 + 2\,Cl^- \leftrightarrows HgCl_2 + 2\,e^- \qquad \text{Gl. 8}$$

$$Hg^0 + 4\,Cl^- \leftrightarrows HgCl_4^{2-} + 2\,e^- \qquad \text{Gl. 9}$$

Zunächst wird deutlich, dass die Komplexreaktionen vom pH-Wert unabhängig sind, Gl. 8 und Gl. 9, da die Reaktionen ohne Wasserstoffbeteiligung ablaufen.

Ein niedriger pH-Wert im HCl-Wäscher begünstigt jedoch die Reduktion von Sauerstoff von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe –II, Gl. 6. Die benötigten Elektronen kann ein Hg(0)-Atom liefern, das dabei zu Hg(II) oxidiert wird, Gl. 8. Die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) wird unterdrückt. Die Zusammenfassung der Teilreaktionen der beiden Redoxpaare liefert die Bruttoreaktion:

$$2\,Hg^0 + O_2 + 4\,HCl \leftrightarrows 2\,HgCl_2 + 2\,H_2O \qquad \text{Gl. 10}$$

Im Unterschied dazu werden bei der Oxidation von Schwefel von der Oxidationstufe +IV in Schwefeldioxid oder Sulfit zur Oxidationsstufe +VI im Sulfat H^+-Ionen gebildet (bzw., in einer gleichberechtigten Formulierung, OH^--Ionen verbraucht), Gl. 7. Diese unerwünschte Reaktion läuft im neutralen, also weniger sauren Bereich, wie z. B. im SO_2-Wäscher gegeben, leichter ab. Die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) wird hier begünstigt, Gl. 8 von rechts nach links. Die Zusammenfassung der Teilreaktionen der beiden Redoxpaare liefert die Bruttoreaktion:

$$HgCl_2 + SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows Hg^0 + SO_4^{2-} + 2\,HCl \qquad \text{Gl. 11}$$

Für die Teilreaktionen Hg^0/Hg(II), O(-II)/O und S(IV)/S(VI) sind in der wohlbekannten Spannungsreihe Normalpotenziale bezogen auf das Potenzial der Normalwasserstoffelektrode NHE tabelliert (ausführlich z.B. [9]). Für Potenziale, die vom pH-Wert abhängen, findet man oft Werte sowohl für eine Wasserstoffionenaktivität von 1 mol/l, also pH 0, als auch für eine Hydroxylionenaktivität von 1 mol/l, also pH 14:

Das Redoxpaar O(-II)/O nennt man auch Sauerstoffelektrode. Sie ist ein gutes Beispiel für Abweichungen des gemessenen vom berechneten Potenzial aufgrund einer Hemmung der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts [10]. Abweichungen vom Gleichgewicht müssen immer mit in Betracht gezogen werden und spielen bei den Redoxreaktionen des Quecksilbers mit Sicherheit eine viel größere Rolle, als bei den Komplexbildungsgleichgewichten im Zusammenhang mit dem Dampfdruck des $HgCl_2$. Für die folgende Betrachtung genügen jedoch die Gleichgewichtsdaten, wie in Abbildung 21 dargestellt.

Hier haben bei pH 0 alle beteiligten Spezies die Aktivität 1 mol/l, auch z.B. $HgCl_2$ und, noch unrealistischer [11], Hg^0. Das Diagramm veranschaulicht aber qualitativ richtig, was geschieht, wenn der pH-Wert und/oder die Chloridkonzentration und/oder der Ligand variiert werden.

Der Abstand zwischen den Redoxpaaren Hg(0)/Hg(II) und O(-II)/O entspricht der treibenden Kraft für die erwünschte Oxidation von Quecksilber durch den Sauerstoff im Rauchgas. Die Potenzialdifferenzen ΔE^0 sind über die Ladungszahl z und die Faraday-Konstante F mit den Gibbs'schen Bildungsenergien ΔG^0 verknüpft [12]:

$$\Delta G0 = -z \bullet F \bullet E^0 \qquad \text{Gl. 12}$$

ΔG^0 bestimmt die Gleichgewichtslage der betrachteten Reaktion. Analog entspricht dem Abstand zwischen den Redoxpaaren Hg^0/Hg(II) und S(IV)/S(VI) die treibende Kraft für die unerwünschte Reduktion von Quecksilber durch das Schwefeldioxid im Rauchgas.

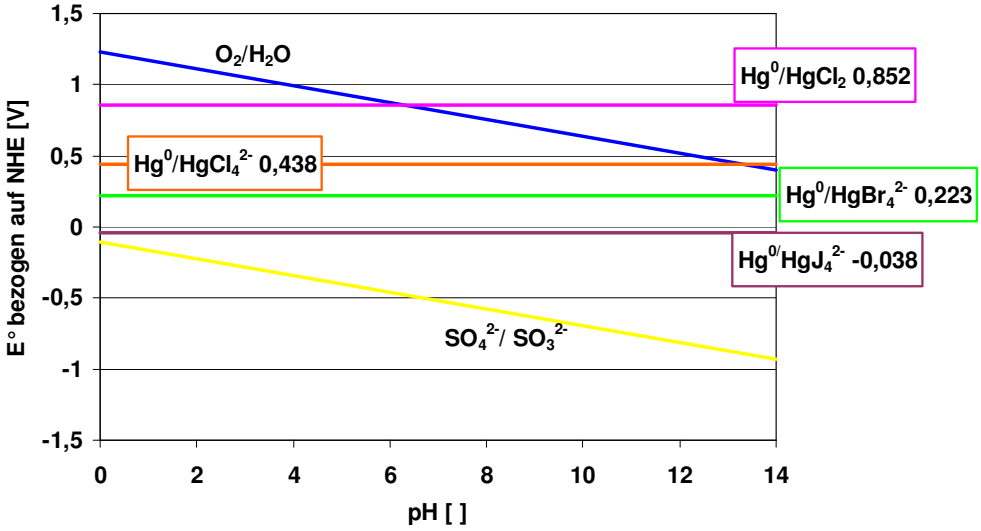

Abbildung 21: Redoxpotentziale in Abhängigkeit vom pH-Wert

Der erste Abstand wird größer, der zweite kleiner mit abnehmendem pH-Wert, und zwar jeweils um 59 mV pro pH-Einheit. Bei sonst gleich bleibenden Aktivitätsverhältnissen vergrößert eine pH-Absenkung von 7 auf 0 den Abstand der Linien für die erwünschte und verkleinert ihn für die unerwünschte Reaktion um jeweils 0,413 Volt.

Eine Verbesserung um 0,414 Volt bringt aber auch die Komplexierung von $HgCl_2$ zu $HgCl_4^{2-}$, die bei der gleichzeitigen Abscheidung von Quecksilber und Chlorwasserstoff immer stattfindet und sich wie erläutert günstig auf die Emission von $HgCl_2$ auswirkt. Eine teilweise oder vollständige Reaktion zu Bromomercuraten kann weitere 0,215 Volt erbringen. Ein derartiger zusätzlicher Gewinn lässt sich mit allen Liganden realisieren, die mit Hg(II) stärkere Komplexe bilden, als Chlorid. Beispiele: Jodid, Thiocyanat, Thiosulfat, EDTA, Thioglykolsäure, Thioharnstoff, NH_3 u.a. [13].

In Gegenwart von starken Komplex-Liganden in hoher Konzentration bezogen auf $Hg(II)_{(aq)}$ erwartet man daher durchaus auch eine Netto-Abscheidung von metallischem Quecksilber in der Wäsche, entgegen der gängigen Ansicht, dass Hg^0 praktisch unlöslich sei.

Eine Aussage über die Gleichgewichtslage der Komplexbildung liefern die Gleichgewichtskonstanten. Für Komplexreaktionen werden diese in der Literatur häufig als "Stabilitätskonstanten" und ihr Zahlenwert als "Ligandenstärke" bezeichnet. In Tabelle 8 sind eine Reihe für die Quecksilberkomplexbildung interessante Liganden aufgelistet. Die Werte wurden [9] entnommen.

Tabelle 8: Stabilitätskonstanten von Quecksilber(II)-Komplexen, [9]

Ligand:	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	SCN^-	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	CN^-
Name:	Fluorid	Chlorid	Bromid	Iodid	Thio-cyanat	Sulfit	Thio-sulfat	Cyanid
log K1	1,56	6,76	9,05	12,87		22,66	29,27	17,00
log K2		13,16	17,33	23,82	17,47	24,07	30,80	32,75
log K3		13,99	18,75	27,60		24,96	32,26	36,31
log K4		15,22	20,01	29,83	21,23		33,61	38,97

Aus den Daten geht hervor, dass Fluorid ein "schwacher" Ligand ist und deshalb keine Rolle spielt. Der neutrale Quecksilberfluorokomplex HgF_2 konnte bisher nicht nachgewiesen werden. In den weiteren Betrachtungen werden die Liganden Cl^-, Br^- und J^- berücksichtigt.

2.3 Berechnung des chemischen Gleichgewichts

Für eine bekannte Gesamtkonzentration von Hg(II) und der Ligandenkonzentration $[X^-]$ kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_i die Verteilung der Spezies im Gleichgewicht berechnet werden. Dazu werden die aufeinander folgenden Gleichgewichtsreaktionsschritte mit einer Massenbilanz kombiniert. Beispielhaft wird hier die Vorgehensweise für das System Hg(II)-Cl^--H_2O dargestellt. Eckige Klammern bezeichnen im Folgenden die Konzentration einer Komponente: $[i] = c_i$.

Das Gleichungssystem wird wie folgt formuliert, siehe auch [14]:

$$[HgCl^+] = K_{100} * [Hg^{2+}] * [Cl^-] \qquad \text{Gl. 13}$$

$$[HgCl_2] = K_{100} * K_{200} * [Hg^{2+}] * [Cl^-]^2 \qquad \text{Gl. 14}$$

$$[HgCl_3^-] = K_{100} * K_{200} * K_{300} * [Hg^{2+}] * [Cl^-]^3 \qquad \text{Gl. 15}$$

$$[HgCl_4^{2-}] = K_{100} * K_{200} * K_{300} * K_{400} * [Hg^{2+}] * [Cl^-]^4 \qquad \text{Gl. 16}$$

$$[Hg_{ges}] = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}] \qquad \text{Gl. 17}$$

Durch Einsetzen ergibt sich die Konzentration von Hg^{2+} nach Gl. 18 und darüber die Konzentrationen der übrigen Spezies.

$$\begin{aligned}[Hg^{2+}] = [Hg_{ges}] / (1 &+ K_{100} * [Cl^-] \\ &+ K_{100} * K_{200} * [Cl^-]^2 + \\ &+ K_{100} * K_{200} * K_{300} * [Cl^-]^3 \\ &+ K_{100} * K_{200} * K_{300} * K_{400} * [Cl^-]^4)\end{aligned} \qquad \text{Gl. 18}$$

Die verwendeten Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 9 dargestellt. Die berechnete Zusammensetzung gibt das betrachtete System im chemischen Gleichgewicht bei 25°C wieder und gilt nur in Abwesenheit anderer Liganden.

Tabelle 9: Gleichgewichtskonstanten der Quecksilberchlorokomplexe bei 25°C aus [13]

Gleichgewichtsreaktion	Bezeichnung	ln (K)
$Hg^{2+} + Cl^- \leftrightarrows HgCl^+$	K_{100}	15,522
$HgCl^+ + Cl^- \leftrightarrows HgCl_2$	K_{200}	14,923
$HgCl_2 + Cl^- \leftrightarrows HgCl_3^-$	K_{300}	1,958
$HgCl_3^- + Cl^- \leftrightarrows HgCl_4^{2-}$	K_{400}	2,303

Abbildung 22 zeigt die Verteilung der Hg-Chlorokomplexe in Abhängigkeit vom Chloridüberschuss.

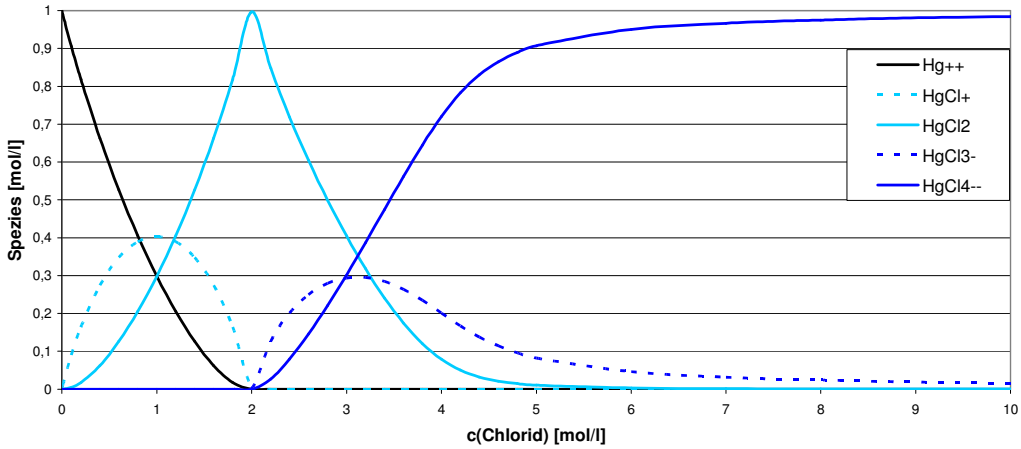

Abbildung 22: Speziesverteilung des Systems Hg(II)-Cl^--H_2O in Abhängigkeit vom Chloridüberschuss

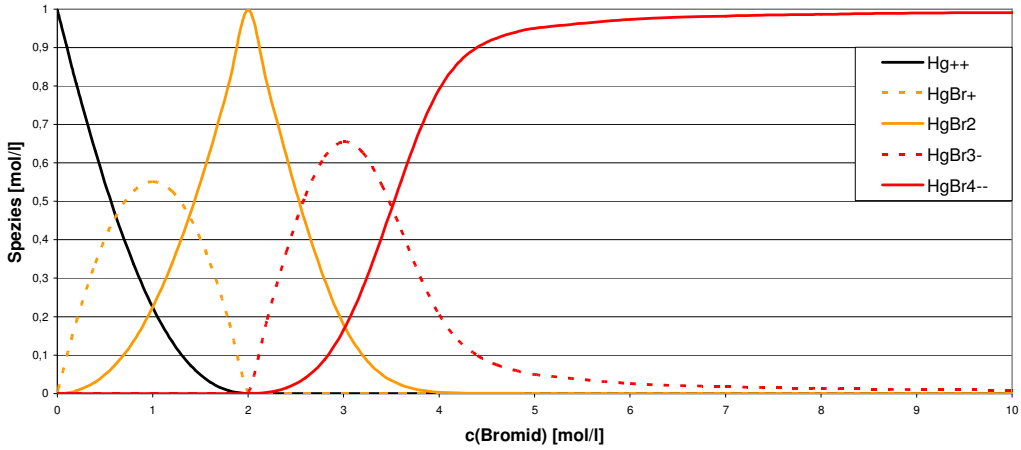

Abbildung 23: Speziesverteilung des Systems Hg(II)-Br^--H_2O in Abhängigkeit vom Bromidüberschuss

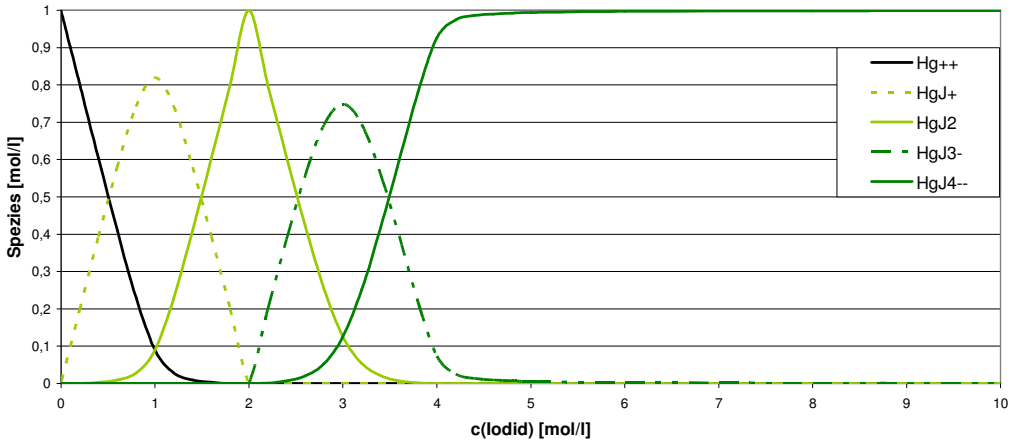

Abbildung 24: Speziesverteilung des Systems Hg(II)-J^--H_2O in Abhängigkeit vom Jodidüberschuss

Ein geringes Chloridangebot bedeutet, dass nur ein Teil des $HgCl_2$ zu $HgCl_3^-$ und ein noch geringerer zu $HgCl_4^{2-}$ reagiert. Die Konzentration an freiem $HgCl_2$ nimmt aber mit größer werdendem Chloridüberschuss relativ schnell ab. Bei ausreichend hohem molarem Chloridüberschuss liegt hauptsächlich $HgCl_4^{2-}$, weniger $HgCl_3^-$ und kaum noch $HgCl_2$ vor. Bei weiter zunehmendem Chloridüberschuss ändert sich also die $HgCl_{2(aq)}$-Konzentration bezogen auf $Hg(II)_{gesamt\ (aq)}$ -Konzentration und die damit im Gleichgewicht stehende Konzentration von $HgCl_{2(g)}$ kaum noch, die beide „asymptotisch gegen Null streben“. Für die Komplexbildung ist es dabei egal, ob das Chlorid von einer Säure oder einem gelösten Salz stammt.

Analog zu Chlorid können nach Gl. 13 bis Gl. 18 auch für andere Liganden X die Speziesverteilungen berechnet werden. Für Bromid und Jodid sind die Gleichgewichtskonstanten in Tabelle 10 und Tabelle 11 aufgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 23 und in Abbildung 24 dargestellt.

Tabelle 10: Gleichgewichtskonstanten der Quecksilberbromokomplexe bei 25°C aus [13]

Gleichgewichtsreaktion	Bezeichnung	ln (K)
$Hg^{2+} + Br^- \leftrightarrows HgBr^+$	K_{010}	20,838
$HgCl^+ + Br^- \leftrightarrows HgBr_2$	K_{020}	19,042
$HgCl_2 + Br^- \leftrightarrows HgBr_3^-$	K_{030}	5,572
$HgCl_3^- + Br^- \leftrightarrows HgBr_4^{2-}$	K_{040}	2,901

Tabelle 11: Gleichgewichtskonstanten der Quecksilberjodokomplexe bei 25°C aus [13]

Gleichgewichtsreaktion	Bezeichnung	ln (K)
$Hg^{2+} + J^- \leftrightarrows HgJ^+$	K_{001}	29,634
$HgJ^+ + J^- \leftrightarrows HgJ_2$	K_{002}	25,213
$HgJ_2 + J^- \leftrightarrows HgJ_3^-$	K_{003}	8,704
$HgJ_3^- + J^- \leftrightarrows HgJ_4^{2-}$	K_{004}	5,135

Die Abbildungen zeigen, dass unabhängig vom Liganden X ein stöchiometrisches Angebot des Liganden von 2 ausreicht, um die positiv geladenen Spezies kovalent zu binden. Für die weiteren Betrachtungen können deshalb Hg^{2+} und HgX^+ vernachlässigt werden.

Der Vergleich der Abbildungen macht deutlich, dass mit stärker werdendem Liganden X ein geringerer Überschuss erforderlich ist, um die gleiche relative Absenkung der Konzentration der flüchtigen ungeladenen Spezies HgX_2 zu erzielen.

Unter Anwesenheit verschiedener Liganden entstehen neben den jeweiligen Komplexen mit einer Ligandenart auch Mischkomplexe. Untersuchungen von Griffiths [15] haben jedoch gezeigt, dass nicht alle theoretisch möglichen Komplexe gebildet werden. Ein Halogenid-Ligand addiert sich an einen bereits bestehenden Komplex, wenn er aus einem elektronegativeren Halogen stammt als der im Komplex vorhandene Ligand, z. B.:

$$HgBr_2 + Cl^- \leftrightarrows HgClBr_2^- \qquad \text{Gl. 19}$$

Stammt der hinzutretende Ligand von einem weniger elektronegativen Halogen als der vorhandene, wird der vorhandene Ligand ausgetauscht:

$$HgCl_2 + Br^- \leftrightarrows HgClBr + Cl^- \qquad \text{Gl. 20}$$

Damit entstehen im System Hg(II) – Cl^- – Br^- – H_2O außer HgBrCl, $HgBr_2Cl^-$ und $HgBr_2Cl_2^{2-}$ keine weiteren gemischten Spezies.

Wird das System um Jodid erweitert, müssen zusätzlich die gemischten Komplexe HgClJ, $HgClJ_2^-$, $HgCl_2J_2^-$, HgBrJ, $HgBrJ_2^-$ und $HgBr_2J_2^-$ berücksichtigt werden. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Spezies sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Gleichgewichtskonstanten gemischter Quecksilberkomplexe bei 25°C aus [15], [16]

Komplex	Bez.	ln(K)	Komplex	Bez.	ln(K)	Komplex	Bez.	ln(K)
HgBrCl	K_{110}	0,530	HgClJ	K_{101}	2,257	HgBrJ	K_{011}	1,197
$HgBr_2Cl^-$	K_{120}	7,299	$HgClJ_2^-$	K_{102}	2,280	$HgBrJ_2^-$	K_{012}	4,421
$HgBr_2Cl_2^{2-}$	K_{220}	0,576	$HgCl_2J_2^{2-}$	K_{202}	-1,474	$HgBr_2J_2^{2-}$	K_{022}	1,934

Kombinatorisch ist auch die Bildung der Quecksilberchlorokomplexe $HgJBrCl^-$, HgJ_2BrCl^{2-} möglich. Hierzu sind jedoch keine Veröffentlichungen bzw. Literaturdaten gefunden worden.

Die Berechnung des komplexen Gleichgewichts Hg(II)-Cl^--Br^--J^--H_2O wird analog zur Berechnung des einfachen Systems Hg(II)-Cl^--H_2O durchgeführt, das dargestellte Gleichungssystem wird um die zusätzlichen Reaktionen aller reinen Komplexe und der genannten gemischten Komplexe erweitert.

Zunächst wird ein zweiter Ligand berücksichtigt. Abbildung 25 zeigt die Fortsetzung des Verlaufs der Speziesverteilungen aus Abbildung 22 unter Zudosierung von Bromid.

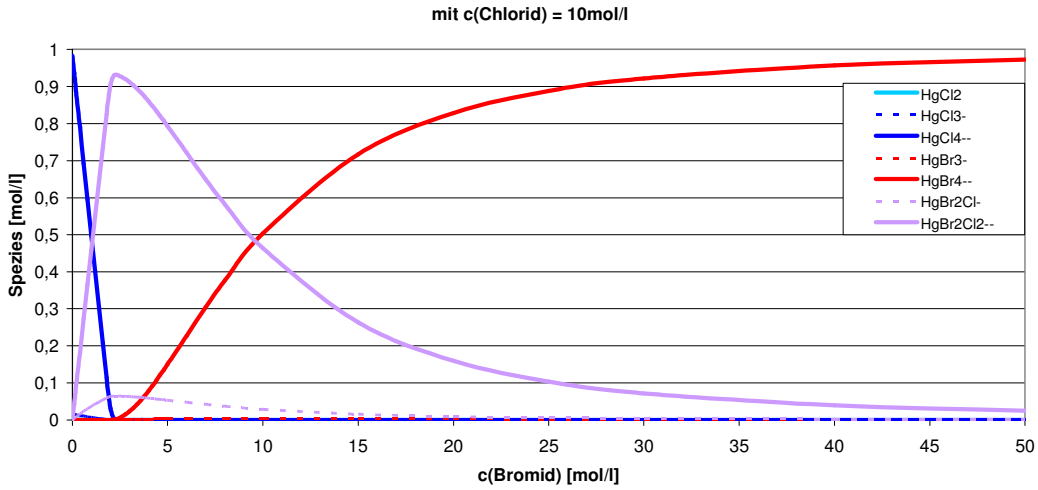

Abbildung 25: Speziesverteilung des Systems Hg(II)-Cl^--Br^--H_2O

Zunächst werden die $HgCl_4^{2-}$-Komplexe zu der gemischten Spezies $HgCl_2Br_2^{2-}$ umgebaut. Bei weiterer Zugabe von Bromid erfolgt die nahezu vollständige Umkomplexierung der Spezies in $HgBr_4^{2-}$.

Einen ähnlichen Verlauf ergibt auch die Zudosierung von Jodid zum System Hg(II)-Br^--H_2O, Abbildung 26. Allerdings wird wesentlich weniger Jodid benötigt, um das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des HgJ_4^{2-} zu ziehen (ca. 7 mol/l J^-) als beim System Hg(II)-Cl^--Br^--H_2O (> 50 mol/l Br^-). Hier zeigt sich die größere Stärke des Komplexbildners Jodid im Vergleich zum Bromid.

