

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Quecksilber in der Abgaswäsche -

Erstellung einer validierten Stoffdatenbasis für die Auslegung und Optimierung nasser Abgasreinigungssysteme

der Forschungsstelle(n)

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V., Duisburg

Institut für Industrielle Analytische Chemie, Universität Duisburg-Essen, Essen

Das IGF-Vorhaben 17523N der Forschungsvereinigung Umwelttechnik (IUTA) wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Duisburg, den 23.07.2014

Ort, Datum

Dr.-Ing. S. Haep

PD Dr. Ursula Telgheder

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens war es, die Datenbasis der relevanten Quecksilber-Halogenid-Spezies, wie sie in Wäschersystemen hinter Verbrennungsprozessen auftreten, zu erweitern und zu erheben, so dass auf dieser Basis der Stoffübergang in diesen Systemen besser beschrieben und daraus Maßnahmen zur Senkung der Hg-Emission eluiert werden können.

Durch eine umfangreiche Recherche wurden zunächst die in der Literatur veröffentlichten Stoffdaten der Quecksilberspezies mit den Liganden Chlorid, Bromid, Jodid und Cyanid (reine und gemischte, geladene und ungeladene) in einer Datenbank zusammengetragen. Damit steht in kompakter Form eine Datensammlung als Basis für Simulationsrechnungen zur Verfügung.

Die durchgeführten Untersuchungen arbeiten die deutliche Dominanz der Spezies HgI_2 auf die Quecksilberemissionen hinter Abgaswäschern heraus. Dieses wird sowohl durch die im Labor durchgeführten Messungen als auch durch weiterführende Untersuchungen an Großanlagen bestätigt.

Darüber hinaus präzisieren die Untersuchungen die Lage der Henry-Koeffizienten zueinander. Die Unterschiede in den Henry-Koeffizienten liegen nahezu unabhängig von der Temperatur bei einem Verhältnis von etwa 1: 4 : 50 für HgCl_2 : HgBr_2 : HgI_2

Der Befund, dass die Emission über Lösungen mit mehr als einer Ligandenart zwischen den Emissionen der reinen HgX_2 liegen, relativiert die Notwendigkeit, den Henry-Koeffizienten der gemischten Quecksilberspezies HgXY zu kennen, um belastbare Prognosen für zu erwartende Quecksilberemissionen zu berechnen. In Systemen mit Ligandenüberschuss ergeben Berechnungen zur Speziesverteilung in der Waschlösung mit Hilfe der Stabilitätskonstanten, dass die Konzentrationen der gemischten Spezies im Vergleich zur Konzentration des stärksten Quecksilberhalogenids klein und damit quasi zu vernachlässigen sind. Daraus ergibt sich für reale Anwendungen, dass es zunächst ausreicht, für eine erste Prognose die Konzentration der ungeladenen Quecksilberspezies HgX_2 mit dem stärksten Liganden in der Waschlösung zu kennen, um daraus über den Henry-Koeffizienten die zu erwartende Hg-Reingaskonzentration abzuschätzen.

Aus der Beurteilung und Bewertung der experimentellen Aufbauten anderer Forschergruppen und der von ihnen verwendeten Messapparaturen konnten für die eigenen Laboruntersuchungen keine richtungsweisenden Verbesserungen abgeleitet werden.

Ebenso hat die Analyse der Literatur ergeben, dass es zur Ermittlung fehlender Stoffdaten keine Alternative zu Messungen gibt. Eine Berechnung ist nur sinnvoll, wenn es sich um eine Interpolation von Daten innerhalb bekannter Datensätze handelt, die dann durch eine an den Datensatz angepasste Rechenvorschrift ermittelt werden können. Auch eine Extrapolation ist innerhalb enger Grenzen möglich.

Vor diesem Hintergrund bleibt die Simulation von Wäschersystemen über die Berechnung des chemischen Gleichgewichts die Methode, die unter Zugrundelegen thermodynamischer Stoffdaten auch die Berechnung von Mehrligandensystemen erlaubt. Allerdings muss auch hier die Temperaturabhängigkeit an bestehende Messdaten angepasst werden.

Der Nachweis, welche Quecksilberverbindungen hinter einer betrachteten Lösung im Gas vorliegen, ist auch mit der in diesem Projekt untersuchten Methode der Ionenmobilitätsspektrometrie nicht gelungen.

Die Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass jodierte und bromierte Quecksilberhalogenide zu einer erhöhten Alterung der messgasführenden Anlagenteile und damit zu einem erhöhten Wartungsaufwand der bisher auf dem Markt angebotenen eignungsgeprüften Geräte führen können.

Die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten präzisieren die Höhe der zu erwartenden Quecksilberemissionen hinter Wäschersystemen, führen über die Einschränkung der relevanten Spezies auf die Halogenide Chlorid, Bromid und Jodid zu einer deutlichen Vereinfachung der Simulationsrechnungen und führen zu Empfehlungen für praxisorientierte Vorausberechnungen.

Auch wenn sich nicht alle Ergebnisse realisieren ließen, die durch die Bearbeitung der formulierten Arbeitspakete angestrebt wurden, wurde das Ziel des Vorhabens erreicht.

Danksagung

Die Forschungsstellen Institut für Energie und Umwelttechnik e. V. (IUTA) und der Lehrstuhl für Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg-Essen (IAC) danken allen Unternehmensvertretern für ihr Engagement und eingebrachtes Expertenwissen im projektbegleitenden Ausschuss. Die Überlassung von Datenmaterial aus Messungen an Abgasreinigungslinien hat einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Problemstellung geleistet. Dafür danken wir sehr.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in das Thema	5
1.1	Motivation für das Forschungsvorhaben	5
1.2	Forschungsziel	6
1.3	Vorgehensweise	6
2	Kurzdarstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse anhand der Arbeitspakete	8
2.1	Arbeitspaket 1 Systematische Evaluierung der verfügbaren Stoffdaten	8
2.2	Arbeitspaket 2 Bewertung der unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse ..	9
2.3	Arbeitspaket 3 Analyse der theoretischen Ansätze	10
2.4	Arbeitspaket 4 Experimentelle Ermittlung von in der Literatur nicht verfügbaren Henry-Koeffizienten	11
2.5	Arbeitspaket 5 Vermessung unterschiedlicher Quecksilberspezies	12
3	Ausführliche Beschreibung	13
3.1	Der Laboraufbau zur Bestimmung von Henry-Koeffizienten	13
3.2	Experimentell ermittelte Henry-Koeffizienten	18
3.3	Berechnung von Henry-Koeffizienten	32
3.4	Analyse unterschiedlicher Quecksilberspezies	38
4	Praktischer Nutzen der Forschungsergebnisse	46
5	Realisierbarkeit des Transferkonzepts	47
6	Ausblick	49
7	Vorträge und Veröffentlichungen	51
8	Literaturverzeichnis	52

Anhang

Bei der Quecksilberanalytik eingesetzte Nachweisverfahren

Unsicherheitsbetrachtung

Ermittlung der Hg-Speziesverteilung in der Waschflüssigkeit - Beispielrechnung

1 Einführung in das Thema

Die Reduzierung des Eintrages von Quecksilber in die Umwelt ist ein weltweit verfolgtes Umweltziel. Der Verwaltungsrat des UN-Umweltprogramms (UNEP) strebt an, durch weltweite Verhandlungen bindende Vereinbarungen für die Einsatzmenge und die Emission von Quecksilber zu erreichen.

Dieses Anliegen findet seine Entsprechung in der Absenkung der gesetzlichen Grenzwerte für die Quecksilberemissionen hinter Verbrennungsanlagen, die eine Hauptquelle anthropogener Quecksilberemissionen darstellen. Ab 2016 gilt in den USA ein landesweiter Grenzwert von ca. $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{i.N.tr.}}$ für bestehende Kohlekraftwerke, neue Steinkohlekraftwerke müssen dann einen Grenzwert von ca. $0,025 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{i.N.tr.}}$ einhalten. Forciert durch dieses Vorgehen ist auch in Deutschland mittelfristig mit einer Verschärfung der Grenzwerte zu rechnen. Davon betroffen sind Betreiber von Großfeuerungsanlagen (Anlagen nach 13. BImSchV) aber auch von Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoffanlagen sowie Zementwerke (Anlagen nach 17. BImSchV). Mit einer Signalkwirkung dieser Maßnahmen auf andere Industriezweige mit Quecksilber emittierenden Anlagen muss gerechnet werden.

Die in Deutschland hinter Verbrennungsprozessen installierten Abgasreinigungsanlagen erfüllen die aktuell vom Gesetzgeber geforderten Grenzwerte. Mit Blick auf die bereits angekündigten Grenzwertverschärfungen werden in der Mehrzahl der Anlagen jedoch zielgerichtete und über die derzeit installierte Technik hinausgehende Maßnahmen zur Absenkung der Quecksilberemissionen ergriffen werden müssen.

1.1 Motivation für das Forschungsvorhaben

Den in den Wäschern ablaufenden physikalisch-chemischen Vorgängen kommt eine Schlüsselfunktion bei der Festlegung effektiver und vor allem kostengünstiger Maßnahmen zur Einhaltung der Quecksilbergrenzwerte zu. Ziel ist es, die in den Wäschesystemen vorhandenen „Reserven“ durch Variation der Prozessparameter oder Prozessführung auszuschöpfen, bevor weitere Optimierungsmaßnahmen ergriffen bzw. Neuanlagen geplant werden.

Der Einsatz vorhandener Auslegungs- und Berechnungsmethoden könnte dabei zielführend sein. Leider sind nicht für alle relevanten Quecksilberspezies Stoffdaten verfügbar und für die verfügbaren Stoffdaten werden sehr unterschiedliche Werte je nach Quelle gefunden. Um aus Simulationsrechnungen Handlungsanweisungen und Kriterien zur optimierten Auslegung von Neuanlagen und zur Ertüchtigung von bestehenden Anlagen hinsichtlich der Einhaltung von Grenzwerten und einer weitergehenden Reduzierung des Hg-Eintrages in die Umwelt ableiten zu können, ist eine validierte Stoffdatenbasis hoher Güte essentiell. Diese sollte für die relevanten Quecksilberspezies mit Hilfe des Projektes erarbeitet werden.

1.2 Forschungsziel

Als Ergebnis der Forschungsarbeiten sollte für die in Abgasreinigungsanlagen hinter Verbrennungsprozessen relevanten Quecksilberspezies eine Datenbasis zur Verfügung gestellt werden, mit deren Hilfe die Abscheidung von Quecksilber in Wäschersystemen sicher berechnet werden kann. Betrachtet werden sollten alle Quecksilberspezies (reine und gemischte, geladene und ungeladene) mit den Liganden Chlorid, Bromid, Jodid und Cyanid.

Die Qualität der Daten soll es den kmU möglich machen, die sich im Betrieb einstellen- den Gleichgewichte vorauszuberechnen und Handlungsanweisungen abzuleiten

Darüber hinaus sollte eine Rechenvorschrift erarbeitet werden, mit der fehlende Stoffda- ten ermittelt werden können. Dabei sollte eine einfache Gestaltung im Sinne der An- wendbarkeit durch kmU gewährleistet sein.

Damit die Forschungsergebnisse von in kmU arbeitenden Ingenieuren angewendet und in die betriebliche Praxis umgesetzt werden können, muss das Datenmaterial einfach zugänglich und auf die für den jeweiligen Anwendungsfall benötigten Randbedingungen ohne erneute aufwändige Recherche seitens der Anwender übertragbar bzw. umre- chenbar sein.

Die für die Generierung der Daten erforderlichen Untersuchungen sollten auch als Nachweis dienen, ob das für die Messungen eingesetzte eignungsgeprüfte Messgerät die unterschiedlichen Quecksilberspezies mit gleicher Genauigkeit vermisst. Bisher werden diese Geräte nur unter Verwendung von HgCl_2 als Prüfgas kalibriert.

1.3 Vorgehensweise

Zum Erreichen der Ziele wurden 5 Arbeitspakete definiert. Zur Vermessung der unter- schiedlichen Quecksilberspezies (Arbeitspaket 5) kooperierten das Institut für Energie und Umwelttechnik e. V. (IUTA) als Forschungsstelle 1 (FS1) und der Lehrstuhl für Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg-Essen (IAC) als For- schungsstelle 2 (FS2).

Der in Abbildung 1.1 dargestellte Zeit- und Personaleinsatzplan zeigt die Arbeitspakete sowie die Aufteilung der Arbeiten auf die Forschungsstellen.

Das Projekt wurde kostenneutral um 6 Monate bis zum 31. März 2014 verlängert. Grund dafür war zum einen das Ausscheiden des bei der FS1 für die Arbeiten vorgese- henen wissenschaftlichen Mitarbeiters. Das für die Arbeiten ebenfalls qualifizierte Per- sonal war in andere Projekte eingebunden. Deshalb musste der Bearbeitungszeitraum den verfügbaren Kapazitäten angepasst werden.

Eine weitere Verzögerung ergab sich aus dem Umstand, dass aufgrund von Ver- schmutzungen im Quecksilbermonitor inakzeptable Messunsicherheiten auftraten, so dass eine umfassende Reinigung und Wartung des Gerätes durchgeführt werden muss-

te. Außerdem wurde die Optik ausgetauscht. Für diesen Zeitraum mussten die Laboruntersuchungen ausgesetzt werden.

			Okt 12	Jan 13													Mrz 14
			Bewilligung	Projektstart													Projektende
Monat	FS			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Zusammenstellen der verfügbaren Stoffdaten	1			0,5	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1				
Bewertung der experimentellen Ergebnisse	1			0,5	0,5	0,5	0,5										
Analyse der theoretischen Ansätze	1							0,7	0,7	0,7	0,7	0,7					
	1				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2			
Experimentelle Ermittlung von Henry-Koeffizienten	1				1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
	2			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
Vermessung unterschiedlicher Quecksilberspezies	2			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
	2														1		
	2														1		
Zusammenstellung aller Ergebnisse / Bericht	1											0,7	0,8	1			
1 Dipl.-Ing Chemieingenieur	HPA A	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
1 Techniker Labor	HPA C	1			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
1 Chemiker (Dr. rer. nat.)	HPA A	2		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
1 studentische Hilfskraft		2		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
FS: Forschungsstelle																	

Abbildung 1.1: Übersicht über die Arbeitspakete inkl. Zeit- und Personaleinsatzplan

Die folgende, anhand der Arbeitspakete gegliederte Kurzdarstellung gibt in tabellarischer Form eine Übersicht über die im Projekt durchgeführten Arbeiten, die erzielten Ergebnisse sowie die dafür benötigten Mittel. Die für das Erreichen des übergeordneten Zieles wesentlichen Ergebnisse werden im darauf folgenden Kapitel ausführlich dargestellt und diskutiert.

2 Kurzdarstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse anhand der Arbeitspakete

2.1 Arbeitspaket 1 Systematische Evaluierung der verfügbaren Stoffdaten

Vorgegebene Ziele
Zusammenstellung aus der Literatur verfügbarer Stoffdaten und Bewertung dieser. Übernahme der Daten in eine Datensammlung unter Verwendung einer Einheit. Diskriminierungsfreier Zugang zu den Daten durch Veröffentlichung auf den Internetseiten des IUTA
Erzielte Ergebnisse
Das Arbeitspaket konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Die Daten stehen auf der Homepage des IUTA zur Verfügung ¹ .
Verwendung der Zuwendung
1 wissenschaftliche Mitarbeiter mit Hochschulabschluss der FS 1 in Teilzeit, anteilig 1 Studierende der FS 1 in Teilzeit, anteilig
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
Die geleistete Arbeit entspricht dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

¹ www.veu.de/index.php?article_id=28&show=detail&id=477

2.2 Arbeitspaket 2

Bewertung der unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse

Vorgegebene Ziele
Recherche von Henry-Koeffizienten, die auf experimentellem Weg erzeugt wurden und Bewertung dieser auf ihre Eignung als praxisnahe Gleichgewichtsdaten. Übertragung der Ergebnisse auf die eigenen experimentellen Untersuchungen.
Erzielte Ergebnisse
Es hat sich gezeigt, dass auf Basis der in den Veröffentlichungen publizierten Informationen eine Bewertung der erzielten Daten nicht immer möglich war. Aufgrund des eng gesteckten Zeitrahmens wurde auf die Beschaffung fehlender Informationen durch eine vertiefende Recherche verzichtet, so dass diese Veröffentlichungen nicht weiter berücksichtigt wurden. Die Versuchsaufbauten zur Vermessung von Henry-Koeffizienten sind z. T. sehr unterschiedlich, so dass sich der Nutzen der veröffentlichten Erfahrungen auf die eigenen experimentellen Untersuchungen weitestgehend auf allgemeine Probleme bei der Handhabung quecksilberhaltiger Substanzen bezog.
Verwendung der Zuwendung
1 wissenschaftliche Mitarbeiter mit Hochschulabschluss der FS 1 in Teilzeit
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
Im Laufe der Bearbeitung hat sich gezeigt, dass der Nutzen der Ergebnisse für das Projektziel nicht den Erwartungen entsprach. Deshalb wurde die Bearbeitung nicht vertieft, obwohl die im Antrag für das Arbeitspaket definierten Ziele nicht vollständig erreicht wurden. Damit wurde die Bearbeitung des Arbeitspaketes auf den für die Durchführung des Vorhabens notwendigen und angemessenen Aufwand angepasst. Der aufgewendete Personaleinsatz entspricht dem beantragten und begutachteten Umfang.

2.3 Arbeitspaket 3

Analyse der theoretischen Ansätze

Vorgegebene Ziele
Bewertung theoretischer Ansätze zur Berechnung von Henry-Koeffizienten Vergleich der berechneten Werte untereinander und mit experimentellen Ergebnissen
Erzielte Ergebnisse
Die Theoretischen Ansätze liefern Ergebnisse, die teils deutlich voneinander abweichen. Eine Modellierung auf Basis chemisch-physikalischer Stoffdaten ist über die chemischen Potenziale möglich. Eine Anwendung der Methode kann über die Nutzung kommerzieller Simulationssoftware erfolgen. Die Mehrzahl der praktischen Anwendungen verwendet eine an, aus Messungen ermittelte Datensätze angepasste Gleichung zur Inter- bzw. Extrapolation. Zur Beurteilung von bereits bestehenden Systemen wird die Berechnung über Stabilitätskonstanten empfohlen.
Verwendung der Zuwendung
1 wissenschaftliche Mitarbeiter mit Hochschulabschluss der FS 1 in Teilzeit, anteilig
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
Die geleistete Arbeit entspricht dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

2.4 Arbeitspaket 4

Experimentelle Ermittlung von in der Literatur nicht verfügbaren Henry-Koeffizienten

Vorgegebene Ziele
Im Labor sollen mit einem Waschflaschenaufbau unterschiedliche Quecksilberspezies vermessen werden. Ziel ist es, über das Verhältnis aus der Hg-Konzentration in der flüssigen Phase und der Hg-Konzentration in der Gasphase Aussagen über den Henry-Koeffizienten der Hg-Spezies zu erhalten.
Erzielte Ergebnisse
Vermessen wurden die Spezies HgCl_2, HgBr_2, HgI_2 sowie Mischungen aus diesen Spezies in den molaren Verhältnissen 50:50, 20:80 und 80:20. Es ist gelungen, den Henry-Koeffizienten der genannten Spezies im Temperaturbereich zwischen 40 und 70°C zu ermitteln. Die Ergebnisse waren reproduzierbar, so dass diese als belastbar und aussagekräftig angesehen werden können. Insbesondere unplausible Ergebnisse aus dem Vorläufervorhaben konnten korrigiert werden. Während der Messungen kam es zu erheblichen Problemen mit Kondensationseffekten und mit der eingesetzten Messtechnik, was immer wieder zu Fehlmessungen und Stillstandszeiten führte. Dabei liefert das Vorhaben wesentliche Erkenntnisse über die Anwendungsgrenzen des eingesetzten Materials. Aufgrund dessen konnte das im Antrag formulierte Versuchsprogramm nicht in vollem Umfang durchgeführt werden. Allerdings untermauern Messungen an einer Großanlage die Vermutung, dass neben $\text{Hg}(0)$ in jodidhaltigen Systemen mit HgI_2 die für die Hg-Emissionen relevante Quecksilberspezies gefunden ist.
Verwendung der Zuwendung
1 wissenschaftliche Mitarbeiter mit Hochschulabschluss der FS 1 in Teilzeit, anteilig 1 wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Fachhochschulabschluss in Teilzeit 1 Studierende der FS 1 in Teilzeit, anteilig
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
Die geleistete Arbeit geht aufgrund der aufgetretenen Probleme und die erarbeiteten Problemlösungen über den Umfang dessen hinaus, was im Antrag begutachtet und bewilligt wurde. Sie war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die benötigten Mehraufwendungen wurden von der Industrie und der FS1 finanziert.

2.5 Arbeitspaket 5

Vermessung unterschiedlicher Quecksilberspezies

Vorgegebene Ziele
Messtechnische Erfassung der unterschiedlichen Quecksilberspezies zur Validierung der Ergebnisse aus Arbeitspaket 4, quantitative Bestimmung dieser mit Hilfe der Ionenmobilitäts-spektrometrie
Erzielte Ergebnisse
Die qualitative Analyse von Quecksilber(II)-chlorid, Quecksilber(II)-bromid, Quecksilber(I)-acetat und Methylquecksilberchlorid ist unter Anwendung der IMS möglich. Allerdings können die Quecksilberspezies auch nach erfolgter Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat nicht unterschieden werden. Alternativ wurde geprüft, ob eine Speziierung mittels UV-VIS-Spektroskopie möglich ist. Dazu wurden in einer Vorabstudie die UV/Vis-Spektren von Quecksilber(II)-chlorid und Quecksilber(II)-bromid in wässriger Phase im Wellenlängenbereich von 800 bis 200 nm aufgenommen. Die ermittelten Extinktionskoeffizienten von HgBr_2 und HgCl_2 bei $\lambda=227$ nm unterscheiden sich um den Faktor 5, sodass diese Methode einen vielversprechenden Ansatz zur Erfassung der Quecksilberspezies darstellt. Weitere Untersuchungen über das Projektende hinaus sind geplant.
Verwendung der Zuwendung
1 wissenschaftliche Mitarbeiter mit Hochschulabschluss der FS2 1 Studierende der FS2 in Teilzeit
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
Die geleistete Arbeit entspricht dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

3 Ausführliche Beschreibung

Zentrales Thema der durchgeführten Arbeiten war die Ermittlung belastbarer Henry-Koeffizienten für die hinter industriellen Verbrennungsprozessen relevanten Quecksilberspezies. Neben einer Literaturrecherche nach veröffentlichten Stoffdaten, der kritischen Auseinandersetzung mit theoretischen Ansätzen zur Vorausberechnung von Henry-Koeffizienten sowie der Analyse experimentell ermittelter Henry-Koeffizienten standen eigene experimentelle Untersuchungen im Mittelpunkt der Arbeiten.

Eine Übersicht über mögliche Analyseverfahren befindet sich im Anhang.

