

Innovationsreport 2022

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 20388 BG

Absorptions- und Reemissionsvorgänge von Quecksilber in Wäschern zur Entschwefelung von Verbrennungsabgasen (HG in REA)

Laufzeit: 01.01.2019 – 30.06.2022

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Forschungsabteilung Luftreinhaltung & Gasreinigung

Technische Universität Dresden Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik Professur für Energieverfahrenstechnik

iuta.de



Schlussbericht vom 19.12.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 20388 BG

Thema

Absorptions- und Reemissionsvorgänge von Quecksilber in Wäschern zur Entschwefelung von Verbrennungsabgasen

Berichtszeitraum

01.01.2019 - 30.06.2022

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) Professur für Energieverfahrenstechnik, Technische Universität Dresden (EVT)



Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1	Z	usammenfassung	6
2	А	rbeits- und Ergebnisbericht der Forschungseinrichtung IUTA	9
2.1	A F	P_IUTA_1: Untersuchungen möglicher Reaktionen mit dem Fokus auf ein est/Flüssig Gleichgewicht in einer REA	9
2.	1.1	Hg-Sulfit-Komplexe	9
2.	1.2	Identifizierung der Prozessparameter mit relevantem Einfluss auf das Hg _{aq} H Gleichgewicht	g₅ 11
2.	1.3	Potenzielle Quecksilber-Feststoff-Verbindungen im REA-Gips	13
2.	1.4	Gleichgewichtsbetrachtungen mittels Modellrechnungen	14
2.2	А	P_ IUTA_2: Aufbau und Modifikation der REA im Labbormaßstab	.25
2.	2.1	Hg-Messgeräte	26
2.	2.2	Dosierung von Quecksilber	27
2.	2.3	Zweiter Wäschersumpf	28
2.	2.4	Online-Sulfitkonzentrationserfassung	28
2.	2.5	Anlagen und Prozessbeschreibung	28
2.3	А	P_IUTA_3: Messreihen an der REA im Labormaßstab	32
2.	3.1	Festlegung der Parametereinstellungen	33
2.	3.2	Einfluss von Sulfit auf die Stoffsysteme Hg-SO ₃ -X-H ₂ O ohne Halogenidüberschuss	34
2.	3.3	Einfluss von Sulfit auf die Stoffsysteme Hg-SO ₃ -X-H ₂ O mit Halogenidüberschuss	41
2.	3.4	Untersuchungen der Quecksilberpfade im REA-Prozess	45
2.4	А	P_IUTA_4: Analyse der möglichen Feststoffverbindungen von Quecksilber	.58
2.	4.1	Anlagen und Prozessbeschreibung Thermodesorption (TDS)	58
2.	4.2	Methodenentwicklung zur Thermodesorption von Hg-Verbindungen	60
2.	4.3	Thermodesorption von reinen Hg-Verbindungen	61
2.	4.4	Thermodesorption von Gipsproben aus der Labor-REA	66
2.5	А	bleitung von Handlungsempfehlungen	.74
3	А	rbeits- und Ergebnisbericht der Forschungseinrichtung EVT	.76
3.1	А	P_EVT_1: Erstellung und Validierung Tropfenmodell	.76
3.	1.1	Absorptionsmodell	76
3.	1.2	Wärmeübertragungsmodell	90
3.2	А	P_EVT_2: Bauliche Erweiterung der Versuchs-REA an der TU Dresden	.94
3.	2.1	Betriebliche Umbauten	94