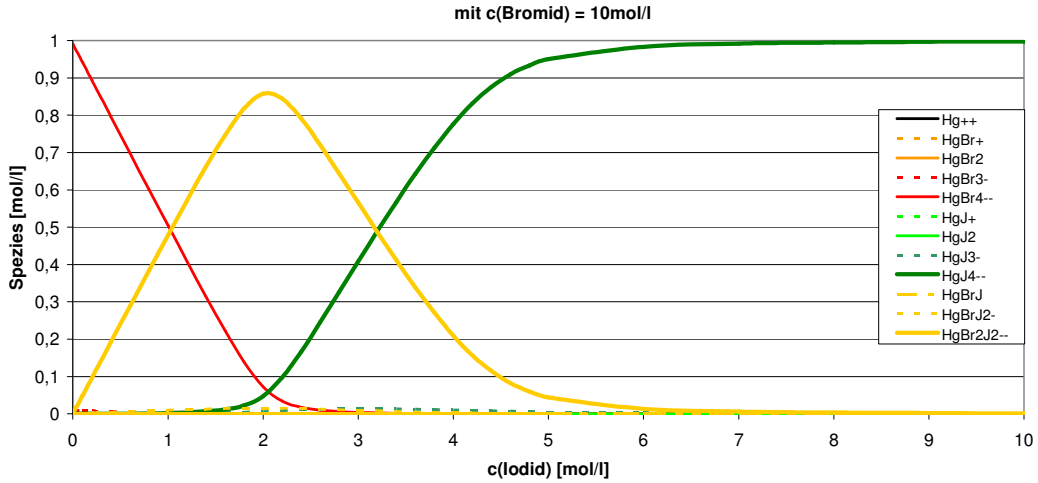

Abbildung 26: Speziesverteilung des Systems Hg(II)-Br^--J^--H_2O

Zur Vervollständigung dieser theoretischen Gleichgewichtsbetrachtungen wird das System Hg(II)-Cl^--Br^--H_2O mit Jodid zu einem System mit drei Liganden erweitert. In Abbildung 27 ist das Ergebnis dargestellt.

Der Verlauf der Speziesverteilung in Abhängigkeit der Jodidkonzentration ist dem aus Abbildung 26 sehr ähnlich. Obwohl die Vorlage Cl^- und Br^- im stöchiometrisch überle-

genen Angebot enthält, verdrängt die Zudosierung des stärkeren Liganden Jodid alle anderen, kombinatorisch möglichen Komplexe.

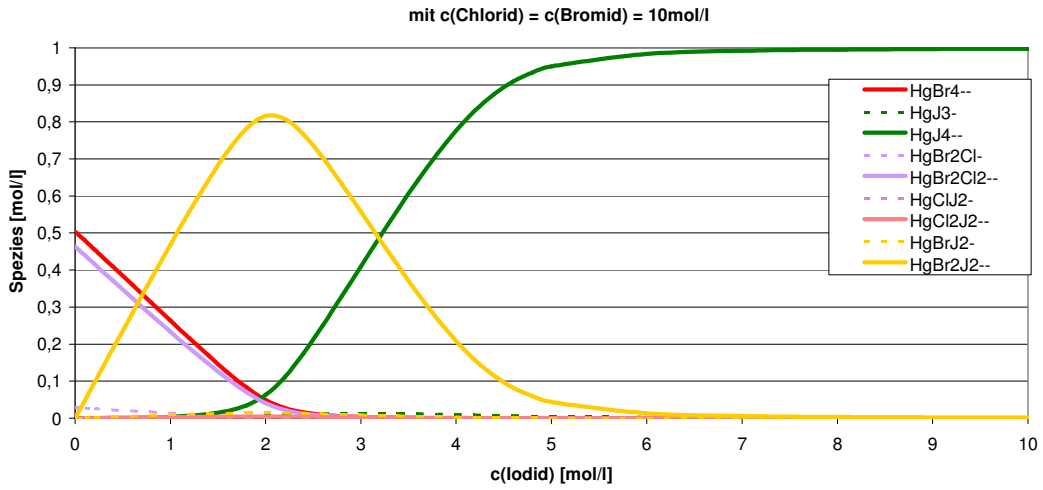

Abbildung 27: Speziesverteilung des Systems Hg(II)-Cl^--Br^--J^--H_2O

Besonders deutlich wird die Überlegenheit eines starken Liganden durch die Übertragung des Modells auf die vorliegenden Messdaten. Jodid wurde an einer der Anlagen analysiert. 23 von 36 Datensätzen aus 18 Versuchen sind verwendbar. Die mittlere Konzentration im Waschwasser entsprach einem molaren Verhältnis von

Hg : Cl : Br : J von 1 : 500.000 : 1.600 : 200

Abbildung 28 zeigt das Ergebnis der Gleichgewichtsberechnungen mit den gemessenen Daten.

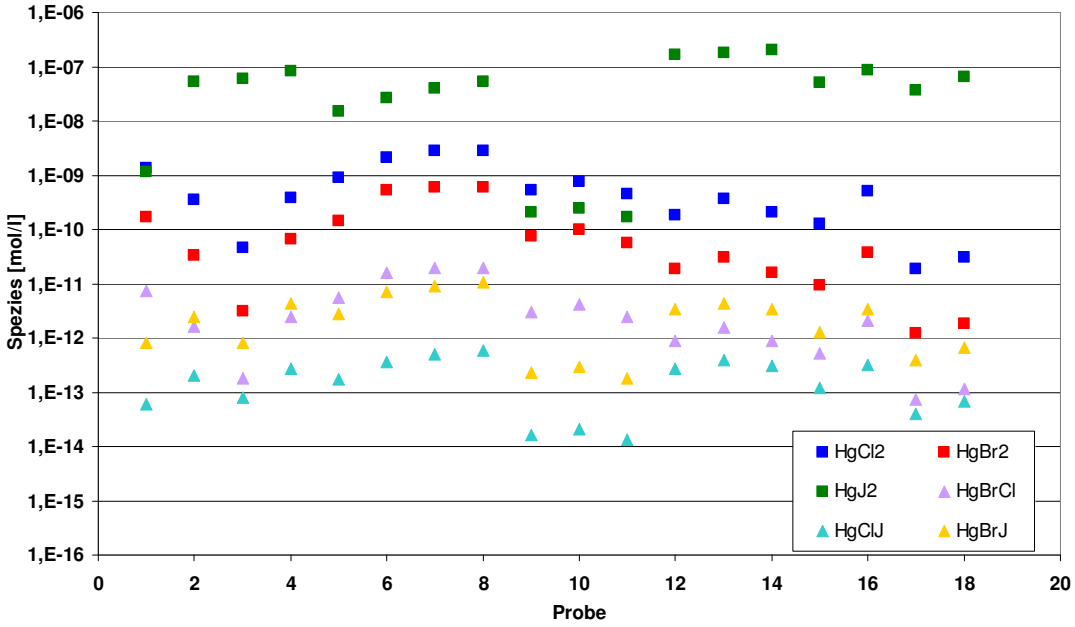

Abbildung 28: Berechnete Speziesverteilung im Waschwasser einer Abfallverbrennungsanlage

Es zeigte sich, dass auch wenn Chlorid 2500 Mal konzentrierter als Jodid vorliegt, im Gleichgewicht die flüchtigen neutralen Komplexe im Waschwasser zu über 99 % aus HgJ_2 bestehen. Der Konzentrationsabstand zu $HgCl_2$ beträgt 2, der zu $HgBr_2$ beträgt 3 Größenordnungen und die gemischten neutralen Halogenokomplexe (Abstand zwischen 4 und 6 Größenordnungen) kommen fast nicht vor.

2.4 Henry-Verhalten von HgX_2-Komplexen

Der Henry-Koeffizient H_i einer Komponente i ist ein Maß für die Löslichkeit dieser Komponenete in einem Lösungsmittel LM. Im Referenzsystem der ideal verdünnten Lösung (ivL) ergibt er sich aus der Definition der Fugazität f_i einer in einem Lösungsmittel LM gelösten Komponente i an der Grenze zur unendlichen Verdünnung:

$$f_i^{ivL}(T,p,x_i) = \lim_{x_{LM}\to 1} f_i^{l}(T,p,\{x_k\}) \equiv x_i\, H_{i.LM}(T,p) \qquad \text{Gl. 21}$$

x_i bezeichnet dabei den Stoffmengenanteil der Komponente i in der Flüssigkeit, x_k die Stoffmengenanteile aller Komponenten. Der Henry-Koeffizient ist abhängig vom Druck p, der Temperatur T und der Art des Lösungsmittels LM.

Unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit kann der Henry-Koeffizient aus dem chemischen Potenzial des idealen Gases μ_{0i}^{ig} und dem chemischen Potenzial der ideal verdünnten Lösung μ_i^{ivL} berechnet werden. Nach Luckas [3] ergibt sich für die ideal verdünnte einmolale Lösung (m_i=1mol/kg, ivL = *,m) beim Standarddruck p^0:

$$H_{i,LM}^{m}(T,p^0) = \frac{p^0}{m^*}\exp\left[\frac{\mu_i^{*,m}(T,p^0) - \mu_{0i}^{ig}(T,p^0)}{RT}\right] \qquad \text{Gl. 22}$$

Die chemischen Potenziale berechnen sich nach Gl. 13 aus den Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_i^0$, den freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G_i^0$ und den molaren Wärmekapazitäten $c_{p,i}$ der Komponente i sowohl in der Gasphase als auch in der ideal verdünnten Lösung.

$$\mu_i^{ref}(T,p^0) = \Delta_f G_i^{0,ref}\frac{T}{T^0} + \Delta_f H_i^{0,ref}\left(1-\frac{T}{T^0}\right) + \int_{T^0}^{T} c_{p,i}^{ref}(T)dT - T\int_{T^0}^{T}\frac{c_{p,i}^{ref}(T)}{T}dT \qquad \text{Gl. 23}$$

Diese Gleichungen stellen die Basis für ein in Visual Basic erstelltes Programm zur Berechnung des Henry-Koeffizienten einer Komponente i bei einer Temperatur T dar. Das Programm entstand innerhalb einer während der Projektlaufzeit durchgeführten Diplomarbeit [17].

Henry-Koeffizienten für die neutralen Quecksilberkomplexe mit Wasser als Lösemittel sind in der Literatur nur unzureichend verfügbar. Messungen von Braun und Dransfels aus 1989 [1] weisen zwei Werte für $HgCl_2$ aus (bei 60°C und 80°C). In Labormessungen wurde von Kanefke der Henry-Koeffizient für $HgBr_2$ im Temperaturbereich zwischen 40°C und 67°C und ein weiterer Wert für $HgCl_2$ bei 60°C ermittelt [2]. Die durchgeführten Berechnung verwenden eine Berechnungsvorschrift der Form:

$$H(T) = A * (2 - T/273{,}15)\, e^{B/T} \qquad \text{Gl. 24}$$

Die Koeffizienten A und B ergeben sich aus der Anpassung der Kurve an die im Labor ermittelten Messwerte und sind Tabelle 13 zu entnehmen. Für $HgBr_2$ liegen mit 9 Messpunkten genügend viele Stützpunkte vor, die Anpassung der Kurve für $HgCl_2$ ist unter dem Vorbehalt zu sehen, dass nur 1 Messpunkt zur Verfügung stand.

Tabelle 13: Experimentell ermittelte Anpassungskoeffizienten nach [2]

	A	B
$HgCl_2$	1,014082E+18	-1,33E+04
$HgBr_2$	2,494559E+18	-1,33E+04

Abbildung 29 zeigt den Vergleich der gemessenen Werte bzw. der sich daraus ergebenen Kurve mit den Ergebnissen der nach Gl. 22 und Gl. 23 berechneten Henry-Koeffizienten für $HgCl_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

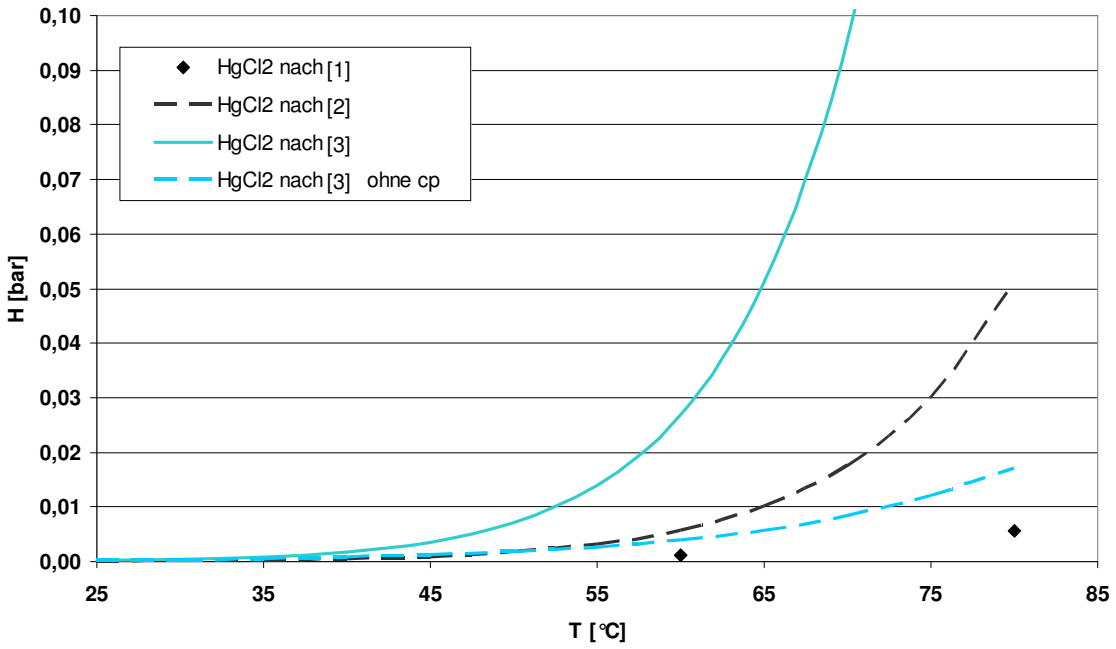

Abbildung 29: Vergleich von Henry-Koeffizienten für $HgCl_2$

Die eigenen Berechnungen nach Gl. 22 und Gl. 23 wurden sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung des Terms mit der molaren Wärmekapazität c_p (Gl. 23) für $HgCl_2$ durchgeführt. Die Berechnungen "ohne c_p" dienen vorrangig dem Vergleich der Henry-Koeffizienten für $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2, da für $HgBr_2$ und HgJ_2 molare Wärmekapazitäten nicht verfügbar waren,

Die Werte von Braun und Dransfeld liegen deutlich unterhalb der ermittelten Kurven. Der nach Kanefke ermittelte Verlauf ist bis ca. 60 °C in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen ohne Berücksichtigung von c_p. Geht die molare Wärmekapazität allerdings mit in die Berechnungen ein, so liegt der prognostizierte Henry-Koeffizient bereits für Temperaturen > 45 °C deutlich oberhalb der experimentell erhaltenen Werte.

In Abbildung 30 ist der Verlauf der Henry-Koeffizienten von $HgBr_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die von Kanefke ermittelten Messungen und für die nach Luckas (Gl. 22 und Gl. 23) gerechneten Werte gegenüber gestellt. Die Kurven stimmen bis ca. 60 °C gut überein. Für höhere Temperaturen weist die Kurve nach Kanefke höhere Henry-Koeffizienten aus. Allerdings wurde für die eigenen Berechnungen die molare Wärmekapazität nicht berücksichtigt. Ein Vergleich zwischen Abbildung 29 und Abbildung 30 liefert deutliche Parallelen in den korrespondierenden Kurvenverläufen und in der Lage der Kurven zueinander.

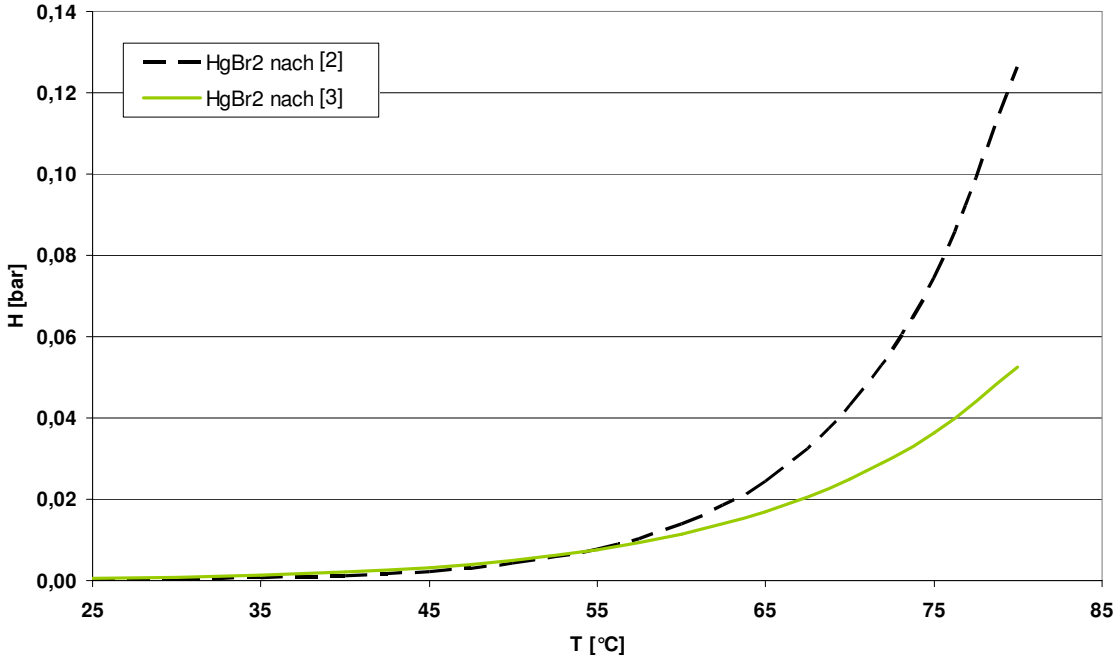

Abbildung 30: Vergleich von Henry-Koeffizienten für $HgBr_2$

Leider war es nicht möglich, die berechneten Kurven zu validieren, weil dazu viel zu wenige experimentell ermittelte Daten vorlagen. Eine Interpretation der Ergebnisse ist deshalb nicht sinnvoll. Der Vergleich zeigt jedoch, dass eine Klärung des Sachverhaltes dringend erforderlich ist. Wie die weitere Bearbeitung zeigen wird, kann ohne die Kenntnis der erforderlichen Stoffdaten eine Simulation des Verhaltens von Quecksilber in der Wäsche keine belastbaren Ergebnisse liefern.

Trotz dieser unzulänglichen Datenlage liefert ein Vergleich der Henry-Koeffizienten der Quecksilberkomplexe $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 eine für die weiteren Betrachtungen wesentliche Aussage. Abbildung 31 zeigt einen Vergleich der Kurvenverläufe der Henry-

Koeffizienten dieser drei Hg-Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur, alle Berechnungen wurden ohne c_p durchgeführt. Für die Darstellung wurde eine logarithmische Ordinatenaufteilung gewählt, um den Wertebereich vollständig abzudecken. Es zeigt sich, dass die Flüchtigkeit der neutralen HgX_2-Komplexe mit ansteigender Ordnungszahl der Halogene zunimmt: $H_{HgCl2} < H_{HgBr2} < H_{HgJ2}$. Dieser Befund wird durch die verfügbaren Messungen und durch die Berechnungen von Kanefke unabhängig vom gewählten Berechnungsverfahren bestätigt [2].

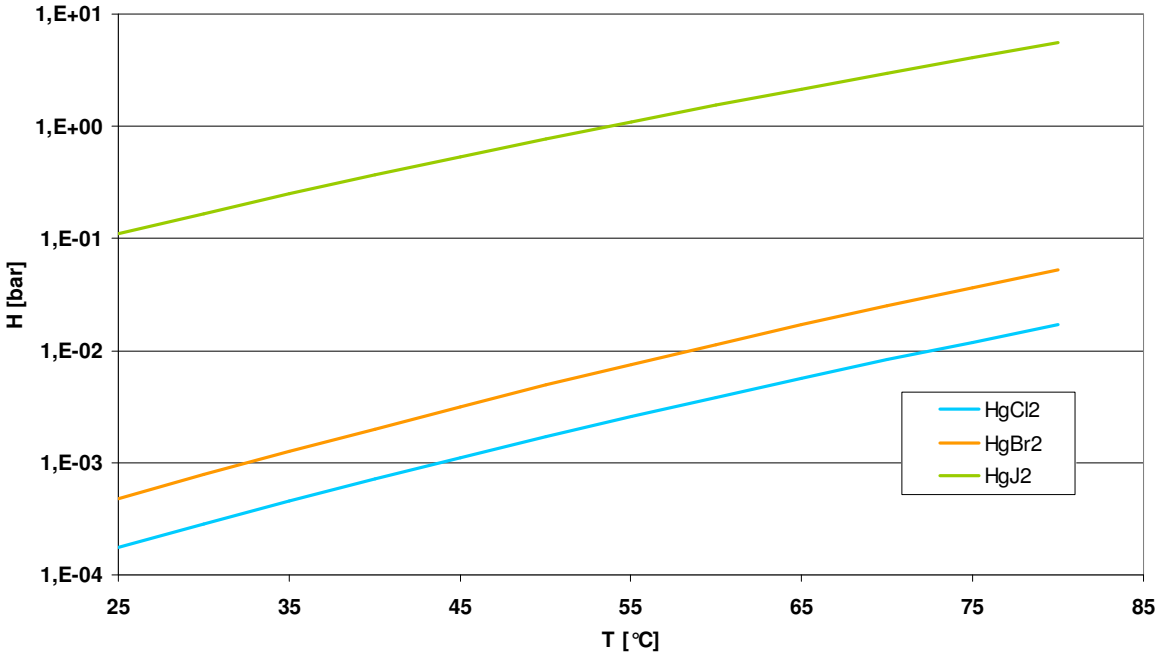

Abbildung 31: Vergleich der Henry-Koeffizienten für Quecksilberhalogenokomplexe

Unerwartet ist die Differenz zwischen den ermittelten Henry-Koeffizienten. Im Temperaturbereich zwischen 25°C und 80°C finden sich in Abbildung 31 für $HgCl_2$ Werte zwischen 1,7E-4 bar und 1,7E-2 bar, für $HgBr_2$ liegen die Werte zwischen 4,7E-4 bar und 5,3E-2 bar, also um den Faktor 2-3 höher. Die Henry-Koeffizienten für HgJ_2 befinden sich im Wertebereich zwischen 0,1 bar und 5,5 bar und damit um mehr als zwei Zehnerpotenzen über den für $HgCl_2$ ermittelten Werten.

Bezogen auf die Praxis bedeutet dieses, dass Jodid zwar die stärksten Hg-Komplexe bildet und wie o. g. sich bei Anwesenheit von Jodid im System diese Komplexe auch bevorzugt bilden werden. Offen ist jedoch, ob damit auch eine niedrigere Konzentration an HgX_2 in der Gasphase erreicht wird oder ob die so viel höher liegende Flüchtigkeit von HgJ_2 den positiven Effekt der besseren Komplexierung kompensiert bzw. überwiegt.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes wird die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts mit Hilfe der Methode der Minimierung der freien Enthalpie (Gibbs-Energie) durchgeführt.

2.5 Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts

In Kap. 2.3 „Berechnung des chemischen Gleichgewichts“ wurde gezeigt, welche Zusammensetzung der flüssigen Phase sich im chemischen Gleichgewicht für das jeweilig betrachtete System einstellen würde. Über das Henrysche Verhalten der flüchtigen HgX_2-Komplexe ist darüber hinaus eine Aussage über die zu erwartende Hg(II)-Konzentration in der Gasphase möglich.

Ziel der weiteren Bearbeitung war es, ein gewähltes System unter Berücksichtigung aller Phasen (solid, liquid, gas) zu beschreiben sowie aller Komponenten, deren Existenz vorausgesetzt werden konnte bzw. deren Bildung aus den vorgegebenen Inputkomponenten möglich ist. Dazu wurde ein in [3] dargestellter Ansatz zur Beschreibung komplexer Gleichgewichte gewählt. Der Begriff „komplexes Gleichgewicht“ benennt dabei die Kombination von Phasen- und chemischem Gleichgewicht mit einer typischer Weise großen Anzahl beteiligter Komponenten.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass ein abgeschlossenes System (d.h. Gesamtmasse m, Volumen V und innere Energie U sind konstant) im thermodynamische Gleichgewicht ist, wenn die Entropie S maximal ist:

$$S(U,V,\{n_K\}) = \max. \qquad \text{Gl. 25}$$

Für technische Prozesse, die überwiegend in offenen Systemen stattfinden, können Druck und / oder Temperatur in vielen Anwendungsfällen als näherungsweise konstant angesehen werden. Aus Gl. 25 folgt dann, dass die freie Enthalpie G, die eine Funktion von Temperatur T, Druck p und allen Stoffmengen $\{n_K\}$ ist, unter diesen Bedingungen minimal wird:

$$G(T,p,\{n_K\}) = \sum_{p}^{P} \sum_{i}^{K_P} n_i^{(p)} \mu_i^{(p)} = \min \qquad \text{Gl. 26}$$

Dabei sind $n_i^{(p)}$ bzw. $\mu_i^{(p)}$ die Stoffmenge bzw. das chemische Potential der Komponente i in der Phase p. Die Summation erfolgt über alle Komponenten K_p einer Phase und über alle Phasen.

Gl. 26 stellt die Grundbeziehung zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten in isobaren und isothermen Systemen dar. Werden die chemischen Potenziale in den verschiedenen Phasen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck bestimmt, werden dadurch die Bedingungen für das mechanische und thermische Gleichgewicht implizit erfüllt.

Bei Betrachtung von Elektrolytsystemen müssen zusätzlich die Nebenbedingung der Erhaltung der Atomanzahl für jede Atomart und die Nebenbedingung der Elektroneutralität aller flüssigen Mischphasen, in denen Ionen auftreten, erfüllt sein. Bei diesen Nebenbedingungen handelt es sich um lineare Gleichungen.

Zur Lösung von Gl. 26 wird die Methode der direkten Minimierung der freien Enthalpie gewählt. Mathematisch handelt es sich dabei um die Optimierung einer nichtlinearen

Zielfunktion unter Berücksichtigung gegebener, linearer Nebenbedingungen. Das mathematische Standardverfahren zur Lösung einer solchen Problemstellung ist die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren. In [3] ist das Verfahren detailliert dargestellt und wird zusätzlich an Beispielen erläutert.