3.1 Der Laboraufbau zur Bestimmung von Henry-Koeffizienten

3.1.1 Messaufbau

Zur Ermittlung der Henry-Koeffizienten wurde die Gasphase über einer wässrigen Quecksilberhalogenid-Lösung analysiert. Dazu wurde das Trägergas über ein Tauchrohr durch die Flüssigkeit geleitet. Die Sättigung des Gases mit Wasserdampf wurde mit zwei vorgeschalteten, mit Wasser gefüllten Waschflaschen realisiert. Zur Vermeidung von Tropfenmitriss wurden leere Waschflaschen ohne Fritten verwendet. Die Waschflaschen wurden in einem Trockenschrank (TS) temperiert. Abbildung 3.1 zeigt die Anordnung der Waschflaschen.

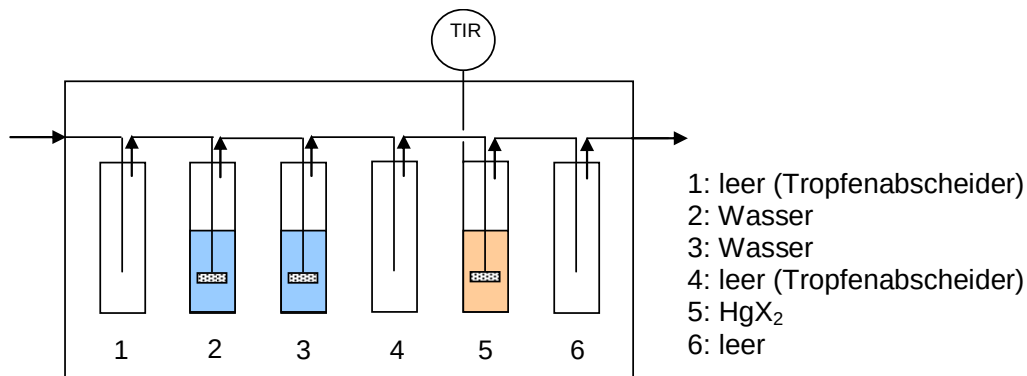


Abbildung 3.1: Realisierter Aufbau im Trockenschrank zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten.

Als Trägergas wurde Umgebungsluft angesaugt und durch die Waschflaschen im TS geleitet. Zur Vermeidung von Kondensation in den Transferschläuchen zu den Messgeräten wurden diese beheizt (180 °C). Anschließend strömte das Messgas durch den Quecksilbermonitor HM-1400TR (eignungsgeprüftes Gerät der Fa. Durag-Verewa), mit dem wahlweise $\text{Hg}_{\text{ges.}}$ oder $\text{Hg}(0)$ vermessen werden kann. Die nachfolgende Abbildung zeigt das Schema des Messaufbaus.

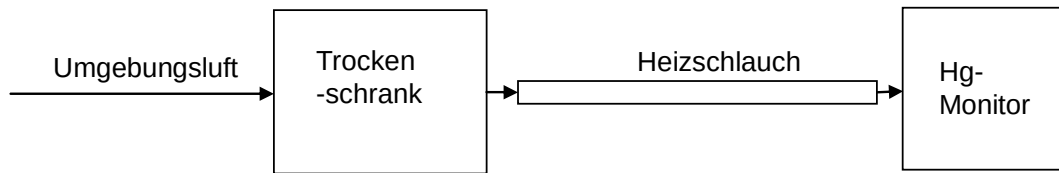


Abbildung 3.2: Messaufbau zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten mit dem HM-1400TR

Alternativ konnte die Hg(0)-Konzentration mit dem Quecksilberdampfmonitor VM-3000 (Fa. Mercury-Instruments) vermessen werden. Zum Schutz des Monitors wurden diesem eine Messgasaufbereitung und zusätzlich eine mit Eis gekühlte Sicherheitswaschflasche als weitere Kühlfalle vorgeschaltet. Zur Bestimmung der Gesamtquecksilberkonzentration wurde der Messaufbau durch eine Reduziereinheit erweitert. Daraus ergibt sich der in Abbildung 3.3 dargestellte Messaufbau:

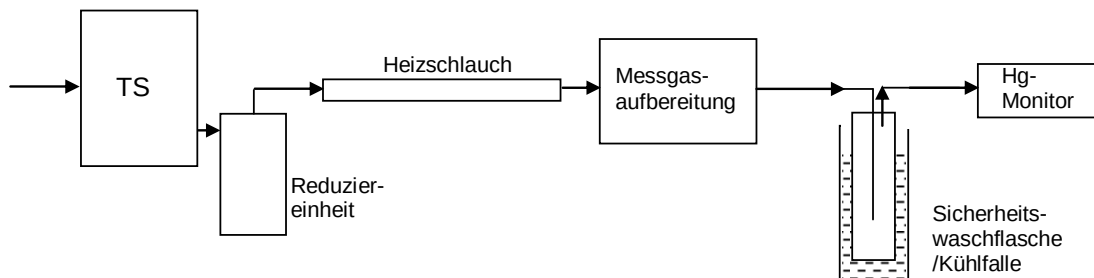


Abbildung 3.3: Messaufbau zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten mit dem VM-3000

Die Vermessung von Henry-Koeffizienten über einen Waschflaschenaufbau wurde von Kanefke [1] gewählt und bereits für das Vorläufervorhaben zur Realisierung der eigenen experimentellen Untersuchungen übernommen [2].

Auch aus den durch die Literaturrecherche gefundenen Versuchsaufbauten, mit denen experimentell Henry-Koeffizienten ermittelt wurden, ergaben sich keine Ansätze, die zur Vermessung praxisnaher Henry-Koeffizienten grundlegend besser geeignet wären.

Der gewählte Aufbau beinhaltet das Potenzial, betriebliche Wäscherparameter wie die Verweil- bzw. Kontaktzeit zwischen Gas und Flüssigkeit zu variieren. Vorteile bietet auch die Verwendung von Online-Messgeräten im Gegensatz zu diskontinuierlichen Analyseverfahren. Es ergeben sich keine Ungenauigkeiten durch die Mittelung über die Probenahmezeit; zusätzliche Fehlerquellen durch nachgelagerte Analysen werden ausgeschlossen. Ebenso wurde bei den Versuchen auf die Zugabe von Säuren zur Stabilisierung der Quecksilberlösungen verzichtet, so dass sichergestellt wurde, dass die gewonnenen Daten rein wässrigen Lösungen zuzuordnen sind.

3.1.2 Versuchsdurchführung

Die Vermessung der Henry-Koeffizienten sollte zunächst für die Quecksilberhalogenide HgCl_2 , HgBr_2 sowie für Mischungen dieser beiden Spezies durchgeführt werden. Zum „Einfahren“ der Anlage wurden die im Vorläuferverfahren gewählten Parameter eingestellt, um die vormals erzielten Ergebnisse zu verifizieren, siehe Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Parameter und Versuchsplan

	Untersuchung von Ein- und Zweiligandensystemen: $\text{Hg}(0)$ und Hg_{ges}
Parameter:	
Volumenstrom:	120 l/h
Temperatur:	2 K-Schritte von 40°C bis 70°C
Volumen _{Lösung} :	150 ml
Zeitintervalle	Temperatur einstellen, 15 min Temperatur halten (währenddessen alle 5 min und zu Beginn Werte notieren)
Zu notierende Werte:	$T_{\text{TS}}, T_1, T_2, c_{\text{Hg}_{\text{ges}}}, c_{\text{Hg}(0)}$
Konzentrationen:	
	HgCl_2 : 0,1 mmol Hg/l
	HgBr_2 : 0,01 mmol Hg/l
	$\text{HgCl}_2/\text{HgBr}_2$: 0,05 mmol Hg/l / 0,05 mmol Hg/l

Den Versuchen geht eine sorgfältige und im Ablauf strikt einzuhaltende Versuchsvorbereitung voraus mit:

- Kontrolle der Monitore durch Prüfgasaufgabe
- Ansetzen der Lösung
- Bestücken des Trockenschrankes
- Vorwärmen des Trockenschrankes
- Aktivieren der Aufzeichnung des Dataloggers

Zu Beginn eines jeden Versuches wird zunächst der Nullpunkt des Quecksilbermonitors geprüft, anschließend wird Prüfgas definierter Konzentration aufgegeben (Abbildung 3.4). Der Nullpunkt kann durch den Offset neu gesetzt werden, der Endpunkt kann durch Änderung des Spannfaktors angepasst werden.

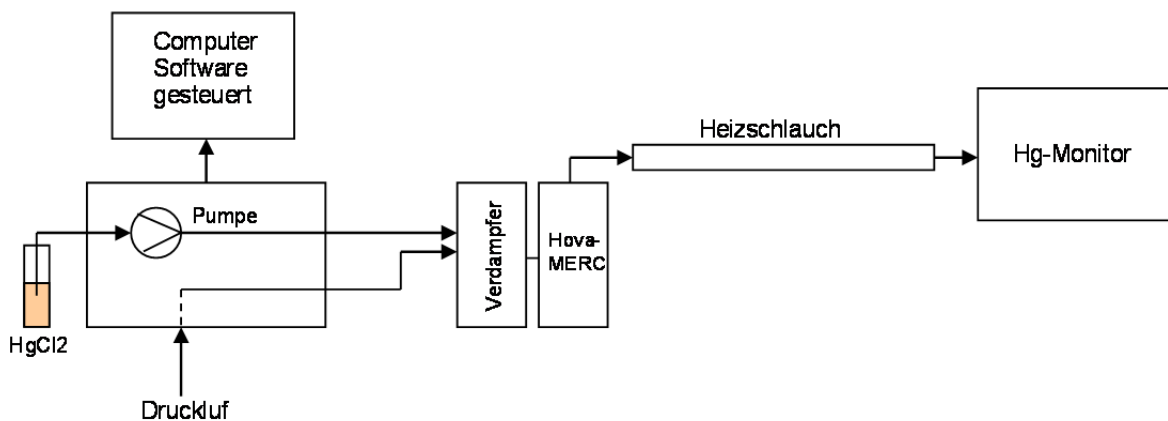


Abbildung 3.4: Prüfgasaufgabe

Die Quecksilberlösungen für die Versuche werden unmittelbar vor den Versuchen aus einer zuvor hergestellten Stammlösung angesetzt. HgCl_2 löst sich bei Raumtemperatur nur mäßig in Wasser, HgBr_2 wesentlich schlechter (und HgI_2 noch schlechter). Die Lösungen können zudem nicht durch Ansäuerung stabilisiert werden, da die Stoffdaten für das System $\text{HgX}_2\text{-H}_2\text{O}$ vermessen werden sollen und ein Teil des Quecksilbers durch Komplexbildung dem Gas-Flüssig-Gleichgewicht entzogen würde. Um die exakte Ausgangskonzentration zu bestimmen, wird deshalb von der Stammlösung sowie von der für den Versuch angesetzten Lösung eine Probe genommen. Diese wird mittels Kaltdampf-Atom-Adsorptions-Spektroskopie vermessen (Kaltdampf-AAS).

150 ml der frisch angesetzten Probenlösung werden in eine Waschflasche mit Fritte überführt. Diese wird gemäß Abbildung 3.1, Pos. 5 im Trockenschrank installiert. Sowohl an die erste Waschflasche als auch an die mit der Quecksilberlösung befüllten Waschflasche wird ein Thermoelement angeschlossen. Anschließend wird der Trockenschrank geschlossen.

Alle im Trockenschrank befindlichen Lösungen haben Raumtemperatur. In 5 K-Schritten wird der Trockenschrank bis auf 40 °C vorgeheizt. Nach jeder Temperaturerhöhung wird gewartet, bis die am Hg-Monitor gemessene Konzentration an Hg konstant ist.

Danach wird die Datenaufzeichnung über den Datalogger gestartet und die Temperatur quasikontinuierlich in 2 K-Schritten erhöht, siehe Tabelle 3.1.

Die Ermittlung der Messunsicherheiten ist im Anhang dargestellt.

3.1.3 Optimierung der Versuche

Es zeigte sich, dass es trotz der sehr aufwendigen Versuchsvorbereitung immer wieder zu erheblichen, teils nicht nachvollziehbaren Fehlmessungen kam, so dass am Ende der ersten Messkampagne über 50 % der Messungen verworfen werden mussten. Vor Aufnahme weiterer Messungen wurde deshalb eine umfangreiche Prüfung der Anlage und der verwendeten Messgeräte durchgeführt.

Systematische und anlageninterne Fehlerquellen

Starke Konzentrationsschwankungen innerhalb einer Messreihe sind logisch nur durch Tröpfchenbildung zu erklären. Kommt es zur Kondensatbildung im System, so kann sich im Gas enthaltenes Quecksilber im Kondensattröpfchen lösen und anreichern. Das (Wieder-)Verdampfen dieser Tröpfchen führt zu einer spontanen Freisetzung von Hg und damit zu einem Emissionspeak.

Nach Auftreten solcher Konzentrationsschwankungen wurde die Isolation zwischen dem Trockenschrank und der beheizten Messgasleitung bzw. zwischen Messgasleitung und Hg-Monitor verstärkt. Zusätzlich wurden die Leitungsübergänge extern beheizt und durch Umstellen der Geräte die Probegas führenden Leitungen verkürzt. Damit konnte der Tröpfchenbildung durch Kondensation deutlich entgegengewirkt werden.

Dennoch gab es immer wieder Messungen, in denen der Konzentrationsverlauf nicht stetig verlief (siehe z. B. Abbildung 3.8, Messung vom 29.11.2013), sondern deutliche Schwankungen aufwies. Da alle potentiellen Fehlerquellen bestmöglich ausgeschlossen wurden, gibt es dafür keine eindeutige Erklärung. Grundsätzlich gestaltet sich die Messung von Quecksilber als fehleranfällig. Auch kleinste Druck- und Temperaturänderung im System führen zu unplausiblen und nicht vergleichbaren Ergebnissen. Die Neigung des Quecksilbers, auf Oberflächen zu adsorbieren, ist so ausgeprägt, dass auch kleine Temperaturunterschiede im System immer wieder zu Ad- und Desorption von Quecksilber führen können. Schnell schwankende Quecksilberkonzentrationen werden aufgrund der Trägheit des Messgerätes zur Einstellung einer konstanten Hg-Konzentration ebenfalls nicht vollständig erfasst. Zudem haben Gerätekomponenten (z. B. 3-Wege-Hahn zur Umschaltung von Hg(0)- auf Hg(ges.)-Messung oder der Umsetzungsgang der Reduktionseinheit) wesentlichen Einfluss auf die Messung.

Fehlerquellen in den Messgeräten und der Messgasaufbereitung

Nach Abschluss der ersten Messkampagne ergab die Prüfung des verwendeten Hg-Analysators, dass sowohl der Nullpunkt sich nicht mehr stabil einstellen ließ als auch, dass sich der Spanfaktor außerhalb des vom Hersteller angegebenen Optimalbereichs befand. Beides ist auf Verschleiß/Alterung der entsprechenden Anlagenteile zurückzuführen. Der Nullpunkt ließ sich nach Austausch der Aktivkohle im Nullpunktfilter wieder stabil einstellen. Die Verschiebung des Spanfaktors, die auf eine verschmutzte Optik zurückgeführt wurde, konnte durch eine Reinigung des Photometers jedoch nicht behoben werden. Nach Prüfung des Gerätes im Werk musste das Photometer ausgetauscht werden. Daraus resultierte ein mehrwöchiger Versuchsstillstand.

Außerdem wurde festgestellt, dass das für die Reduktionseinheit verwendete Material eine schnelle Alterung zeigte, so dass nicht sicher gestellt war, dass über die Versuchsdauer das gesamte Hg(II) vor der Analyse zu Hg(0) reduziert wird. Deshalb wurden in einer zusätzlichen Messreihe unterschiedliche Materialien verschiedener Herstel-

ler untersucht. Diese Versuchsreihe wurde mit dem Hg-Monitor VM-3000 durchgeführt. Leider wurde festgestellt, dass es erhebliche Minderbefunde aufgrund unzureichender Umsatzraten von bis zu -40 % gab.

Um eine nahezu vollständige Reduzierung des Hg(II) zu Hg(0) sicher zu stellen, wurde zum einen das Material verwendet, das auch im Dauerbetrieb Umsatzraten von 96 % aufwies. Zum anderen wurde zusätzlich zu der im Hg-Monitor fest installierten Reduktionseinheit vorübergehend eine weitere Reduktionseinheit unmittelbar hinter dem Trockenschrank installiert.

3.2 Experimentell ermittelte Henry-Koeffizienten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen für die verschiedenen Quecksilberspezies dargestellt. Gemäß Antrag sollten neben den reinen Quecksilberhalogeniden und Mischungen aus diesen auch die Spezies $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{OH})_2$ vermessen werden. Darauf musste verzichtet werden. Die aufgezeigten Probleme führten neben den zeitlichen Verzögerungen dazu, dass entschieden wurde, die Anzahl der vermessenen Systeme zugunsten der Anzahl der Wiederholungsmessungen zu reduzieren. Der Absicherung von ermittelten Werte wurde Vorrang gegeben gegenüber der Vermessung neuer Systeme.

Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen, dass die Reduziereinheit und der Analysator von den unterschiedlichen Quecksilberspezies unterschiedlich stark beansprucht werden. Die Vermessung von HgI_2 führt deutlich früher zum Austausch der Verbrauchsmaterialien als HgCl_2 . Es liegen keine Erfahrungen vor, wie das System auf $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bzw. $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ reagiert. Das Risiko, nach einer entsprechenden Versuchsreihe wegen dann erforderlicher Wartungsarbeiten oder sogar Austausch von Geräteteilen einen weiteren längeren Stillstand zu haben, wurde vor dem Hintergrund der relativ kurzen Laufzeit nicht eingegangen.

3.2.1 Messungen mit Hg(0)

Zum Ansetzen der wässrigen Quecksilberhalogenid-Lösungen wurde Reinstwasser und Quecksilberhalogenide mit hoher Reinheit verwendet. Inwieweit es im System H_2O - HgX_2 dennoch aufgrund von Schmutzeffekten zur Bildung von Hg(0) kommt, wurde an einzelnen Versuchen beispielhaft überprüft. Dazu wurde zunächst durch Zu- und Abschalten der im Messgerät integrierten Reduktionseinheit sowohl Hg(0) als auch HgX_2 während der Versuche aufgenommen. Abbildung 3.5 zeigt exemplarisch den Konzentrationsverlauf der Hg(0)-Konzentration für unterschiedliche Quecksilberhalogenidlösungen und 2 verschiedene Hg-Konzentrationen in der Waschlösung.

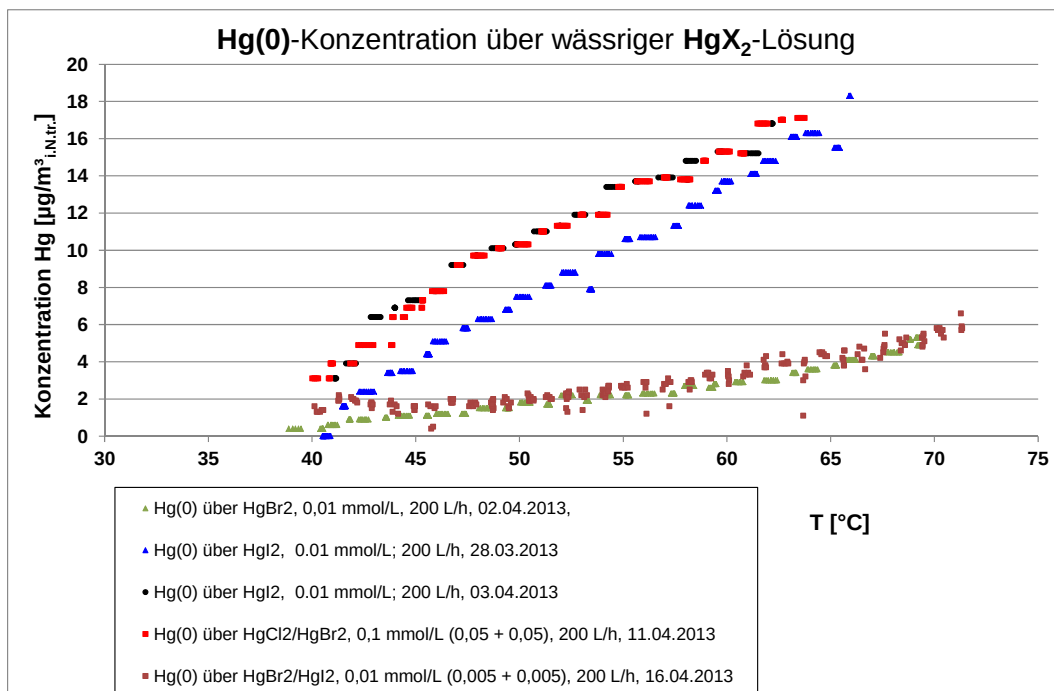
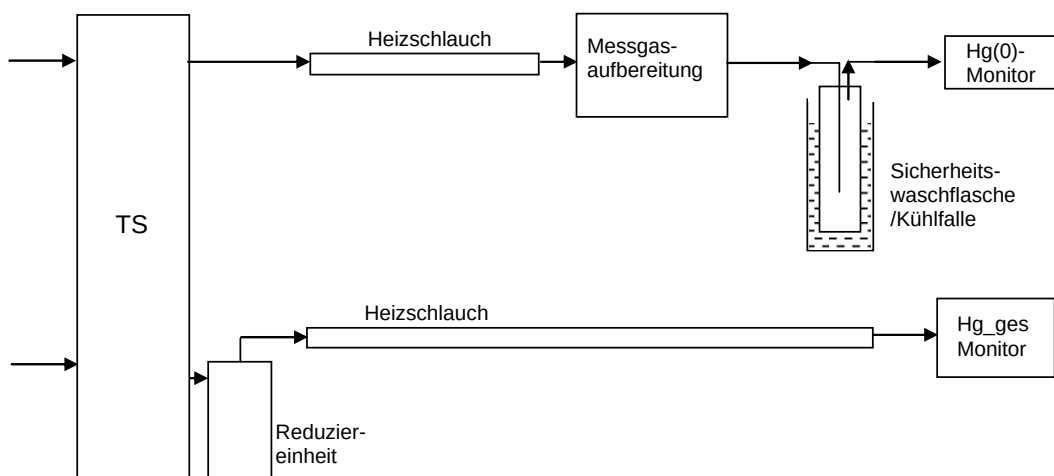


Abbildung 3.5: Hg-Konzentrationsverlauf für Hg(0) in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie die Abbildung zeigt, kann die generelle Abhängigkeit der Hg(0)-Emission von der Temperatur gut aufgezeigt werden. Allerdings führt das Zu- und Abschalten der Reduktionseinheit zu Totzeiten, so dass der Messwert über die einzelnen kurzen Messzeiten nahezu konstant ist (kleinen Stufen in der grafischen Darstellung). Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass ein gewisser Teil der als Hg(0) vermessenen Hg-Konzentration aufgrund von Ad- und Desorption aus der vorangegangenen Hg_{ges} -Messung stammt. Deshalb wurden weitere Hg(0)-Messungen durchgeführt.