3.2.2	Messtechnische Umbauten	96
3.3 A	P_EVT_3: Messreihen an der Versuchs-REA	
3.3.1	Versuchsablauf	100
3.3.2	Messeinrichtungen	102
3.3.3	Versuchsergebnisse	103
3.3.4	Modellvalidierung/Modellergebnisse	111
3.4 A	P_EVT_4: Großtechnische Versuche an eine	r Kraftwerks-REA118
5 V	/erwendung der Zuwendung	Fehler! Textmarke nicht definiert.
6 N nicht def i	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleis iniert.	steten Arbeit Fehler! Textmarke
7 V nicht defi	Vissenschaftlich-technischer und wirtschaftlic iniert.	her Nutzen Fehler! Textmarke
8 P Textmark	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft ur ke nicht definiert.	d Publikationsverzeichnis Fehler!
8.1 E n	inschätzung der Realisierbarkeit des Transfe nicht definiert.	rkonzeptes Fehler! Textmarke
8.2 P	lan zum Ergebnistransfer – Status	Fehler! Textmarke nicht definiert.
8.3 P	ublikationsverzeichnis	Fehler! Textmarke nicht definiert.
8.3.1	Veröffentlichungen	Fehler! Textmarke nicht definiert.
8.3.2	Vorträge	Fehler! Textmarke nicht definiert.
8.3.3	Abschlussarbeiten	Fehler! Textmarke nicht definiert.
9 L	iteraturverzeichnis	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
a _k	_	Anzahl Atome einer Atomsorte k
А	-	Gesamtzahl Atome im System
С	-	Konzentration
Ci	mol L ⁻¹	Konzentration des Stoffes i
ср	J K ⁻¹	Wärmekapazität
d	m	Tropfendurchmesser
D _{i,l}	m² s ⁻¹	Binärer Diffusionskoeffizient des Stoffes i in Wasser
Е	-	Enhancementfaktor
f	N m ⁻²	Fugazität
F _A	Ν	Auftriebskraft
F_G	Ν	Gravitationskraft
F _{St}	Ν	Kraft durch Strömungseinwirkung
Fw	Ν	Widerstandskraft
G	J	Freie Enthalpie
h _v	J kg⁻¹	Verdampfungsenthalpie
Н	J	Enthalpie
H _i	-	Henry-Koeffizient des Stoffes i
Ha	-	Hatta-Zahl
k _R	1 s ⁻¹	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R
Le	-	Lewis-Zahl
m	kg	Masse
Mi	g mol ⁻¹	Molare Masse des Stoffes i
n		Anzahl der Werte einer Stichprobe
n	mol	Stoffmenge
$ar{n}_i$	mol s ⁻¹ m ⁻²	Stoffstromdichte
р	N m ⁻²	Druck
P _{el}	С	Elektrische Ladung der Elektrolytlösung
Pe	-	Peclet-Zahl
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Universelle Gaskonstante
s(v):	-	Empirische Standardabweichung
s(v):	-	Standardabweichung des Mittelwertes

Т	K	Temperatur
<i>॑</i> V	$m^3 h^{-1}$	Volumenstrom
\overline{v}	-	Mittelwert der Stichprobe
v _j		Einzelwert aus der Stichprobe
Xi	mol L ⁻¹	Konzentration des Stoffes i in Lösung
\vec{x}_0	m	Tropfenanfangsposition
\vec{x}_0	m s⁻¹	Tropfenanfangsgeschwindigkeit
\vec{x}_0	m² s ⁻¹	Tropfenanfangsbeschleunigung
y i	mol m ⁻³	Konzentration des Stoffes i in der Gasphase
z	-	Ladungszahl

Griechische Buchstaben / Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
αν	W m ⁻² K ⁻¹	Wärmeübergangskoeffizient
α_{T}	-	Koeffizient zur Berechnung der Wärmekapazität
β _i	m s⁻¹	Diffusionskoeffizient
β_T	-	Koeffizient zur Berechnung der Wärmekapazität
μ	J mol⁻¹	Chemisches Potential
μ	-	Konfidenzintervall
ρ	g L ⁻¹	Dichte

Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Bezeichnung
AAS	Atom-Adsorptions-Spektroskopie
aq	gelöst
g	gasförmig
gls	gas liquid solid
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
S	solid, fest
ТМ	Trockenmasse
VE	Vollentsalzt, verwendet als Angabe der Wasserqualität
WR	Wiederfindungsrate