Die zu berechnenden Stoffmengen der einzelnen Spezies sind in den Ausdrücken für das chemische Potenzial enthalten. Die Gesamtzahl der im System enthaltenen Atome der einzelnen Atomsorten ergibt sich aus den Anfangsstoffmengen n_i. Zur vollständigen Beschreibung des sich einstellenden Gleichgewichts werden keine Reaktionsgleichungen benötigt. Erforderlich sind die Stoffdaten aller Komponenten:

- die chemischen Potenziale,
- die Dampfdrücke,
- die Fugazitätskoeffizienten und
- die Aktivitätskoeffizienten

Damit ist es möglich, unter Vorgabe der Eingangsstoffströme und der möglichen Ausgangsstoffe ohne genaue Kenntnis möglicher Reaktionswege das System im thermodynamischen Gleichgewicht zu berechnen. Dieses ist für die vorliegende Problemstellung von sehr großem Vorteil:

In einem Abgaswäscher hinter Verbrennungsprozessen liegt eine Vielzahl von Stoffen vor. Neben den bekannten Hauptreaktionen gibt es eine große Anzahl möglicher weiterer Reaktionen. Besonders der Einfluss gering konzentrierter Stoffe ist nicht vollständig geklärt. Eine Formulierung aller denkbaren Reaktionen ist also praktisch nicht möglich. Im vorliegenden Anwendungsfall sollen sogar Quecksilberkomplexe berücksichtigt werden, von deren Existenz im Abgaswäscher bisher nicht ausgegangen wurde. Es ist jedoch möglich, bei einer vorgegebenen Abgaszusammensetzung und einer bilanzierten Waschwasserzusammensetzung alle möglichen Reaktionsprodukte zu benennen. Die Gleichgewichtslage als berechnetes Ergebnis liefert dann Aussagen über die zu erwartenden Reaktionsprodukte im ausgehenden Abgasstrom und im Waschwasser. Die Schwierigkeit dieses Lösungsansatzes liegt darin, dass noch nicht für alle Stoffe die benötigten Stoffdaten zur Verfügung stehen.

2.6 Programm zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts

Die Simulationsberechnungen basieren auf einer in Fortran programmierten Routine zur Minimierung der Gibbs-Energie (freie Enthalpie G), die von Herrn PD Dr.-Ing. M. Luckas (Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik) zur Verfügung gestellt wurde. Die Berechnungen erfolgen nach den in [3] dargestellten Grundlagen.

Die Erweiterung des Programms (Gibbs-Energie-Minimierungs-Programm, im Folgenden GEMP genannt) durch eine bedienerfreundliche Oberfläche und eine zentrale Stoffdatendatei sowie erste Simulationsberechnungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [17] durchgeführt.

2.6.1 Eingabedaten

Für die Berechnung werden die folgenden Angaben benötigt:

- die Anzahl der verschiedenen Atomsorten A
- die Atomsorten
- die Anzahl der Komponenten im Feed
- Spezifikation jeder Komponente im Feed mit:
  Feedkomponente, Feedmenge [mol], Benennung der Atome
- Anzahl der im System vorkommenden Komponenten (Feed und Output)
- Spezifikation jeder Komponente im System mit:
  Phase, Komponente, Ladung, Benennung der Atome
- kritische Temperatur [K], kritischer Druck [bar], Siedetemperatur [K], azentrischer Faktor [ ] und kritisches Volumen [cm^3/mol] aller nicht geladener Komponenten
- freie Standardbildungsenthalpien und Standardbildungsenthalpien aller Komponenten in allen Phasen [kJ/mol]
- spezifische Wärmekapazitäten aller Komponenten in allen Phasen [J/mol*K]
- Dampfdruckgleichung und die Parameter für die gewählte Gleichung
- Faktor für die Startwerte oder Startwerte [mol]
- Systemtemperatur [K], Systemdruck [bar] und Benennung des Aktivitätskoeffizientenmodells
- Pitzer-Parameter bei Wahl des Pitzer-Modells

Die Übernahme der Daten in die Fortran-Routine erfolgt aus einer Text-Datei, im Folgenden am Beispiel eines Abgasstroms mit N_2, O_2, H_2O, CO_2 und HCl abgebildet:

```
5
H      O      Cl     C      N2

5
N2     0.4349572    0      0      0      0      1
O2     3.39219E-2   0      2      0      0      0
H2O    0.1119819    2      1      0      0      0
CO2    8.94118E-2   0      2      0      1      0
HCl    6.85721E-5   1      0      1      0      0

10
g      N2           0      0      0      0      0      1
g      O2           0      0      2      0      0      0
g      H2O          0      2      1      0      0      0
g      CO2          0      0      2      0      1      0
g      HCl          0      1      0      1      0      0
l      H+           1      1      0      0      0      0
l      OH-          -1     1      1      0      0      0
l      Cl-          -1     0      0      1      0      0
l      HCO3-        -1     1      3      0      1      0
l      CO3--        -2     0      3      0      1      0

126.2        33.9         0.039        77.4         89.8
154.6        49.8         0.021        90.2         73.4
647.3        221.2        0.344        373.2        57.1
304.1        73.8         0.239        0            93.9
324.7        83.1         0.133        188.1        80.9

-57.0686614096      0      -38.9280208  0            0      -10.434572
0                   0      0            0            0      0
-228.57             0      0            -241.82      0      0
-394.359            0      -385.98      -393.509     0      -413.8
-95.299             0      -131.228     -92.307      0      -167.159
0                   0      0            0            0      0
0                   0      -157.24      0            0      -229.99
0                   0      -131.228     0            0      -167.159
0                   0      -586.77      0            0      -691.99
0                   0      -527.81      0            0      -677.14

31.15  -0.01357     0.0000268    -0.00000001168      246.10624    0
28.1   -0.00000368  0.00001745   -0.00000001065      0            0
32.24  0.001924     0.00001055   -0.00003596         0            0
19.8   0.07344      -0.00005602  0.00000001715       212.0172     0
30.67  -0.007201    0.00001246   -0.000000003898     0            0
0      0            0            0                   117.23       0
0      0            0            0                   -238.65      0
0      0            0            0                   -247.02      0
0      0            0            0                   0            0
0      0            0            0                   0            0

1      -6.09676     1.1367       -1.04072     -1.93306
2      31.041       1082.52      -2.761       0.265
1      -7.76451     1.45838      -2.7758      -1.23303
1      -6.95626     1.19695      -3.12614     2.99448
2      31.994       2626.67      -3.443       538

1
298    1.013        'Ideal'/
```

Abbildung 32: Matrix der Input-Datei im Textformat

Die Anzahl an Leerzeichen zwischen zwei Werten darf unterschiedlich sein. Auch das Einfügen von Leerzeilen zwischen verschiedenen Datensätzen ist möglich. Dennoch ist das Editieren der Daten im unformatierten Text-Format unübersichtlich und umständlich. Zudem birgt das händische Eingeben der Zahlenwerte die Gefahr von Tippfehlern. Deshalb wurde in MS-Excel eine Stoffdatentabelle angelegt, die für eine Vielzahl von Komponenten die benötigten Stoffdaten enthält. Die Tabelle ist im Anhang B abgebildet.

Die Eingabe der Daten reduziert sich damit auf die Angaben:

- der Systembedingungen Druck und Temperatur
- der Menge und der Zusammensetzung des Feedstroms
- der im System vorkommenden bzw. zu berücksichtigenden Komponenten
- des gewählten Modells zur Bestimmung der Aktivitätskoeffoizienten (GE-Modell)
- und der Startwerte

Um eine einfachere Handhabung des Programms zu erreichen, wurde in Visual Basic eine Benutzeroberfläche programmiert. Diese stellt zunächst eine Eingabemaske für die genannten Systemdaten zur Verfügung.

Abbildung 33 zeigt das Eingabeformular, ausgefüllt für einen Abgasstrom mit 100.000 m³/h i. N. tr., bestehend aus 78 Vol.% N_2, 6 Vol.% O_2 und 16 Vol.% CO_2 sowie einer Schadstoffbeladung an HCl von 200 mg/m³ i. N. tr. Als Neutralisationsmittel wird Natronlauge eingesetzt (alternativ kann $Ca(OH)_2$ gewählt werden). Als zusätzlich mögliche Komponenten werden H^+, OH^-, Cl^-, HCO_3^-,CO_3^{2-}, Na^+ und NaCl angewählt.

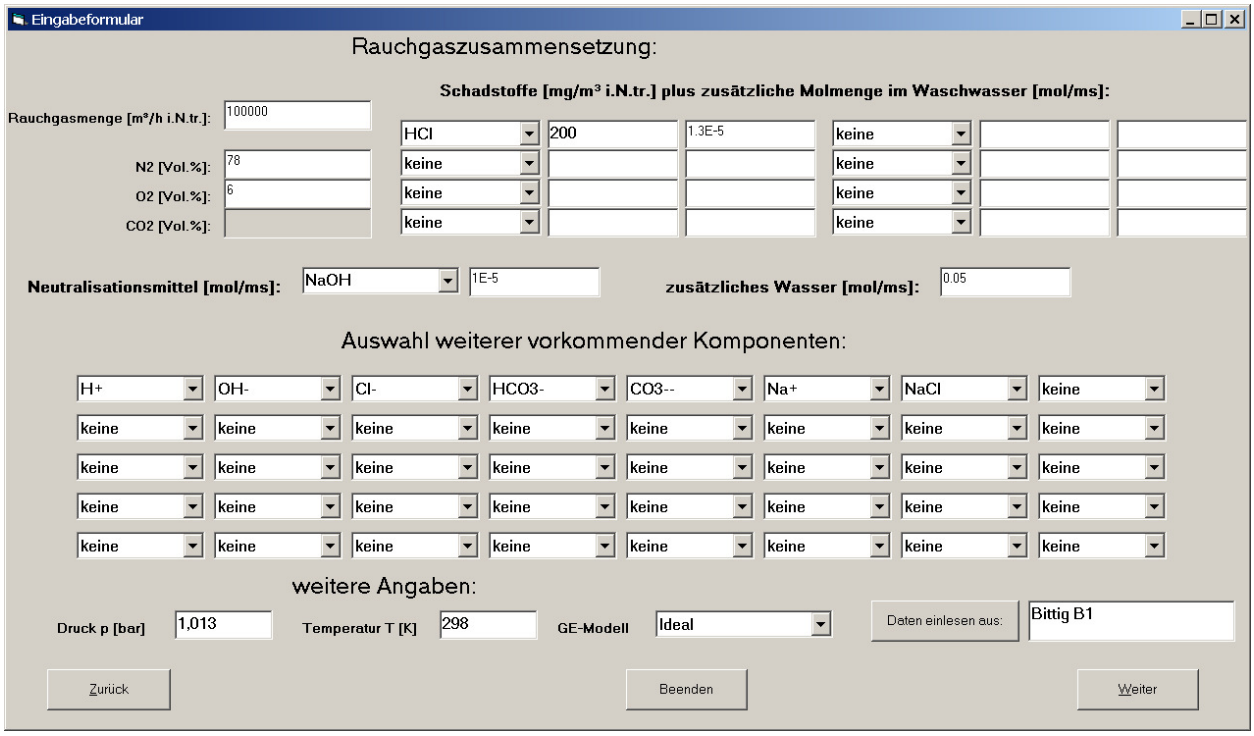

Abbildung 33: Screenshot des Eingabeformulars, Beispiel

Die Benennung der Abgaszusammensetzung über die Volumina der drei Hauptkomponenten N_2, O_2 und CO_2 und der Schadstoffe als Beladung, angegeben als Konzentrationsmaß in mg/m³ i. N. tr. ist in der Praxis üblich. Die Vorgabe des Wassergehalts entfällt, da im betrachteten Bilanzraum das Abgas im gesättigten Zustand vorliegt. Deshalb sind die Angaben für das Abgas auf den trockenen Normzustand bezogen.

Die für die Berechnungen erforderliche Temperaturangabe ist die Systemtemperatur im betrachteten Bilanzraum, also bei gesättigten Bedingungen. Der Einfluss des Wasser-

gehaltes des Abgases vor Wäscher auf die Wäschertemperatur muss vom Benutzer berücksichtigt werden.

Die dem Programm zugrunde liegenden thermodynamischen Gleichungen verwenden die Stoffmengen in der Einheit mol. Demgegenüber hat ein Abgaswäscher einen Gasdurchsatz von mehreren 10.000 m³/h hinter Abfallverbrennungsanlagen bis zu mehreren 1.000.000 m³/h hinter Kohlekraftwerken. Deshalb werden die Gasdaten auf den Bilanzzeitraum von einer Millisekunde bezogen. Damit ergeben sich Stoffmengen, die mit denen früherer Rechnungen vergleichbar sind. Eine Validierung des geänderten Programms mit Hilfe dieser bereits bestehenden Berechnungen wurde dadurch möglich.

Das Programm ermittelt aus den gegebenen Daten, die sich im Gleichgewicht einstellende Zusammensetzung der flüssigen Phase und der Gasphase (Feststoffe sind im gewählten Beispiel nicht im System). Das Beispiel berücksichtigt eine Waschwassermenge von 0,05 mol/ms. Unter Realbedingungen besteht das Waschwasser jedoch nicht nur aus Wasser sondern auch aus den aus dem Abgasstrom abgeschiedenen Schadstoffen, hier angegeben mit 1,3E-5 mol/ms HCl. Damit erhöht sich die Stoffmenge im Bilanzraum um die Komponenten des Waschwassers. Diese Menge kann in den Feldern rechts neben der Schadstoffkonzentrationsangabe eingegeben werden. Die dafür benötigte Einheit ist ebenfalls mol/ms.

Als letzte Eingabe werden Startwerte für die Stoffmengen der Komponenten benötigt. Es besteht die Möglichkeit, individuell für jede Komponente einen Startwert einzugeben. Das ist jedoch, besonders bei Systemen mit mehreren Komponenten (bis zu 40 sind möglich) sehr aufwendig. Einfacher ist die Wahl eines Faktors. Ausgehend von der maximal möglichen Stoffmenge der Komponente (Faktor = 1) wird gemäß des eingegebenen Faktors der Anteil der maximalen Stoffmenge als Startwert vorgegeben.

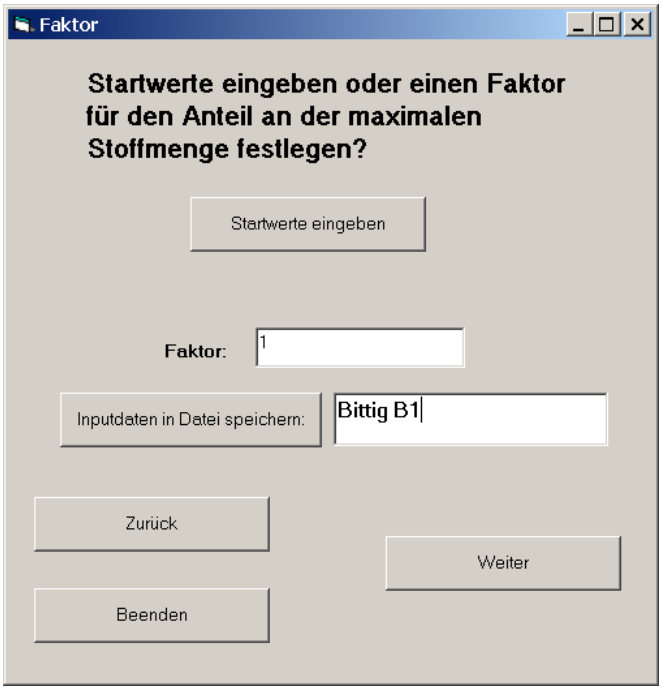

Abbildung 34: Screenshot der Faktoreingabe, Eingabedatei speichern

Im nächsten Schritt werden für die angewählten Komponenten die benötigten Stoffdaten aus der Stoffdatendatei (siehe Anhang B) herausgelesen. Dieses sind im Einzelnen:

- Anzahl und Art der Atome jeder Komponente,
- der Zustand der Komponente: g für gasförmig, l für gelöst, s für Feststoff,
- die Ladung der Komponente,
- die kritische Temperatur, der kritische Druck, das kritische Volumen, die Siedetemperatur und der azentrische Faktor für die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten und des Dampfdrucks,
- die Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^0$ und $\Delta_f H^0$ für alle drei Zustände zur Berechnung der chemischen Potenziale,
- die molaren Wärmekapazitäten für alle drei Zustände, wobei der Gaszustand durch ein Polynom 3. Grades mit vier Polynomkoeffizienten beschrieben wird,
- die Koeffizienten für die jeweilige Dampfdruckgleichung und der dazugehörige Index für die Berechnungsgleichung: 0 für Lee-Kesler, 1 für Wagner, 2 für Frost-Kalkwarf-Thodos und 3 für Antoine,
- die Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ und C^{Φ} für die Ionen, bei Wahl von ‚Pitzer' als GE-Modell.

Anschließend wird die Input-Datei gemäß Abbildung 32 für die Fortran-Routine im Text-Format erzeugt.

2.6.2 Ergebnisausgabe

Das Ergebnis der Simulation liefert die Einzelstoffmengen für jede Komponente in jeder Phase im thermodynamischen Gleichgewicht, angegeben in mol. Die Daten werden zunächst in einer MS-Excel-Tabelle hinterlegt.

Ebenfalls gespeichert werden alle für die Berechnung benötigten und aus den Stoffdaten erzeugten Kenngrößen. Dieses sind im Einzelnen:

- die Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten aller Komponenten,
- die Lagrange'schen Multiplikatoren,
- die Gesamtstoffmengen für jede Phase,
- der pH-Wert,
- die Ionenstärke,
- die freie Enthalpie des Gesamtsystems,
- die Anzahl der benötigten Iterationen und
- die Abweichungen der Atombilanzen.

Zur leichteren Bewertung der Ergebnisse werden die Daten in die auf einem separaten Arbeitsblatt in den gebräuchlichen Einheiten ausgegeben. In der Gasphase sind dies [Vol.-%] und [mg i. N. tr.] und in der flüssigen Phase [mol/l]. Für die festen Komponen-

ten sowie die Komponenten, bei denen keine molare Masse in der Stoffdatentabelle hinterlegt ist, werden die Ergebnisse in [mol/h] umgerechnet.

Zusätzlich zur Tabelle werden die Ergebnisse auf dem Bildschirm angezeigt. Abbildung 35 zeigt dieses Ergebnisformular.

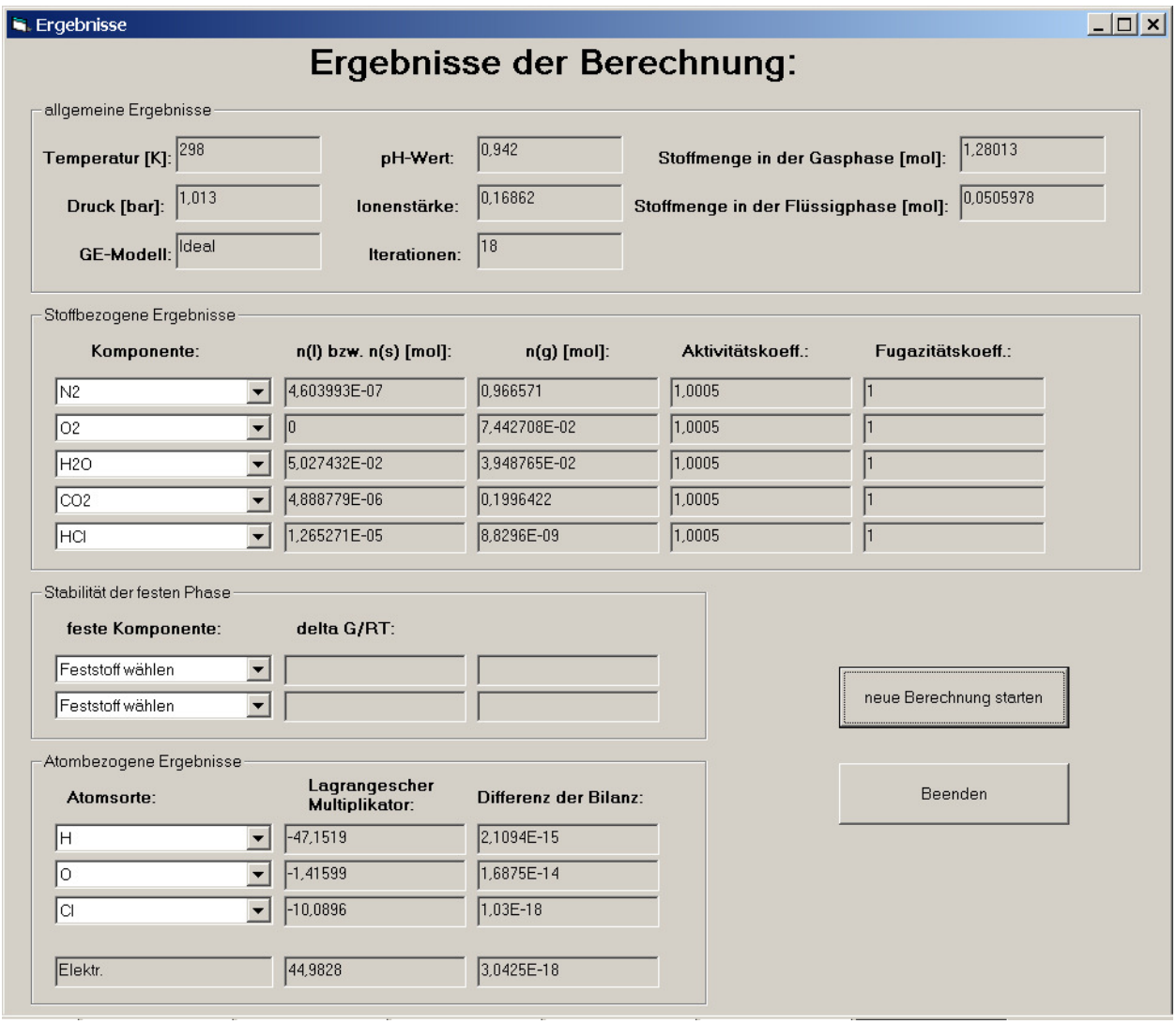

Abbildung 35: Screenshot des Ergebnisformulars, Beispielgas

2.6.3 Benutzerfreundliche Programmergänzungen

Änderung der Gleichgewichtslage bei Änderung eines Parameters

Für ein gewähltes System ist nicht nur die Gleichgewichtslage in einem definierten Punkt von Interesse sondern meistens auch die Änderung der Gleichgewichtslage bei Änderung eines bestimmten Parameters. Für die vorliegende Problemstellung betraf dieses die Parameter Temperatur und die Feedkomponenten Schadstoffe und Neutralisationsmittel. Deshalb wurde die Möglichkeit geschaffen, diese Parameter in einem

vorzugebenden Wertebereich mit einer anzugebenden Schrittweite zu variieren. Abbildung 36 zeigt die Eingabemaske. Im Beispiel wird die Temperatur von 298 K bis 343 K in 5 K-Schritten variiert. Für jede Berechnung wird das Ergebnis in eine neue Zeile der MS-Excel-Ergebnisdatei geschrieben. Dieses erleichtert den Vergleich der Ergebnisse und die graphische Auswertung.

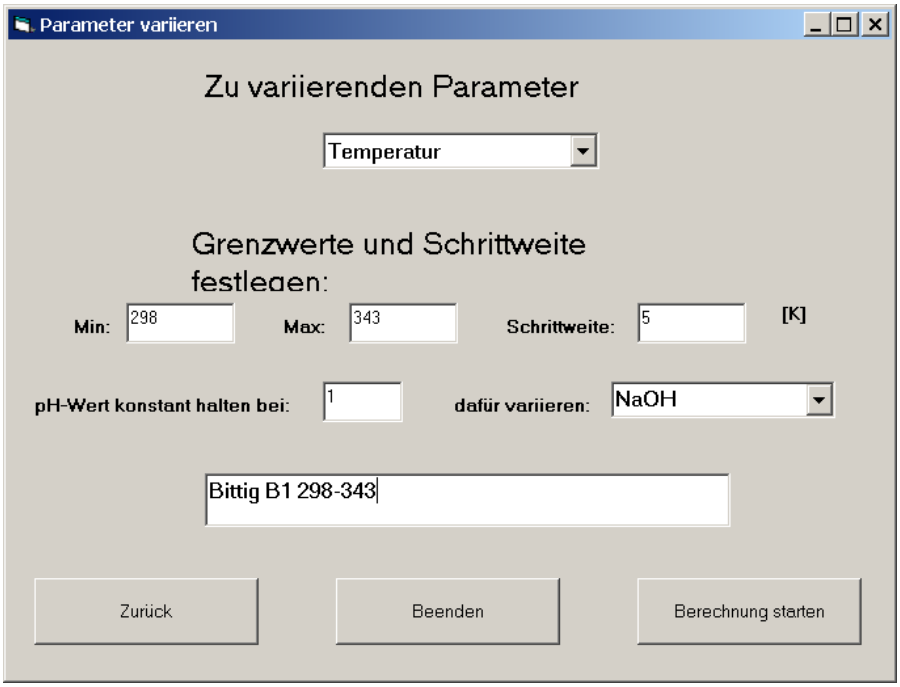

Abbildung 36: Screenshot einer Parameterveränderung

Berücksichtigung von Regelgrößen

Im Betrieb eines realen Wäschers unterliegen Einflussgrößen wie pH-Wert, Leitfähigkeit oder Dichte einer Sollwertvorgabe, die in engen Grenzen eingeregelt wird. Zur Einstellung des pH-Wertes kann entweder die Abflutmenge erhöht oder ein Neutralisationsmittel, (hier NaOH oder $Ca(OH)_2$) zum Waschwasser dosiert werden. Diese Vorgehensweise wurde für den pH-Wert im Programm umgesetzt. Im Beispiel, Abbildung 36, wird ein pH-Wert von 1 gefordert, zur Regelung ist NaOH vorgesehen.

Die Möglichkeit, den pH-Wert konstant zu halten, ist für die Bewertung der Ergebnisse wesentlich, da sonst eine voneinander unabhängige Parameterbetrachtung nicht möglich wäre. Z. B. zieht die Veränderung der Temperatur aufgrund der sich ändernden Wassermenge bei Sättigung automatisch eine Veränderung des pH-Wertes nach sich.