Da zwei Hg-Monitore zur Verfügung standen und der Trockenschrank über genügend Platz verfügt, war es möglich, den Prozessstrang redundant parallel aufzubauen, siehe Abbildung 3.6.

Abbildung 3.6: Parallele Bestimmung von Hg(0) und Hg_{ges} .

Damit war es möglich, unter exakt gleichen Bedingungen sowohl Hg(0) als auch Hg(II) unabhängig voneinander zu vermessen. Trotz etwas voneinander abweichender Verläufe ergeben die Messungen, dass der Hg(0)-Anteil deutlich unterhalb 10 % liegt, siehe Abbildung 3.7.

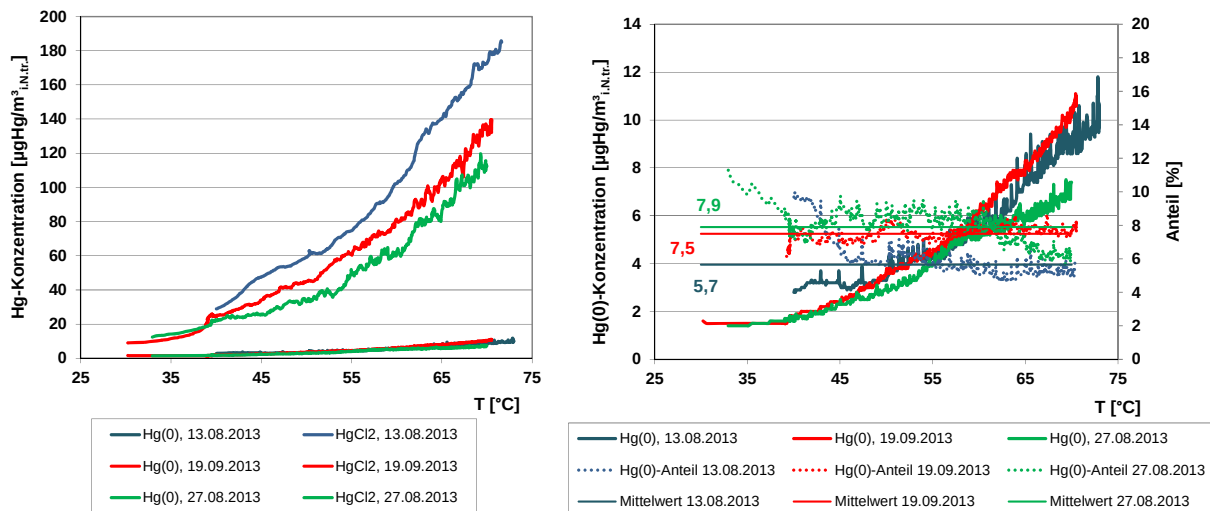


Abbildung 3.7: Parallele Messungen von Hg(0) und Hg(II) im Gas
links: Verlauf der Hg-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur,
rechts: Verlauf der Hg(0)-Konzentrationen und prozentualer Anteil an der Hg_{ges.}-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur

3.2.2 Messungen mit HgCl₂, HgBr₂ und HgI₂

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen für die Zweistoffsysteme H₂O-HgX₂ mit Chlorid, Bromid oder Jodid als X zusammengefasst. Als Parameter wurde der Durchfluss und damit die Kontaktzeit zwischen Gas und Flüssigkeit variiert. Außerdem wurde in einzelnen Versuchen die Verweilzeit verdoppelt, indem hinter der mit HgX₂-Lösung gefüllten Waschflasche eine zweite installiert wurde.

Entsprechend der unterschiedlichen Löslichkeiten und der unterschiedlichen Dampfdrücke der verschiedenen Quecksilberhalogenide wurden unterschiedliche Konzentrationen in den Waschlösungen eingestellt. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist durch die Betrachtung der auf die Quecksilberkonzentration in der Waschlösung normierten Hg-Gaskonzentration gegeben. Der Henry-Koeffizient der jeweiligen HgX₂-Spezies wird damit angegeben als Konzentration des Quecksilbers im Gas bezogen auf die Konzentration des Quecksilbers in der Waschlösung in $[(\mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{i.N.tr.}}) / (\text{mg Hg}/\text{L})]$.

Abbildung 3.8 zeigt den Verlauf der Hg-Konzentration über einer wässrigen HgCl₂-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur.

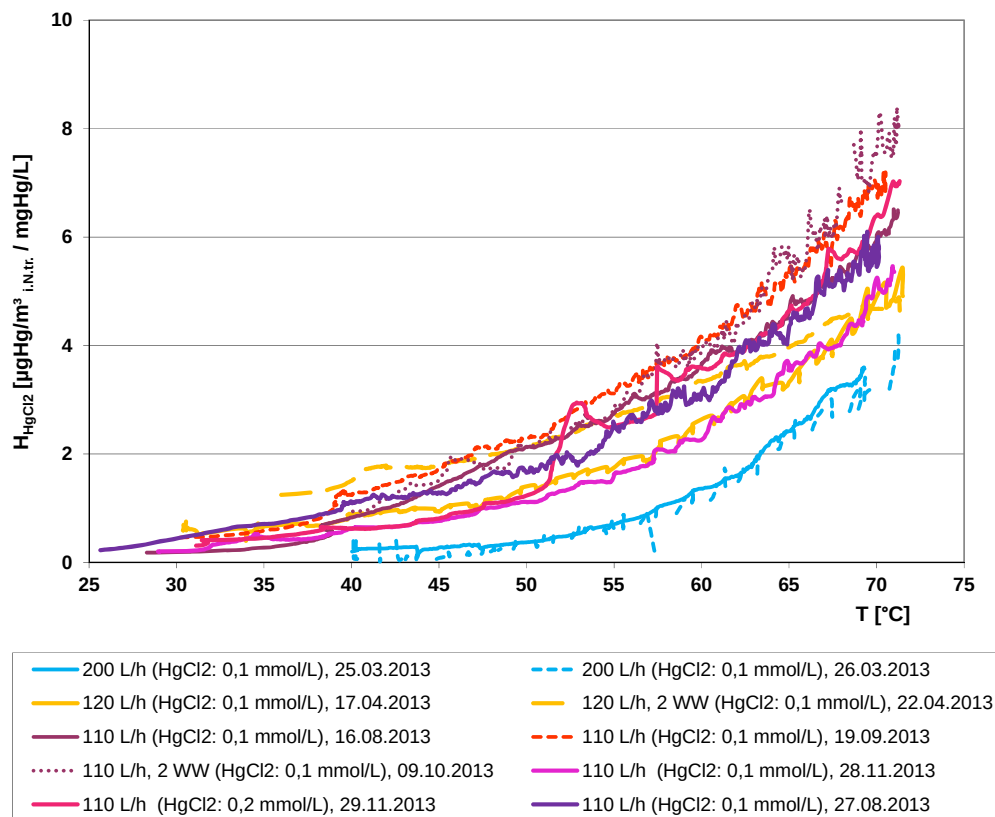


Abbildung 3.8: Henry-Koeffizient von HgCl_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Durchsätze

Zunächst wurden Messungen mit einem Durchsatz von 200 L/h durchgeführt, um die Messungen aus 2011 und die von Kanefke durchgeführten Messungen zu bestätigen. In beiden Fällen wurde eine gute Übereinstimmung erzielt.

Zum Ansaugen des Probengasvolumens verfügt der HM1400TR über eine integrierte Gaspumpe. Nach der Anlagenoptimierung wurde entschieden, für die weiteren Messungen den nominellen Volumenstrom des Messgerätes zu verwenden. Damit war der Durchsatz auf die maximale Fördermenge der Analysatorpumpe von ca. 110 L/h begrenzt.

Wie aus Abbildung 3.8 hervorgeht, ist bei einem Durchsatz von 200 L/h das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Die Verringerung des Gasvolumenstroms auf 120 bzw. 110 L/h führt zu einer Erhöhung der Quecksilberkonzentration in der Gasphase (scheinbare Erhöhung von H). Demgegenüber zeigte eine Verdoppelung der Verweilzeit durch eine zweite, mit wässriger HgCl_2 -Lösung gefüllte Waschflasche keine weitere signifikante Erhöhung des Henry-Koeffizienten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei einem Volumenstrom von 110 L/h das Gas-Flüssig-Gleichgewicht nahezu erreicht ist.

Um diese These zu untermauern, wurde der Volumenstrom durch Drosselung der Gaspumpe weiter reduziert, siehe Abbildung 3.9.

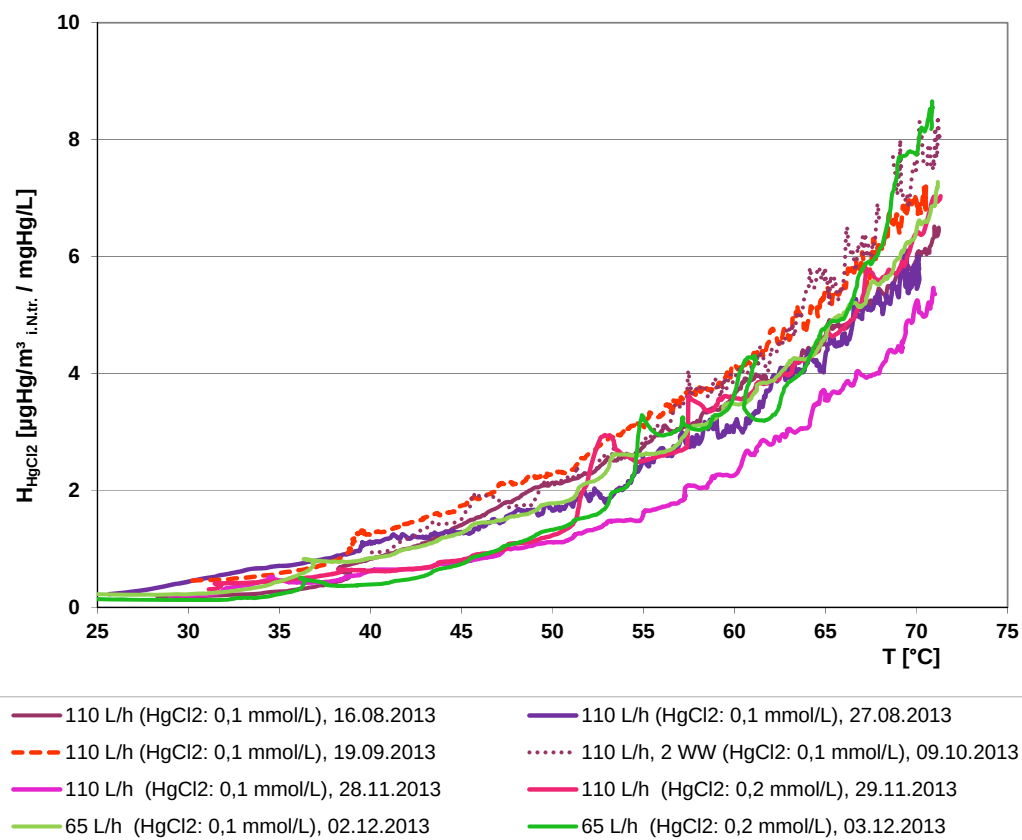


Abbildung 3.9: Henry-Koeffizient von HgCl₂ in Abhängigkeit von der Temperatur für niedrige Durchsätze

Auch eine Reduzierung des Volumenstroms um bis zu 40% auf 65 L/h ergab keine noch bessere Annäherung an das Gleichgewicht. Die Veränderung lag innerhalb der Schwankungsbreite. Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht über die ermittelten Henry-Koeffizienten für HgCl₂ für die unterschiedlichen Durchsätze.

Tabelle 3.2: Henry-Koeffizienten für HgCl₂ in Abhängigkeit vom Durchsatz und der Temperatur

Henry-Koeffizient [(µg/m³ i.N.tr.) / (mg/L)]		
	50 °C	65 °C
200 L/h	0,4	2,4
110 L/h	1,2 - 2,2	3,6 - 5,6
65 L/h	1,3 - 1,8	4,3

Abbildung 3.9 zeigt, dass trotz einer augenscheinlich guten Übereinstimmung der Messungen die Schwankungsbreite hoch ist. Zwischen niedrigstem und höchstem Wert liegt unabhängig von der Temperatur ein Faktor von ca. 1,6.

An einer Auswahl von Messungen für HgBr_2 soll beispielhaft dargestellt werden, wie fehlerbelastet viele der Messungen waren, ohne dass es dafür offensichtliche Gründe gab. Abbildung 3.10 zeigt die Ergebnisse für den ermittelten Henry-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur.

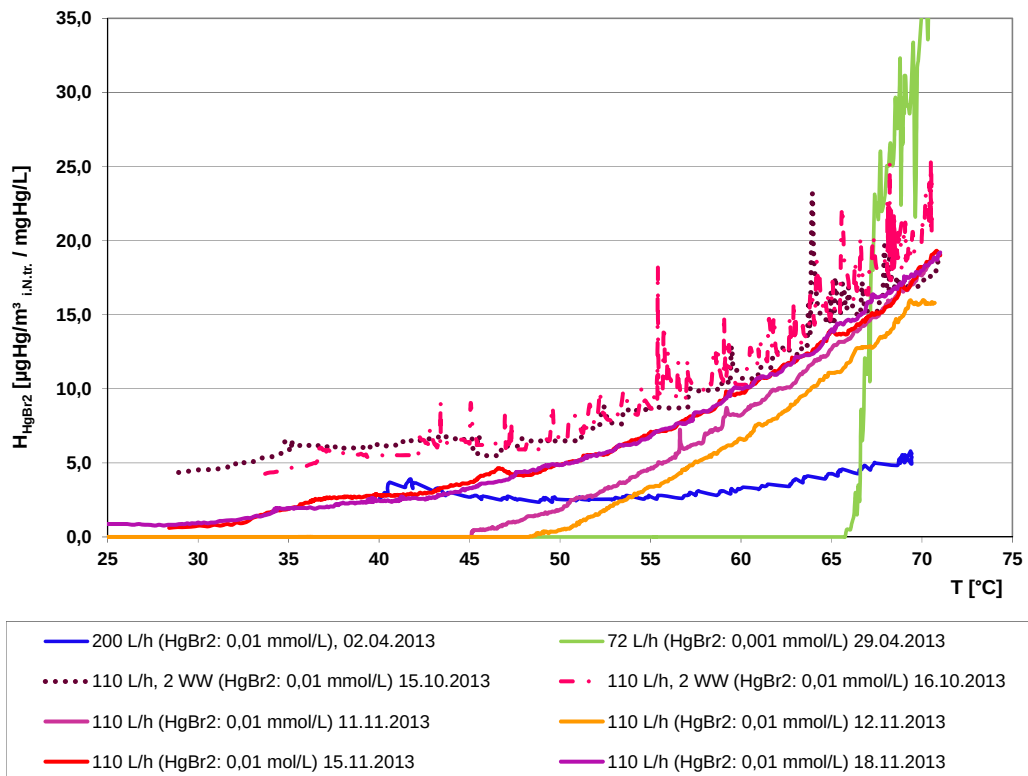
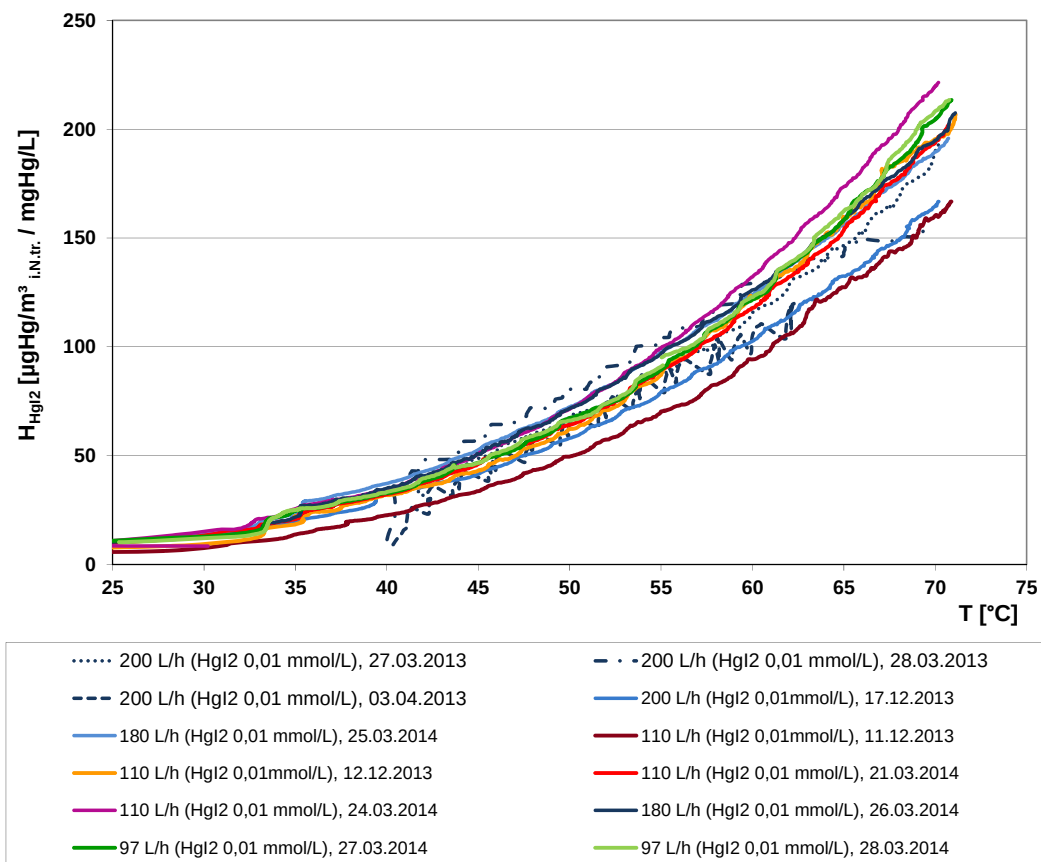


Abbildung 3.10: Henry-Koeffizient von HgBr_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Durchsätze

Für die „unerwarteten“ Kurvenverläufe wie z. B. für den 29.04.2013 und den 12.11.2013 gibt es keine befriedigenden Erklärungen. Weder sind sie auf anlagentechnische Schwachstellen zurückzuführen, noch auf Abweichungen in der Versuchsführung. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass fehlerhafte Werte vom Messgerät angezeigt werden z. B. aufgrund einer Nullpunktverschiebung. Unerwarteter Weise mussten viele der Messungen bei niedrigem Volumenstrom, der durch die Drosselung der Gaspumpe im Messgerät realisiert wurde, verworfen werden. Offensichtlich ist ein Betriebspunkt außerhalb des optimierten Bereichs problematisch.

Die Abbildung macht deutlich, dass bei der kontinuierlichen Vermessung des Henry-Koeffizienten unter betriebsnahen Bedingungen und bei Variation eines Parameters während einer Messung (hier Temperatur) für eine belastbare Aussage zur Lage des Henry-Koeffizienten es einer hohen Zahl an Wiederholungsmessungen bedarf, um die

erzielten Ergebnisse statistisch abzusichern. Die nachfolgende Abbildung 3.11 zeigt eine Auswahl der Ergebnisse für HgI_2 .



Abbildungung 3.11: Henry-Koeffizient von HgI_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Durchsätze

Auch für HgI_2 wurde der Durchsatz zwischen 200 L/h und knapp 100 L/h variiert. Abbildung 3.11 zeigt, dass die ermittelten Henry-Koeffizienten unabhängig vom Durchsatz alle im selben Wertebereich liegen. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass das Gas-Flüssig-Gleichgewicht sich für HgI_2 leichter bzw. schneller einstellt, als für HgCl_2 . Trotz der sehr guten Übereinstimmung der vermessenen Temperaturabhängigkeiten weichen der niedrigste und der höchste Wert um einen Faktor von ca. 1,4 voneinander ab (bei konstanter Temperatur). Damit besteht eine ähnlich große Abweichung wie bei den Messungen von HgCl_2 .

3.2.3 Messungen über Mischungen mit zwei Quecksilberhalogeniden

Zum Abschluss des Vorläufervorhabens 15975N wurden Messungen über äquimolaren Mischungen von $\text{HgCl}_2 + \text{HgBr}_2$, $\text{HgCl}_2 + \text{HgI}_2$ und $\text{HgBr}_2 + \text{HgI}_2$ mit jeweils einer Wiederholungsmessung durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten, dass die über der Mischung ermittelten Henry-Koeffizienten nahezu deckungsgleich mit den über

der Lösung des jeweils flüchtigeren Quecksilberhalogenids vermessenem verliefen. Diese Ergebnisse waren auf Basis der bekannten Stoffdaten (K-Werte für die Bildung der Hg-Spezies HgX_2 , HgY_2 und HgXY in der flüssigen Phase) nicht zu erklären. Von diesen Ergebnissen konnten keine plausiblen Aussagen zur Lage der Henry-Koeffizienten der gemischten Spezies HgXY abgeleitet werden. Der Überprüfung dieses Sachverhaltes kam deshalb eine besondere Bedeutung zu. Abbildung 3.12 zeigt die Ergebnisse von Messungen über äquimolaren Mischungen mit HgCl_2 und HgBr_2 . Entsprechend dem chemischen Gleichgewicht enthält die Lösung neben den Hg-Spezies HgCl_2 und HgBr_2 auch den gemischten Komplex HgClBr . Deshalb handelt es sich bei den angegebenen Werten nicht um verbindungsspezifische Henry-Koeffizienten, sondern um eine auf die $\text{Hg}_{\text{ges.}}$ -Konzentration in der flüssigen Phase normierte $\text{Hg}_{\text{ges.}}$ -Konzentration in der Gasphase.