1 Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens war es, für die Abscheidung von Quecksilber (Hg) in Wäschern zur Entschwefelung von Verbrennungsabgasen einen erweiterten, möglichst umfassenden und gesicherten Kenntnisstand über das Zusammenwirken der unterschiedlichen Betriebsparameter zu erarbeiten, so dass bei Vorgabe der standortspezifischen Fahrweise eine optimale stabile Quecksilberabscheidung erreicht werden kann. Eine besondere Herausforderung war es, die unterschiedlichen Modellvorstellungen zum Einfluss der an den Reaktionen mit Quecksilber in der wässrigen Phase potenziell beteiligten Reaktionspartner (Liganden) zusammenzuführen. Die Leitreaktionen sind dabei nicht statisch, sondern hängen von den jeweiligen Betriebsparametern ab, so dass sich die Mechanismen der Quecksilberabscheidung dynamisch ändern. Erstmalig sollte die Bildung fester Quecksilberverbindungen bei der Gipserzeugung berücksichtigt werden.

Die zu gewinnenden Erkenntnisse basieren auf der nachfolgenden Methodik:

- Berechnung der Hg-Gleichgewichte (gas-flüssig-fest) mit Hilfe thermodynamischer Modelle
- 2. Validierung der theoretischen Ergebnisse und Ermittlung fehlender Daten in Laborversuchen
- 3. Computergestützte Simulation der Hg-Absorption im REA-Wäscher
- 4. Validierung der theoretischen Ergebnisse anhand von Labordaten, die unter praxisnahen Bedingungen im Technikum erfolgen.

Die FuE-Arbeiten erfolgten in Kooperation zwischen dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) und dem Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Professur für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden (EVT).

Am IUTA wurden umfangreiche Messungen an einer Labor-REA durchgeführt. Für die Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen den Halogeniden und Sulfit sind zunächst alle Systeme einzeln und ohne Feststoffphase betrachtet worden. Anschließend wurden Versuche mit Modellsuspensionen und einer Suspension aus einem Kraftwerkswäscher durchgeführt. Mit diesen Untersuchungen ist es gelungen, den Einfluss von Halogeniden und Sulfit auf die Hg-Reaktionen in der Waschsuspension weiter aufzuklären. Die Ergebnisse führten zu Handlungsempfehlungen für die Ertüchtigung von Altanlagen und die Konzeptionierung von Hg-Minderungsmaßnahmen. Für die Qualifizierung der Hg-Verbindungen in der Feststoffphase wurde eine Laboranlage zur Thermodesorption konzipiert und aufgebaut. Durch die Untersuchungen von festen Hg-Verbindungen wurden Standarddesorptionsprofile generiert. Alle aus den Wäscherversuchen stammenden Feststoffproben wurden ebenfalls thermodesorbiert und mit den Standards verglichen. Dies führte zu dem unerwarteten Ergebnis, dass alle Feststoffproben vergleichbare Thermodesorptionsprofile aufwiesen, die sich nur in der Menge der Hg-Freisetzung unterscheiden. Die Suspensionszusammensetzung im Wäscher hatte dabei einen unmittelbaren Einfluss auf die Hg-Konzentration im Feststoff, aber nicht darauf, welche Hg-Verbindung sich im Feststoff bildete.

Die experimentellen Untersuchungen am IUTA wurden durch intensive Literaturrecherchen und theoretische Berechnungen unterstützt. Die Ergebnisse dienten auch zur Unterstützung der Arbeiten an der Forschungseinrichtung 2 (EVT). Leider war es aufgrund der starken Einschränkungen während der Pandemie nur eingeschränkt möglich, die Projektfortschritte wie geplant zu synchronisieren.

Im Rahmen der Arbeiten an der EVT wurde der Wärme- und Stoffübergang an Einzeltropfen in jeweils eigenständigen Modellen abgebildet und iterativ manuell verknüpft. Das Absorptionsmodell wurde teilweise mit den Ergebnissen der Versuche an der Technikums-REA validiert. Aufgrund von noch bestehenden Modelllimitierungen hinsichtlich der Abbildung von Realeffekten in den Randbereichen der Kolonnen war eine vollständige Validierung jedoch nicht möglich.