Editierung von Stoffdaten

Die Einbindung der Fortran-Routine in die VisualBasic-Oberfläche reduziert die Stoffe, für die eine Berechnung möglich ist, auf die in der Stoffdatentabelle enthaltenen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, in dieser Datendatei bestehende Datensätze zu ergänzen bzw. neue Stoffe in die Datei aufzunehmen.

Die Bearbeitung der Stoffdaten ist ebenfalls mit Hilfe des GEMP möglich. Die Eingabe der Daten erfolgt über eine Maske, die Daten werden für jede Komponente einzeln angezeigt bzw. müssen für neue Komponenten in die entsprechenden Felder eingetragen werden. Abbildung 37 zeigt das Beispiel für gasförmiges SO_2.

Abbildung 37: Screenshot des Stoffdatenformulars, Beispiel SO_2

2.6.4 Stoffdaten

Leider sind nicht für alle Komponenten, die für die vorliegende Arbeit betrachtet werden müssen, alle Stoffdaten verfügbar. So fehlen z. B. für die neutralen Quecksilberkomplexe $HgBr_2$ und HgJ_2 die molaren Wärmekapazitäten. Dieses schmälert die Belastbarkeit der Simulationsergebnisse bzw. erhöht den Interpretationsspielraum.

Um trotzdem eine Berechnung der Simulation zu ermöglichen, werden die leeren Felder mit Nullen aufgefüllt. Da es auch „korrekte“ Nullwerte gibt, werden die fehlenden Daten in der Stoffdatendatei rot hinterlegt.

Nicht alle Stoffdaten sind gleich wesentlich:

- Fehlen die kritischen Daten, so wird der zweite Virialkoeffizient zu null berechnet, d.h. dass diese Komponente in der Gasphase als ideal betrachtet wird. Da die Gasphase für alle Berechnungen als ideal betrachtet wird, ist dies für die vorliegenden Untersuchungen unerheblich.
- Fehlt die Angabe der kritischen Temperatur wirkt sich dieses auf die Dampfdruckberechnung aus, wenn die Wagner-Gleichung benötigt wird.
- Finden sich keine Angaben zum azentrischen Faktor ω kann dieser aus der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck berechnet werden kann.
- Bei den Standardbildungsenthalpien wirkt sich eine Null auf die chemischen Potenziale aus. Sind sowohl $\Delta_f G^0=0$ als auch $\Delta_f H^0=0$, ist auch das chemische Potenzial der Komponente 0.
- Falls eine Null bei den molaren Wärmekapazitäten auftritt, kann die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potenzials der betroffenen Komponente nicht komplett erfasst werden. Die Unterschiede z. B. in der Berechnung des Henry-Koeffizienten wurden bereits in Kap. 2.4 „Henry-Verhalten von HgX_2-Komplexen“ gezeigt.
- Sind die Koeffizienten der Dampfdruckkurve unbekannt, muss der Dampfdruck über die Lee-Kesler-Gleichung berechnet werden.
- Fehlen die Pitzerparameter wird dass Verhalten der betreffenden Komponenten zueinander als ideal angenommen.

2.6.5 Ablaufplan des Gibbs-Energie-Minimierungs-Programms

Abbildung 38 zeigt den Ablaufplan des Gibbs-Energie-Minimierungs-Programms (GEMP).

Über VisualBasic werden die Eingaben vorgenommen, die Excel-Tabellen verwaltet und die Kommunikation mit der Fortran-Routine geführt.

Die Fortran-Routine berechnet das Minimum der Gibbs-Energie im betrachteten System bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur und liefert so die Aufteilung der Komponenten auf die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses Tool ist von der betrachteten Aufgabenstellung unabhängig.

Durch die benutzergeführte Oberfläche ist es einfach möglich, das Programm auch für andere Stoffsysteme zu nutzen. Wesentliche Voraussetzung dafür ist eine weitgehende Verfügbarkeit der benötigten Stoffdaten.

Die Übergabe der Daten in Excel-Tabellen erleichtert den Vergleich der Daten und die Auswertung der Ergebnisse.

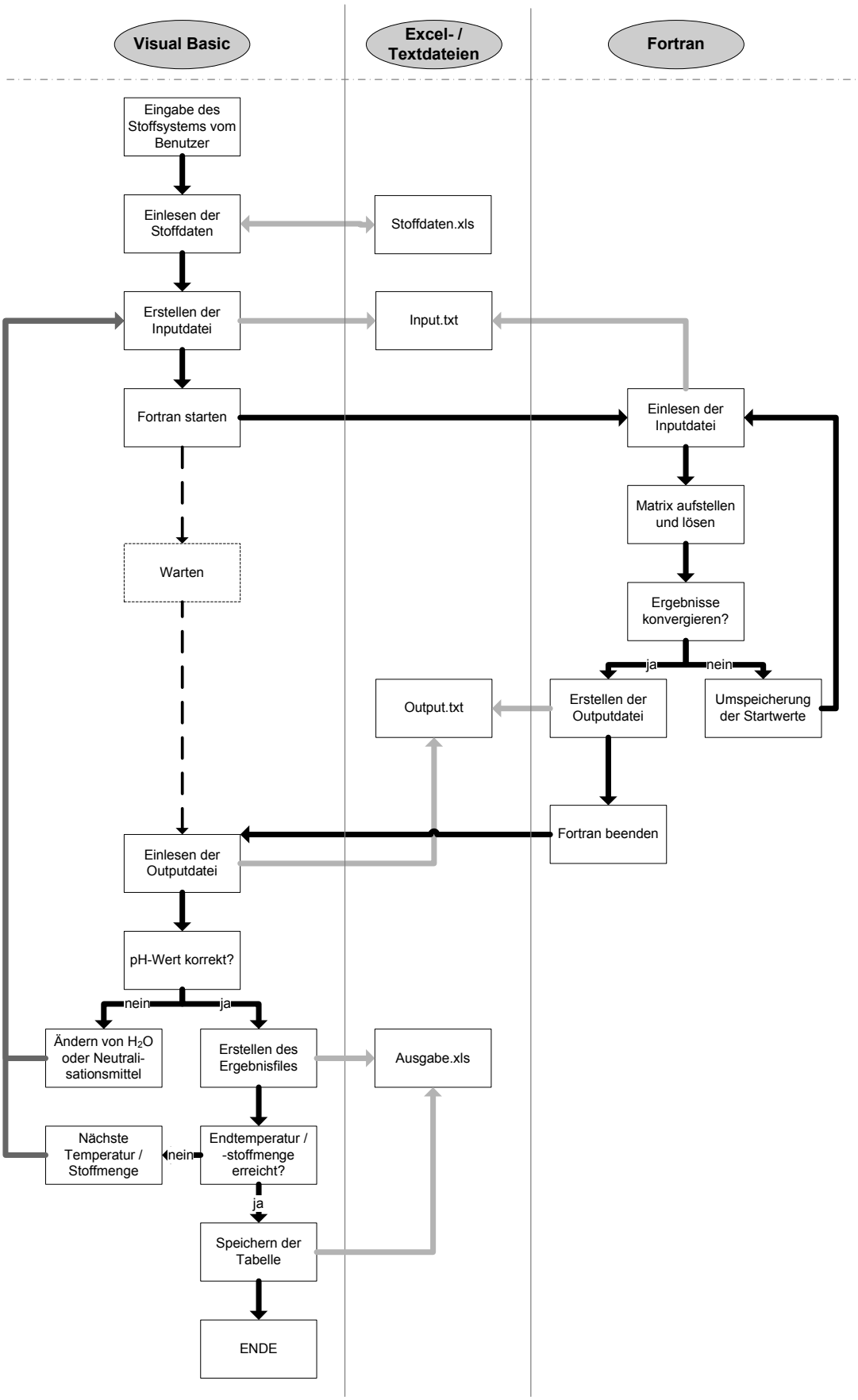

Abbildung 38: Ablaufplan des GEMP

2.7 Validierung des GEMP

Zunächst soll die Belastbarkeit der Simulationsergebnisse anhand einiger Vergleiche mit Literaturdaten nachgewiesen werden. Dazu wurden unterschiedliche Parameter überprüft:

2.7.1 Validierung der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird anhand der Daten von HCl in wässriger Lösung bei 25°C und 50°C geprüft. Die Molalitäten werden von 0,01 bis 6 bzw. 2 variiert. Für die Berechnung wird das Modell nach Pitzer verwendet. Die Literaturwerte zum Vergleich sind [18] entnommen.

In Abbildung 39 ist der Aktivitätskoeffizient von HCl über der Molalität aufgetragen. Die Literaturwerte sind als Symbole dargestellt, der berechnete Verlauf wird durch die Kurven wiedergegeben. Das Beispiel zeigt, dass die berechneten Aktivitätskoeffizienten die Literaturwerte sehr gut abbilden.

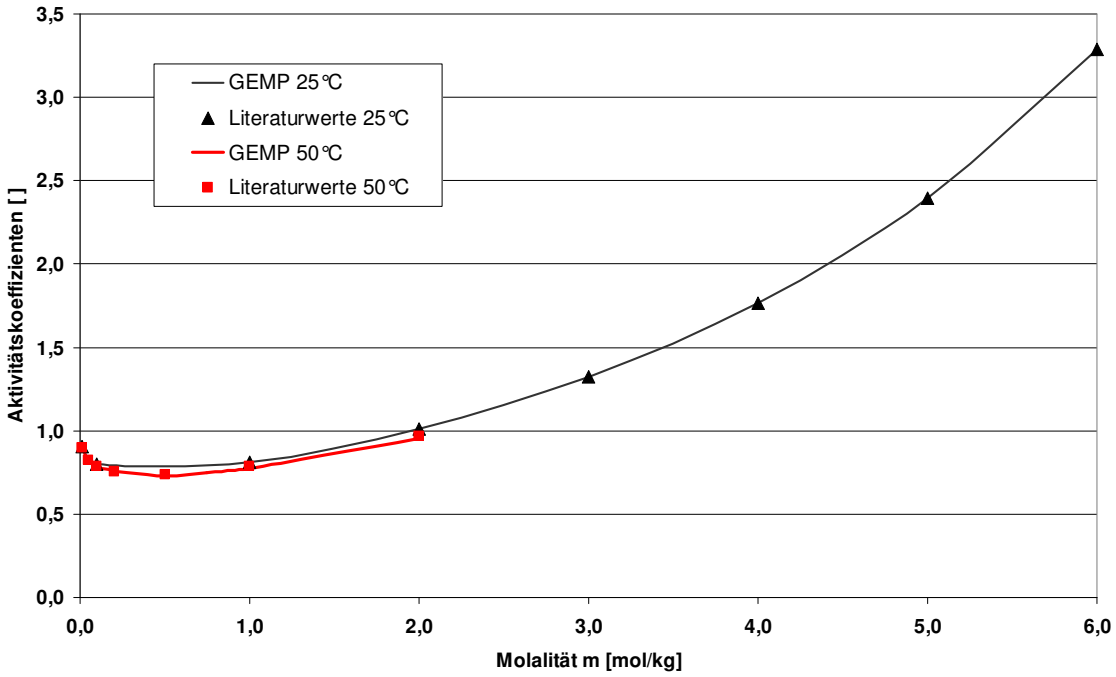

Abbildung 39: Vergleich der berechneten Aktivitätskoeffizienten für HCl mit Literaturdaten [18]

2.7.2 Validierung der Berechnung von Dampfdrücken

Zur Überprüfung der in der Software implementierten Dampfdruckberechnung werden die berechneten Dampfdrücke von Wasser mit den Angaben in der Wasserdampftafel [19] verglichen. Die Verläufe der Dampfdrücke über einem Temperaturintervall von 283 K bis 523 K sind in Abbildung 40 aufgetragen.

Die Ergebnisse der Berechnung liefern eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

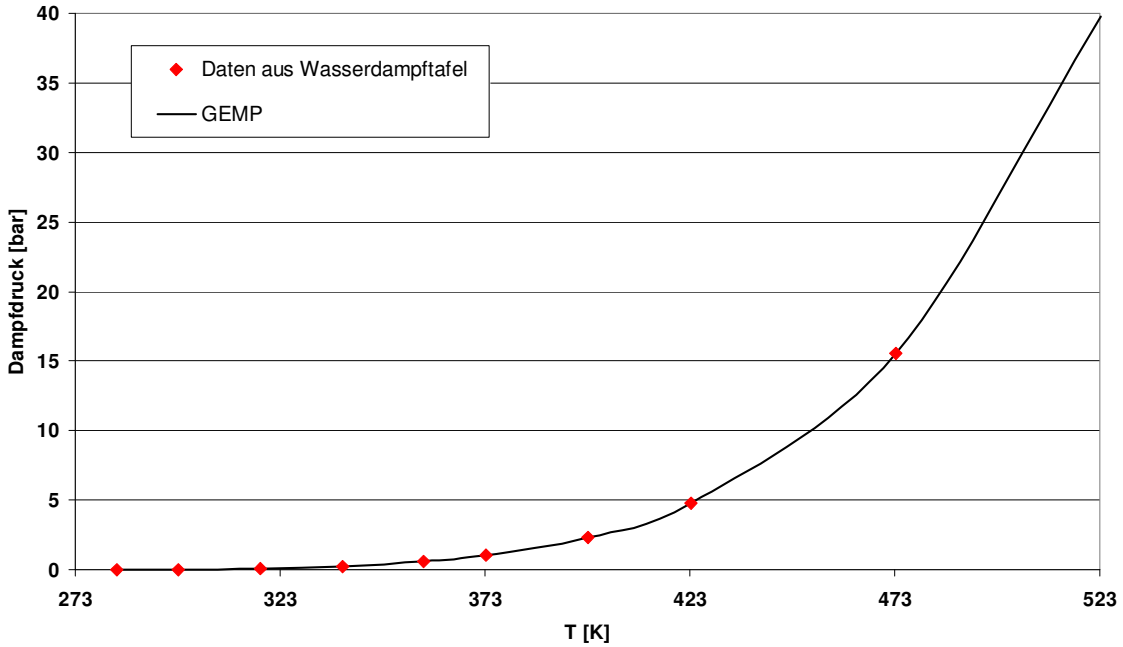

Abbildung 40: Vergleich der berechneten Dampfdrücke für H_2O mit Literaturdaten, [19]

2.7.3 Überprüfung der Berechnungsgenauigkeit

Die Fortran Routine von Dr. M. Luckas wurde für vorangegangene Anwendungen an verfügbaren Daten validiert und hatte sich bereits in vielen Prozesssimulationen bewährt. Das neu konzipierte GEMP kann als „korrekt programmiert“ gelten, wenn es die Ergebnisse vorangegangener Simulationsberechnungen mit ausreichender Genauigkeit abbildet. Daher wird ein Prozessbeispiel nachgerechnet ([3], S. 226-233).

Betrachtet wird ein Rauchgas aus einem fossil befeuerten Kraftwerk. Die Zusammensetzung des Rauchgases ist wie folgt:

Tabelle 14: Zusammensetzung des Beispielgases

Komponente	Stoffmenge [mol]
N_2	0,78
CO_2	0,15
H_2O	0,132
SO_2	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$
SO_3	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$

Komponente	Stoffmenge [mol]
HCl	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
HF	$9{,}0 \cdot 10^{-6}$
Hg(0)	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$
$HgCl_2$	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$

Zunächst wird nur die Löslichkeit der gasförmigen Komponenten in reinem Wasser betrachtet, entsprechend einem Vorwäscher ohne Neutralisationsmittel. Auf die Berücksichtigung von Sauerstoff wird verzichtet.

Für die Gleichgewichtsberechnung dieses Beispiels wurden die folgenden Spezies zugelassen:

H^+	HgCl	HgF	SO_3^{2-}
OH^-	Hg^{2+}	HF_2^-	$S_2O_5^{2-}$
Cl^-	$HgCl^+$	H_2SO_4	SO_2Cl^-
F^-	$HgCl_3^-$	HSO_4^-	HCO_3^-
$Hg(OH)_2$	$HgCl_4^{2-}$	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
$HgOH^+$	Hg_2^{2+}	HSO_3^-	

Die Betriebsbedingungen sind 50°C, also 323,15 K bei Normaldruck. Die benötigten Stoffdaten aller Komponenten sind [20] und [21] entnommen.

Die Gasphase wird als ideal angesehen. Wegen des hohen Chloridgehalts ist die wässrige Lösung nicht ideal; die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt mit dem Pitzer-Modell. Tabelle 15 zeigt den Vergleich der Ergebnisse des GEMP mit denen aus [3]:

Tabelle 15: Vergleich der Ergebnisse des GEMP mit denen aus [3], Beispiel Vorwäscher

Komponente	Stoffmenge flüssige Phase [mol]		Stoffmenge Gasphase [mol]		Aktivitäts-koeffizient	
	[3]	GEMP	[3]	GEMP	[3]	GEMP
H_2O	$6{,}546 \cdot 10^{-3}$	$6{,}547 \cdot 10^{-3}$	0,1254	0,1254	0,998	0,998
$HgCl_2$	$< 10^{-17}$	$4{,}815 \cdot 10^{-18}$	$< 10^{-17}$	$1{,}290 \cdot 10^{-18}$	1	1
$HgCl_3^-$	$1{,}512 \cdot 10^{-16}$	$4{,}181 \cdot 10^{-17}$	–	–	0,456	0,465
$HgCl_4^{2-}$	$3{,}813 \cdot 10^{-15}$	$5{,}411 \cdot 10^{-15}$	–	–	0,043	0,043
Hg(0)	$8{,}896 \cdot 10^{-15}$	$8{,}584 \cdot 10^{-15}$	$2{,}320 \cdot 10^{-9}$	$2{,}320 \cdot 10^{-9}$	1	1
Cl^-	$1{,}162 \cdot 10^{-4}$	$1{,}162 \cdot 10^{-4}$	–	–	0,788	0,788
SO_2	$4{,}302 \cdot 10^{-8}$	$4{,}303 \cdot 10^{-8}$	$6{,}999 \cdot 10^{-4}$	$6{,}999 \cdot 10^{-4}$	1	1

Sowohl die Aktivitätskoeffizienten als auch die berechneten Stoffmengen in der Gasphase stimmen vollständig überein. In der flüssigen Phase hingegen gibt es Abweichungen in den Ergebnissen. Diese Differenzen werden auf leichte Unterschiede in den verwendeten kalorischen Standarddaten der geladenen Quecksilber(II)-Komplexe zurückgeführt. Die Unterschiede sind gering, die Größenordnungen der errechneten Konzentrationen bleiben erhalten. Auch hier nicht aufgeführte Größen wie pH-Wert und Ionenstärke stimmen gut überein.

Interessant ist die Gleichgewichtslage der Quecksilberspezies. Bei Abwesenheit von Sauerstoff wird annähernd das gesamte zweiwertige Quecksilber zu Hg(0) reduziert, das vollständig gasförmig vorliegt. Ein geringer Anteil des Quecksilbers wird durch Komplexierung mit Chloridionen zum anionischen $HgCl_4^{2-}$. Durch die Bildung der negativ geladenen Komplexe wird das $HgCl_2$ in der flüssigen Phase verbraucht und somit aus seinem Gleichgewicht mit der Gasphase gezogen. Dadurch verbleibt kaum zweiwertiges Quecksilber in der Gasphase.

Eine weitere Beispielrechnung, diesmal mit Kalkstein als Neutralisationsmittel zur Simulation eines Gipswäschers hinter einem Kohlekraftwerk liefert ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den in [3] veröffentlichten Werten. Diese Berechnung berücksichtigt eine Sauerstoffmenge von 0,06 mol.

Die Beispielrechnungen belegen, dass mit Hilfe des erweiterten Programms zur Minimierung der Gibbs-Energie (GEMP) das thermodynamische Gleichgewicht in einem Abgaswäscher für unterschiedliche Systeme berechnet werden kann.

2.8 Gleichgewichtsberechnungen mit GEMP

Im Focus der Betrachtungen liegt das Verhalten von Quecksilber in der Wäsche unter Anwesenheit verschiedener Liganden. Im Feed werden die Quecksilberspezies $HgCl_2$ und Hg(0) zugelassen, als Liganden werden Cl^-, Br^- und J^- betrachtet.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die durchgeführten Berechnungen:

Tabelle 16: Übersicht über die Berechnungsvorgaben

Kapitel	Gas	O_2	Hg(0)	Waschwasser
2.8.1	ohne	10^{-10} Vol.%	nein	H_2O + Salze
2.8.2	Basisgas + 1 Ligand	10^{-10} Vol.%	nein	H_2O
2.8.3	Basisgas + 3 Liganden	10^{-10} Vol.%	nein	H_2O
2.8.4	Basisgas + 3 Liganden	10^{-10} Vol.%	nein	H_2O + Salze
2.8.5.1	Basisgas + 1 Ligand	10^{-10} Vol.% 6 Vol.%	ja	H_2O + Salze
2.8.5.2	Basisgas + 3 Liganden	10^{-10} Vol.% 6 Vol.%	ja	H_2O + Salze

Allen Berechnungen liegt das gleiche Basisgas zugrunde, dessen Zusammensetzung in Tabelle 17 wiedergegeben ist.

Tabelle 17: Zusammensetzung des Basisgases

Komponente	Volumenanteil / Konzentration
N_2	78 bzw. 84 Vol.%
O_2	6 bzw. $1 \cdot 10^{-10}$ Vol.%
CO_2	16 Vol.%
SO_2	250 mg/m³ i. N. tr.
SO_3	10 mg/m³ i. N. tr.

Für Sauerstoff sind zwei Werte angegeben: 10^{-10} Vol.% werden in den Berechnungen verwendet, in denen nur $HgCl_2$ im Feed zugelassen wird. Gleichgewichtsreaktionen zwischen $HgCl_2$ und Hg(0) werden dadurch ausgeschlossen, Redoxreaktionen werden unterdrückt. Damit kann der Einfluss unterschiedlicher Liganden sichtbar gemacht werden. Für diese Rechnungen wird N_2 mit einem Volumenanteil von 84 Vol.% angenommen.

Die Rechnungen mit Hg(0) im Feedstrom werden sowohl mit der geringen Sauerstoffmenge von 10^{-10} Vol.% als auch mit einem Sauerstoffgehalt im Abgas von 6 Vol.% durchgeführt. Damit soll die Gleichgewichtslage von Hg(0)-Hg(II) unabhängig von Redoxreaktionen untersucht und demgegenüber der Einfluss des Sauerstoffs aufgezeigt werden. Der Stickstoffanteil reduziert sich dann bei sonst gleicher Abgaszusammensetzung auf 78 Vol.%.

Schwefel ist in Form von SO_2 und SO_3 in allen betrachteten Systemen vorhanden.

Die Stoffmenge an H_2O im Feedstrom ergibt sich zunächst aus der Annahme, dass das Abgas im betrachteten Betriebspunkt wassergesättigt ist. Zusätzlich zu dieser Wassermenge wird die Waschwassermenge im System berücksichtigt. Diese ergibt sich aus einer einfachen Wäscherauslegung und der Massenbilanz um den Wäscher. Es werden Rechnungen mit reinem H_2O und mit mit Salzen beladenem Waschwasser durchgeführt.

Für alle folgenden Berechnungen gilt:

- Als Systemdruck wird Normaldruck angenommen.
- Wegen des hohen Halogenidgehalts kann die wässrige Lösung nicht als ideal angesehen werden. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt mit dem Pitzer-Modell. Die Pitzer-Parameter sind [22] entnommen.
- Die Gasphase wird als ideal betrachtet.
- Alle weiteren benötigten Stoffdaten sind aus [20] und [21] entnommen (siehe Tabelle 21, Anhang B).

Aufgrund der unterschiedlichen Parameter werden in der graphischen Darstellung der Simulationsergebnisse die wesentlichen Systembedingungen dokumentiert. Abbildung 41 zeigt die Anordnung der Informationen, dieses sind im Einzelnen:

- die Legende rechts unten neben dem Diagramm,
- variable Systembedingungen wie z.B. pH-Wert, Sauerstoffvolumenanteil und Temperatur rechts oben neben dem Diagramm,
- bei Darstellungen der Gasphase die Rohgaswerte am linken Rand der Grafik.

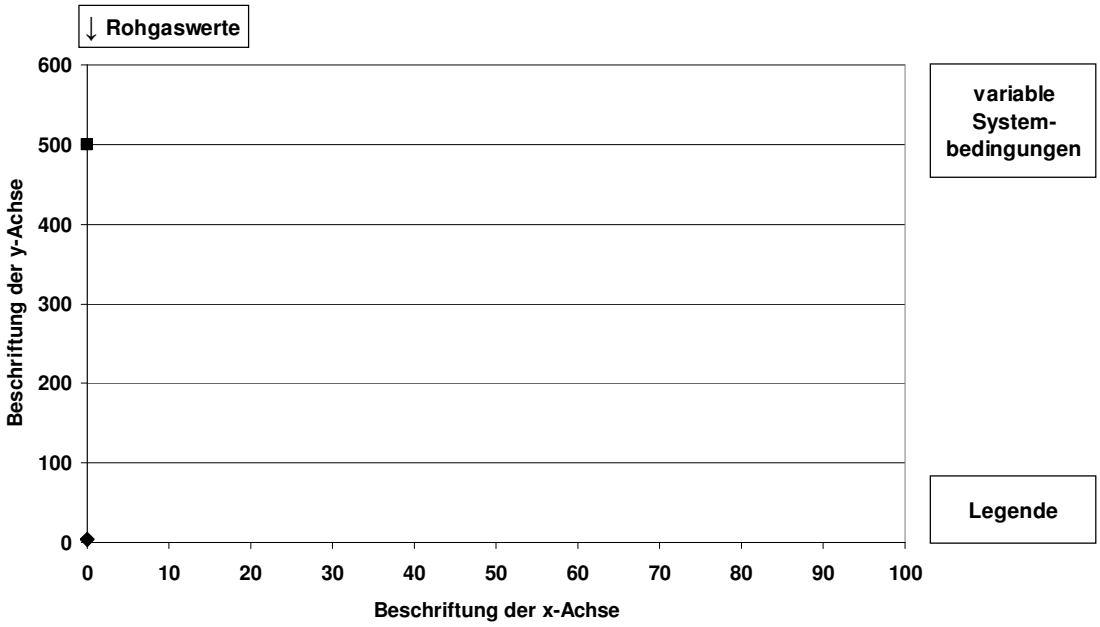

Abbildung 41: Abbildungstext

2.8.1 Vergleich der Gibbs-Energie-Minimierung mit der Berechnung des chemischen Gleichgewichts

Zunächst wurden die in Kap. 2.3 “Berechnung des chemischen Gleichgewichts“ ermittelte Lage des chemischen Gleichgewichts aus Stabilitätskonstanten mit der des komplexen Gleichgewichts ermittelt mit der Methode der Gibbs-Energie-Minimierung verglichen. Betrachtet wurden das System Hg(II)-Cl^--H_2O. Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde sowohl ein Simulationslauf unter Verwendung des Pitzer-Modells als auch einer mit dem Modell nach Pitzer-Debey-Hückel (P/D/H) durchgeführt. Die Quecksilberkonzentration im System beträgt 0,01 mol/l. Die Ligandenkonzentrationen variieren im Intervall von 0,006 mol/l bis 0,5 mol/l.