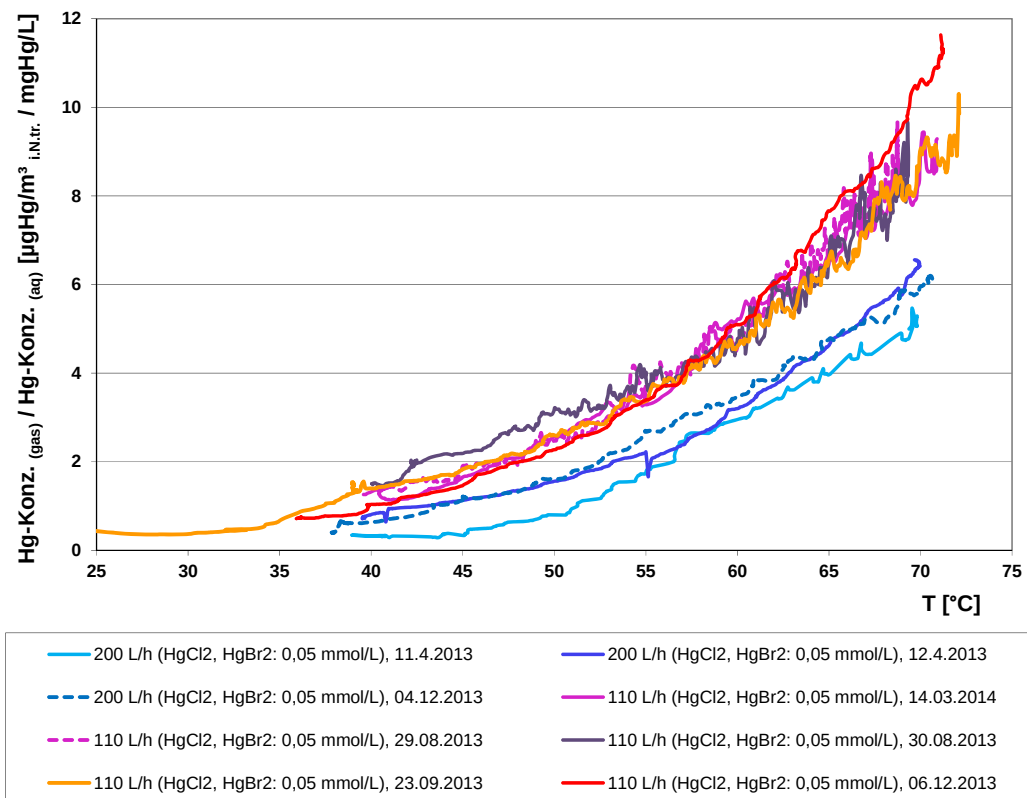


Abbildung 3.12: Als Henry-Koeffizient angegebene normierte Hg-Konzentration über äquimolaren Mischungen mit HgCl_2 und HgBr_2 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Durchsätze

Auch bei den Messungen für die Mischungen aus HgCl_2 und HgBr_2 ist ein Einfluss der Verweilzeit (variiert über den Gasdurchsatz) zu erkennen.

Im Vergleich zu den Henry-Koeffizienten der reinen Quecksilberhalogenide HgCl_2 und HgBr_2 zeigt sich, dass die in der Gasphase über der Mischung erzeugte $\text{Hg}_{\text{ges.}}$ -Konzentration zwischen denen der über dem Zweistoffsystemen $\text{H}_2\text{O}-\text{HgX}_2$ vermessenem liegt, siehe Abbildung 3.13. Zur Absicherung dieses Befunds wurden 14 Wiederho-

lungsmessungen durchgeführt, von denen 4 verworfen werden mussten. Außerdem wurden je zwei weitere Versuche mit den Verhältnissen $\text{HgCl}_2/\text{HgBr}_2$ von 0,8/0,2 und 0,2/0,8 durchgeführt. Abbildung 3.13 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen anhand ausgewählter Einzelmessungen und im Vergleich zu den Henry-Koeffizienten der reinen Quecksilberhalogenide:

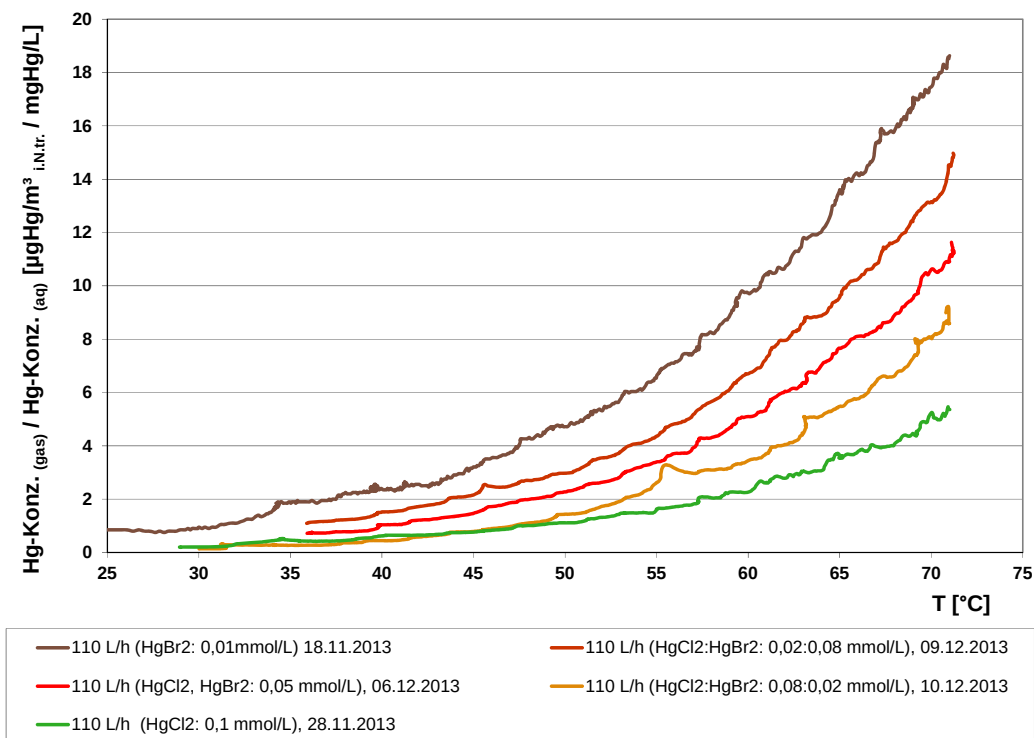
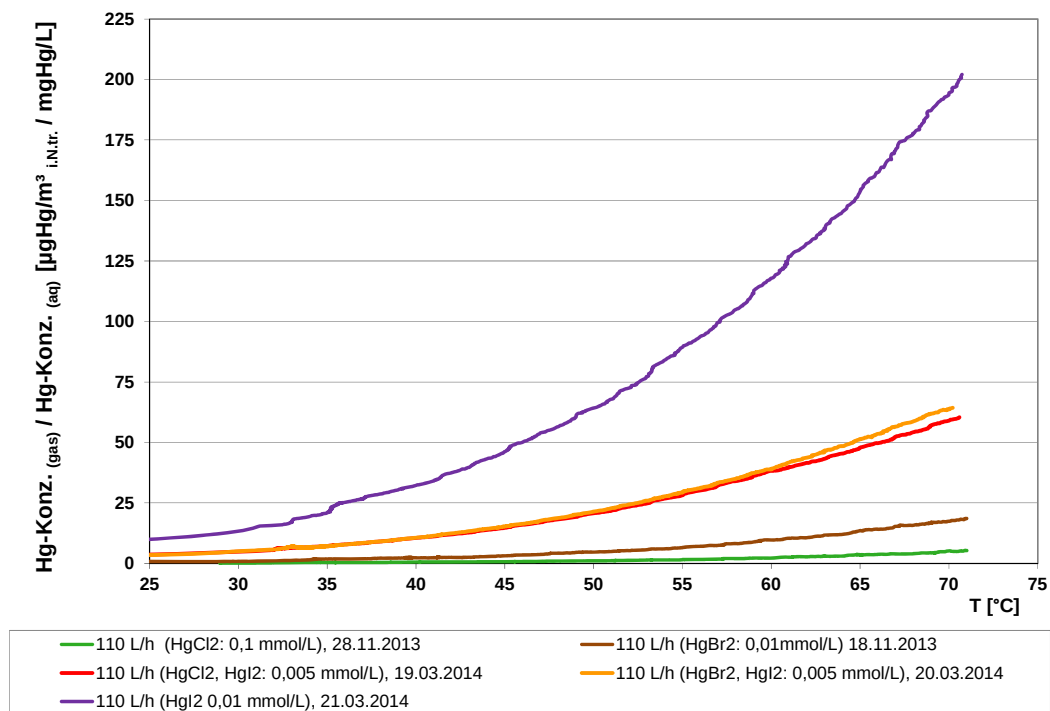


Abbildung 3.13: Als Henry-Koeffizient angegebene normierte Hg-Konzentration über Mischungen mit HgCl_2 und HgBr_2 im Vergleich zu den Henry-Koeffizienten von HgCl_2 und HgBr_2 in Abhängigkeit von der Temperatur

Erwartungsgemäß liegen die für die Mischungen vermessenen $\text{Hg}_{\text{ges.}}$ -Konzentrationen entsprechend dem Mischungsverhältnis zwischen denen der reinen Spezies. Allerdings ist für Temperaturen bis ca. 50 °C der Unterschied in der $\text{Hg}_{\text{ges.}}$ -Konzentration für niedrige Anteile an HgBr_2 an der Mischung bis zum äquimolaren Verhältnis gering und liegt innerhalb der Messgenauigkeit bzw. der Schwankungsbreite

Gemäß [3] bestehen bei äquimolaren Mischungen aus HgCl_2 und HgBr_2 die Hg-Verbindungen in der flüssigen Phase zu 70 % und damit zur Mehrheit aus HgClBr . Entsprechend hoch muss der Anteil des HgClBr an der $\text{Hg}_{\text{ges.}}$ -Konzentration sein. Mit den gemessenen Hg-Emissionen gemäß Abbildung 3.13 kann daraus geschlossen werden, dass der Henry-Koeffizient der gemischten Spezies HgClBr zwischen denen von HgCl_2 und HgBr_2 liegen muss, auch ohne dass ein Spezies genauer Nachweis möglich war, weder in der Gas- noch in der Flüssigphase.

Für die Systeme $\text{HgCl}_2 + \text{HgI}_2$ und $\text{HgBr}_2 + \text{HgI}_2$ wurden ebenfalls äquimolare Mischungen vermessen. Leider reichte die Projektlaufzeit für Messungen über Mischungen mit unterschiedlichen Molanteilen der HgX_2 -Spezies nicht mehr aus. Allerdings liefern die Messungen das einheitliche Ergebnis: Die Hg-Emission über der äquimolaren Mischung liegt zwischen den Emissionen der Spezies mit nur einer Ligandenart. Dieses Ergebnis wird in Abbildung 3.14 sichtbar.



Abbildungung 3.14: Als Henry-Koeffizient angegebene normierte Hg-Konzentration über Mischungen mit HgCl_2 , HgBr_2 und HgI_2 im Vergleich zu den Henry-Koeffizienten der reinen HgX_2 in Abhängigkeit von der Temperatur

Da gemäß [3] in keinem der betrachteten Systeme der Anteil der gemischten Spezies vernachlässigbar klein ist, kann auch für die Spezies HgClI und HgBrI vermutet werden, dass der jeweilige Henry-Koeffizient zwischen denen von HgCl_2 und HgI_2 bzw. zwischen HgBr_2 und HgI_2 liegt.

Allerdings kann auf Basis der Messergebnisse nicht einfach auf den Henry-Koeffizienten der gemischten HgXY zurück gerechnet werden, da ein messtechnischer Nachweis der Konzentrationen der einzelnen Hg-Spezies zurzeit nicht möglich ist.

Die Verteilung des Quecksilberinventars auf die Spezies lässt sich unter Verwendung in der Literatur veröffentlichter K-Werte zwar berechnen, bei einer derartigen Betrachtung muss aber außerdem berücksichtigt werden, dass die unterschiedlichen Spezies unterschiedliche Dampfdrücke haben, wobei für HgCl_2 und HgBr_2 die eigenen Messergebnisse und die daraus ermittelten Henry-Koeffizienten für weitere Berechnungen herangezogen werden könnten. Die Flüchtigkeit des gemischten Komplexes ist jedoch nicht bekannt.

Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der verschiedenen Spezies ist der Verlust der verschiedenen Spezies in die Gasphase nicht gleich. Damit ist die Mischung in der Flüssigkeit bezogen auf die Halogenide mit Beginn der Durchströmung mit Gas nicht mehr äquimolar; die Verteilung der Hg-Spezies in der flüssigen Phase verschiebt sich kontinuierlich. Eine entsprechende Berechnung der gemischten Henry-Koeffizienten würde also ohne messtechnischen Nachweis der Verteilungen auf einer Reihe von Annahmen beruhen, die nicht bewiesen sind. Das Ergebnis wäre also eine Spekulation und damit nicht zielführend.

Abbildung 3.14 ist dennoch eine Schlüsseldarstellung innerhalb des Projektes und für die Übertragung der Ergebnisse in die Praxis wesentlich. Sie macht deutlich, wie entscheidend die Waschwasserzusammensetzung für die Quecksilberemission ist. Bei gleicher Hg-Konzentration erhöht sich die Emission um den Faktor 3-4, wenn es sich bei der betrachteten ungeladenen und damit flüchtigen Spezies um Bromid anstatt Chlorid handelt. Handelt es sich um Jodid als Ligand resultiert daraus bei gleicher Hg-Konzentration eine weitere Emissionserhöhung um den Faktor 10-15 im Vergleich zum HgBr_2 .

Übertragen auf reale Systeme ergibt sich daraus eine Kernaussage des Projektes: Bei der Beurteilung von Quecksilberemissionen hinter Wäschersystemen muss unterschieden werden zwischen Waschsuspensionen mit und ohne Jodid. Enthält das System Jodid, so ist davon auszugehen, dass es sich bei den am Gas-Flüssig-Gleichgewicht beteiligten Spezies um HgI_2 handelt, da Jodid im Vergleich zu Bromid und Chlorid der weitaus stärkste Ligand ist.

Der Befund, dass die Emission über Lösungen mit mehr als einer Ligandenart zwischen den Emissionen der reinen HgX_2 liegen, relativiert die Notwendigkeit, den Henry-Koeffizienten der gemischten Quecksilberspezies HgXY zu kennen, um belastbare Prognosen für zu erwartende Quecksilberemissionen zu berechnen. In Systemen mit Ligandenüberschuss ergeben Berechnungen zur Speziesverteilung in der Waschlösung mit Hilfe der Stabilitätskonstanten, dass die Konzentrationen der gemischten Spezies im Vergleich zur Konzentration des stärksten Quecksilberhalogenids klein sind. Mit den gefundenen Ergebnissen zu den Henry-Koeffizienten ergibt sich daraus, dass der Einfluss der gemischten Spezies auf die Gesamt-Hg-Emission ebenfalls klein ist. Die in Abbildung 3.14 dargestellten Ergebnisse der Messungen vom 19.03.2014 ($\text{HgCl}_2 + \text{HgI}_2$) und vom 20.03.2014 ($\text{HgBr}_2 + \text{HgI}_2$) unterstreichen diese Aussage. Die Kurvenverläufe sind nahezu identisch, da im Verhältnis zum Iodid der Einfluss von Chlorid bzw. Bromid auf die Gleichgewichtslage nur gering ist.

Daraus ergibt sich für reale Anwendungen, dass es zunächst ausreicht, für eine erste Prognose die Konzentration der ungeladenen Quecksilberspezies HgX_2 mit dem stärksten Liganden in der Waschlösung zu kennen, um daraus über den Henry-Koeffizienten die zu erwartende Hg-Reingaskonzentration abzuschätzen.

Bei Kenntnis der Waschwasserszusammensetzung lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Quecksilberspezies mit Hilfe der Stabilitätskonstanten einfach berechnen. Eine entsprechende Excel-Tabelle ist auf der Homepage des IUTA hinterlegt¹, siehe auch die Beispielrechnung im Anhang.

3.2.4 Weiterführende Untersuchungen

Im Folgenden werden zusätzliche Untersuchungen dargestellt, die durch die Arbeiten innerhalb des Projektes motiviert waren. Die Untersuchungen wurden durch die freundliche Überlassung von Ergebnissen betrieblicher Messungen möglich.

Die Dominanz des Jodids auf die Quecksilberemissionen wird durch Messungen an verschiedenen Linien einer Siedlungsabfallverbrennungsanlage unterstrichen. Diese Linien sind mit einer zweistufigen Wäsche und einem Festbettadsorber mit Herdofenkoks (HOK) ausgerüstet. Untersucht wurden die Konzentrationen von Quecksilber und von Iodid am HOK. Abbildung 3.15 zeigt die Ergebnisse von 48 Einzelmessungen im Zeitraum von 2 Jahren.

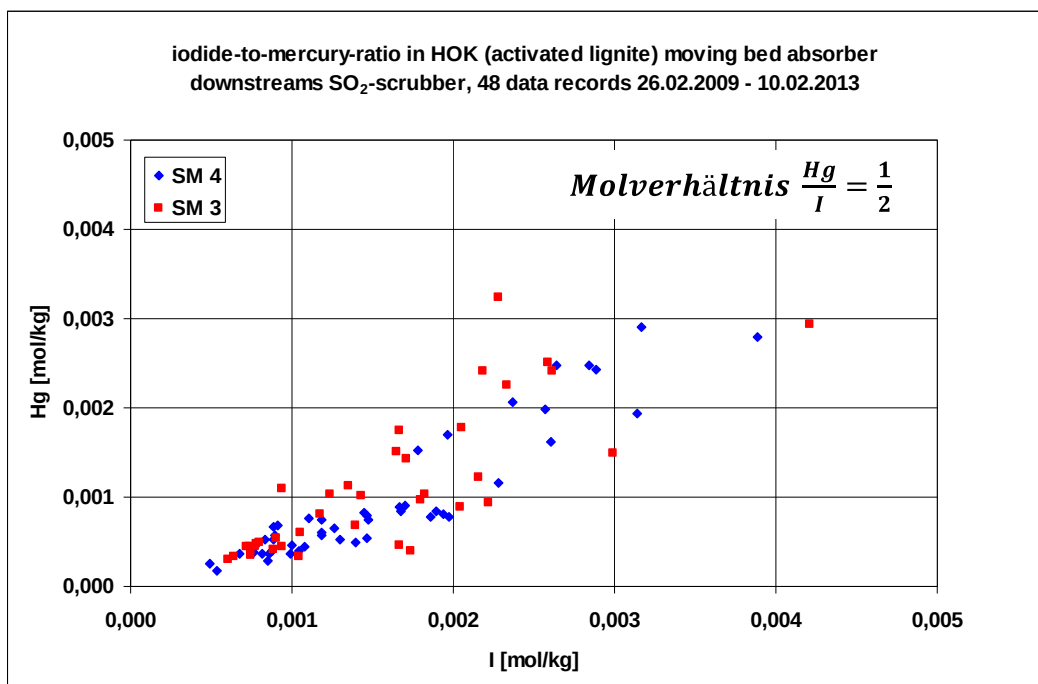


Abbildung 3.15: Abhängigkeit zwischen der Quecksilber- und der Jodidkonzentration am Herdofenkoks eines Festbettadsorbers hinter Wäsche aus [4]

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass das molare Verhältnis der Hg:I-Konzentrationen in guter Näherung 1:2 entspricht. Eine gezielte Absenkung der Hg-Konzentration in der Waschsuspension der Wäsche führte zu einer entsprechenden Absenkung der Quecksilber und der Jodidkonzentration am HOK.

Dieser Befund spricht eindeutig dafür, dass es sich bei dem zweiwertigen Quecksilber im Gas hinter der Wäsche um HgI_2 handelt.

Da die Jodidkonzentration im Verhältnis zu der des Quecksilbers im Wäscher groß ist folgt daraus, dass Quecksilber(II) das Jod als HgI_2 aus dem Wäscher ins Reingas der betrachteten Stufe schleppt.

Eine weitere Möglichkeit, relativ einfach und kostengünstig zu einer Einschätzung der Quecksilber- und Liganden-Verhältnisse in einem bestehenden Wäschersystem zu kommen, wird im Folgenden dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen der Hg-Reingaskonzentration und dem Verhältnis aus Liganden- zu Quecksilberkonzentration in der Waschflüssigkeit ist schon seit längerem bekannt, siehe z. B. [5]. Abbildung 3.16 zeigt die Konzentration an zweiwertigem Quecksilber hinter einer Wäscherstufe in Abhängigkeit von dem Verhältnis aus molarer Konzentration von Cl/Hg im Waschwasser.

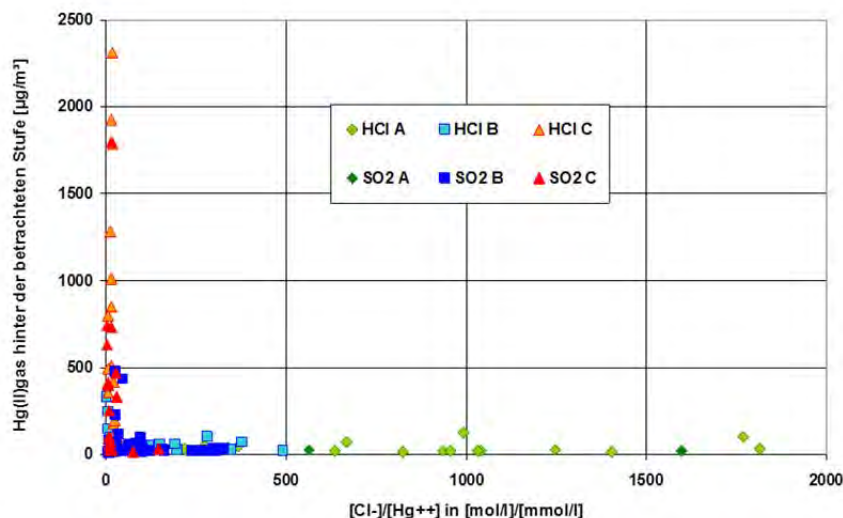


Abbildung 3.16: Hg(II) -Konzentration im Gas hinter einer Waschstufe über dem molaren Verhältnis aus $\text{Cl}/\text{Hg(II)}$ in der Waschlösung

Diese Darstellung kann für eine erste Einschätzung der Wäscherhältnisse herangezogen werden:

„Messpunkte mit hohen Hg(II) -Konzentrationen sind nicht zwangsläufig auf einen schlechten Stoffaustausch zurückzuführen. Solange ein System mit hohen Quecksilberreingasgehalten auf der Kurve liegt, ist die Ertüchtigung der Anlage durch die Optimierung der Düsen oder die Nachrüstung von Füllkörpern nicht zielführend. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass zunächst die Zusammensetzung der Waschwässer bekannt sein muss, bevor in physikalische Ertüchtigungsmaßnahmen investiert wird“ [5].

Bei zweistufigen Wäschersystemen sind Gasmessungen hinter der ersten Waschstufe jedoch oft nicht oder nur schwer möglich. Untersuchungen haben nun ergeben, dass als einfache und kostengünstige Alternative stellvertretend für die Hg-Konzentration im Gas

genauso gut die Quecksilberkonzentration im Waschwasser der zweiten Waschstufe für eine Einschätzung der Hg-Abscheidung in der ersten Waschstufe herangezogen werden kann. Der in Abbildung 3.16 dargestellte Zusammenhang findet sich auch, wenn anstatt Chlorid z. B. Jodid als Ligand betrachtet wird. Abbildung 3.17 zeigt die Auftragung der Hg(II)-Konzentration im Waschwasser eines SO₂-Wäschers über dem molaren Konzentrationsverhältnisses von Cl/Hg und im Vergleich dazu Abbildung 3.18. die Auftragung über dem molaren Konzentrationsverhältnisses von I/Hg.

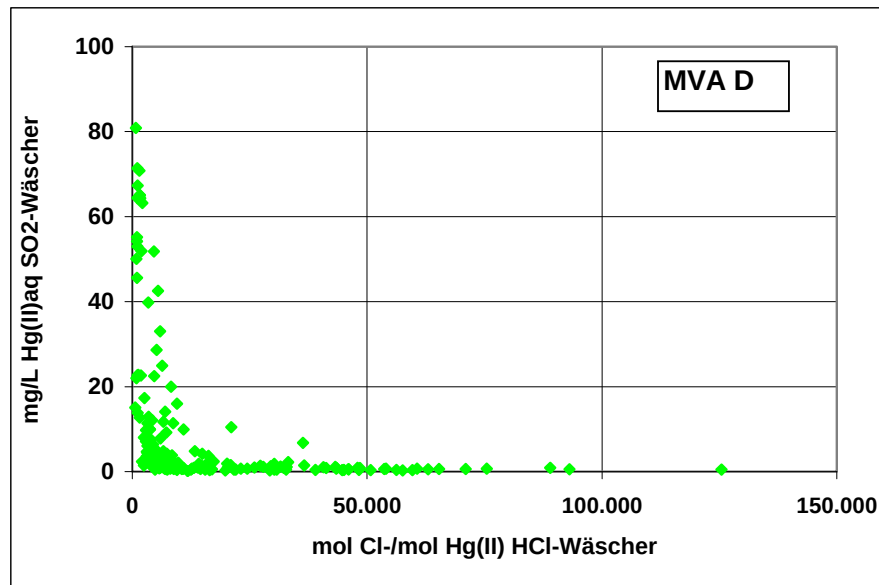


Abbildung 3.17: Hg(II)-Konzentration im Gas hinter einer Waschstufe über dem molaren Verhältnis aus Cl/Hg(II) in der Waschlösung

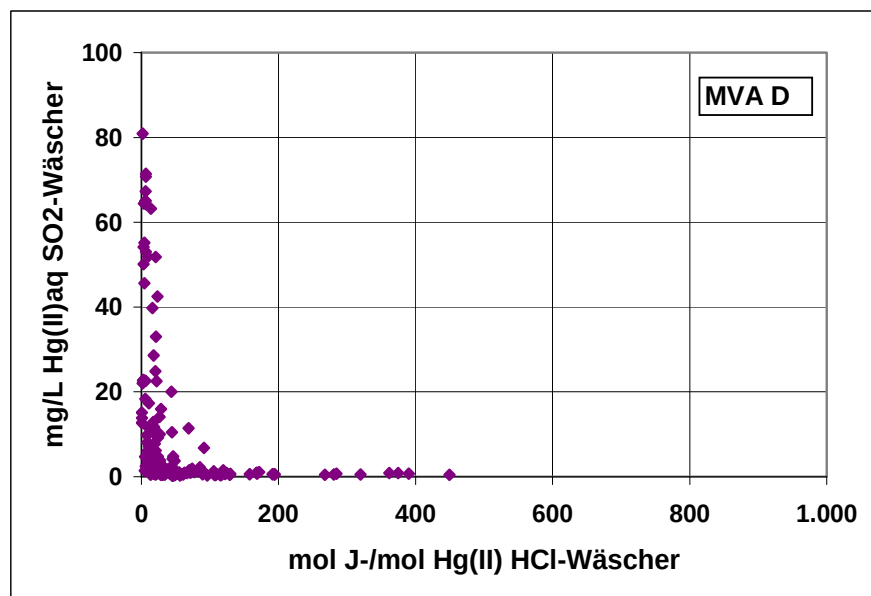


Abbildung 3.18: Hg(II)-Konzentration im Gas hinter einer Waschstufe über dem molaren Verhältnis aus I/Hg(II) in der Waschlösung

Zur generellen Einschätzung, ob hohe Hg-Reingasgehalte dem Gas-Flüssig-Gleichgewicht entsprechen, oder auf einen unzureichenden Stoffaustausch zurückzuführen sind, ist die dargestellte Auswertung ausreichend. Eine exakte Ligandenkonzentration, die im Grenzfall eine ausreichende Hg-Abscheidung garantiert, ist auf Basis dieser Darstellung nicht möglich, da immer die Summe der Liganden die Verteilung des Quecksilbers auf die verschiedenen Spezies und damit auch den Grad der Komplexbildung bestimmt. Abbildung 3.18 enthält also auch Messpunkte, in denen eine niedrige Jodidkonzentration aufgrund hoher Konzentrationen an Chlorid bzw. Bromid nicht zu einer entsprechend hohen Quecksilberkonzentration hinter der Stufe führte, oder Messpunkte in denen trotz mittlerer Jodidkonzentration aufgrund niedriger Chlorid- bzw. Bromidkonzentrationen vergleichsweise hohe Hg-Konzentrationen gemessen wurden.

Wiederum wird deutlich, dass die Kenntnis der Waschwasserzusammensetzung eine Schlüsselrolle in der Bewertung bestehender Wäschersysteme und der Festlegung von Ertüchtigungsmaßnahmen spielt.

3.3 Berechnung von Henry-Koeffizienten

Ein Ziel des Projektes war es, eine allgemeingültige Rechenvorschrift zur Berechnung von Henry-Koeffizienten zu finden bzw. zu entwickeln, deren Ergebnisse verlässlich die in der Praxis gefundenen Werte abbildet, um somit eine Basis für Auslegungsberechnungen zu schaffen.

Tabelle 3.3 listet unterschiedliche in der Literatur verfügbare Ansätze auf, die auf ihre Anwendbarkeit geprüft wurden.

Tabelle 3.3: Zusammenstellung theoretischer Ansätze zur Berechnung von Henry-Koeffizienten

Quelle	Spezies	theoretischer Ansatz / benötigte Daten
Kanefke [6]	HgBr ₂ , HgCl ₂	Anpassung gegebener Datensätze über Clausius-Clapeyron-Gleichung
Clever et al. [7]	HgCl ₂ HgBr ₂ HgJ ₂	Löslichkeitsdaten und Quecksilberdampfdrücke
Lukas, Krissmann [8]	Allgemein	chemische Potenziale (Druckabhängigkeit wird vernachlässigt)
Seinfeld [9], Denbigh [10]	Allgemein	Anpassung gegebener Datensätze über van't Hoff-Gleichung
Abraham et. al.[11]	Hg(0) und Hg(II)	Berechnung über sog. Deskriptoren
Carroll [12]		Halbempirischer polynomischer Ansatz

Sowohl Kanefke [6] als auch Seinfeld [9] und Denbigh [10] leiten aus bekannten thermodynamischen Zusammenhängen Gleichungen zur Berechnung von Henry-Koeffizienten ab. Die Gleichungen enthalten Parameter, die an das jeweils betrachtete System angepasst werden müssen. Die Anwendung dieser Gleichungen auf vermessene Datensätze zeigt jedoch, dass die angepassten Parameter nicht nur für Henry-Koeffizienten unterschiedlicher Spezies voneinander abweichen, sondern dass auch die für eine Spezies ermittelten Parametersätze, wenn sie für verschiedene Messungen angepasst wurden, deutlich voneinander abweichen.

Da das Konzept, das von Kanefke für den Aufbau der Laboranlage verwendet wurde, auch als Basis der im Projekt verwendeten Laboranlage diente, soll der Sachverhalt am Beispiel der Arbeiten von Kanefke verdeutlicht werden. Die folgende Gleichung und die angepassten Parameter sind aus [6] entnommen:

Zur Berechnung von Henry-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur wird der aus der idealen Gasgleichung, dem Henryschen Gesetz und der Clausius-Clapeyron-Gleichung abgeleiteter Zusammenhang gemäß Gl. 1 postuliert:

$$H(\vartheta) = A \cdot \left(1 - \frac{\vartheta}{273,15} \right) \cdot \exp \left[\frac{B}{\frac{\vartheta}{273,15} + 273,15} \right] \quad \text{Gl. 1}$$

mit ϑ als Waschwassertemperatur in °C und den dimensionslosen Anpassungskoeffizienten A und B.

Dieser Zusammenhang gilt für Zweistoffsysteme ohne Ligandenüberschuss (z. B. $\text{H}_2\text{O}/\text{HgCl}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{HgBr}_2$). Mit Gl. 1 wurden nun sowohl Datensätze, die der Literatur entnommen wurden, als auch eigene Messungen modelliert. In Tabelle 3.4 sind die Koeffizienten A und B wiedergegeben, die zur Anpassung von Gl. 1 an die jeweiligen Datensätze ermittelt wurden.

Tabelle 3.4: Anpassungskoeffizienten für die Modellierung von Henry-Koeffizienten, Ergebnisse für unterschiedliche Datensätze

Stoffsystem	Anpassung an Literaturdaten		Anpassungen an Messungen von Kanefke	
	A	B	A	B
$\text{HgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$	2,324502E+09	-7,44E+3	1,014082E+18	-1,33E+04
$\text{HgBr}_2/\text{H}_2\text{O}$	3,164449E+10	-7,44E+3	2,494559E+18	-1,33E+04

Es wird deutlich, dass die für die Modellierung ermittelten Koeffizienten sehr stark voneinander abweichen können, obwohl es sich um dasselbe Stoffsystem handelt. Leider sind die unterschiedlichen Koeffizienten nicht durch abweichende Versuchsparameter begründet. Letztlich handelt es sich um eine mathematische Anpassung ungeachtet der thermodynamischen Zusammenhänge, die das vermessene System bestimmen. Damit macht es jedoch keinen Unterschied, ob die verwendete Gleichung aus bekannten thermodynamischen Zusammenhängen abgeleitet wurde oder unter mathematischen Gesichtspunkten als passend erscheint (auch Excel bietet unterschiedliche Basisgleichungen zur Berechnung von Ausgleichskurven an).

Klare Aussagen zu Möglichkeiten und Grenzen der Vorausberechnung von Henry-Koeffizienten finden sich in [12]. „Henry's Law Revisited“ bildet den Abschluss einer Trilogie, die zwischen 1991 und 1999 erschienen ist und die von Carroll durchgeführten Arbeiten zum Henryschen Gesetz (ohne Einschränkung auf bestimmte Stoffe) zusammenfasst. Carroll beschreibt den Sachverhalt wie folgt:

Zur Formulierung von Gleichungen zur Berechnung von Henry-Koeffizienten bedarf es vermessener Datensätze, da diese die einzig verlässliche Quelle sind. Die in Standard-Tabellenwerken (wie sie auch für die Zusammenstellung verfügbarer Stoffdaten (AP1) verwendet wurden, z. B: [13]-[16]) enthalten i. d. R. durch Messungen gewonnene bzw. abgesicherte Daten. Dennoch gibt es Bedenken, diese zu empfehlen. Für bestimmte Systeme bzw. Betriebsbedingungen gibt es oft keine Alternative zu eigenen Messungen.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante wird Gl. 2 herangezogen:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{ij}}{\partial T} \right) = - \frac{\Delta h_{sol}^{\infty}}{RT^2} \quad \text{Gl. 2}$$

mit der Enthalpie der Lösung Δh_{sol}^{∞} und der allgemeinen Gaskonstante R .

Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Enthalpie der Lösung konstant ist, ergibt sich:

$$\ln H_{ij} = A + \frac{B}{T} \quad \text{Gl. 3}$$

Da diese vereinfachende Annahme in der Realität jedoch nicht zutrifft, wird die Anwendung von Gl. 3 nur für die Anpassung von Henry-Koeffizienten innerhalb eines engen Temperaturbereichs empfohlen.

Carroll gibt zwei weitere Grundgleichungen zur Anpassung von Henry-Koeffizienten an, die üblicherweise Verwendung finden, Gl. 4

$$\ln H_{ij} = A + B \cdot T + \frac{C}{T} + D \cdot \ln T \quad \text{Gl. 4}$$

mit den Anpassungskoeffizienten A, B, C und D und Gl. 5

$$\ln H_{ij} = \sum_{k=0}^n \frac{a_k}{T^k} \quad \text{Gl. 5}$$

Wie für Gl. 4 werden auch für Gl. 5 typischer Weise nur 4 Summanden berücksichtigt. Anpassungsgleichungen gemäß Gl. 4 finden sich für Quecksilber und seine Halogenidverbindungen z. B. bei Clever et al. [7].

Je mehr Daten verfügbar sind und je weiter der durch die Daten abgedeckte Temperaturbereich reicht, desto genauer kann die Temperaturabhängigkeit eines Systems durch die verwendete Gleichung beschrieben werden. Grundsätzlich gilt jedoch: Die Gleichungen sind nicht zur Vorausberechnung geeignet, die angepasste Beziehung kann nur zur Extrapolation verwendet werden, zur Übertragung der durch Messungen abgesicherten Abhängigkeit auf andere Drücke, Temperaturen oder Zusammensetzungen.

Ein weiterer Ansatz zur Berechnung von Henry-Konstanten findet sich bei Luckas und Krissmann [8]. Hier wird der Henry-Koeffizient mit Hilfe der chemischen Potentiale gemäß Gl. 6 berechnet.

$$H_{i,LM}^m(T, p^0) = \frac{p^0}{m^*} \cdot \exp \left[\frac{\mu_i^{*,m}(T, p^0) - \mu_{0i}^{ig}(T, p^0)}{RT} \right] \quad \text{Gl. 6}$$

mit dem Druck im Standardzustand p^0 (= 1 MPa), dem chemischen Potenzial des idealen Gases μ_{0i}^{ig} und dem chemischen Potenzial der ideal verdünnten Lösung μ_i^{ivL} . Die Druckabhängigkeit wird vernachlässigt, da es sich bei den betrachteten Prozessen um Normaldruckprozesse handelt, d. h. um Prozesse, deren Betriebsdruck bei 1013 mbar liegt. Die chemischen Potentiale können nach Gl. 7 aus den partiellen molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_f h_i^0$, den partiellen molaren 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 berechnet werden.

$$\mu_i^{ref}(T, p^0) = \Delta_f g_i^{0,ref} \frac{T}{T^0} + \Delta_f h_i^{0,ref} \left(1 - \frac{T}{T^0} \right) + \int_{T^0}^T c_{p,i}^{ref}(T) dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}^{ref}(T)}{T} dT \quad \text{Gl. 7}$$

Damit wird die Berechnung der Henry-Koeffizienten zunächst auf Standard-Stoffdaten des betrachteten Systems zurückgeführt; diese sind normalerweise, soweit verfügbar, für 20 °C bzw. 25 °C tabelliert. Werte für höhere Temperatur sind eher selten zu finden. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten muss dann wiederum über eine Korrelation abgeschätzt oder an vermessene Werte angepasst werden. Außerdem

werden Abweichungen vom Gleichgewicht, die je nach betrieblicher Anwendung nicht fix sondern anlagenspezifisch sind, nicht berücksichtigt.

Wie leicht ersichtlich ist, eignet sich Gl. 6 eher weniger für einfache Handrechnungen zur Abschätzung des zu erwartenden Quecksilbergehalts im Gas hinter Wäscher. Allerdings besteht die Möglichkeit, dafür kommerziell erhältliche Simulationssoftware zur Berechnung von chemischen Gleichgewichten einzusetzen. Die folgende Abbildung 3.19 zeigt den Vergleich der eigenen Messungen mit berechneten Ergebnissen. Für die Rechnungen wurde das Programm HSC Chemistry™ verwendet, das am IUTA zur Verfügung steht. Bestandteil der Simulationssoftware ist eine umfangreiche Stoffdatenbank.

Während die Übereinstimmung aus Rechnung und Messung für HgCl_2 noch ganz gut ist, führt der berechnete Henry-Koeffizient für HgBr_2 zu einer Unterschätzung der HgBr_2 -Gaskonzentration. Demgegenüber werden für HgI_2 mit HSC im Vergleich zu den durch die Messungen gefundenen Werten zu hohe Henry-Koeffizienten berechnet.

Unabhängig von der Quecksilberspezies wird jedoch deutlich, dass die gravierendste Abweichung auf die in der Simulation hinterlegte Temperaturabhängigkeit zurückzuführen ist. Für die Korrelation wird Gl. 8 verwendet.

$$cp = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{C \cdot 10^5}{T^2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Gl. 8}$$

Für die Anpassungskoeffizienten sind die in Tabelle 3.5 gelisteten Werte hinterlegt.

Tabelle 3.5: Anpassungskoeffizienten für die Temperaturabhängigkeit von $c_{p,i}$

Spezies	Anpassungskoeffizienten				zwischen	
	A	B	C	D	T1	T2
	J/(mol*K)				K	K
HgCl_2 (g)	61,558	1,129	-3,326	-0,425	298,15	1400
HgCl_2 (aq)	-40933,212	170347,327	7235,793	-	273,15	333,15
	-895,846	3210,304	407,941	-2625,396	333,15	473,15
HgBr_2 (g)	62,28	0,069	-1,794	-0,015	298,15	1500
HgBr_2 (aq)	0	0	0	0	298,15	398
HgI_2 (g)	62,344	0,007	-1,237	-0,001	298,15	6000
HgI_2 (aq)	0	0	0	0	298,15	398

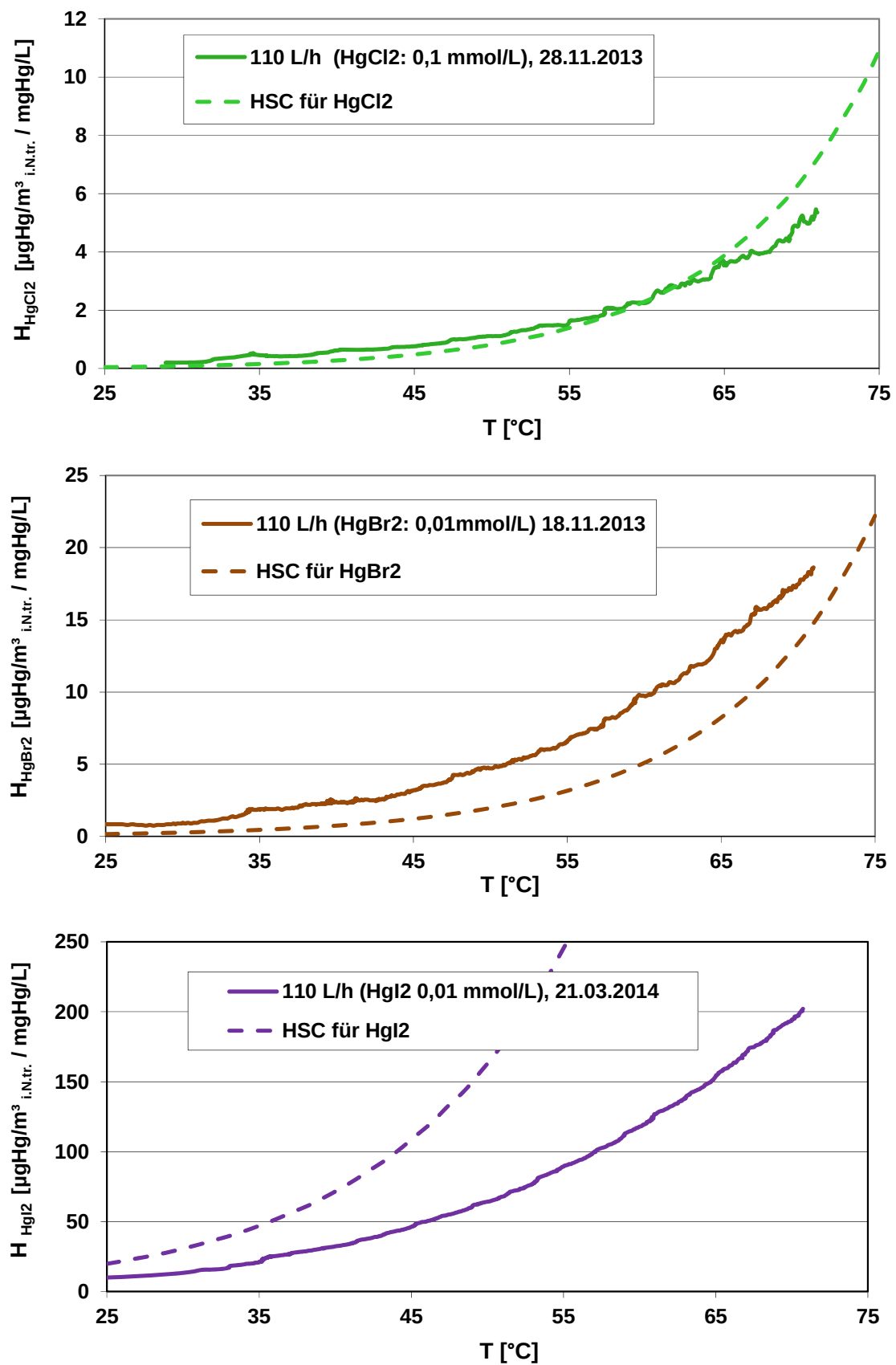


Abbildung 3.19: Gegenüberstellung von berechneten und vermessenen Henry-Koeffizienten für HgCl₂ (oben), HgBr₂ (Mitte) und HgI₂ (unten)

Da die Simulationssoftware die Möglichkeit bietet, für die Rechnungen eine vom Benutzer bearbeitete Datenbank zu verwenden, könnte darüber eine Korrektur der Temperaturabhängigkeit über eine Anpassung der Koeffizienten an die vermessenen Datensätze erfolgen. Dieses ist durchaus eine praktische und sinnvolle Option, da mit dieser Berechnung immer der Bezug zum betrachteten Stoffsystem gegeben ist und darüber auch komplexere Mehrkomponentensysteme berechnet werden könnten. Insbesondere für Vielnutzer ist der für eine Anpassung erforderliche Aufwand angemessen.

Eine einfachere und besonders für Betreiber bereits bestehender Anlagen zur Detektion von Systemschwächen sinnvolle und kostengünstige Alternative ist die Berechnung der Hg-Speziesverteilung über die analysierte Waschwasserzusammensetzung mit Hilfe der Stabilitätskonstanten. Benötigt werden die Konzentrationen an Hg, Cl^- , Br^- und I^- . Bei der Analyse der Hg-Konzentration sollte berücksichtigt werden, dass das Redoxpotential von Quecksilber durch Jodid besonders wirksam hin zu negativeren Werten verschoben wird. Wird der Aufschluss mit SnCl_2 durchgeführt reicht dessen Reduktionskraft ggf. nicht mehr aus, was zu Minderbefunden für Quecksilber führt. In jodidhaltigen Systemen sollte Hg daher mittels NaBH_4 reduziert werden [17], [18]. Für die Berechnung steht auf der Homepage des IUTA¹ ein Excel-Tabellenblatt zur Verfügung. Eine Beispielrechnung ist im Anhang dargestellt. Die Auftragung der Hg-Reingaskonzentration über der Konzentration der ungeladenen Hg-Spezies im Waschwasser ergibt die für das betrachtete Wäschersystem zu erwartende Korrelation zwischen Flüssig- und Gasphase.

3.4 Analyse unterschiedlicher Quecksilberspezies

Zur Analyse der Quecksilberspezies sollte eine Methode entwickelt werden, mit der zum einen eine schnelle Online-Messung von Quecksilberhalogeniden bzw. Quecksilberorganen im Rauchgas ausführbar ist und zum anderen eine Unterscheidung von verschiedenen Oxidationsstufen des Quecksilbers Hg(I) und Hg(II) möglich ist.

Zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration im Rauchgas haben viele analytische Verfahren Anwendung gefunden. Die konventionellen Methoden neben der nasschemischen Methode, wie die Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie (CV-AAS), die Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) und die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zeichnen sich dabei durch niedrige Nachweisgrenzen aus. Doch durch das hohe Ionisierungspotential des Quecksilbers (10,44 eV) ist die Bestimmung von Quecksilber mittels ICP-MS eingeschränkt [19].

Die oben genannten analytischen Methoden (CV-AAS, AFS, ICP-MS) beinhalten zahlreiche Nachteile, wie die Notwendigkeit der Probenahme, die Vorbehandlung des Messgases und die damit verbundenen zeitlichen Verzögerungen. Außerdem sind diese angewandten Techniken häufig nur im Laborbereich einsetzbar. Des Weiteren

kann die Unterlassung der Entfernung von Matrixbestandteilen wie SO_2 , NO_x , und HCl zu verzerrten Daten oder zu einer Beschädigung des Systems führen [20].

Bei der Ionenmobilitätsspektrometrie handelt es sich um die Charakterisierung von chemischen Substanzen unter Verwendung der Gasphasenmobilitäten der unter Normaldruck erzeugten Ionen in einem elektrischen Feld [21]. Dabei driften sowohl die positiven als auch die negativen Ionenschwärme gegen die Strömungsrichtung eines sogenannten Driftgases. Aufgrund der unterschiedlichen Masse und Struktur der Ionen erreichen sie durch die Zusammenstöße mit den neutralen Molekülen des Driftgases unterschiedliche Driftgeschwindigkeiten und erlangen somit spezifische Driftzeiten [22].

Ein Ionenmobilitätsspektrometer besteht aus einem Reaktionsraum, einer Driftröhre und einem Detektor. (Abbildung 3.20). Mittels eines Trägergases (N_2 oder synthetische Luft) gelangen die neutralen Analytmoleküle durch ein Probeneinlasssystem in den Reaktionsraum, der mit einem ^{63}Ni Strahler als Ionisationsquelle ausgestattet ist. Durch ein elektrisches Schaltgitter werden die generierten Ionen periodisch in den Driftraum eingelassen. Die Driftröhre besteht aus mehreren Metall- und Isolatorringen, somit kann darin ein konstantes elektrisches Feld von ca. 200 V/cm gewährleistet werden. Durch die am Röhrenmantel angebrachten Spannungsteiler wird ein elektrischer Feldgradient erzeugt und die Ionen in Richtung des Detektors beschleunigt.

Entgegengesetzt zum Ionenfluss strömt das Driftgas. Durch Kollisionen der Ionen mit den neutralen Molekülen des Driftgases werden unterschiedliche Driftgeschwindigkeiten einzelner Ionen erreicht. Am Ende der Driftstrecke werden die Ionen mit einem Faraday-Detektor registriert. In Abhängig von der Polarität des elektrischen Feldes können sowohl positive als auch negative Ionen aufgenommen werden. Aus der Auftragung des Ionenstroms [pA] gegen die Driftzeit [ms] wird das Ionenmobilitätsspektrum erhalten.

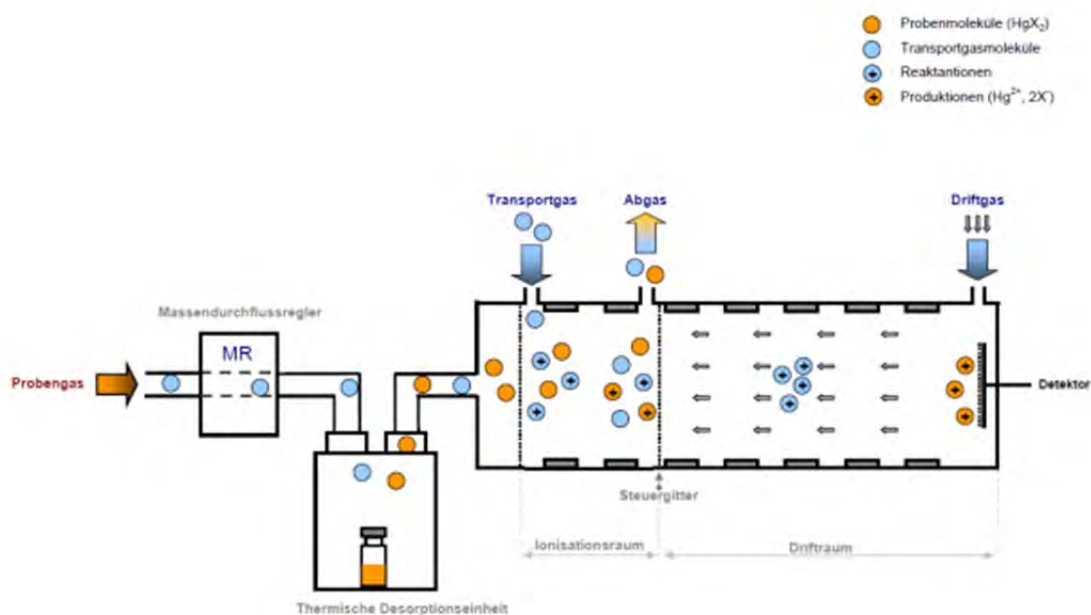


Abbildung 3.20: Schematischer Aufbau TDS-IMS

Das eingesetzte Ionenmobilitätsspektrometer RAID-1 der Firma Bruker Saxon GmbH wurde mithilfe eines kurzen PFA-Schlauches (Durchmesser = 4 mm) mit der Thermo-desorptionseinheit verbunden, um den Weg der flüchtigen Quecksilberverbindungen von der TDS-Einheit bis zu der Messröhre möglichst kurz zu halten. Der Eingang der gasdichten IMS-Messröhre ist mit einer mit Dimethylsiloxan beschichteten Membrane verschlossen. Diese „Inlet-Membran“ ist mit Heizelementen und einem Temperatursensor ausgestattet. Während der Messungen kann eine maximale Membrantemperatur von ca. 78 °C erreicht werden. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.21 zu sehen.

Um ein mögliches Auskondensieren des Analyten nach der Desorption in der Probenflasche auf dem Weg zur Messröhre zu verhindern, wurde der PFA-Verbindungsschlauch mit Heizfolien beheizt.

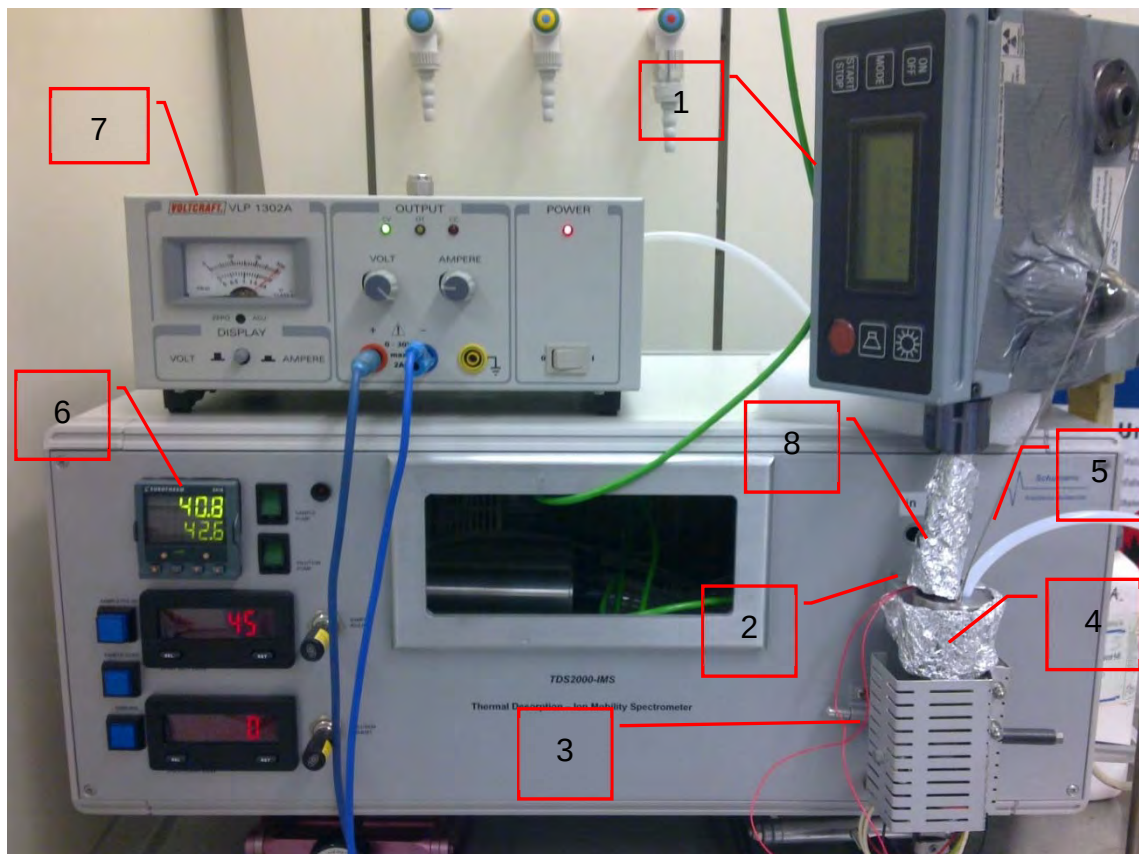


Abbildung 3.21: Experimenteller Aufbau des Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) gekoppelt an das modifizierte Thermo-desorptionssystem (TDS):

- 1) Ionenmobilitätsspektrometer (IMS)
- 2) modifiziertes Thermo-desorptionssystem (TDS)
- 3) Ofen
- 4) Probenflasche platziert im Ofen
- 5) Temperaturfühler direkt in der Probenflasche
- 6) Digitaler Temperaturregler des Ofens gekoppelt mit dem Temperaturfühler
- 7) Netzteil
- 8) Heizmatte umwickelt mit Alufolie

Zur Überführung der Gasphase des Analyten in das IMS mithilfe eines Trägergases wurde zunächst die Saugleistung des IMS überprüft. Es wurde festgestellt, dass diese

ungefähr 700 mL/min beträgt. Die Flussrate wurde mit einem Massendurchflussregler auf 750 mL/min eingestellt und der Überschuss an Trägergas wurde über einen Bypass ausgeglichen. Somit konnte ein möglicher Über- bzw. Unterdruck vermieden werden.

Bei der IMS-Methode wird die Ionenbildung durch die Luftfeuchtigkeit stark beeinflusst. Deshalb sollte der Wasseranteil in der Messröhre so gering wie möglich gehalten werden.

Die reale Rauchgastemperatur von 40-60 °C wurde mit Hilfe des Thermodesorptions-systems (TDS) simuliert.

Vorgenommene Optimierungen

- Möglichst kurzer Anschluss des IMS an die modifizierte thermische Desorptionseinheit
- Beheizung Verbindung zwischen IMS und TDS von außen mittels Heizfolien
- Regelmäßiger Wechsel der Molekularsiebfilter

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3.6 sind die mittels IMS analysierten Quecksilberverbindungen aufgeführt.

Tabelle 3.6: Quecksilberverbindungen und die dazugehörigen Summenformeln und Schmelzpunkte [23]

Substanzen	Summenformel	Schmelzpunkt [°C]
Elementares Quecksilber	Hg(0)	-38,87 °C
Quecksilber(II)-chlorid	HgCl ₂	276 °C
Quecksilber(II)-bromid	HgBr ₂	236 °C
Quecksilberacetat	HgAc	zersetzt
Methylquecksilberchlorid	CH ₃ HgCl	170 °C
Phenylquecksilberchlorid	PhHgCl	251 °C
Diphenylquecksilber	Ph ₂ Hg	121,8 °C, subl.

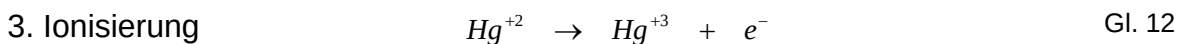
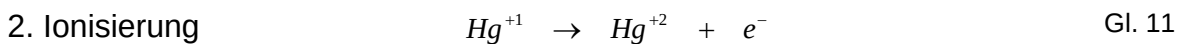
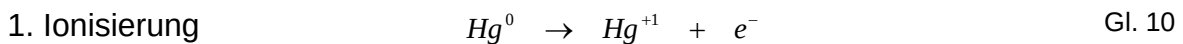
Es lässt sich feststellen, dass die qualitative Analyse von Quecksilber(II)-chlorid, Quecksilber(II)-bromid, Quecksilber(I)-acetat und Methylquecksilberchlorid möglich ist.

Dabei wurden ausschließlich negative Ionen, wie Halogenide und Acetat-Ionen, im negativen Modus beobachtet.

Trotz der Temperaturerhöhung und der einhergehenden Konzentrationssteigerung in der Dampfphase des Quecksilbers (Hg(0)) konnten keine spektralen Veränderungen für das elementare Quecksilber festgestellt werden. Hierfür sollen nun die Ionisierungspotentiale von Stickstoff und Quecksilber betrachtet werden. Das Ionisierungspotential von Stickstoff (N₂) beträgt 15,576 eV [23]].



Das Ionisierungspotential von elementarem Quecksilber (Hg(0)) hingegen beträgt 10,43 eV [23]. Für die zweite Ionisierung wird eine Energie von 18,75 eV und für die dritte Ionisierung 34,20 eV benötigt [23].



Somit sollte das Ionisierungspotential von Stickstoff (N₂) ausreichen, um das elementare Quecksilber zumindest in seine stabile Oxidationsstufe Hg(I) zu oxidieren bzw. zu ionisieren. Die zweite und die dritte Ionisierung des Quecksilbers sollten aufgrund des zu niedrigen Ionisierungspotentials von Stickstoff nicht mehr möglich sein.

Das elementare Quecksilber zeigt im positiven Modus keine Produkt-Ionen-Signale. Ein Grund hierfür könnte sein, dass nur äußerst kurzlebige Ionen bei der Ionisierung entstehen, die von dem Detektor nicht registriert werden können.

Eine andere Ursache dafür könnte sein, dass sich die Signale von Hg(0) mit den RIP-Peaks überlappen und die Signale somit nicht mehr unterscheidbar sind. Außerdem könnte das gebildete Quecksilber-Ion von neutralen Wassermolekülen oder auch geladenen Hydroxidionen umgeben sein, so dass es nicht mehr als Produkt-Ion registriert werden kann.

In Abbildung 3.22 werden beispielhaft die IMS-Spektren von Quecksilberacetat (HgAc) bei den Temperaturen 40-70 °C mit synthetischer Luft als Trägergas im negativen Modus dargestellt. Neben den Reaktant-Ion-Signalen ($K_0 = 2,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sind drei weitere Produkt-Ionen-Signale ($K_0 = 2,00 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $1,83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $1,21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) erkennbar. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Peakintensitäten von den Reaktant-Ionen ab und die von den Produkt-Ionen zu. Bei 70 °C bleibt die Intensität des Peaks bei $K_0 = 2,00 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ unverändert und zwei weitere Produkt-Ionen-Signale werden gebildet.

Diese drei Produkt-Ionen-Signale werden dem Monomer, Dimer und Trimer zugeschrieben.

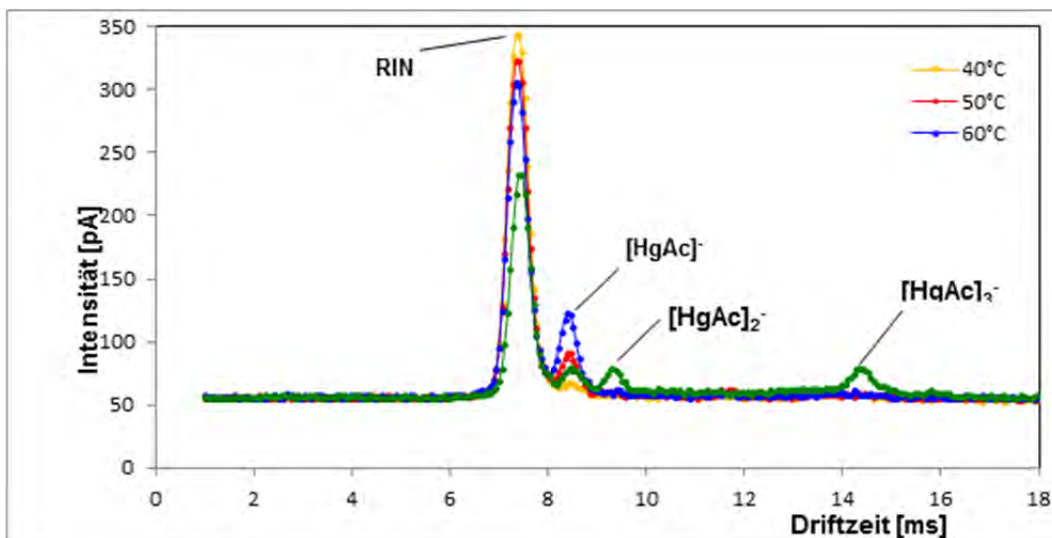


Abbildung 3.22:

Die IMS-Spektren von Quecksilberacetat (HgAc) bei den Temperaturen 40-70 °C mit synthetischer Luft als Trägergas im negativen Modus. Die Signale werden wie folgt zugeordnet:

- a) negatives Reaktant-Ion (RIN) ($K_0 = 2,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 7,46 \text{ ms}$)
- b) Produkt-Ion $[\text{HgAc}]^-$: Monomer ($K_0 = 2,00 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 8,45 \text{ ms}$)
- c) Produkt-Ion $[\text{HgAc}]_2^-$: Dimer ($K_0 = 1,83 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 9,33 \text{ ms}$)
- d) Produkt-Ion $[\text{HgAc}]_3^-$: Trimer ($K_0 = 1,21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 14,40 \text{ ms}$).

Die Produkt-Ionen-Signale von Methylquecksilberchlorid konnten im Gegensatz zu den Quecksilberhalogeniden sowohl im positiven Modus als auch im negativen Modus registriert werden. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 3.23:

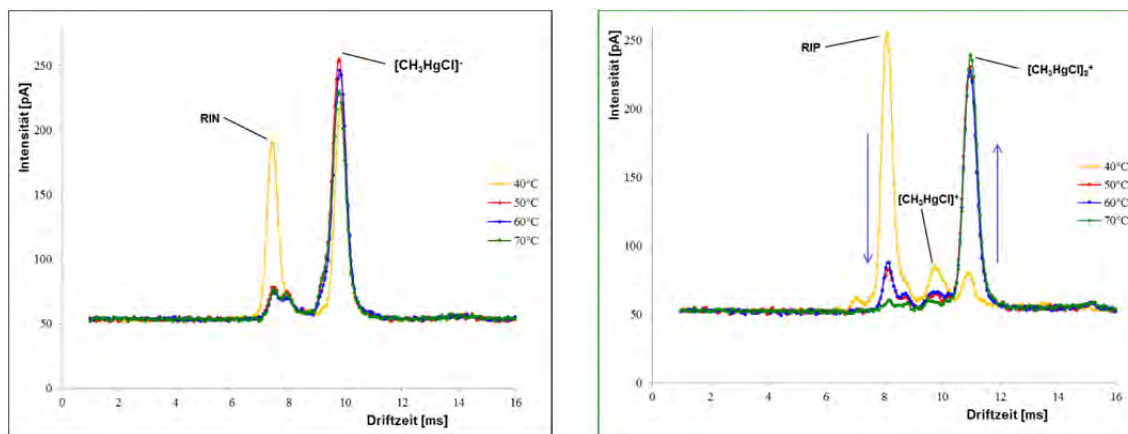
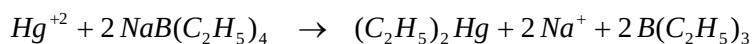


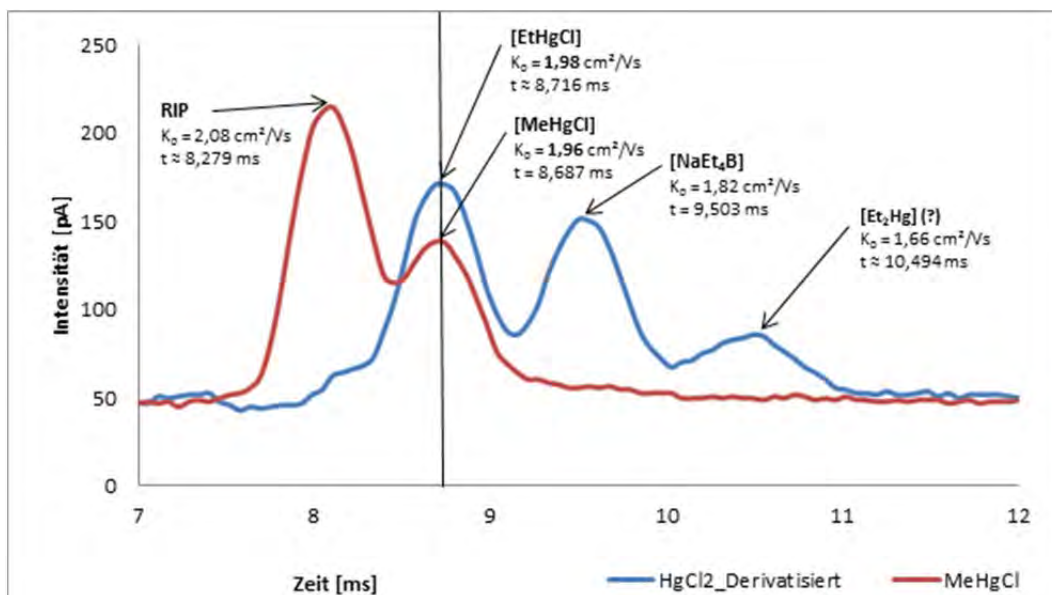
Abbildung 3.23:

(links) Die IMS-Spektren von Methylquecksilberchlorid (CH_3HgCl) bei den Temperaturen 40-70 °C mit synthetischer Luft als Trägergas im negativen Modus. Die Signale werden wie folgt zugeordnet: a) RIN ($K_0 = 2,25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 7,46 \text{ ms}$) b) Produkt-Ion $[\text{CH}_3\text{HgCl}]^-$: Monomer ($K_0 = 1,74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 9,79 \text{ ms}$) (rechts) Die IMS-Spektren von Methylquecksilberchlorid (CH_3HgCl) bei den Temperaturen 40-70 °C mit synthetischer Luft als Trägergas im positiven Modus. Die Pfeile stellen die Abhängigkeit der Zu- und Abnahme der Peakintensität von der Temperatur dar. Die Signale werden wie folgt zugeordnet: a) RIP ($K_0 = 2,12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 8,10 \text{ ms}$) b) Produkt-Ion $[\text{CH}_3\text{HgCl}]^+$: Monomer ($K_0 = 1,78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 9,74 \text{ ms}$) c) Produkt-Ion $[\text{CH}_3\text{HgCl}]_2^+$: Dimer ($K_0 = 1,60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $t = 10,90 \text{ ms}$).

Aufgrund der so gewonnenen Erkenntnisse sollte eine Derivatisierungsreaktion mit Natriumtetraethylborat dazu führen, den Nachweis von Quecksilberverbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie zu ermöglichen. Bei dieser Derivatisierung findet eine doppelte Alkylierung des Hg^{2+} statt, bei der HgEt_2 entsteht.