Abbildung 42 zeigt den Verlauf der Quecksilberchlorokomplexe in Abhängigkeit der Chloridkonzentration für die drei Berechnungsmodelle bei 25°C. Die Spezies Hg^{2+} und $HgCl^+$ wurden nicht dargestellt, da zum einen diese Spezies unter Realbedingungen nicht vorkommen, zum anderen die Rechenmodelle gleiche Ergebnisse liefern.

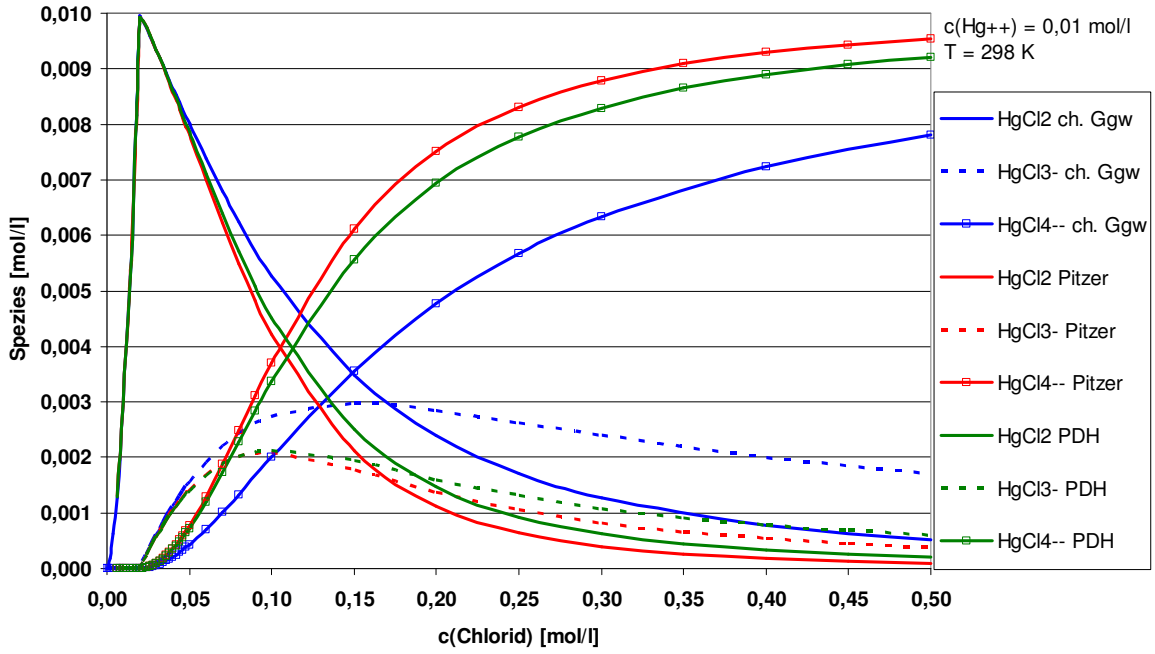

Abbildung 42: Verlauf der Konzentrationen der Quecksilber(II)-Chloride in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Chloridkonzentration für unterschiedliche Berechnungsmodelle

Bis zu einem molaren Überschuss des Chlorids zum zweiwertigen Quecksilber von 4:1 verlaufen alle Kurven der drei Berechnungsmodelle deckungsgleich. Erst wenn mehr Chlorid im System vorhanden ist als für die vollständige Komplexierung des Quecksilbers zum $HgCl_4^{2-}$ benötigt wird, weichen die Kurven voneinander ab:

Die Berechnungen mit dem Pitzer-Modell ergeben den geringsten Überschuss an Chlorid bis zur vollständigen Komplexierung des Hg(II). Die Kurvenverläufe, die sich mit dem Pitzer-Debye-Hückel- (P/D/H-) Modell ergeben, liegen nahe an den Berechnungen mit dem Pitzer-Modell. Die sich aus den Berechnungen des chemischen Gleichgewichts ergebenden Kurvenverläufe weichen davon deutlicher ab. Besonders die Bildung des $HgCl_4^{2-}$ ist gebremst. Die chemischen Gleichgewichtsberechnungen ergeben einen höheren Bedarf an Chloriden zur Durchkomplexierung des Hg(II) bis zum $HgCl_4^{2-}$-Komplex. Die Erklärung ist darin begründet, dass bei den Berechnungen des chemischen Gleichgewichts die flüssige Phase als ideal betrachtet wird. Die Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten ≠ 1 führt zur Verschiebung der Kurven.

Vergleichbare Verläufe liefern die Berechnungen für das System Hg(II)-Br^--H_2O, Abbildung 43. Die Hg(II)-Konzentration im System beträgt wiederum 0,01 mol/l.

Im Unterschied zum Chloridsystem liegen für das Bromidsystem die Berechnungsergebnisse beider Aktivitätskoeffizientenmodelle eng beieinander.

Erwartungsgemäß wird das Ergebnis aus den Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht bestätigt, dass im Vergleich zum Chlorid ein geringerer Bromidüberschuss zur vollständigen Komplexierung des Hg(II) zum $HgBr_4^{2-}$ erforderlich ist.

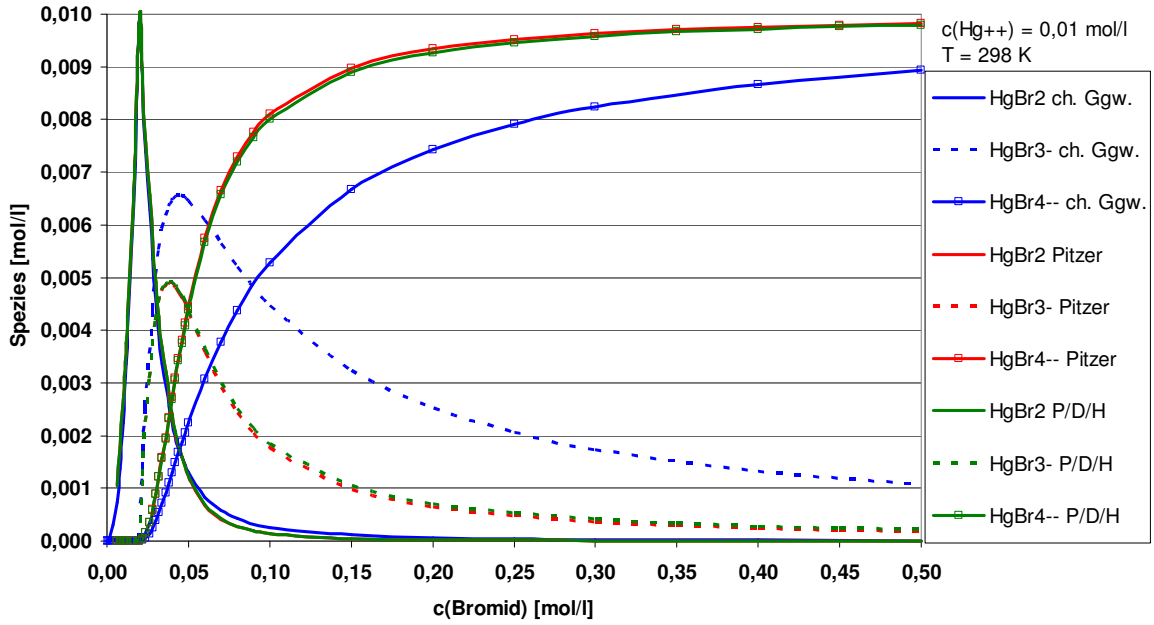

Abbildung 43: Verlauf der Konzentrationen der Quecksilber(II)-Bromide in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Bromidkonzentration für unterschiedliche Berechnungsmodelle

Analoge Berechnungen für das System Hg(II)- J^--H_2O liefern dieselben Ergebnisse. Wie zu erwarten war ist die Durchkomplexierung des Hg(II) zum HgJ_4^{2-} bei noch geringeren Jodidüberschüssen abgeschlossen. Auf die graphische Darstellung der Ergebnisse wird deshalb verzichtet.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Konzentrationsverläufe für die einzelnen Komponenten mit unterschiedlichen Berechnungsmodellen ähnlich sind. Der Einfluss der Aktivitätskoeffizienten macht sich im absoluten Wert der Konzentrationen bemerkbar, die generelle Abhängigkeit vom Ligandenüberschuss ändert sich nicht.

Da sich schon in früheren Anwendungen das Pitzer-Modell zur Beschreibung von Mehrkomponenten-Elektrolytlösungen bewährt hat, wird es für alle weiteren Berechnungen verwendet.

2.8.2 Abgas mit einer Ligandenart

2.8.2.1 Berechnungsvorgaben

Das in diesem Abschnitt betrachtete Abgas besteht aus dem Basisgas mit den Schadstoffen HX und HgX_2. X steht dabei für das jeweilige Halogenid (Cl^-, Br^- oder J^-). Für alle Berechnungen gelten die gleichen Schadstoffkonzentrationen, 500 mg/m³ i. N. tr. für HX und 0,05 mg/m³ i. N. tr. für HgX_2. Der Feedstrom wird mit einem Sauerstoffgehalt von 10^{-10} Vol.% angegeben..

Der pH-Wert wird mit 1 vorgegeben und über die Wassermenge konstant gehalten. Neutralisationsmittel wird nicht zudosiert.

Für die Gleichgewichtsberechnung wird nur zweiwertiges Quecksilber zugelassen. Ansonsten sind die weiteren zugelassenen Komponenten dieselben wie in Kap. 2.7.3, ohne die Spezies, die Fluorid enthalten.

2.8.2.2 Der Einfluss der Liganden auf die Hg-Gaskonzentration

Um zu untersuchen wie sich die unterschiedlichen Komplexbildungsstärken der Halogenide auf die Konzentration des zweiwertigen Quecksilbers in der Gasphase auswirken, wird zunächst jeweils eine Ligandenart berücksichtigt. Um den Temperatureinfluss auf den Henry-Koeffizienten bei der Betrachtung zu berücksichtigen werden die Berechnungen im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 70 °C durchgeführt.

Abbildung 44 zeigt die Reingaskonzentrationen der Schadstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur für ein mit HCl und $HgCl_2$ beladenes Abgas.

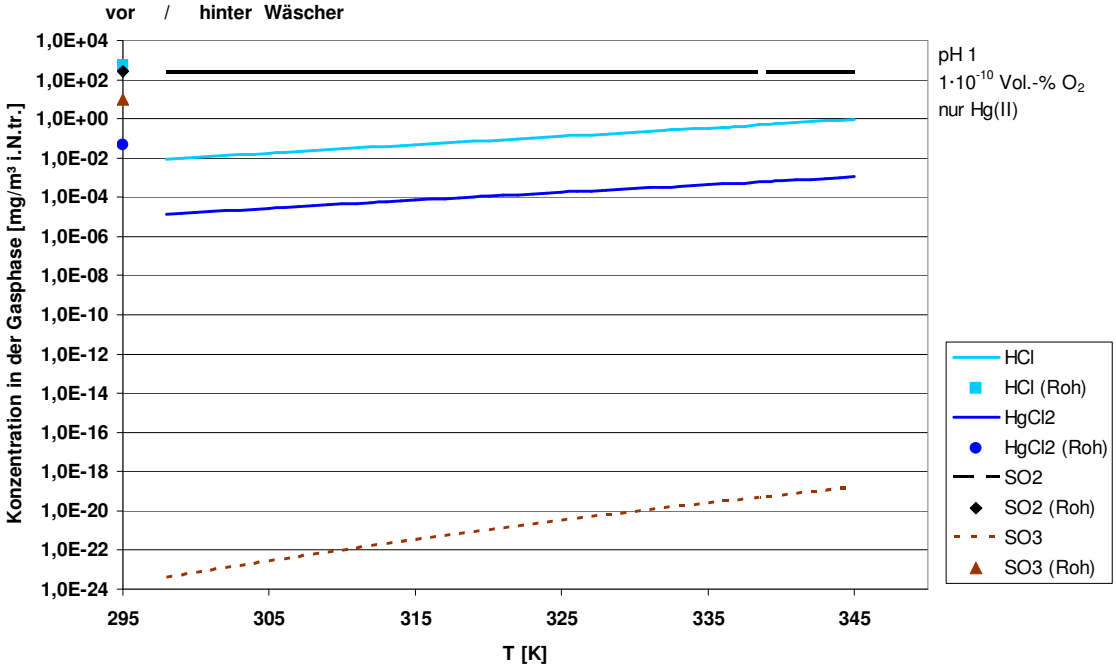

Abbildung 44: Schadstoffkonzentrationen im Reingas mit Chlorid als Ligand

Erwartungsgemäß verbleibt SO_2 unter Sauerstoffmangel bei pH 1 nahezu vollständig in der Gasphase. SO_3 ist sehr gut in Wasser löslich und liegt daher hauptsächlich in der flüssigen Phase vor. Mit steigender Temperatur steigt die Konzentration von SO_3 in der Gasphase entsprechend der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten.

Die Phasengleichgewichte von HCl und $HgCl_2$ folgen ebenfalls dem Henry'schen Gesetz. Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration des HCl in der Gasphase zu. Das Gleichgewicht liegt jedoch so weit auf der flüssigen Seite, dass von den ursprüngli-

chen 500 mg i. N. tr. an HCl selbst bei höheren Temperaturen weniger als 1 mg/m³ i. N. tr. im Reingas verbleiben. Dieses deckt sich mit Messungen aus der Praxis, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die HCl-Abscheidung in realen Wäschern nahe am Gleichgewicht liegt.

Die Kurve von $HgCl_2$ verläuft ähnlich zu der von HCl. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Schadstoffkonzentration von $HgCl_2$ im Reingas.

In Abbildung 45 sind zusätzlich die Ergebnisse der analogen Berechnungen für das System mit (nur) Bromid und für das System mit (nur) Jodid in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Kurven für SO_2 und SO_3 wurden nicht mehr abgebildet, weil sie vom Liganden unabhängig sind.

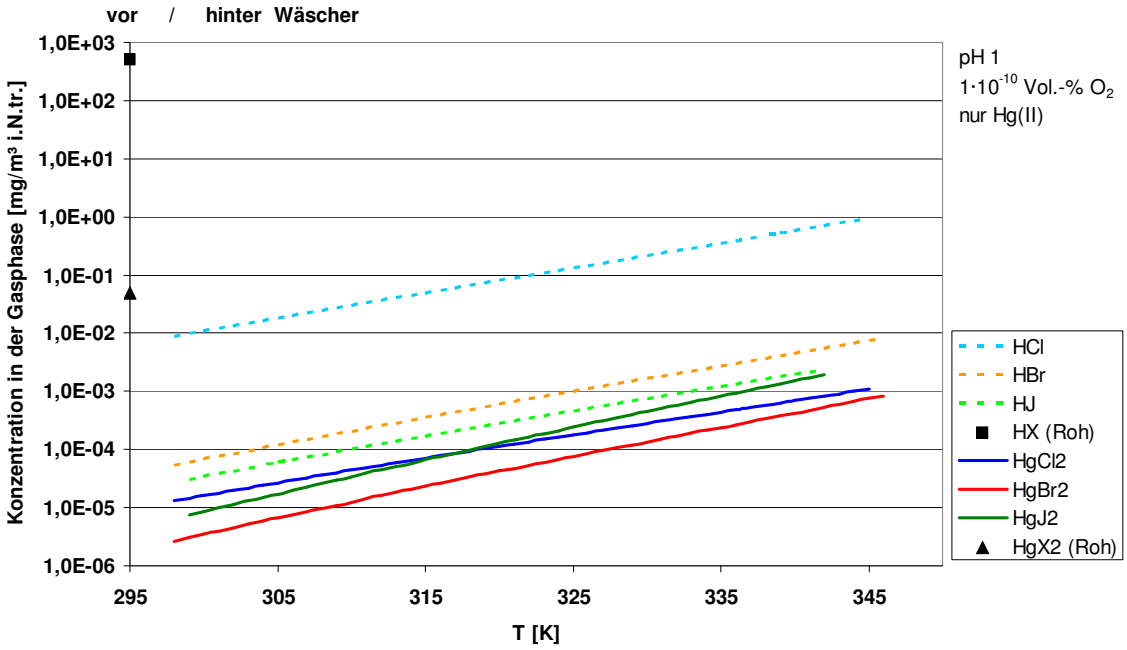

Abbildung 45: Schadstoffkonzentrationen im Reingas, Vergleich des Ligandeneinflusses

Zunächst fällt auf, dass HCl von den drei Halogenwasserstoffen mit deutlichem Abstand der flüchtigste ist: bei 323 K liegt die Gasphasenkonzentration von HCl bei 0,106 mg/m³ i. N. tr., die von HBr liegt dagegen nur bei $8 \cdot 10^{-4}$ mg/m³ i. N. tr. während HJ mit $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ mg/m³ i. N. tr. die niedrigste Reingaskonzentration aufweist.

Für die Komplexbildungsstärke der Halogenide gilt $K_{Cl^-} < K_{Br^-} < K_{J^-}$. Die vorangegangenen Betrachtungen bestätigen, dass weniger Bromid im Vergleich zum Chlorid und weniger Jodid im Vergleich zum Bromid benötigt wird, um eine vorgegebene Menge an Hg(II) vollständig zum HgX_4^{2-} durchzukomplexieren. Bei isolierter Betrachtung der Ligandenstärke auf die Hg-Komplexierung und die sich daraus ergebende $Hg(II)_{(aq)}$-Konzentration ist deshalb zu erwarten, dass bei gleichem Ligandenangebot sich der Reingasgehalt gemäß $[HgJ_2] < [HgBr_2] < [HgCl_2]$ einstellen wird.

Für die Henry-Koeffizienten gilt hingegen $H_{HgJ2} >> H_{HgBr2} > H_{HgCl2}$, so dass daraus ein gegenläufiger Einfluss auf den Reingasgehalt resultiert.

Abbildung 45 zeigt, dass aus der Hg-Komplexierung mit Bromid die niedrigste Quecksilberkonzentration im Gas resultiert. Im Vergleich zwischen Chlorid und Bromid überwiegt also der Effekt der stärkeren Komplexierung den Einfluss der größeren Flüchtigkeit des $HgBr_2$-Komplexes. Allerdings verlaufen die Kurven nicht parallel, sondern die Reingaskonzentrationen nähern sich mit steigender Temperatur an. Damit wird der Einfluss der Temperatur auf die Henry-Koeffizienten sichtbar, vergleiche hierzu Abbildung 31.

Abbildung 45 zeigt weiter, dass aufgrund des wesentlich größeren Henry-Koeffizienten von HgJ_2 die Gaskonzentration des HgJ_2 im betrachteten Temperaturbereich für alle Werte oberhalb der Gaskonzentration des $HgBr_2$ liegt. Ab einer Temperatur von ca. 320 K liegt auch die für das Gleichgewicht berechnete Konzentration des $HgCl_2$ im Gas unterhalb derer von HgJ_2.

Da der im Realbetrieb geforderte Grenzwert für Hg_{ges}. gilt, werden die berechneten HgX_2-Konzentrationen auf die Konzentration des Quecksilbers im Gas umgerechnet. Abbildung 46 stellt die Hg-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur gegenüber.

Der prinzipielle Verlauf der Kurven zueinander bleibt auch bei Umrechnungen der Konzentrationen auf Hg erhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Molmassen verschiebt sich der Schnittpunkt der Quecksilberkonzentration des Bromid-Systems und der Quecksilberkonzentration des Jodidsystems von ca. 318 K auf ca. 325 K.

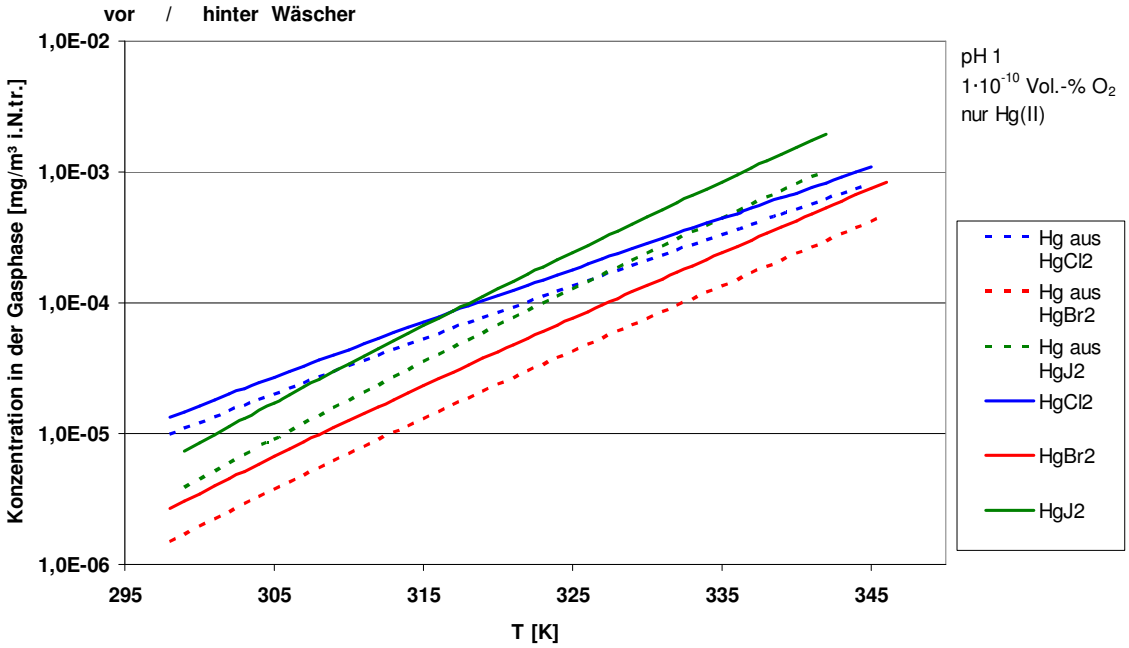

Abbildung 46: Quecksilberkonzentrationen im Reingas, Vergleich des Ligandeneinflusses

2.8.2.3 Der Einfluss der Liganden auf die Quecksilberspeziesverteilung im Waschwasser

Mit denen in Abbildung 45 gezeigten Konzentrationsverläufen der HgX_2-Spezies in der Gasphase stehen die HgX_2-Komplexe in der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Die Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 47 dargestellt. Aufgrund der großen Konzentrationsunterschiede wurde eine logarithmische Skalierung gewählt.

Die Darstellung zeigt, dass auch die Komplexierung von der Temperatur abhängig ist. Die Konzentration des neutralen Komplexes in der flüssigen Phase steigt mit zunehmender Temperatur. Der Temperatureinfluss ist bei Jodid deutlich größer als bei Chlorid. Die $HgCl_{2(aq)}$-Konzentration steigt von $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ mol/l bei 298 K auf $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ mol/l bei 243 K. Im gleichen Temperaturbereich erhöht sich die $HgBr_{2(aq)}$-Konzentration von $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ mol/l um mehr als das Dreifache auf $7{,}0 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Für $HgJ_{2(aq)}$ ergibt sich bei einer Temperaturerhöhung von 298 K auf 243 K eine 8-fache Erhöhung der Konzentration von $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ mol/l auf $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

Neben dem für die Reingaskonzentration ungünstigen Einfluss steigender Temperaturen auf den Henry-Koeffizienten wird bei einer Temperaturerhöhung im System zusätzlich das Angebot an flüchtigem zweiwertigem Quecksilber in der flüssigen Phase erhöht. Herauszustellen ist das Ergebnis, dass in Abhängigkeit von der Temperatur auch aus einer sehr niedrigen Konzentration an flüchtigen $Hg(II)_{(aq)}$-Spezies aufgrund des Henry'schen Verhaltens eine hohe Hg(II)-Gaskonzentration resultieren kann.