Gl. 13



Abbildungung 3.24: Vergleich der IMS-Spektren von MeHgCl und derivatisiertem HgCl_2 mit NaEt_4B . Die Messungen wurden mit synthetischer Luft als Trägergas und im positiven Modus durchgeführt.

Aus Abbildung 3.24 ist erkennbar, dass Quecksilberchlorid zu Ethylquecksilberchlorid derivatisiert werden konnte. Die Mobilitätskonstanten (k_0) von Methyl- und Ethylquecksilberchlorid sind jedoch sehr ähnlich ($K_0(\text{EtHgCl}) = 1,98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $K_0(\text{MeHgCl}) = 1,96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und eine Unterscheidung der beiden Verbindungen ist nur begrenzt möglich.

Da Quecksilber als $\text{Hg}(0)$ im Rauchgas vorliegt, wurde diese Substanz ebenfalls derivatisiert und ionenmobilitätsspektrometrisch analysiert. Im Laufe des Versuches wurde eine Kontamination des Ionenmobilitätsspektrometers mit Hg festgestellt. Diese wurde auf eine vermutliche Amalgamierung im Inneren des Gerätes zurückgeführt. Weitere ionenmobilitätsspektrometrische Untersuchungen mit Quecksilberverbindungen wurden daher nicht durchgeführt.

Alternativ wurde geprüft, ob eine Speziierung mittels UV-VIS-Spektroskopie möglich ist. Dazu wurden in einer Vorabstudie die UV/Vis-Spektren von Quecksilber(II)-chlorid und Quecksilber(II)-bromid in wässriger Phase im Wellenlängenbereich von 800 bis 200 nm aufgenommen. Die ermittelten Extinktionskoeffizienten von HgBr_2 und HgCl_2 bei $\lambda = 227 \text{ nm}$ unterscheiden sich um den Faktor 5. ($\text{HgBr}_2 = 4115 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$;

$\text{HgCl}_2 = 852 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). In der nachfolgend durchgeführten Reaktion von HgCl_2 mit NaBr wurde nach ca. 30 Sekunden das UV/VIS-Spektrum von HgBr_2 aufgenommen, siehe Abbildung 3.25. Es konnten keine kinetischen Veränderungen beobachtet werden. Trotzdem stellt die UV-VIS-Spektroskopie eine vielversprechende Analysenmethode zur Bestimmung von Quecksilberhalogeniden dar. Weitere Untersuchungen über das Projektende hinaus sind geplant.

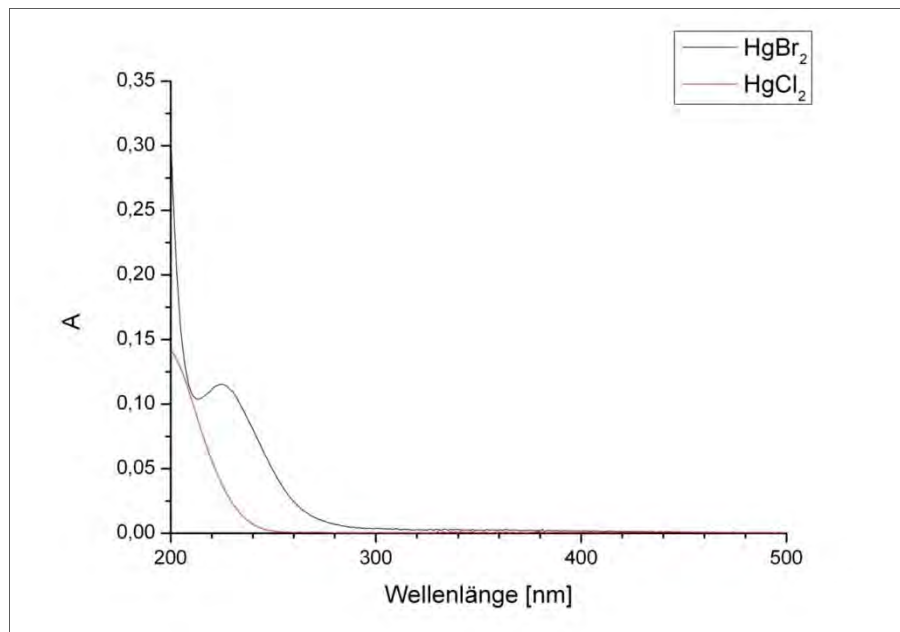


Abbildung 3.25: UV-Spektrum von HgBr_2 und HgCl_2 (Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 227 \text{ nm}$; $c_{\text{HgBr}_2} = 2,7746 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $c_{\text{HgCl}_2} = 3,6830 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, Küvettenlänge = 1 cm)

4 Praktischer Nutzen der Forschungsergebnisse

Auf Basis der experimentell auch an Großanlagen gefundenen Ergebnisse kann das theoretische Modell als weiter abgesichert gelten. Die Untersuchungen unterstreichen die deutliche Dominanz der Spezies HgI_2 auf die Quecksilberemissionen hinter Abgaswäschern.

Damit entfällt für praktische Anwendungen die Notwendigkeit, ein Wäschersystem mit allen denkbaren Liganden für Quecksilber vollständig beschreiben zu müssen. Es ist zumindest für MVA normalerweise ausreichend, die Halogenide Jodid, Bromid und Chlorid zu berücksichtigen (vgl. aber Kap. 6). Bei Kenntnis der Quecksilber- und der Halogenidkonzentrationen im Waschwasser kann daraus die Waschwasserzusammensetzung berechnet werden. Eine erste Abschätzung der zu erwartenden Quecksilberkonzentration ergibt sich dann über die temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten der neutralen Spezies HgI_2 . Damit wird die Beurteilung von Ertüchtigungsmaßnahmen stark vereinfacht.

Gerade die eigenen experimentellen Untersuchungen unterstreichen die Notwendigkeit einer Weiterentwicklung der bestehenden Messtechnik. Die bisher auf dem Markt angebotenen Hg-Monitore wurden für $\text{Hg}(0)$ und $\text{Hg}(\text{II})$ entwickelt und optimiert. Gerade hinter Wäschersystemen ist das jedoch nicht ausreichend; die Berücksichtigung von HgI_2 (und auch von HgBr_2) wird dringend angeraten. Der Wartungsaufwand, der für eine fehlerarme Hg-Messung erforderlich ist, ist sehr hoch. Die Erfahrungen aus den Labormessungen sprechen dafür, dass jodierte und bromierte Quecksilberhalogenide zu einer schnelleren Alterung der messgasführenden Anlagenteile führen. Hieraus ergibt sich entsprechendes Optimierungspotenzial.

5 Realisierbarkeit des Transferkonzepts

Tabelle 5.1 zeigt die Realisierung der angestrebten Maßnahmen.

Tabelle 5.1: Maßnahmen zum Ergebnistransfer

Maßnahme	Ziel / Erläuterung	2012		2013				2014		2015	
			IV	I	II	III	IV	I	II	I	II
Phase I - projektintern	Arbeitskreissitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses	Plan									
	Realisierung			26.06.2013			17.03.2014				
	Verteilung der Projekt(zwischen)berichte an alle Mitglieder des PA durch die Sitzungsprotokolle	Plan									
	Realisierung			Juli 2013			März 2014				
	Präsentation der Ergebnisse auf Fachveranstaltungen und in Fachzeitschriften	Plan									
	Poster auf: ANAKON, Essen										
	Realisierung			Feb. 2013							
	Poster auf: ProcessNet Fachtagung "Gasreinigung"										
	Realisierung			März 2013							
	Vortrag bei: VDI Wissensforum "Messung und Minderung von Quecksilberemissionen"										
	Realisierung			April 2013							
	Poster auf: SETAC, Essen										
	Realisierung			Sept. 2013							
	Vortrag auf: Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz 2014, Berlin										
								Jan. 2014			
	Fachbeitrag in: Energie aus Abfall 11, TK-Verlag, Neuruppin										
	Realisierung							Jan. 2014			
	Vortrag bei: VDI Wissensforum "Messung und Minderung von Quecksilberemissionen"										
	Realisierung							März 2014			
	Veröffentlichung der Projektinformationen in der IUTA-Internet-Projektdatenbank	Plan									
	Realisierung										
	Wissenstransfer in die Wirtschaft										
	Gespräche wurden geführt mit den Firmen: Durag-Verewa, Hamburg, IAS, Frankfurt a. M., Jacobi Carbons, Frankfurt, B&S Analytik, Dortmund, Kaiser Systemtechnik Castrop-Rauxel, Schumann-Analytische Messtechnik, Einbeck										
	Realisierung										
	Einflussnahme der Ergebnisse auf den Stand der Technik										
	Realisierung										

Phase II - projektfolgend

6 Ausblick

Die während des Projektes erarbeiteten Ergebnisse bestätigen das theoretische Modell zum Verhalten von Quecksilber in Abgaswäschern und heben die besondere Bedeutung des Jodids hervor.

Die Bestätigung, dass Jodid auch in Gipswäschern den dominierenden Einfluss auf die Quecksilberemission hat, bzw. unter welchen Randbedingungen das Gleichgewicht durch Sulfit stärker als durch Jodid beeinflusst wird, steht noch aus. So wird in einigen Veröffentlichungen eine wesentliche Rolle von Sulfit SO_3^{2-} als Ligand für Hg(II) postuliert [25], [26]. Zumindest die Untersuchungen der Universität Stuttgart beruhen indes auf Labor-/Technikumsmessungen im System $\text{H}_2\text{O-Hg(II)-Cl-Br-Sulfit}$, also ohne Jodid [27]. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf großtechnische Anlagen ist deshalb - bis zur Bestätigung auch für jodierte Systeme - nur eingeschränkt möglich, vielleicht auf Kohle-REA mit ungewöhnlich wenig Jod. An der untersuchten Müllverbrennungsanlage mit i. d. R. hohen Jodid-Konzentrationen in den Waschwässern konnte ein Einfluss von gelöstem Sulfit auf das Gelöst-Gasförmig-Gleichgewicht Hg(II)aq-Hg(II)g nicht nachgewiesen werden.

Durchaus denkbar ist, dass $\text{Hg(II)-Sulfito-Komplexe}$ (auch) auf die Re-Emission von bereits abgeschiedenem Hg(II) als Hg(0) einen Einfluss haben, z.B. durch intermediäre Bildung von $\text{HgSO}_3(\text{aq oder s})$, HgSO_3Br_2 oder $\text{Hg(SO}_3)_2$. Daran anschließen könnte sich eine intramolekulare Redoxreaktion [28] unter Bildung von Hg(0) und S(VI) . Solche intramolekularen Redoxreaktionen sollten im Gegensatz zu intermolekularen leichter und schneller ablaufen und eher ohne Redoxkatalysator ablaufen können.

Die Untersuchungen der Wechselwirkungen der gelösten Quecksilberverbindungen sowie deren Fest-Gelöst-Gleichgewicht gewinnen zunehmend an Bedeutung, weil nicht nur die Quecksilberemissionen stärker limitiert werden sollen, sondern zunehmend die Belastung der Gewässer mit Quecksilber an Aufmerksamkeit gewinnt. So sind in Nordrhein-Westfalen nahezu alle Gewässer stark mit Quecksilber belastet.

Vermutlich adsorbieren die ungeladenen $\text{Hg(II)-Halogenido-Komplexe}$ aus wässriger Lösung ungleich besser an Kohle, aber auch an anderen Feststoffen (Gips, Metallhydroxide) und Oberflächen als ionische Komplexe. Das Einhergehen von Quecksilber mit Jodid spricht auch wieder dafür, dass dabei $\text{HgI}_2(\text{aq})$ vorherrscht.

Adsorptiv aus wässriger Lösung entferntes HgI_2 wird im sich sehr schnell einstellenden Ligandenaustauschgleichgewicht entsprechend dem Massenwirkungsgesetz nachgebildet und kann dadurch weiter adsorbiert werden. Dieser Mechanismus bewirkt vermutlich die recht gute Entfernbarekeit von Hg(II) aus wässrigen Lösungen mittels Aktivkohle, auf der z. B. das STEAG-Verfahren beruht [29].

Die Aufklärung dieser Zusammenhänge bildet die Grundlage zur Entwicklung effektiver Abreinigungs-Verfahren aus dem Wasserpfad und zur Verhinderung der Anreicherung von Quecksilber in Gewässersedimenten.

Die während des Projektes durchgeführten Arbeiten im Labor zeigen auch, dass die Vermessung von Quecksilberspezies immer noch schwierig ist. Dieses betrifft sowohl den Bereich der eignungsgeprüften Analysegeräte, die vor Ort an großtechnischen Anlagen zur Überprüfung der Emissionsgrenzwerte eingesetzt werden, als auch die analytische Erfassung der unterschiedlichen Quecksilberspezies auf wissenschaftlichem Niveau im Labor.

Mit Hilfe der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) ist zwar die qualitative Analyse von Quecksilber(II)-chlorid, Quecksilber(II)-bromid, Quecksilber(I)-acetat und Methylquecksilberchlorid gelungen. Die Analyse von Hg(0) mit der IMS führte jedoch zu einer Kontamination des Ionenmobilitätsspektrometers, vermutlich durch eine Amalgamierung im Inneren des Gerätes.

Als alternative Analysenmethode zur Bestimmung von Quecksilberhalogeniden wurde die UV-VIS-Spektroskopie auf ihre Einsatzmöglichkeiten untersucht. Diese stellte sich als vielversprechend dar. In der Literatur findet sich auch die Anwendung der Raman-Spektroskopie zur Strukturuntersuchung von solvatisierten Quecksilberhalogeniden [30], [31]. Mittels der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS, surface-enhanced raman spectroscopy) konnte Hg(II) in wässrigen Lösungen empfindlich gemessen werden [32]. Der Vorteil dieser spektroskopischen Methoden liegt darin, dass die Hg-Halogenide sowohl in der Lösung als auch in der Gasphase direkt untersucht werden, es also keiner thermischen bzw. chemischen Umwandlung bedarf. Damit birgt diese Technik das Potenzial einer deutlichen Vereinfachung der Hg-Analytik.

Ein Problem ist bisher die schlechtere Empfindlichkeit der Ramanspektroskopie im Vergleich zur eignungsgeprüften Messmethode der Kaltdampf-AAS. Leider stehen diese Messgeräte in der für die Hg-Analytik erforderlichen Ausführung am IUTA nicht zur Verfügung, so dass bisher keine orientierenden Messungen durchgeführt werden konnten. Wenn es jedoch gelingt, durch die Weiterentwicklung der Gerätetechnik die erforderlichen niedrigen Nachweisgrenzen zu erreichen, könnte die Raman- oder UV/VIS-Spektroskopie zukünftig sowohl zur systematischen Hg-Spezifizierung, als auch zur Vor-Ort-Überwachung der Gesamt-Quecksilber-Konzentration eingesetzt werden.

7 Vorträge und Veröffentlichungen

Veröffentlichungen

Kara, S., Portner, C., Bittig, M., Kerpen, K., Kuklya, A., Telgheder, U.,
Ionenmobilitätsspektrometrische Detektion von gasförmigen Quecksilberverbindungen,
Poster, ANAKON, Essen, 04.-07.03.2013

Bittig, M., Pieper, B., Bathen, D., Haep, S.:
Die Bedeutung von Halogeniden für die absorptive Abscheidung von Quecksilber in
Abgaswäschern, Poster, ProcessNet Fachtagung „Gasreinigung, Cottbus, 06.-
07.03.2013

Portner, C., Bittig, M., Kerpen, K., Kuklya, A., Telgheder, U.:
Untersuchung von halogenierten Quecksilberverbindungen bei der absorptiven Abgas-
reinigung, Poster, SETAC-GLB, Essen 13.-26.09.2013

Bittig, M., Haep, S.:
Maßnahmen zur Minderung luftseitiger Emissionen unter besonderer Berücksichtigung
von Quecksilber, Feinstaub und Stickoxiden, Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz,
Berlin, 26.-27.01.2014

Vorträge

Bittig, M., Portner, C., Telgheder, U.:
Stand der messtechnischen Erfassung praxisnaher Henry-Koeffizienten unterschiedli-
cher Hg-Spezies, VDI Wissensforum „Messung und Minderung von Quecksilberemissi-
onen“, Düsseldorf, 24.–25. April 2013

Bittig, M., Haep, S.:
Maßnahmen zur Minderung luftseitiger Emissionen unter besonderer Berücksichtigung
von Quecksilber, Feinstaub und Stickoxiden, Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz,
Berlin, 26.-27.01.2014

Bittig, M., Pieper, B., Haep, S., Bathen, D.:
Maßnahmen zur Minderung von Quecksilberemissionen, VDI Wissensforum „Messung
und Minderung von Quecksilberemissionen“, Düsseldorf, 26.–27. März 2014
und VDI Wissensforum „Emissionsminderung 2014“, Nürnberg, 20.-21.05.2014

8 Literaturverzeichnis

- [1] Kanefke, R.: Durch Quecksilberbromierung verbesserte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, Dissertation Universität Halle-Wittenberg, 2008
- [2] IGF-Forschungsvorhaben 15975N: Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in der Gaswäsche II - weiterführende Arbeiten zur anwendungsorientierten Nutzung des theoretischen Modells, Abschlussbericht Institut für Energie und Umwelttechnik e. V. (IUTA) und Institut für Umweltanalytik, (IfU) Universität Duisburg Essen, Duisburg, 2011
http://www.veu.de/index.php?article_id=28&show=detail&id=310
- [3] Hepler, L. G.; Olofsson, G.: Mercury: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria, and Standard Potentials. Chemical Reviews. 1975. 75. No. 5. S. 585–602.
- [4] Pieper, B.: The Complex Chemistry of Mercury, VDI-Wissensforum "Messung und Minderung von Quecksilberemissionen, Düsseldorf, 24.-25. April 2013
- [5] Bittig, M.: Zum Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Quecksilberabscheidung in adsorptiven Abgasreinigungsstufen, Dissertation, Duisburg, 2010
- [6] Kanefke, R.: Durch Quecksilberbromierung verbesserte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, Dissertation Universität Halle-Wittenberg, 2008
- [7] Clever, H. L., Johnson, S.A., Derrick, M.E.: The Solubility of Mercury and Some Sparingly Soluble Mercury Salts in Water and Aqueous Electrolytic Solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, No. 3, 1985
- [8] Luckas, M., Krissmann, J.: Thermodynamik der Elektrolytlösungen, Springer-Verlag, 2001
- [9] Seinfeld, J. H.: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Wiley, New York, 1986
- [10] Denbigh, K. G.: The Principles of Chemical Equilibrium, 3rd ed., Cambridge University Press, 1971
- [11] Abraham, M. H., Gil-Lostes, J., Acree, W.E., Cometto-Muñiz, J.E., Cain, W.S.: Solvation parameters for mercury and mercury(II) compounds: calculation of properties of environmental interest, J. Environ. Monit., 10, 435–442, 2008
- [12] Carroll, J. J.: Henry's Law Revisited, Chemical Engineering Progress, January, S. 49–56, 1999
- [13] Gmeling, J., Kolbe, B.: Thermodynamik. Weinheim. 1992.
- [14] Lange, N. A., Dean, J. A.: Langes Handbook of Chemistry. New York. 1999.
- [15] Lidin, R. A. H.: Constants of Inorganic Substances, A Handbook. 1995.
- [16] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B.E.: The Properties of Gases and Liquids. 4 ed. McGraw-Hill Book Company. 1986.
- [17] Mertens, H., Althaus, A., Fresenius Z.: Anal. Chem. (1983) 316 : 696–698
- [18] Schütze, J.: Diss. Uni Halle-Wittenberg, Seite 151

- [19] Clevenger, W., Smith, B., & Winefordner, J. (1997). Trace Determination of Mercury: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27 (1), S. 1-26.
- [20] Magnuson, J. K., Anderson, T. N., Lucht, R. P., Vijayasarathy, U. A., Oh, H., Annamalai, K., & Caton, J. A. (2008). Application of a Diode-Laser-Based Ultraviolet Absorption Sensor for in Situ Measurements of Atomic Mercury in Coal-Combustion Exhaust. *Energy & Fuels*, 22, S. 3029-3036
- [21] Li, F., Xie, Z., Schmidt, H., Sielemann, S., & Baumbach, J.I. (2002). Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, S. 1563-1574.
- [22] Schumann, A. (2001). Untersuchung zu Leistungsfähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden. Universität Duisburg-Essen: Dissertation
- [23] Weast, R. C. (Hrsg.) (1971-1972). *Handbook of Chemistry and Physics*. 52 nd. Edition, Cleveland: CRC Press
- [24] Rapsomanikis S., Craig P. J. (1991). Speciation of mercury and methylmercury compounds in aqueous samples by chromatography-atomic absorption spectrometry after ethylation with sodium tetraethylborate. *Analytica Chimica Acta*, 248 S. 563-567
- [25] Omine, N et al.: Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber, *Fuel* 90, 2011
- [26] Blythe, G. M., Currie, J., DeBerry, D. W.: Bench-scale Kinetics Study of Mercury Reactions in FGD Liquors, URS Group, 9400 Amberglenn Boulevard, Austin, Texas 78729, August 2008
Prepared for: Charles Miller, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, 626 Cochran's Mill Road, Pittsburgh, PA 15236
- [27] Farr, Heide et al.: The behaviour of mercury in dual-loop flue gas desulphurization systems, VGB Workshop Flue Gas Cleaning, Marseille, 2014
- [28] Van Loon, L., Mader, E., Scott, S. L.: Reduction of the Aqueous Mercuric Ion by Sulfite: UV Spectrum of HgSO_3 and Its Intramolecular Redox Reaction, Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5, *J. Phys. Chem. A*, 104 (8), pp 1621–1626, 2000
- [29] EP 0792186 B1: Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Verbrennungsgasen, Patent, 1998
- [30] Rolfe, J. A., D. E. Sheppard, and L. A. Woodward. "Raman spectra of complex cadmium and mercuric halide anions in solution." *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954): 1275-1283
- [31] SANDSTRÖM, MAGNUS. "An X-Ray Diffraction and Raman Study of Chloride, Bromide and Iodide Complexes of Mercury (II) in Dimethyl Sulfoxide." *Acta chem. scand. A* 32.7 (1978)
- [32] Chen, Yang, et al. "Determination of mercury (II) by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy based on thiol-functionalized silver nanoparticles." *Microchimica Acta* 177.3-4 (2012): 341-348

Anhang

Für die Quecksilberanalytik eingesetzte Nachweisverfahren

Zur Bestimmung von Quecksilber in Lösungen oder in der Gasphase werden verschiedene analytische Verfahren angewendet. Neben klassischen nasschemischen Methoden werden instrumentelle analytische Nachweisverfahren, wie die Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie (CV-AAS, cold vapour), die Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) und die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) als elementselektive Analytentechniken angewendet. Diese zeichnen sich zwar durch niedrige Nachweisgrenzen für Quecksilber aus, haben aber einige Nachteile, wie notwendige Probenvorbehandlung, Probleme mit Matrixeffekten und keine Option für eine umfassende Speziierung einzelner anorganischer Hg-Verbindungen. Lediglich die Unterscheidung der Oxidationsstufe des Quecksilbers ist möglich. Durch die Kopplung der Gaschromatographie (GC) mit der ICP-MS können organische Hg-Verbindungen nachgewiesen werden. Anorganische Hg-Verbindungen können erst nach einer Derivatisierung z. B. nach Alkylierung mittels Grignard-Reaktion in wasserfreien organischen Lösemitteln mit der GC-ICP-MS analysiert werden. Eine chromatographische Trennung von organischen Hg-Verbindungen durch die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und eine Detektion mit der ICP-MS ist ebenfalls möglich. Durch die Kopplung der ICP-MS mit der Chromatographie können zwar einzelne Organo-Hg-Verbindungen in Lösungen nachgewiesen werden, allerdings sind die Nachweisgrenzen deutlich über denen für Hg(0) bzw. Hg(II). Zur Strukturuntersuchung von solvatisierten Quecksilberhalogeniden wurden die Röntgendiffraktometrie und die Raman-Spektroskopie eingesetzt. Mittels der oberflächenverstärkten Raman-spektroskopie (SERS, surface-enhanced raman spectroscopy) konnte Hg(II) in wässrigen Lösungen empfindlich gemessen werden. Zwar können mit Hilfe von spektroskopischen Methoden Hg-Halogenide in Lösungen und in der Gasphase direkt untersucht werden, allerdings müssen hierbei die schlechtere Empfindlichkeit der Ramanspektroskopie berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung von Quecksilber ist die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)- Kaltdampftechnik ein häufig eingesetztes Verfahren, da atomares Quecksilber bei Raumtemperatur schon zu einem erheblichen Anteil gasförmig vorliegt. Der schematische Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers mit der Kaltdampftechnik ist in nachfolgender Abbildung dargestellt. Die Hg-Hohlkathodenlampe emittiert monochromatisches Licht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm. Die Geräte können zur Referenzmessung als Zweistrahlkonfiguration mit zwei Messküvetten (wie dargestellt) oder mit nur einer Messküvette ausgestattet sein. Die Messküvette wird oftmals zur Vermeidung von Kondensation auf Temperaturen zwischen 40-100 °C beheizt.