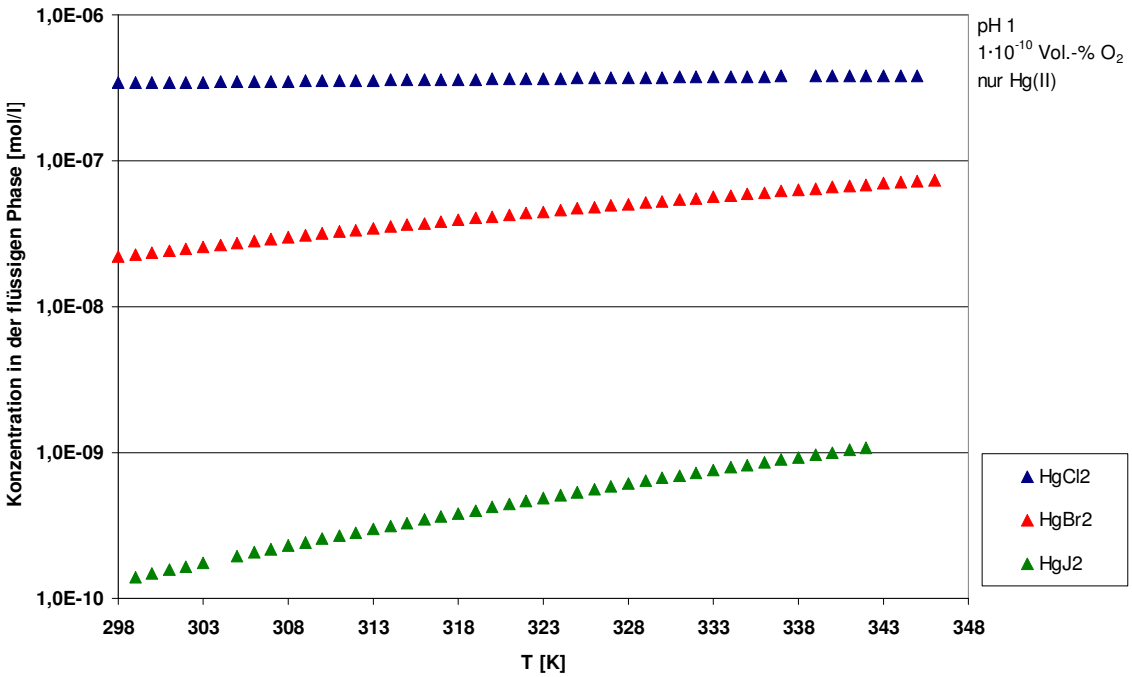

Abbildung 47: Vergleich der Verteilung der flüchtigen HgX_2-Komplexe in den Ein-Liganden-Systemen

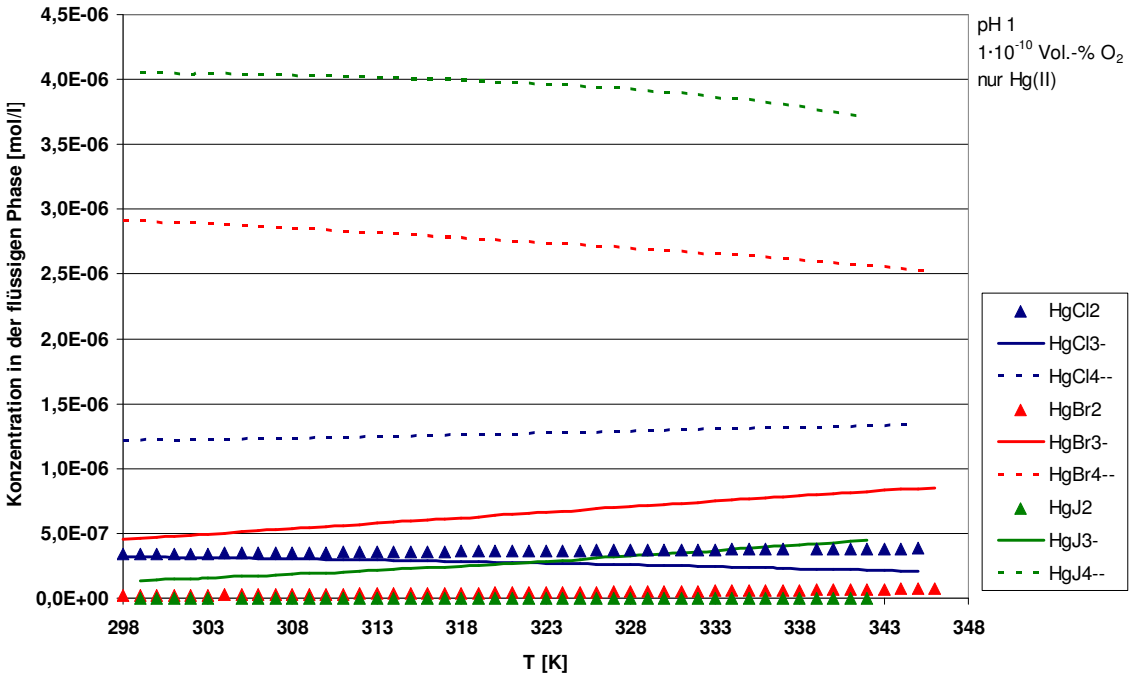

Abbildung 48: Vergleich der Verteilung aller Quecksilber(II)-Halogenokomplexe in den Ein-Liganden-Systemen

In Ergänzung zur Abbildung 47 zeigt Abbildung 48 die Abhängigkeit aller Quecksilber-Halogenokomplexe von der Temperatur.

Im Jodid- und im Bromidsystem nimmt die Konzentration des HgX_4^{2-} mit steigender Temperatur zu Gunsten der weniger komplexierten Spezies HgX_3^- und HgX_2 ab. Im Choridsystem hingegen führt die Temperaturerhöhung nur zu einer Verringerung der $HgCl_3^-$-Konzentration, sowohl die Konzentration an $HgCl_2$ als auch die Konzentration an $HgCl_4^{2-}$ nehmen dabei zu. Es bleibt zu klären, ob sich hier der Einfluss der molaren Wärmekapazitäten auf die Berechnungen auswirkt. Diese waren nur für die Quecksilberchlorokomplexe verfügbar.

Im Einzelnen gilt:

- Der Henry-Koeffizient nimmt mit steigender Temperatur zu, d.h. bei gleicher $HgX_{2(aq)}$-Konzentration verbleibt mehr HgX_2 im Gas. Für die Henry-Koeffizienten der ungeladenen Quecksilber(II)-Halogenokomplexe gilt $H_{HgCl2} < H_{HgBr2} << H_{HgJ2}$.
- Je größer die Ligandenstärke ist, desto stärker wird das zweiwertige Quecksilber zum HgX_4^{2-} durchkomplexiert, sodass weniger gelöstes HgX_2 mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Die Ligandenstärke ist ebenfalls temperaturabhängig; mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der flüchtigen $HgX_{2(aq)}$.-Spezies zu. Die Reihenfolge der Liganden bezogen auf ihre Ligandenstärke ($K_{Cl-} < K_{Br-} < K_{J-}$) ändert sich bei steigender Temperatur jedoch nicht.

Zusammenfassend kann als Ergebnis herausgestellt werden:

Komplexbildungsstärke eines Liganden und Flüchtigkeit des daraus resultierenden Komplexes bestimmen die Verteilung der Spezies auf die Phasen. Die Ligandenstärke liefert ohne Kenntnis des Henry'schen Verhaltens des Liganden keine Aussagen über zu erwartende Reingasgehalte.

Eine starke Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten von der Temperatur kann dazu führen, dass bei hohen Temperaturen die HgX_2-Reingaskonzentration in einem System mit einem stärkeren Komplexbildner höher ist als in einem System mit einem weniger starken Komplexbildner. Im Fall von Bromid führt die Flüchtigkeit des Komplexes nicht zu einer Erhöhung des Reingasgehaltes. Mit Jodid ist ein Ligand gefunden, bei dem die Flüchtigkeit des Hg-Komplexes trotz sehr großer Stabilitätskonstanten eine im Vergleich zu den schwächeren Liganden Bromid und Jodid höhere Quecksilberkonzentration im Gas bedingt.

In den betrachteten Systemen ist eine niedrige Wäschertemperatur vorteilhafter für die Abscheidung von zweiwertigem Quecksilber.

2.8.3 Nachbildung von realen Wäscherverhältnissen

2.8.3.1 Ausgangszusammensetzung und Berechnungsvorgaben

Im nächsten Bearbeitungsschritt soll nun ein System abgebildet werden, dass alle drei Halogenid-Liganden enthält. Die Hauptbestandteile des Abgases entsprechen dem Basisgas gemäß Tabelle 17. Die Schadstoffkonzentrationen werden aus Mittelwerten der Anlage A ermittelten, weil hier Jodkonzentrationen im Waschwasser bestimmt wurden. Tabelle 18 zeigt die für das Abgas gewählten Schadstoffkonzentrationen:

Tabelle 18: Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas, Anlage A

Komponente	Konzentration
HCl	600 mg/m³ i. N. tr.
HBr	4 mg/m³ i. N. tr.
HJ	0,21 mg/m³ i. N. tr.
$HgCl_2$	0,01 mg/m³ i. N. tr.

Sauerstoff wird nicht im Abgas berücksichtigt. Auch die Bildung von elementarem Quecksilber wird nicht zugelassen. Der pH-Wert wird mit 0,67 vorgegeben.

Im Gleichgewicht liegt zweiwertiges Quecksilber im Abgas nur als $HgCl_2$ vor, nicht aber als $HgBr_2$ oder HgJ_2. Dies wird für Temperaturen unter 300 °C sowohl in der Literatur [23] als auch durch Berechnungen mit der kommerziellen Software "HSC Chemistry" bestätigt.

Für die Gleichgewichtsbetrachtung wird die Bildung der folgenden Spezies zugelassen:

H^+	$HgBr^+$	HgBrJ	HSO_4^-
OH^-	$HgBr_2$	HgClJ	SO_4^{2-}
Cl^-	$HgBr_3^-$	$HgBr_2Cl^-$	HSO_3^-
$Hg(OH)_2$	$HgBr_4^{2-}$	$HgBr_2Cl_2^{2-}$	SO_3^{2-}
$HgOH^+$	HgJ^+	$HgBrJ_2^-$	$S_2O_5^{2-}$
$Hg2^+$	HgJ_2	$HgBr_2J_2^{2-}$	SO_2Cl^-
$HgCl^+$	HgJ_3^-	$HgClJ_2^-$	HCO_3^-
$HgCl_3^-$	HgJ_4^{2-}	$HgCl_2J_2^{2-}$	CO_3^{2-}
$HgCl_4^{2-}$	HgBrCl	H_2SO_4	(Na^+)

2.8.3.2 Berechnungen mit reinem Wasser als Waschlösung

Zunächst wird das System mit H_2O als Waschwasser betrachtet. Die Stoffmenge an H_2O dient der Regelung des pH-Wertes.

Abbildung 49 zeigt die Gaskonzentrationen der Schadstoffe im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur.

Obwohl die im System berücksichtigten Liganden im Waschwasser in einem molaren Verhältnis von Hg : Cl : Br : J von 1 : 500.000 : 1.600 : 200 standen, liefert HgJ_2 den größten Anteil an der Quecksilberkonzentration im Abgas gefolgt von $HgCl_2$ und $HgBr_2$.

Damit wird zunächst das in Kap. 2.3 „Berechnung des chemischen Gleichgewichts“ gefundene Ergebnis bestätigt, siehe auch Abbildung 28: Bei Anwesenheit eines starken Liganden auch in geringen Konzentrationen bilden sich vorrangig Hg-Komplexe unter Beteiligung dieses Liganden. Schwächere Liganden nehmen erst bei Vorlage sehr hoher Konzentrationen Einfluss auf das Gleichgewicht.

Der deutliche Chloridüberschuss bewirkt also nicht, dass in der Gasphase hauptsächlich $HgCl_2$ vorliegt. Das Bestreben von Iodid eine Komplexverbindung mit Quecksilber einzugehen ist demnach so stark, dass sich trotz der Konzentrationsunterschiede Iodid als führender Ligand durchsetzt. Für Bromid hingegen trifft dies nicht zu. Hier scheint der hohe Chloridüberschuss die geringere Ligandenstärke zu kompensieren.

Ebenfalls bestätigt wird, dass die ungeladenen Komplexe mit gemischten Liganden in deutlich geringeren Konzentrationen im Reingas vorhanden sind als die Spezies mit nur einer Ligandenart. Der Unterschied liegt bei mehr als zehn Größenordnungen, sodass deren Anteile am zweiwertigen Quecksilber im Reingas vernachlässigt werden können.

Vollkommen unerwartet ist jedoch der Befund, dass mit steigender Temperatur die Konzentration der Quecksilber(II)-Halogenide im Reingas abnimmt. Dieses steht im Gegensatz zu den für die Ein-Liganden-Systeme gefundenen Temperaturabhängigkei-

ten. Der Verlauf ist auch gegenläufig zur starken Temperaturabhängigkeit der Henry-Koeffizienten. Selbst für HgJ_2 scheint sich dieser Einfluss nicht durchzusetzen.

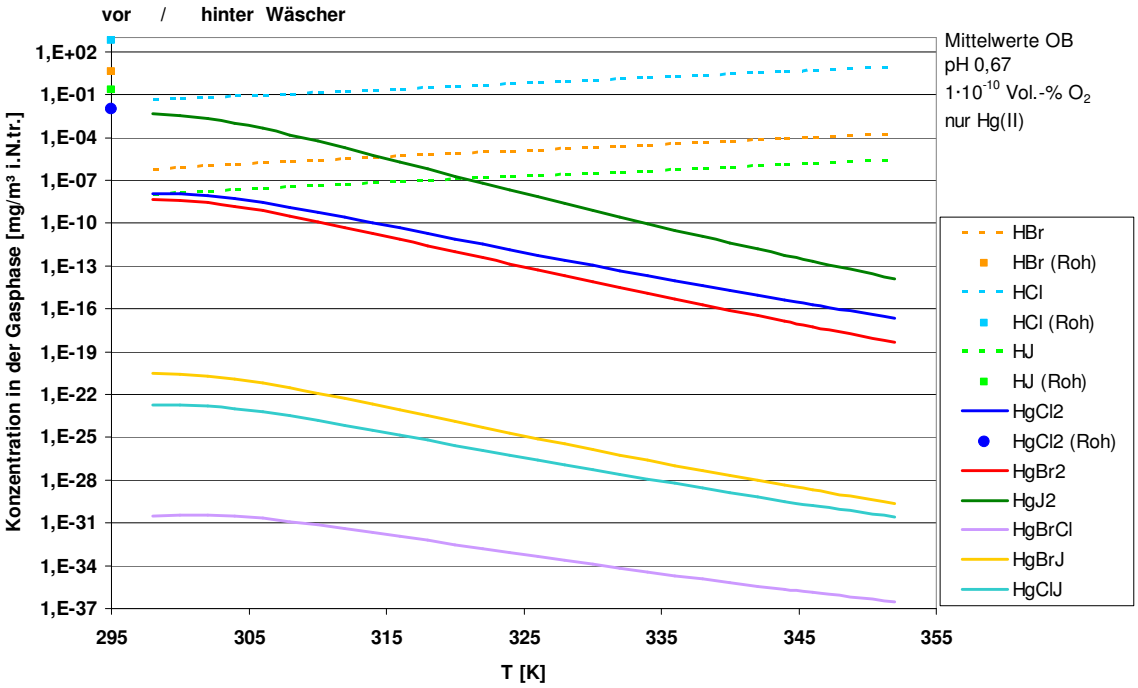

Abbildung 49: Schadstoffkonzentration im Reingas in Anwesenheit aller drei Halogenidliganden in Abhängigkeit von der Temperatur

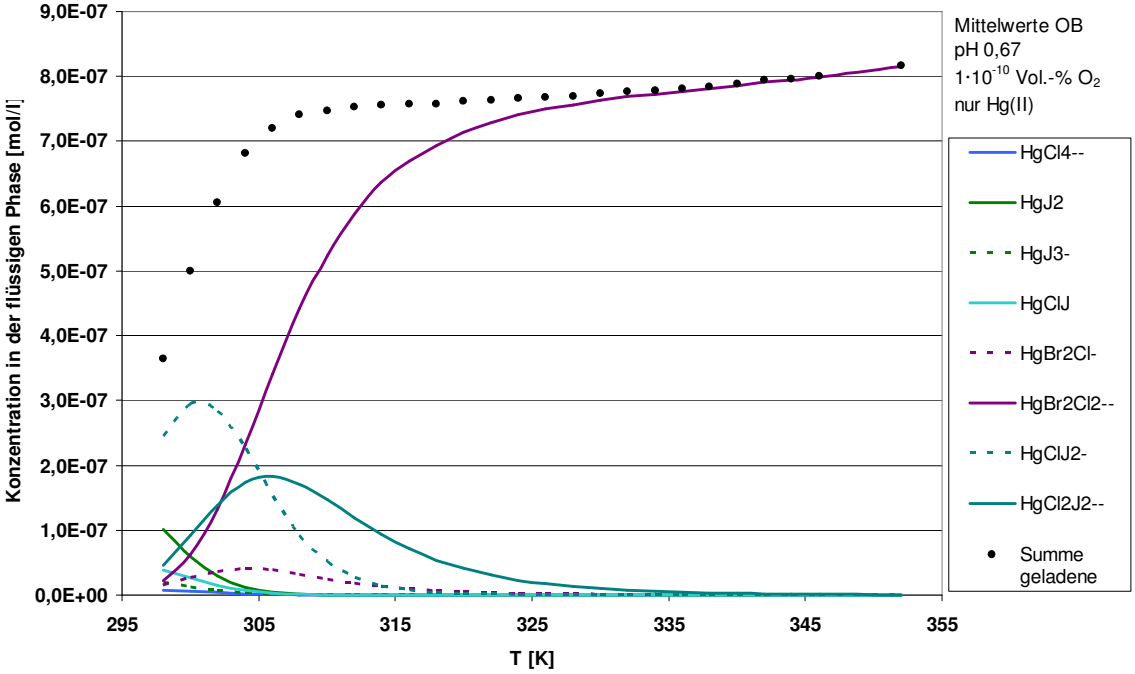

Abbildung 50: Verteilung der Quecksilber(II)-Halogenokomplexe in der flüssigen Phase

Da die thermodynamischen Randbedingungen (Stoffdaten, Temperaturbereich, Druck) für alle betrachteten Systeme gleich sind, kann dieses Ergebnis nur auf Wechselwirkungen der Liganden untereinander zurückzuführen sein. Diese müssen eine deutliche Absenkung der Konzentration der flüchtigen Quecksilberhalogenokomplexe in der flüssigen Phase bewirken. Zur Überprüfung dieser Vermutung ist in Abbildung 50 der Verlauf der Konzentrationen der Quecksilberhalogenokomplexe in der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Es zeigt sich, dass im Waschwasser hauptsächlich Quecksilber(II)-Komplexe mit gemischten Liganden vorliegen, ab einer Temperatur von ca. 330 K handelt es sich dabei fast ausschließlich um $HgBr_2Cl_2^{2-}$. Mit steigender Temperatur nimmt die Gesamtkonzentration der geladenen Quecksilberhalogenokomplexe zu, so dass eine geringere Konzentration an neutralen und damit flüchtigen Spezies im Gleichgewicht mit der Gasphase steht

Die Beispielrechnung zeigt, dass die Erhöhung der Temperatur die Komplexbildungskonstanten der gemischten Spezies erhöht, so dass die Bildung gemischter, geladener Komplexe einen stärkeren Einfluss auf das Gleichgewicht hat, als die Erhöhung der Henry-Koeffizienten aller flüchtigen Spezies.

Aus den dargestellten Gleichgewichtsberechnungen bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen mit mehreren gleichzeitig vorliegenden Liganden können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Bei Vorliegen hoher Ligandenkonzentrationen sinken die Konzentrationen der Quecksilber(II)-Halogenokomplexe im Reingas bei steigender Temperatur.
- Im Waschwasser liegen hauptsächlich gemischte geladene Quecksilber(II)-Komplexe vor. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Komplexierungsgrad des zweiwertigen Quecksilbers.
- In der Gasphase können die gemischten Halogenokomplexe vernachlässigt werden.

Als Ergebnis der Betrachtungen kann herausgestellt werden:

Der Hg-Reingasgehalt hinter einer Waschstufe ist abhängig von den Konzentrationsverhältnissen der vorliegenden Liganden. Der Einfluss gemischter Komplexe auf die Konzentration der flüchtigen Quecksilberkomplexe kann so stark sein, dass eine Erhöhung der Hg-Gaskonzentration mit steigender Temperatur verhindert wird bzw. es sogar zu einer Absenkung der Hg-Gaskonzentration kommt.

Die Überlagerung des gegenläufigen Einflusses der Temperatur auf die für den Hg-Gasgehalt relevanten Parameter kann die Erklärung dafür sein, dass aus den Messdaten kein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Verhältnisse im Wäscher abgeleitet werden konnte.

2.8.4 Berücksichtigung der gelösten Salze im Waschwasser

Im nächsten Bearbeitungsschritt soll der Einfluss des Waschwassers auf die Komplexbildung untersucht werden. Zum Vergleich werden Simulationsrechnungen unter Berücksichtigung der im Waschwasser gelösten Salze durchgeführt. Dazu wird die in Anlage A analysierte Waschwasserzusammensetzung verwendet und in die Bezugseinheit mol/ms umgerechnet. Zur Regelung des pH-Werts wird NaOH zudosiert. Die Waschwasserzusammensetzung ist in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Waschwasserzusammensetzung des HCl-Wäschers, Anlage A

Komponente	Stoffmengenstrom [mol/ms]
H_2O	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$
HCl	$3{,}17 \cdot 10^{-4}$
HBr	$9{,}52 \cdot 10^{-7}$
HJ	$3{,}16 \cdot 10^{-8}$
$HgCl_2$	$7{,}02 \cdot 10^{-10}$

In Abbildung 51 sind die Schadstoffkonzentrationen im Gas über der Temperatur aufgetragen, Abbildung 52 zeigt die Verhältnisse im Waschwasser.

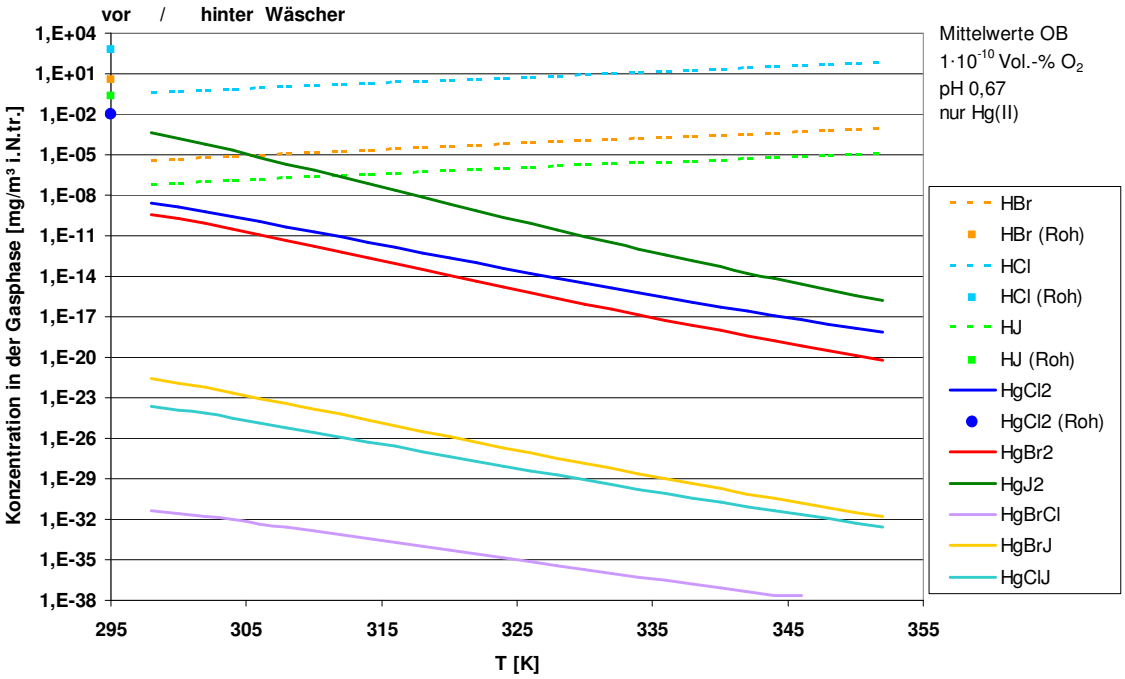

Abbildung 51: Schadstoffkonzentrationen im Reingas unter Berücksichtigung der Waschwasserzusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur

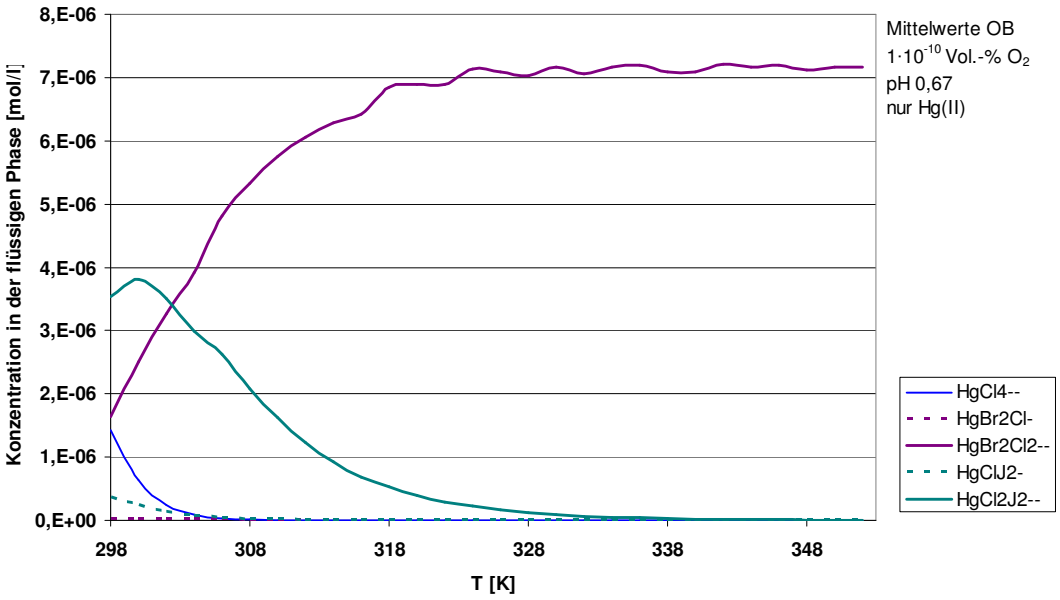

Abbildung 52: Verteilung der Quecksilber(II)-Komplexe in der flüssigen Phase unter Berücksichtigung der Waschwasserzusammensetzung

Ein Vergleich mit Abbildung 49 ergibt kaum Änderungen in den Konzentrationsverhältnissen und den -verläufen, jedoch in der absoluten Konzentration. Diese liegt bei 298 K um den Faktor 10 bei 343 K bereits um den Faktor 100 niedriger. Bei den ungeladenen Quecksilber(II)-Halogeniden ist der Temperatureinfluss bei niedrigen Temperaturen stärker als im System mit reinem Wasser. Im reinen Wassersystem fallen die Konzentrationen bis etwa 308 K nur leicht ab. Danach bleibt die Neigung der Konzentrationen konstant. Mit Berücksichtigung der Salze im Waschwasser hingegen ergeben sich für alle Konzentration auch bei niedrigen Temperaturen Geraden.

Der Vergleich zwischen Abbildung 50 und Abbildung 52 zeigt, dass unter Berücksichtigung der Schadstoffe im Waschwasser die Spezies $HgBr_2Cl_2^{2-}$, $HgCl_2J_2^{2-}$ und $HgCl_4^{2-}$ so überwiegend gebildet werden, dass alle anderen Komplexe kaum mehr vorhanden sind.

Die Berücksichtigung der Schadstoffe im Waschwasser erhöht das Ligandenangebot im System so, dass es zu einer weiteren Absenkung der flüchtigen Quecksilberspezies in der flüssigen Phase kommt und sich damit der Quecksilbergehalt im Gas weiter reduziert.

Die „Wellen“ im Konzentrationsverlauf von $HgBr_2Cl_2^{2-}$ beruhen auf der iterativen Einstellung des pH-Wertes, so dass die Wassermenge und damit verbunden die Stoffmenge der flüssigen Phase in den Grenzen der eingestellten Genauigkeit von ± 0,001 mol leicht variiert.

Für die weiteren Gleichgewichtsberechnungen werden die im Waschwasser gelösten Schadstoffe berücksichtigt.

2.8.5 Berücksichtigung von elementarem Quecksilber

Während die bisherigen Berechnungen ohne elementares Quecksilber durchgeführt wurden, wird nun die Bildung von Hg(0) zugelassen

Das verwendete Abgas setzt sich aus dem Basisgas gemäß Tabelle 17 und den Schadstoffen gemäß Tabelle 18 zusammen. Das Waschwasser enthält zusätzlich zum Wasser die in Tabelle 19 genannte Zusammensetzung.

Die zugelassenen Komponenten werden um Hg(0) erweitert.

Da mit GEMP das thermodynamische Gleichgewicht berechnet wird, ist es gleichgültig, in welcher Spezies Quecksilber in die Ausgangszusammensetzung eingeht, sodass diese nicht verändert werden muss.

2.8.5.1 Entstehung von elementarem Quecksilber im Ein-Liganden-System

Zunächst sollen die Ein-Linganden-Systeme betrachtet werden mit einem Sauerstoffanteil im Abgas von $1 \cdot 10^{-10}$ Vol.%. Abbildung 53 zeigt den Anteil von Hg(0) am Gesamtquecksilberinventar des Systems.

Für das Chlorid- und das Bromidsystem liegt Quecksilber im Gleichgewicht fast ausschließlich als Hg(0) vor. Offensichtlich reicht die Komplexbildungsstärke dieser Liganden nicht aus, um Quecksilber in der komplexierten Form in der flüssigen Phase zu halten.

Jodid hingegen ist bei niedrigen Temperaturen in der Lage aufgrund der sehr hohen Stabilitätskonstanten das Quecksilber zu einem sehr weit durchzukomplexieren. In Abbildung 53 ist der Anteil des elementaren Quecksilbers ($Hg(0)_{(aq)}$ + $Hg(0)_{(g)}$) am Gesamtquecksilberinventar über der Temperatur dargestellt.

Mit zunehmender Temperatur steigt der Anteil des Hg(0) am Gesamtquecksilber. Dabei sichtbar wird der Einfluss der Temperatur auf die Komplexbildung. Mit steigender Temperatur verbleibt mehr Quecksilber als ungeladenes HgJ_2 in der Waschflüssigkeit, vergleiche Abbildung 47.

Abbildung 54 zeigt den Konzentrationsverlauf der Quecksilberjodokomplexe und des Hg(0). Die Konzentration für Hg(0) ist sowohl in der flüssigen Phase als auch im Gas dargestellt (2. Ordinate). Die Konzentration des HgJ_4^{2-}-Komplexes nimmt mit steigender Temperatur zugunsten der Spezies HgJ_3^- und HgJ_2 ab. Damit steht dem Gleichgewicht zwischen HgJ_2 und Hg(0) mehr zweiwertiges Quecksilber zur Verfügung, dass zu Hg(0) reduziert werden und dann in die Gasphase übertreten kann. Die Konzentration des gasförmigen Hg(0) steigt stetig, bis bei 350 K fast das gesamte Quecksilberinventar des Systems in die Gasphase überführt ist.

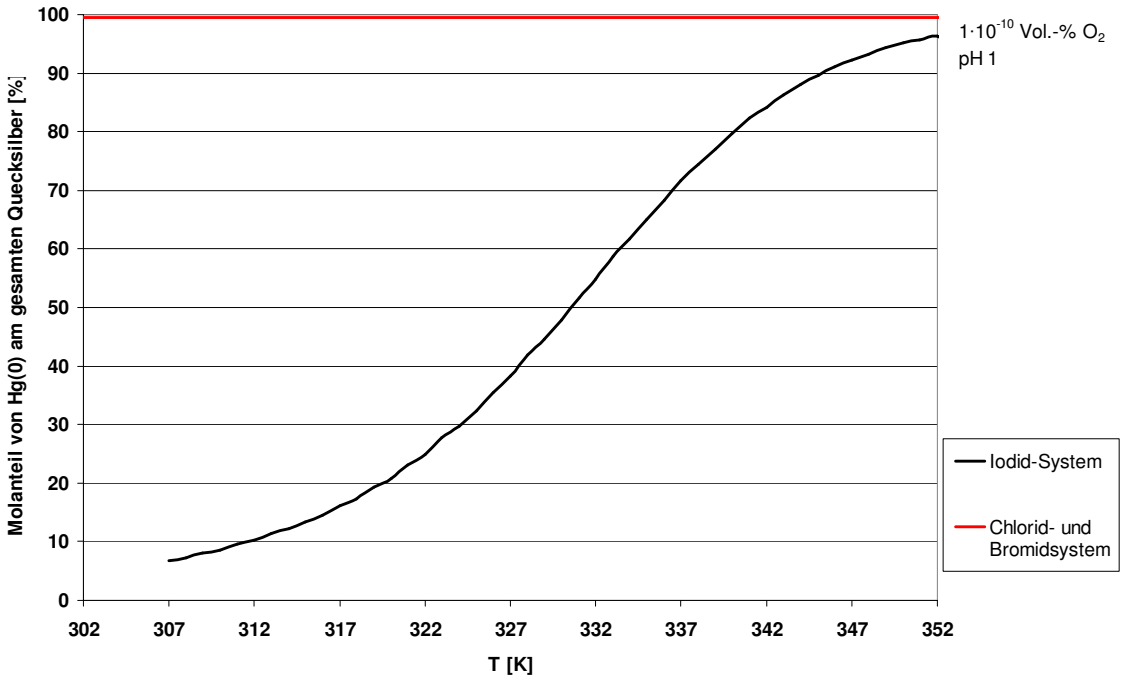

Abbildung 53: Entstehung von Hg(0) im Ein-Liganden-System bei geringem Sauerstoffanteil

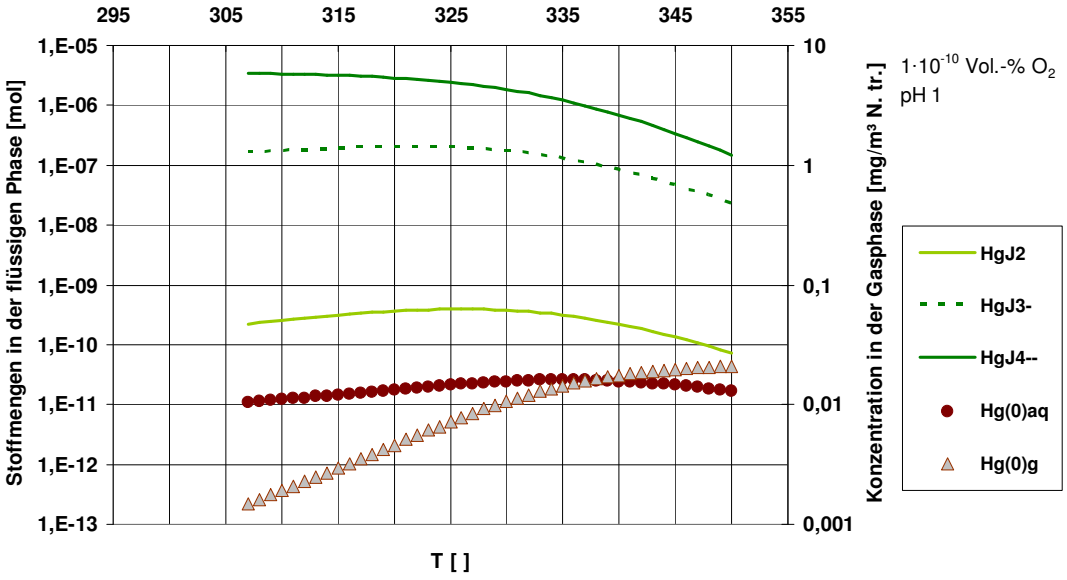

Abbildung 54: Verlauf der Quecksilberspeziesverteilung mit Jodid als Ligand unter Berücksichtigung von Hg(0)

Die Berechnungen mit 6 Vol.% Sauerstoff im Feedstrom ergaben, dass im Gleichgewicht Hg(0) (fast) nicht existent ist.

2.8.5.2 Entstehung von elementarem Quecksilber im Drei-Liganden-System

Im Vergleich zu den Berechnungen im Ein-Liganden-System wird abschließend die Verteilung von Hg(0) auf die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht im Drei-Liganden-System untersucht. Wieder dienen die an Anlage A gemessenen Mittelwerte als Feedzusammensetzung (siehe Tabelle 17: Basisgas, Tabelle 18: Schadstoffe im Gas und Tabelle 19: Waschwasserzusammensetzung).

In Abbildung 55 ist der Anteil des elementaren Quecksilbers ($Hg(0)_{(aq)}$ + $Hg(0)_{(g)}$) am Gesamtquecksilberinventar über der Temperatur für einen Sauerstoffanteil im Gas von 10^{-10} Vol.% dargestellt.

Im Vergleich zu Abbildung 53 ist zu beachten, dass in den Ein-Liganden-Systemen für die Halogenwasserstoffe eine Feedkonzentration von 500 mg/m³ i. N. tr. gewählt wurde, also auch für HJ. Die HJ-Konzentration im Feed des Drei-Liganden-Systems liegt bei 0,21 mg/m³ i. N. tr.

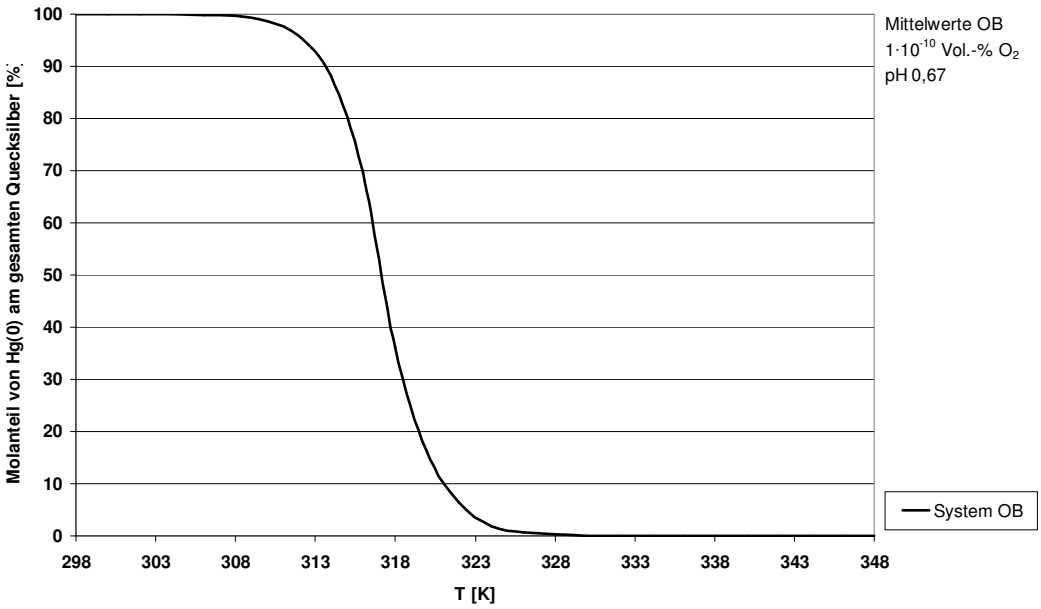

Abbildung 55: Entstehung von Hg(0) im Drei-Liganden-System bei geringem Sauerstoffanteil

Bis etwa 308 K liegt das Quecksilberinventar fast vollständig als Hg(0) vor. Mit steigender Temperatur nimmt der Hg(0)-Anteil schnell ab, sodass ab ca. 328 K im Gleichgewicht fast kein elementares Quecksilber mehr im System ist.

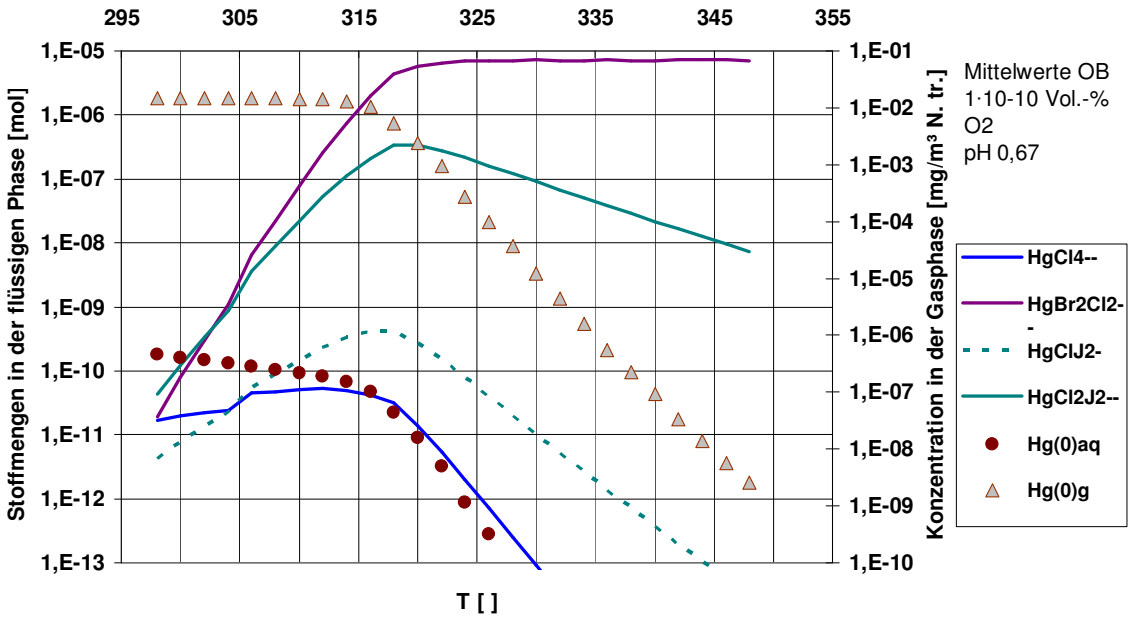

Abbildung 56: Verlauf der Quecksilberspeziesverteilung mit Jodid als Ligand unter Berücksichtigung von Hg(0)

Abbildung 56 zeigt den Konzentrationsverlauf der Quecksilberhalogenokomplexe mit den höchsten Konzentrationen und des Hg(0). Wieder ist die Konzentration für Hg(0) sowohl in der flüssigen Phase als auch im Gas dargestellt (2. Ordinate).

Mit steigender Temperatur nimmt die Komplexbildungsstärke besonders des gemischten Komplexes $HgBr_2Cl_2^{2-}$ so stark zu, dass das Komplexbildungsgleichgewicht immer stärker auf der Seite der geladenen Spezies liegt. Dem HgX_2-Hg(0)-Redox-Gleichgewicht werden die zweiwertigen Spezies entzogen, so dass elementares Quecksilber zu zweiwertigem oxidiert wird. Dazu reicht das geringe Sauerstoffinventar des Systems offensichtlich aus. Über das Gleichgewicht $Hg(0)_{(aq)}$-$Hg(0)_{(g)}$ wird dem Gas weiter elementares Quecksilber entzogen, bis (fast) kein Quecksilber mehr im Gas vorhanden ist.

Ergänzende Berechnungen mit einem Sauerstoffanteil im Gas von 6 Vol.% zeigen auch hier, dass das Quecksilber vollständig in der oxidierten Form vorliegt. Elementares Quecksilber ist bei diesen Systembedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht nicht existent.

Für die Betrachtung mit elementarem Quecksilber kann zusammenfassend festgehalten werden:

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Abscheidung von elementarem Quecksilber aus dem Gas in die flüssige Phase möglich. Die Gleichgewichtslage ist von der Temperatur und der Wahl der Liganden abhängig.

Die berechneten Gleichgewichte lassen sich jedoch nicht in Übereinstimmung mit den in realen Anlagen gemessenen Werten bringen, auch wenn einzelne Messpunkte eine Hg(0)-Abscheidung im Wäscher ausweisen. Die realen Wäscherverhältnisse scheinen in Bezug auf Hg(0) entweder das Gleichgewicht nicht zu erreichen oder in der Berechnung wurden wesentliche Einflussfaktoren nicht berücksichtigt.

Die Berechnungen haben gezeigt, dass entgegen der Vermutung Schwefel nicht der entscheidende Stoff zur Reduktion des zweiwertigen in elementares Quecksilber ist.

3 Praktischer Nutzen der Forschungsergebnisse

Konzepte für bestehende Anlagen

Von den rund 70 in Deutschland betriebenen Müllverbrennungsanlagen sind 42 mit einer ersten sauren Wäsche zur Abscheidung von HCl und Schwermetallen, im Besonderen Hg und mindestens einer nachgeschalteten, neutral betriebenen Waschstufe zur Abscheidung von SO_2 ausgestattet.

Aufgrund des niedrigen pH-Wertes und des normalerweise großen Liganden-Angebots bietet der erste Wäscher gute Bedingungen für die Hg-Komplexierung und die Unterdrückung der Bildung von Hg(0) aus Hg(II). Ohne regulierende Maßnahmen ergibt sich das Verhältnis von Hg(II) und Ligand, überwiegend Cl^- und Br^- jedoch weitgehend aus der Rauchgaszusammensetzung und ist damit vom System vorgegeben.

Die Zusammensetzung der HCl-Waschflüssigkeit bestimmt die Konzentrationen an HCl und Hg(II)g im Reingas hinter saurem Wäscher und damit das Verhältnis von HCl und Hg(II) im Rohgas vor dem SO_2-Wäscher. Die HCl-Gleichgewichtskonzentration im Gas ist aber auch hinter einer stark sauren Wäsche sehr klein. Deshalb wird die Hg-Komplexierung im SO_2-Wäscher durch das geringe Ligandenangebot erschwert, und gleichzeitig die Reduktion des Hg(II) zu Hg(0) durch den pH-Wert zusätzlich begünstigt.

Generell gilt:

Zur Optimierung der Waschstufe in Hinblick auf die Hg-Reingaskonzentration muss die Konzentration des flüchtigen undissoziierten HgX_2 in der Waschflüssigkeit und damit der Hg(II)-Partialdruck minimiert werden. Die folgenden Beispiele stehen für im Betrieb realisierbare Maßnahmen, mittels derer das Verhältnis Ligand / $Hg(II)_{(aq)}$ gesteuert werden kann, um so die flüchtigen Spezies in komplexierte gelöste Spezies zu überführen.

Beispiel A Ein zweistufiges Wäschersystem einer Klärschlammverbrennung wird mit Natronlauge betrieben, die zweite Stufe verfügt über eine Fällungsmitteldosierung.

Problem: Der geforderte Hg-Reingaswert kann nicht sicher hinter der zweiten Waschstufe eingehalten werden. Ein schlechter Stoffaustausch wird als Ursache ausgeschlossen.

Unter den gegebenen Systemvoraussetzungen kann die Lösung des Problems durchaus in der Anhebung des pH-Wertes der ersten Stufe liegen, ggf. bis in den neutralen Bereich. Die Dosierung des Fällungsmittels kann dann direkt in die erste Stufe erfolgen. Der nach Fällung extrem niedrigen Restkonzentration an $Hg(II)_{(aq)}$ steht ein großes Ligandenangebot gegenüber, so dass dieses sicher „durchkomplexiert“ werden kann. Dadurch wird trotz des hohen pH-Wertes wirksam einer Reduktion vorgebeugt. Die zweite Stufe steht als Feinreinigung zur Verfügung und ist für diese Anwendung wahrscheinlich mehr als ausreichend. Damit wird deutliches Potenzial zur Reduzierung der Gesamtemissionen gewonnen.

Aufgrund der feststofffreien Fahrweise ist nicht mit betrieblichen Problemen (Anbackungen) zu rechnen.

Führt die Ertüchtigung dazu, dass auf eine trockene Feinreinigung verzichtet werden kann, entfallen Investitionskosten von mehreren Mio. € sowie die Personal- und Betriebskosten für diesen zusätzlichen Anlagenteil.

Beispiel B Betrachtet werden soll das gleiche Problem wie in Beispiel A, allerdings werden beide Stufen mit Kalkmilch betrieben, der zweite Wäscher dient der Gipserzeugung. Eine Anhebung des pH-Wertes in der ersten Stufe ist wegen des Auftretens von Anbackungen nicht möglich. Die Abflut aus dem ersten Wäscher wird in einer Abwasseraufbereitungsanlage mit Neutralisation und Schwermetallabtrennung gereinigt.

Hier liegt die Problemlösung in einer Erhöhung des Ligandenüberschusses in der ersten Waschstufe. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

Option 1: Durch die Abwasseraufbereitungsanlage entsteht ein an Chlorid/Bromid/Jodid reicher und an Quecksilber und anderen Schwermetallen armer Abwasserstrom. Nach erfolgter Abtrennung des Schwermetallhydroxidschlamms und der Feststoffe kann eine Teilrückführung dieses Abwasserstromes in das Wäschersystem erfolgen. Durch die Erhöhung des Ligandenangebots verschiebt sich das Gleichgewicht zum durchkomplexierten HgX_4^{2-}. Anders als die Fällung ist die Komplexierung vom pH-Wert unabhängig, eine Veränderung der Wäschereinstellungen ist also nicht erforderlich.

Die Komplexierung des Quecksilbers hat gegenüber der Fällung auch den Vorteil, dass die Hg-Liganden-Komplexe als gelöste Ionen aus dem Gips ausgewaschen werden können. Gefälltes Hg hingegen verbleibt als Feststoff im Gips und kann zu Problemen bei der Verwertung führen.

Option 2: Wenn z. B. die Rückführung des ausgeschleusten Waschwassers in den Wäscher nicht möglich ist, kann das Ligandenangebot auch durch die zusätzliche Dosierung von Komplexbildnern vergrößert werden. Selbstverständlich können auch rauchgaseigene Inhaltsstoffe wie HCl oder HBr bzw. deren Salze diesen Zweck erfüllen. Wenn jedoch das Ligandenangebot durch hinzuzukaufende Verbrauchschemikalien erhöht werden soll, dann empfiehlt es sich, dabei Komplexbildner mit deutlich größeren Stabilitätskonstanten zu verwenden (Tabelle 8), um die zu dosierende Menge klein halten zu können.

Der Nachweis der Wirksamkeit der verschiedenen Komplexbildner und die Benennung geeigneter Dosiermengen ist Gegenstand des beantragten Folgevorhabens. Belastbare Aussagen sind bislang nicht möglich.

Option 3: Ebenfalls denkbar ist die Kombination mit Verfahren zur Oxidation von metallischem Quecksilber im Rauchgasstrom zwischen Feuerraum und Wäsche. Handelt es sich bei dem verwendeten Oxidationsmittel um einen potentiellen Liganden wie z. B. bei dem von Vosteen et al. entwickelten Verfahren zur bromgestützten Oxidation, so erfüllt das Brom unabhängig von der in das Rohgas zudosierten Verbindungsform die Funktion eines erwünschten Komplexbildners im Wäscher, weil alle Verbindungsformen im Waschwasser letztlich als Bromid verbleiben (z. B. durch Hydrolyse von Br_2).

Beispiel C Hinter deutschen Kohlekraftwerken ist die Einhaltung des Quecksilbergrenzwertes normaler Weise problemlos möglich, da die hier verbrannten Kohlen nur wenig Quecksilber enthalten.

Sollte eine Verbesserung der Quecksilberabscheidung im Wäscher nötig sein, so entscheidet die Verwertung der Reststoffe über die zu ergreifenden Maßnahmen. Bei der Verstromung von Braunkohle werden die anfallenden Reststoffe unter Tage verbracht. Hier ist die Dosierung eines Fällungsmittels eine sichere Maßnahme zur Verbesserung der Quecksilberabscheidung.

Wird jedoch der anfallende Gips als Wertstoff einer Weiterverarbeitung zugeführt, ist die genaue Kenntnis über die Waschwasserzusammensetzung von besonderer Bedeutung. Hier kann die Erhöhung des Ligandenangebots durch Dosierung eines starken Komplexbildners bzw. durch eine Rückführung des Abwassers nach Gipsentwässerung und Schwermetallfällung zur Verbesserung der Quecksilberabscheidung aus dem Gas führen, ohne dabei die Konzentration des Quecksilbers im Gips anzuheben.

Berücksichtigt werden muss allerdings, dass die Schwermetallfällung hinter Gipsentwässerung in der Lage sein muss, Quecksilber "aus seinem Komplex" zu fällen und damit aus dem Abwasser abzuscheiden. Sehr starke Komplexbildner können u.U. eine Fällung erschweren ("Maskierung").