Für die experimentell bestimmten Henry-Konstanten wurde die CV-AAS eingesetzt.

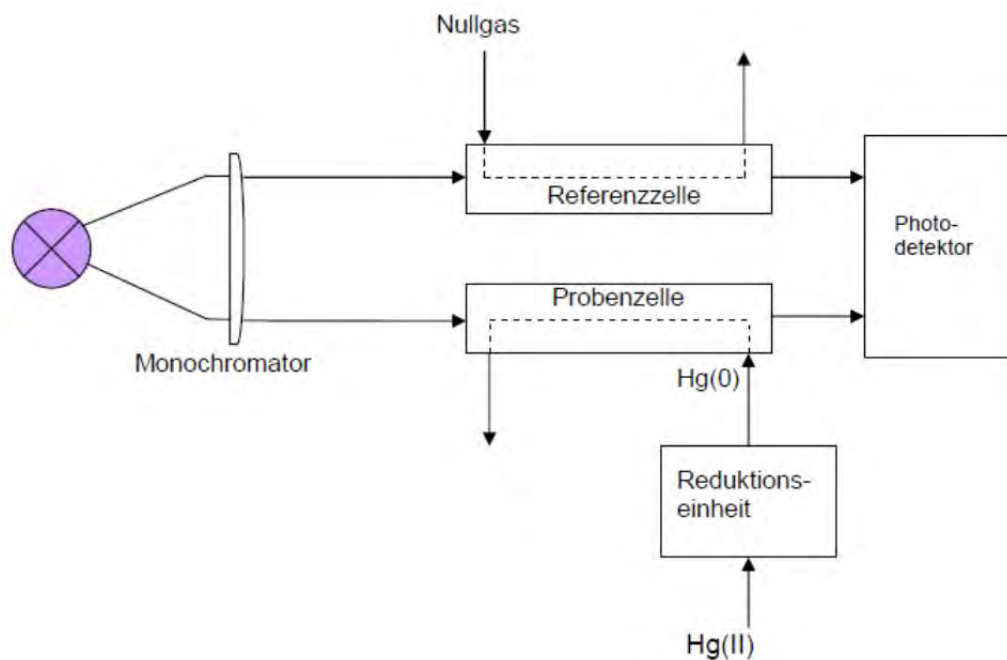


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Kaltdampf-AAS mit Reduktionseinheit

Zum Nachweis von elementarem Quecksilber werden optional unterschiedliche Reduktionstechniken verwendet. Nasschemisch werden meist Lösungen von Natriumborhydrid (NaBH_4) oder Zinn-II-chlorid (SnCl_2) als Reduktionsmittel verwendet. Darüber hinaus werden noch feste Katalysatoren zur Reduktion eingesetzt. Zusätzlich sind einige Geräte zur Erhöhung der Messgenauigkeit bzw. zur Erniedrigung der Nachweisgrenze mit einer Amalgamierungseinheit („Goldfalle“) ausgestattet.

Ein weiteres verbreitetes Verfahren zur Identifizierung chemischer Substanzen in der Gasphase beruht auf dem Prinzip der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS). Die Detektion erfolgt auf Basis von unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten der unter Atmosphärendruck erzeugten Molekülionen in einem elektrischen Feld. Die Ionisierung kann im positiven und negativen Modus erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Masse und Struktur der Ionen erreichen sie durch die Zusammenstöße mit den neutralen Molekülen des Driftgases spezifische Driftzeiten im elektrischen Feld.

Messgeräte IUTA

Der Quecksilbermonitor HM-1400TR der Firma Verewa/Dourag Group ist ein nach (DINEN15267) TÜV-Report 109GMT007/8000632287 vom 30.06.2011 eignungsgeprüftes Gerät und damit zur Emissionsmessung nach 17. BImSchV zugelassen. Das Gerät bietet die Möglichkeit sowohl $\text{Hg}(0)$ als auch $\text{Hg}(\text{II})$ zu messen. Neben dem Quecksilbermonitor steht im IUTA der Monitor VM-3000 von Mercury Instruments zur Verfügung.

Da dieses Gerät über keine eigne Reduktionseinheit verfügt, kann nur die Konzentration von $\text{Hg}(0)$ analysiert werden. Von der Firma HovaMerc werden unterschiedliche Reduktionseinheiten angeboten, entweder mit einem zweiteiligem Konverterblock oder mit einer Granulatfüllung.

Diese Analysentechnik wurde auch bei den experimentellen Bestimmungen der Henry-Konstanten eingesetzt.

Unsicherheitsabschätzung bei der Ermittlung des Henry-Koeffizienten

Allgemein

Der Henry-Koeffizient der Quecksilberspezies (HgCl_2 , HgBr_2 und HgI_2) bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Volumenstrom wird berechnet nach:

$$H(T) \left[\frac{\mu\text{g}/\text{m}^3}{\text{mg}/\text{l}} \right] = \frac{c(\text{Hg})_{\text{gasf.}} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right]}{c(\text{HgX}_2)_{\text{fl.}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]} * \frac{Ar(\text{HgX}_2) \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{Ar(\text{Hg}) \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad \text{Gl. 14}$$

Eingangsparameter zur Abschätzung der Messunsicherheit sind also:

- Temperatur der Hg-Lösung [$^{\circ}\text{C}$]
- Volumenstrom durch die Hg-Lösung [l/h]
- Gemessene Hg-Konzentration im Normzustand [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- Vorlage der Hg-Konzentration in der Waschflasche [mg/l]

Temperatur

Die Temperaturen der Hg-Lösungen wurden - zur Vermeidung von Kontaminationen und Beeinflussung der Gleichgewichtseinstellung und Vermeidung von Verlusten – mittels PT100 an der Außenseite der Waschflasche kontinuierlich aufgezeichnet. Nach Kanefke [Dissertation S. 105] wurden identische Temperaturen innerhalb und außerhalb der Waschflasche gemessen, so dass für die hier vorliegenden Versuche die Temperaturen immer an der Waschflaschenaußenseite gemessen wurden. Die erweiterte Unsicherheit bei der Temperaturmessung beträgt $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Volumenstrom durch die Waschflaschen

Die Volumenströme durch die Waschflaschen betrugen ca. 100 - 200 l/h . Vor den Versuchen wurde der Volumenstrom jeweils gemessen bzw. eingestellt. Es wurde ein kalibrierter und überprüfter Durchflussmesser von TSI eingesetzt. Die erweiterte Unsicherheit bei der Volumenstrommessung beträgt max. -1,98 % relativ vom Messwert.

Gemessene Hg-Konzentration

Die gemessene Hg(ges.)-Konzentration wurden mittels VEREWA bzw. mittels MI gemessen. Bei beiden Messgeräten wurde eine Reduziereinheit eingesetzt, um zweiwertiges Hg in elementares Hg zu reduzieren. Vor den Messungen wurde mittels HOVACAL eine definierte Hg-Konzentration vorgelegt und die Wiederfindungsraten bestimmt. Die

erweiterte Unsicherheit bei der Analyse der Hg-Konzentration beträgt $\pm 19,6 \%$ vom Messwert.

Vorlage der flüssigen Hg-Konzentration

Es wurden Eingangskonzentrationen von 0,1 mmol (27,2 mg/l) HgCl_2 , 0,01 mmol HgBr_2 (3,6 mg/l), 0,01 mmol (4,5 mg/l) HgI_2 bei den Reinstoffen bzw. je 0,05 mmol HgCl_2 und HgBr_2 und je 0,005 mmol/l HgCl_2 und HgI_2 sowie je 0,005 mmol/l HgBr_2 und HgI_2 bei den Mischungen eingesetzt. Die Vorgehensweise der Herstellung der Lösungen war wie folgt:

Ansetzten einer 10 mmol/l-Lösung durch Einwiegen der Reinsubstanzen (272 mg HgCl_2 , 360 mg HgBr_2 , 45 mg HgI_2) und lösen der Reinsubstanzen in 100 ml dest. Wasser. Anschließend wird zur Herstellung der gewünschten Hg-Konzentration eine Teilmenge (z. B. 5 ml HgCl_2 -Lösung zur Herstellung einer 0,1 mmol/l-Lösung) hiervon in einen 500 ml Kolben gegeben und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Es wurden folgende Gerätschaften/Chemikalien eingesetzt:

- HgCl_2 , Reinheit 99,5 %
- HgBr_2 , Reinheit 99 %
- HgI_2 , Reinheit 99 %
- 100ml Messkolben ($\pm 0,1$ ml)
- 500ml Messkolben ($\pm 0,25$ ml)
- 100-1000 μl Pipette ($\pm 0,25 \%$)
- 500-5000 μl Pipette ($\pm 0,21 \%$)

Hierdurch ergeben sich erweiterte Unsicherheiten der vorgelegten Quecksilberlösungen von maximal 1,6 %.

Berechnung des Henry-Koeffizienten

Bei der Berechnung des Henry-Koeffizienten nach Gleichung (1) werden die Unsicherheiten der relativen Molekülmassen (A_r) der von Quecksilber und Quecksilberspezies als vernachlässigbar angesehen und werden bei der Berechnung der Unsicherheit bei der Berechnung des Henry-Koeffizienten nicht berücksichtigt. Eingang in die Berechnung finden die Unsicherheiten der Hg-Vorlage [mg/l] und die gemessene Hg-Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$]. Unter Berücksichtigung der relativen Messunsicherheiten aus Punkt 1.3 und 1.4 berechnet sich die Gesamtunsicherheit (Wurzel aus der Summe der Einzelvarianzen) bei der Berechnung des Henry-Koeffizienten zu:

Einfache Messunsicherheit $u(\text{H})$: 9,8 %

Erweiterte Messunsicherheit ($P=95 \%$) $u(\text{H})$: 19,7 %

Ermittlung der Hg-Speziesverteilung in der Waschflüssigkeit

Beispielrechnung

aus Excel-Tabellenblatt "Verteilung HgX₂-HgXY aq.xlsx" unter
www.veu.de/index.php?article_id=28&show=detail&id=477

Im Tabellenblatt "Eingabe" sind die für die Stabilitätskonstanten (K-Werte) verwendeten Werte hinterlegt (Zellen mit blauer Schrift = Eingabewerte).

Index 1	Cl-					
Index 2	Br-					
Index 3	J-					
	log k	k	ln k			
k100	6,74	5,50E+06	15,519		Kcl1	5,50E+06
k200	6,48	3,02E+06	14,921		Kcl2	1,66E+13
k300	0,85	7,08E+00	1,957		Kcl3	1,17E+14
k400	1	1,00E+01	2,303		Kcl4	1,17E+15
k010	9,05	1,12E+09	20,838		Kbr1	1,12E+09
k020	8,27	1,86E+08	19,042		Kbr2	2,09E+17
k030	2,42	2,63E+02	5,572		Kbr3	5,50E+19
k040	1,26	1,82E+01	2,901		Kbr4	1,00E+21
k001	12,87	7,41E+12	29,634		Kj1	7,41E+12
k002	10,95	8,91E+10	25,213		Kj2	6,61E+23
k003	3,78	6,03E+03	8,704		Kj3	3,98E+27
k004	2,23	1,70E+02	5,135		Kj4	6,76E+29
k110	0,23	1,70	0,530	20°C	Kclbr	
k120	3,17	1479	7,299	20°C	Kclbr2	
k220	0,25	2	0,576	20°C	Kcl2br2	
k101	0,98	10	2,257	20°C	Kclj	
k102	0,99	10	2,280	20°C	Kclj2	
k202	-0,64	2,29E-01	-1,474	20°C	Kcl2j2	
k011	0,52	3	1,197	20°C	Kbrj	
k012	1,92	83	4,421	20°C	Kbrj2	
k022	0,84	7	1,934	20°C	Kbr2j2	

Im Tabellenblatt "Basis" können die analytisch ermittelten bzw. für eine Abschätzung gewünschten Halogenid-Konzentrationen für Chlorid (in g/L), Bromid und Jodid sowie die Hg-Konzentration (in mg/L) angegeben werden (Zellen mit blauer Schrift).

	g/mol	g/L	mol/L
c(freies Cl)	35,45	10	0,2820874
		mg/L	mol/L
c(freies Br)	79,9	10	0,1251564
c(freies J)	126,9	4	0,0315209
cHg	200,59	2	0,0099706

Daraus werden dann die Konzentrationen der Quecksilber-Halogenid-Spezies berechnet, wie sie sich gemäß den vorgegebenen K-Werten im Gleichgewicht einstellen würden, in der Übersicht:

		mg/L	mol/L
c(Cl ges)		10000,27	2,82E-01
c(Br ges)		15,89	1,25E-04
c(J ges)		6,58	5,18E-05
cHg		2	9,97E-06
c(freies Cl)		10000	2,82E-01
c(freies Br)		10	1,25E-04
c(freies J)		4	3,15E-05
Summe HgX₂+HgXY			2,40E-06
			0,00E+00
Kontrolle Cl-			0,00E+00
Kontrolle Br-			0,00E+00
Kontrolle J-			0,00E+00

und für die einzelnen Spezies:

	Molmasse	Spezies	Spezies	Hg in Spezies
	g/mol	mg/L	mol/L	mg/L
Hg ⁺⁺	200,59	7,33E-16	3,65E-21	7,33E-16
HgCl ⁺	236,04	1,34E-09	5,66E-15	1,14E-09
HgCl₂	271,49	0,0013	4,83E-09	0,0010
HgCl ₃ ⁻	306,94	0,0030	9,64E-09	0,0019
HgCl ₄ ⁻⁻	342,39	0,0093	2,72E-08	0,0055
HgBr ⁺	280,49	1,44E-10	5,13E-16	1,03E-10
HgBr₂	360,39	4,31E-06	1,20E-11	2,40E-06
HgBr ₃ ⁻	440,29	1,73E-07	3,94E-13	7,90E-08
HgBr ₄ ⁻⁻	520,19	4,66E-10	8,97E-16	1,80E-10
HgJ ⁺	327,49	2,80E-07	8,54E-13	1,71E-07
HgJ₂	454,39	1,0899	2,40E-06	0,4812
HgJ ₃ ⁻	581,29	0,2648	4,56E-07	0,0914
HgJ ₄ ⁻⁻	708,19	0,0017	2,44E-09	0,0005
HgClBr	315,94	1,15E-06	3,64E-12	7,29E-07
HgClBr ₂ ⁻	395,84	0,0020	4,99E-09	0,0010
HgCl ₂ Br ₂ ⁻⁻	431,29	0,0011	2,50E-09	0,0005
HgClJ	362,94	1,87E-06	5,15E-12	1,03E-06
HgClJ ₂ ⁻	489,84	3,2390	6,61E-06	1,3264
HgCl ₂ J ₂ ⁻⁻	525,29	0,2245	4,27E-07	0,0857
HgBrJ	407,39	4,06E-06	9,97E-12	2,00E-06
HgBrJ ₂ ⁻	534,29	0,0133	2,50E-08	0,0050
HgBr ₂ J ₂ ⁻⁻	614,19	1,33E-05	2,16E-11	4,34E-06

Als besondere Serviceleistung für den Anwender enthält die Datei ein weiteres Tabellenblatt.

Im Tabellenblatt "VarBrJ" besteht die Möglichkeit, sich bei vorgegebenen Konzentrationen für Bromid, Jodid und Quecksilber die Auswirkungen einer sich ändernden Chloridkonzentration anzusehen.

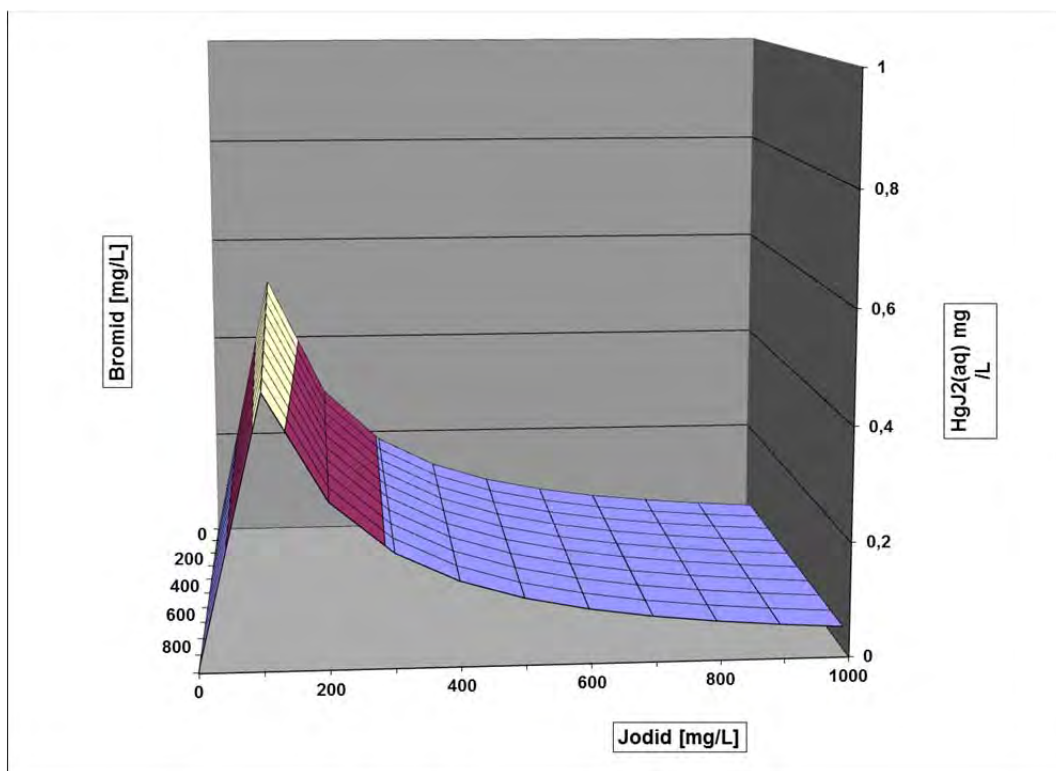
c(freies Cl)	g/mol 35,45					
		mg/L	mol/L	mmol/L		
c(freies Br)	79,9	50	6,26E-04	0,626		
c(freies J)	126,9	5	3,94E-05	0,039		
cHg	200,59	2	9,97E-06	0,010		
c(Cl ges)		7976,49	2,25E-01			Faktor mo
c(Br ges)		50,03	6,26E-04			
c(J ges)		7,58	5,98E-05			
cHg		2	9,97E-06			
c(freies Cl)		7976,25	0,225	225		

↑
Schieber für Chloridkonzentration

Die Ergebnisse können aus der Tabelle entnommen werden.

		Spezies mg/L	Spezies mol/L	Hg in Spezies mg/L
HgJ2				
Hg++	200,59	5,35E-16	2,67E-21	5,35E-16
HgCl	236,04	7,78E-10	3,30E-15	6,61E-10
HgCl2	271,49	0,0006	2,24E-09	4,49E-04
HgCl3	306,94	0,0011	3,57E-09	7,16E-04
HgCl4	342,39	0,0027	8,03E-09	1,61E-03
HgBr	280,49	5,25E-10	1,87E-15	3,76E-10
HgBr2	360,39	7,86E-05	2,18E-10	4,38E-05
HgBr3	440,29	1,58E-05	3,59E-11	7,20E-06
HgBr4	520,19	2,13E-07	4,09E-13	8,20E-08
HgJ	327,49	2,55E-07	7,79E-13	1,56E-07
HgJ2	454,39	1,2427	2,73E-06	5,49E-01
HgJ3	581,29	0,3774	6,49E-07	1,30E-01
HgJ4	708,19	0,0031	4,34E-09	8,71E-04
HgClBr	315,94	3,34E-06	1,06E-11	2,12E-06
HgClBr2	395,84	0,0287	7,26E-08	1,46E-02
HgCl2Br2	431,29	0,0125	2,90E-08	5,83E-03
HgClJ	362,94	1,36E-06	3,75E-12	7,51E-07
HgClJ2	489,84	2,9456	6,01E-06	1,21E+00
HgCl2J2	525,29	0,1628	3,10E-07	6,22E-02
HgBrJ	407,39	1,85E-05	4,55E-11	9,12E-06
HgBrJ2	534,29	0,0761	1,42E-07	2,86E-02
HgBr2J2	614,19	3,79E-04	6,16E-10	1,24E-04

Zusätzlich ist die Änderung der $\text{HgI}_{2\text{aq}}$ -Konzentration als die für die Hg-Emission relevante grafisch dargestellt. Für die Grafik werden die Daten in hunderter-Schritten für Bromid und Jodid und für die mit dem Schieber eingestellte Chlorid-Konzentration berechnet.



Die minimalen und maximalen Werte für die grafische Darstellung können ebenfalls frei gewählt werden:

	min	max			min	max	
Cl	0	10	g/L	Cl	0,000000	0,282087	mol/L
Hg	0	50	mg/L	Hg	0,000000	0,000249	mol/L
Br	0	1000	mg/L	Br	0,000000	0,012516	mol/L
J	0	1000	mg/L	J	0,000000000	0,007880	mol/L