Konzepte für neue Anlagen

Zunächst und vorrangig entfällt für eine gute Quecksilberabscheidung die Notwendigkeit eine saure Waschstufe bauen zu müssen.

Die logische Konsequenz im Bereich der Gaswäsche ist das Einwäscherkonzept. Allerdings ist immer zu beachten, dass das Verhältnis von Liganden zu Hg ausreichend sein muss. Da dieses Verhältnis in erster Näherung durch die Abfallzusammensetzung bestimmt wird, sollte grundsätzlich die Möglichkeit der Erhöhung dieses Verhältnisses gegeben sein, sei es durch Rückführung, externe Dosierung von Komplexbildnern oder Dosierung eines Fällungsmittels.

Bei der Errichtung neuer Gasreinigungsanlagen werden z. Z. trockene bzw. quasitrockene Anlagen bevorzugt. Diese Entwicklung kann durch folgende Randbedingungen beeinflusst werden:

Mit einer normalen trockenen bzw. quasitrockenen Abgasreinigungsanlage können die Grenzwerte der 17. BImSchV sicher eingehalten werden. Hält die Tendenz an, die Einhaltung deutlich niedrigerer Grenzwerte zu fordern, beeinflusst z. B. durch die Genehmigungspraxis in den Niederlanden, stoßen diese Anlagen an ihre Leistungsgrenzen. Die Ergänzung durch ein weiteres Gewebefilter ist dann ein mögliches und z. Z. angebotenes Konzept. Dieses ist allerdings aus energetischen Gründen umstritten. So zählt eine Anlage mit zwei hintereinander geschalteten Gewebefiltern aufgrund des hohen Energieverbrauchs laut BREF nicht zur best verfügbaren Technik [7].

Die Notwendigkeit hoher Abscheidegrade wird durch die Entwicklung der Schadstoffsituation im Rohgas von Siedlungsabfallverbrennungsanlagen hin zu deutlich höheren HCl und SO_2-Schadstoffbeladungen seit wirksam werden der TASI Mitte 2005 weiter hervorgehoben. Dieses führt auch zu einer Erhöhung der Verbrauchs- und Reststoffmengen und damit der Kosten.

Sollte sich neben der derzeit heftig diskutierten Energieeffizienz zur Bewertung einer Anlage eine Kennzahl zur stofflichen Verwertung gemäß einem Faktor (eingebrachte Müllmenge/anfallender Reststoff) etablieren, werden nasse Reinigungsverfahren wieder interessant.

Ein nach Ansicht der Antragsteller interessantes Anlagenkonzept ist die Kombination aus einer trockenen bzw. quasitrockenen Reinigungsstufe mit einer Stöchiometrie nahe 1 und einer nachgeschalteten einfach ausgeführten Wäsche [24], [25]

Das Verhältnis Ligand / Quecksilber ist dann nicht mehr durch die Abgaszusammensetzung hinter Kessel vorgegeben. Maßnahmen zur Quecksilberabscheidung (Fällungsmittel- oder Ligandendosierung) können individuell festgelegt werden.

Eine Wäsche als Feinreinigung ist im Invest deutlich günstiger (ca. 3 Mio. € zu ca. 4 Mio.€) und im Betrieb nicht teurer als eine Gewebefilterstufe mit Additivzugabe, bietet jedoch die bekannten Vorteile.

Generell muss bei der Planung zukünftiger Anlagen beachtet werden, dass eine Waschstufe nicht auf einen Abscheidegrad ausgelegt werden kann. Beeinflussbar ist nur der Reingasgehalt hinter der Wäsche in Abhängigkeit von der Waschwasserzusammensetzung, nicht jedoch ein Abscheidegrad entsprechend $\eta = (Hg_{Eintritt} - Hg_{Austritt}) / Hg_{Eintritt}$

4 Umsetzung der geplanten Vorgehensweise

Das Projektbearbeitung wurde weitestgehend gemäß der im „Zeitplan über Arbeitsschritte und Personaleinsatz“ festgesetzten Arbeitspakete umgesetzt.

Probleme gab es bei der Auswertung von Betreiberdaten. Die zur Verfügung gestellten Unterlagen beinhalteten keine vollständigen Datensätze im Sinne des Forschungsvorhabens. Deshalb konnten diese Daten nicht zur Validierung des theoretischen Modells herangezogen werden.

Messungen an Großanlagen wurden durchgeführt, mit dem Ziel entstandene Datenlücken zu schließen. Es zeigte sich jedoch schnell, dass die zu untersuchenden Stoffe in so geringen Konzentrationen vorkamen, dass sie mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht gemessen werden konnten. Außerdem fehlt bislang das know-how, die Proben so zu stabilisieren, dass belastbare und reproduzierbare Ergebnisse gewonnen werden können. Die Lösung dieser Probleme soll nun im Folgevorhaben erarbeitet werden.

Das Projektziel, die Erstellung eines Modells zur Beschreibung des Verhaltens von Quecksilber zur Optimierung der Abgaswäsche“ wurde für Hg(II) vollständig erreicht. Die Validierung kann jedoch aufgrund fehlender Messdaten noch nicht als abgeschlossen gelten.

Hg(0) ist in das Modell implementiert, in realen Anlagen werden die gewonnenen Ergebnisse jedoch nicht abgebildet. Deshalb wird vermutet, dass bisher nicht berücksichtigte Parameter einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten von elementarem Quecksilber haben. Auch hier kann eine verbesserte Analytik zur Aufklärung der Zusammenhänge beitragen.

5 Weiterführende Arbeiten

Mit Abschluss des Forschungsvorhabens wurde bei der AiF der Antrag auf Bewilligung eines Folgevorhabens gestellt. Dieser wurde inzwischen bewilligt: Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber II“, Nr. N04263/08.

Das Modell, das auf der Basis betrieblicher Daten entwickelt wurde, ist inzwischen soweit ausgearbeitet, dass eine Validierung der Ergebnisse mit Hilfe der „alten“ Daten nicht mehr möglich ist. Deshalb wird angestrebt, durch an die neuen Erkenntnisse angepasste Messungen eine Validierung des Modells zu ermöglichen. Dadurch wird die wesentliche Voraussetzung geschaffen, dass die kmU die Ergebnisse auf ihre Problemstellungen übertragen und umsetzen können.

Des Weiteren hat die Bearbeitung des laufenden Vorhabens die Lücken aufgezeigt, die aus den betrieblichen Messungen erwachsen. Aufgrund der vielfältigen Schmutzeffekte ist es sinnvoll, parallel zu den betrieblichen Messkampagnen fehlende Messdaten an einer Laboranlage zu ermitteln. Besonders groß sind die Unsicherheiten und die Messfehler in Bezug auf Hg(0). Die Generierung fehlender Daten sowie die Validierung der theoretischen Zusammenhänge an der Laboranlage parallel zu betrieblichen Messungen ermöglicht das Auffinden weiterer Einflussfaktoren und ist deshalb in besonderem Maße sinnvoll.

Ein wesentlicher Schwerpunkt des Folgeprojektes soll darüber hinaus auf dem messtechnischen Nachweis der vorliegenden Quecksilberspezies liegen. Dieser Ansatz, der sich während der laufenden Projektarbeiten ergeben hat, ist höchst interessant und kann weit reichende Auswirkungen auf die zukünftige Messung von Quecksilber in Gasen haben. Gelingt es, die unterschiedlichen Quecksilberspezies im Gas messtechnisch zu erfassen, so ist damit

- die exakte Validierung des Modells möglich.
- die Erklärung gegeben, warum für die gemessene Konzentration des zweiwertigen Quecksilbers in der Flüssigkeit keine gemäß dem Henry’schen Gesetz korrespondierende Konzentration im Gas nachweisbar war.
- die Grundlage für eine neuartige Methode zur Messung der Quecksilberkonzentrationen im Gas gelegt.

6 Vorträge und Veröffentlichungen

Besonderer Wert wird auf das gezielte Einbeziehen der Hersteller und Betreiber von nassen Abgaswäschen in das Untersuchungsprogramm über den projektbegleitenden Ausschuss gelegt. Zur Anpassung an den erweiterten messtechnischen Schwerpunkt bemüht sich IUTA um weitere Mitglieder aus dem Bereich der Messgerätehersteller. Erste Gespräche wurden bereits geführt.

Die enge und konstruktive Zusammenarbeit mit dem bestehenden projektbegleitenden Ausschuss zeigt sich in einer breiten Unterstützung von Seiten der Betreiber durch Bereitstellung von Proben, Probenahmegelegenheiten, Betriebsversuche etc.

Ein wesentliches Anliegen besteht darin, die Ergebnisse den Mitarbeitern des BREF-Papiers zur Verfügung zu stellen.

Die Verbreitung der Forschungsergebnisse wird darüber hinaus durch Vorträge und Publikationen in Fachzeitschriften (z. B. VGB PowerTech) sowie Vorstellung auf Fachseminaren (VDI, Haus der Technik) sichergestellt.

Für das Vorläuferprojekt wurden die folgenden Veröffentlichungen und Vorträge erarbeitet:

* Vortrag am 13.04.2005 als Gäste des VGB-Arbeitskreises "Abgasreinigungstechnik" in Marl

* Veröffentlichung "Quecksilber in der nassen Gasreinigung" in der Zeitschrift VGB-PowerTech 8/2005

* Vorträge auf den VDI-Wissensforen "Messung und Minderung von Quecksilberemissionen" 2006 und 2007

* Vortrag am 25.6.2007 anlässlich der VDI-GVC-Tagung "Gasreinigung" in Karlsruhe

* 26.02.2008 auf dem VDI-Wissensforen "Messung und Minderung von Quecksilberemissionen" 2008

* Vortrag "Umwandlung von Quecksilberverbindungen zwischen Feuerraum und Kamin im Rauchgaspfad von Verbrennungsanlagen mit Gaswäsche" auf der Fachtagung "Rauchgasreinigung" am 22./23.04.2008 im Haus der Technik, Essen

* Workshop „Quecksilberabscheidung in der Rauchgaswäsche - Wie muss man sich das vorstellen?“ am 22.09.2008 in Duisburg, Veranstalter VEU e.V. und IUTA e.V.

Die Vorträge und Veröffentlichungen haben immer wieder zu lebhaftem Interesse seitens einschlägiger Anlagenbauer und Betreiber geführt. Individuelle Informationsgespräche haben sich daraus z.B. ergeben mit der Emschergenossenschaft, Hitachi Power Europe, der BASF, dem Großkraftwerk Mannheim, der MVA Darmstadt und dem RWE sowie der Firma M&C als Lieferant von Probenahmeeinrichtungen für verschiedene Hersteller von Hg-Monitoren.

Im Rahmen des laufenden Vorhabens entstand am Lehrstuhl Umwelttechnik der TU Dortmund eine Studienarbeit [14], als deren Ergebnis die Umwandlung von $HgCl_2$ im Waschwasser in andere flüchtige Verbindungen vorhergesagt wird. Die Ergebnisse der Studienarbeit fanden großes Interesse auf der Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses am 19.09.2007 in den Räumen der MKVA Krefeld.

In Fortsetzung dieser Studienarbeit wurde eine Diplomarbeit [17] angefertigt, deren Schwerpunkt auf der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts lag.

Über die Verbindungen zu den Universitäten Duisburg-Essen und Dortmund werden die Ergebnisse des Forschungsvorhabens Eingang in die akademische Lehre finden.

Duisburg, den 30.10.2008

Ort, Datum

Unterschrift

Literatur

1. Braun, H., Dransfeld P., Abscheidung von Quecksilber, in GVC / VDI-Vortragstagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung", 1989, Baden-Baden
2. Kanefke, R., Durch Quecksilberbromierung verbesserte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, 2008, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg
3. Luckas, M., Krissmann J., Thermodynamik der Elektrolytlösungen, 2001, Heidelberg, Springer Verlag
4. Vosteen, B., Kanefke, R., Bromgestützte Quecksilber-Abscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen, Studie im Auftrag des Landesumweltamts Nordrhein-Westfalen in VDI Wissensforum Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken, Seminar 431803, 2004, Ratingen
5. Schweinsberg, F., Toxikologische Aspekte des Quecksilbers, in VDI Wissensforum Quecksilber - Emission, Mess- und Minderungstechniken, Seminar 431801, 2002, Düsseldorf
6. Berghoff, R., Zur Problematik von Hg-Emissionen aus Verbrennungsprozessen, in VDI Wissensforum Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken, Seminar 431803, 2004, Ratingen
7. waste incineration, http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archive/waste_incineration.pdf
8. Kobus, A., Wunsch, T., Abscheidung von Schwefeldioxid und Rauchgasnebenbestandteilen in sauer betriebenen Venturiwaschstufen, 1994, Ruhr-Universität, Bochum
9. Lidin, R.A.H., Constants of Inorganic Substances, A Handbook, 1995.
10. Hamann, C.H., Vielstich, W., Elektrochemie I - Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen, 1975, Weinheim, VDI-Verlag
11. Scholz, F., Lovric, M., Electroanalysis 1996, 8, No.11, 1996, p. 1075-1076
12. Pieper, B., Fahlenkamp, H., Möglichkeiten und Perspektiven zur Quecksilber-Emissionsminderung bei Anlagen gemäß 17. BImSchV, in IUTA-Workshop, 1992, Duisburg
13. Lange, N.A., Dean, J. A.:, Langes Handbook of Chemistry, 1999, New York
14. Henninger, S., Simulation der Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen, 2007, TU Dortmund, Dortmund
15. Griffiths, T.R., Anderson, R.A., Electronic Spectra of Anionic Mixed Halide Complexes, in Solution: Identification, Computation of Spectra and Stability Constants and Assignment of Transitions of [HgX2Y]- and [HgX2Y2]2-, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, 87(11), p. 1697-1705

16. Griffiths, T.R.A., Richard A., The Electronic Spectra of the Mixed Mercury Dihalides, Part 2, Identification, equilibrium and formation constants, and assignment of transitions Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1980(2), p. 209 - 215,

17. Henninger, S., Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtsverteilung von Hg(II)-Komplexen mit gemischten Liganden in wässriger Lösung, 2008, Technische Universität Dortmund, Dortmund

18. Zemaitis, J.F., Jr., et al., Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics - Theory & Application, New York

19. Junglas, P. Wasserdampftafel, 2007 http://www.peter-junglas.de/fh/vorlesungen/thermodynamik2/html/table4.html.

20. Reid, R.C., Prausnitz, J.M, Poling, B.E., The Properties of Gases and Liquids, 4 ed, 1986, McGraw-Hill Book Company

21. Wagmann, D.D., et al., The NBS tables of chemical thermodynamic properties - Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1982, 11(Supplement No. 2)

22. Rosenblatt, G.M., Estimation of Activity Coefficients in Concentrated Sulfite-Sulfate Solutions, AIChE Journal, 1981. 27(4), p. 619-626

23. Acuna-Caro, C., Thorwarth, H., Scheffknecht, G., A Thermodynamic Study on the Effects of Individual Flue Gas Components on Mercury Speciation, PowerPlant Chemistry, 2006, 8(6), p. 374-381

24. Frey, R., Aktuelle Verfahren zur Nachrüstung und zum Neubau von Abgasreinigungsanlagen; BAT- und preisorientierte Dioxin-/Rauchgasreinigungstechniken für Verbrennungs- und Feuerungsanlagen, in VDI-Seminar 435917, 2005, München

25. Seiler, U., Die quasitrockene Abgasreinigung: Eine zeitgemäße und preiswerte Lösung der Emissionsminderung für Abfallverbrennungsanlagen; BAT- und preisorientierte Dioxin-/Rauchgasreinigungstechniken für Verbrennungs- und Feuerungsanlagen, in VDI-Seminar 435917, 2005, München.

Anhang A Quecksilbermessungen

Tabelle 20: Anzahl der Quecksilbermessungen

Anlage		A	B	C	gesamt
HCl-Wäscher Hg(II) Messungen					
	Anzahl gesamt	17	53	29	99
davon	- Hg(II)-Abscheidung	17	53	20	90
	- Hg(II) η =0	0	0	0	0
	- Hg(II)-Freisetzung	0	0	9	9
Hg(0) Messungen					
	Anzahl gesamt	17	54	29	100
davon	- Hg(0)-Abscheidung	9	19	14	42
	- Hg(0) η =0	1	6	2	9
	- Hg(0)-Freisetzung	720	29	13	49
SO_2-Wäscher Hg(II) Messungen					
	Anzahl gesamt	19	53	18	90
Davon	- Hg(II)-Abscheidung	16	46	14	76
	- Hg(II) η=0	1	2	0	3
	- Hg(II)-Freisetzung	2	5	4	11
Hg(0) Messungen					
	Anzahl gesamt	19	54	29	102
Davon	- Hg(0)-Abscheidung	4	7	2	13
	- Hg(0) η =0	1	1	0	2
	- Hg(0)-Freisetzung	14	46	27	87

Anhang B Verwendete Stoffdaten

Tabelle 21 a: Standardbildungsenthalpien und molare Wärmekapazitäten, Teil 1 ([20], [21])

	Standardbildungsenthalpien						molare Wärmekapazitäten					
Stoffname	**H(g) [kJ/mol]**	**H(aq) [kJ/mol]**	**H(s) [kJ/mol]**	**G(g) [kJ/mol]**	**G(aq) [kJ/mol]**	**G(s) [kJ/mol]**	**cp(s) [J/(mol*K)]**	**cp(aq) [J/(mol*K)]**	**cpa [J/(mol*K)]**	**cpb [J/(mol*K)]**	**cpc [J/(mol*K)]**	**cpd [J/(mol*K)]**
N_2	0	-10,43457	0	-57,06866	-38,92802	0	0	246,10624	31,15	-0,01357	0,0000268	-1,17E-08
O_2	0	0	0	0	0	0	0	0	28,1	-3,68E-06	1,745E-05	-1,07E-08
CO_2	-393,509	-413,8	0	-394,359	-385,98	0	0	212,0172	19,8	7,34E-02	-5,60E-05	1,72E-08
H_2O	-241,82	0	0	-228,57	0	0	0	0	32,24	0,001924	1,055E-05	-3,6E-05
SO_2	-296,81	-323,16	0	-300,09	-300,503	0	0	194,8	23,85	0,067	-4,96E-05	1,328E-08
SO_3	-395,72	0	0	-371,06	0	0	0	**0**	19,21	0,1374	-1,18E-04	3,70E-08
HBr	-36,4	-121,55	0	-53,45	-103,96	0	0	**0**	30,64	-0,0946	1,722E-05	-6,24E-09
HCl	-92,307	-167,159	0	-95,299	-131,228	0	0	**0**	30,67	-0,007201	1,246E-05	-3,9E-09
HJ	26,48	-55,19	0	1,7	-51,57	0	0	**0**	31,15	-0,01427	2,972E-05	-1,35E-08
Br^-	0	-121,55	0	0	-103,96	0	0	**0**	0	0	0	0
Cl^-	0	-167,159	0	0	-131,228	0	0	-247,02	0	0	0	0
J^-	0	-55,19	0	0	-51,57	0	0	**0**	0	0	0	0
H^+	0	0	0	0	0	0	0	117,23	0	0	0	0
OH^-	0	-229,99	0	0	-157,24	0	0	-238,65	0	0	0	0
HCO_3^-	0	-691,99	0	0	-586,77	0	0	0	0	0	0	0
CO_3^{2-}	0	-677,14	0	0	-527,81	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 21 b: Standardbildungsenthalpien und molare Wärmekapazitäten, Teil 2 ([20], [21])

Stoffname	H(g) [kJ/mol]	H(aq) [kJ/mol]	H(s) [kJ/mol]	G(g) [kJ/mol]	G(aq) [kJ/mol]	G(s) [kJ/mol]	cp(s) [J/(mol*K)]	cp(aq) [J/(mol*K)]	cpa [J/(mol*K)]	cpb [J/(mol*K)]	cpc [J/(mol*K)]	cpd [J/(mol*K)]
HSO_3^-	0	-626,79	0	0	-527,032	0	0	-1,9	0	0	0	0
SO_3^{2-}	0	-630,44	0	0	-486,092	0	0	-263,9	0	0	0	0
H_2SO_4	-743,9	0	0	-662,91	0	0	0	0	0	0	0	0
HSO_4^-	0	-887,34	0	0	-755,91	0	0	-84	0	0	0	0
SO_4^{2-}	0	-909,27	0	0	-744,53	0	0	-293	0	0	0	0
$S_2O_5^{2-}$	0	-972,35	0	0	-808,405	0	0	-100	0	0	0	0
SO_2Cl^-	0	-490,32	0	0	-426,991	0	0	58,4	0	0	0	0
Hg^{2+}	0	171,1	0	0	164,4	0	0	292,3	0	0	0	0
$HgBr^+$	0	6,3	0	0	8,8	0	0	**0**	0	0	0	0
$HgBr_2$	-86,6	-160,7	-170,7	-113,8	-143,1	-153,1	0	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**
$HgBr_3^-$	0	-293,3	0	0	-259,4	0	0	**0**	0	0	0	0
$HgBr_4^{2-}$	0	-431	0	0	-371,1	0	0	**0**	0	0	0	0
$HgCl^+$	0	-18,8	0	0	-5,4	0	0	**0**	0	0	0	0
$HgCl_2$	-143,1	-216,3	-224,3	-141,8	-173,2	-178,6	73,93	151	54,039	0,0191	-1,46E-05	3,551E-09
$HgCl_3^-$	0	-388,7	0	0	-309,1	0	0	-336,5	0	0	0	0
$HgCl_4^{2-}$	0	-554	0	0	-446,8	0	0	-341	0	0	0	0
HgJ^+	0	43,1	0	0	39,7	0	0	**0**	0	0	0	0
HgJ_2	-17,2	-79,5	-105,4	-59,9	-74,9	-101,7	0	**0**	61,09	**0**	**0**	**0**
HgJ_3^-	0	-152,7	0	0	-148,5	0	0	**0**	0	0	0	0
HgJ_4^{2-}	0	-235,1	0	0	-211,7	0	0	**0**	0	0	0	0
HgBrCl	**0**	-190,4	0	**0**	-161,9	0	0	**0**	59,25	0	0	0
$HgBr_2Cl^-$	0	**0**	0	0	-292,11	0	0	**0**	0	0	0	0

Tabelle 21 c: Standardbildungsenthalpien und molare Wärmekapazitäten, Teil 3 ([20], [21])

	Standardbildungsenthalpien						spezifische Wärmekapazität					
Stoffname	**H(g)**	**H(aq)**	**H(s)**	**G(g)**	**G(aq)**	**G(s)**	**cp(s)**	**cp(aq)**	**cpa**	**cpb**	**cpc**	**cpd**
	[kJ/mol]	**[kJ/mol]**	**[kJ/mol]**	**[kJ/mol]**	**[kJ/mol]**	**[kJ/mol]**	**[J/(mol*K)]**	**[J/(mol*K)]**	**[J/(mol*K)]**	**[J/(mol*K)]**	**[J/(mol*K)]**	**[J/(mol*K)]**
$HgBr_2Cl_2^{2-}$	0	**0**	0	0	-424,74	0	0	**0**	0	0	0	0
HgBrJ	**0**	-117,6	0	**0**	-111,7	0	0	**0**	60,84	0	0	0
$HgBrJ_2^-$	0	**0**	0	0	-189,13	0	0	**0**	0	0	0	0
$HgBr_2J_2^{2-}$	0	**0**	0	0	-297,66	0	0	**0**	0	0	0	0
HgClJ	**0**	-147,3	0	**0**	-128,9	0	0	**0**	0	0	0	0
$HgClJ_2^-$	0	**0**	0	0	-211,181	0	0	**0**	0	0	0	0
$HgCl_2J_2^{2-}$	0	**0**	0	0	-338,819	0	0	**0**	0	0	0	0
$Hg(OH)_2$	0	-355,2	0	0	-274,8	0	0	162,7	0	0	0	0
$HgOH^+$	0	-84,5	0	0	-52,3	0	0	205,5	0	0	0	0
Hg(0)	61,317	19,5	0	31,82	37,2	0	27,983	200	20,786	**0**	**0**	**0**
Na^+	0	-240,12	0	0	-261,905	0	0	46,4	0	0	0	0

Tabelle 21d: Kritische Daten und Parameter der Dampfdruckkurve ([20])

	Kritische Daten					Parameter der Dampfdruckgleichung				
Stoffname	**Tb [K]**	**Tc [K]**	**Pc [bar]**	**Vc [cm³/mol]**	**Omega**	**Gleichung**	**VPA**	**VPB**	**VPC**	**VPD**
N_2	77,4	126,2	33,9	89,8	0,039	Wagner	-6,09676	1,1367	-1,04072	-1,93306
O_2	90,2	154,6	49,8	73,4	0,021	Frost-Kalkwarf-Thodos	31,041	1082,52	-2,761	0,265
CO_2	0,0	304,1	73,8	93,9	0,239	Wagner	-6,956	1,197	-3,126	2,994
H_2O	373,2	647,3	221,2	57,1	0,344	Wagner	-7,76451	1,45838	-2,7758	-1,23303
SO_2	263	430,8	77,8	122	0,251	Frost-Kalkwarf-Thodos	55,502	4552,5	-3,666	1,32
SO_3	318,0	491,0	82,1	127,3	0,481	Frost-Kalkwarf-Thodos	132,94	10420,1	-17,38	1200
HBr	206,1	36,2	84,4	100,0	0,063	Frost-Kalkwarf-Thodos	28,102	2394,35	-1,843	0,871
HCl	188,1	324,7	83,1	80,9	0,133	Frost-Kalkwarf-Thodos	31,994	2626,67	-3,443	538
HJ	237,6	424,0	82,0	131,0	0,050	Frost-Kalkwarf-Thodos	33,884	3013,08	-2,673	1,23
Hg(0)	630,0	1765,0	1510,0	42,7	-0,167	Lee-Kesler	0	0	0	0