Zur Überprüfung der Ergebnisse der Laborversuche am IUTA und zur Untersuchung von weiteren Parametervariationen wurden Versuche am Sprühturm der Technikums-REA der EVT durchgeführt. In den Versuchen wurden die Hg-Reemissionen bei verschiedenen Halogenid-Konzentrationen im Sumpf untersucht.

Infolge der Verzögerungen bei Projektbeginn sowie der Einschränkungen durch die Corona-Pandemie waren die angedachten großtechnischen Versuche nicht mehr durchführbar. Es wurde entschieden, stattdessen die Versuche im Technikum umfangreicher als angedacht und eine intensive Datenanalyse einer großtechnischen REA durchzuführen. Die dafür not-wendigen Daten wurden in mehreren Schritten vom Kraftwerksbetreiber (PA-Mitglied) be-reitgestellt. Die erzielten Ergebnisse erhöhen die Planungssicherheit bei der Ertüchtigung von Altanlagen und der Konzeptionierung von sicheren Hg-Pfaden bis hin zur definierten Senke innerhalb von Prozesssträngen.

Der Transfer der Ergebnisse in die Industrie war und wird zukünftig durch Vorträge und Veröffentlichungen gewährleistet und wurde durch einen engen Austausch mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses unterstützt.

2 Arbeits- und Ergebnisbericht der Forschungseinrichtung IUTA

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Forschungsvorhabens entsprechend der im Antrag beschriebenen Arbeitspakete dargestellt.

2.1 AP_IUTA_1: Untersuchungen möglicher Reaktionen mit dem Fokus auf ein Fest/Flüssig Gleichgewicht in einer REA

Geplante Arbeiten	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse		
Recherche zur Identifizierung der Pro- zessparameter mit relevantem Einfluss auf das Hg _{aq} Hg _s Gleichgewicht	In der Literaturrecherche wurden die Parameter: Halogenidkonzentration Sulfitkonzentration Redoxpotential Metalle als Haupteinflussfaktoren identifiziert. Zur Ermittlung der benötigten Konzentrationen wurden die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses angefragt, um praxisrelevante Untersuchungsbandbreiten festzulegen.		
Recherche nach Stoffdaten und Reakti- onspfaden zur Bildung von Hg-Sulfit- Verbindungen			
Recherche nach potenziellen Quecksilber- Feststoff-Verbindungen im REA-Gips	 Der Stand der Forschung weist HgS HgCl₂ Hg₂Cl₂ als die Hg-Feststoff-Verbindungen aus, die unter den in einer REA üblicherweise vorliegenden Bedingungen gebildet wer- den können. Als Analysemethode wird die Thermodesorption verwendet. 		
Berechnung der theoretischen Verteilung der Hg-Verbindungen im thermodynami- schen Gleichgewicht mit in REA- Suspensionen üblichen Stoffzusammen- setzungen mit Hilfe kommerzieller Pro- gramme	Mit den Programmen HSC und Visual MintMQ wurden für verschiedene Suspensionszusammensetzungen Gleichge- wichtsberechnungen durchgeführt. Die Vorgaben für die REA-Suspensionen basierten auf Betreiberangaben.		

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dargestellt:

2.1.1 Hg-Sulfit-Komplexe

Basis für die angestrebten Untersuchungen ist auf der einen Seite das von der IUTA-Arbeitsgruppe entwickelte Ligandenmodell, welches die Dominanz starker Liganden auf die Bildung von Hg(II)-Verbindungen in wässrigen Systemen herausstellt (Bittig 2011), (Pieper and Bittig 2006), (Bittig et al. 2010). Die publizierten Forschungsarbeiten belegen, dass die jeweilige Halogenidkonzentration in Kombination mit der Affinität des Quecksilbers, sich mit diesem Halogenid zu verbinden, ausgedrückt über die Stabilitätskonstante als Maß der Ligandenstärke, einen maßgeblichen Einfluss auf die in der Suspension vorliegenden Quecksilberverbindungen und damit die Hg-Emissionen hat, siehe hierzu (IGF FKZ:14882N 2008), (IGF FKZ:15975N 2011), (IGF FKZ:17523N 2014).

Auf der anderen Seite konkurrieren in REA-Suspensionen Halogenide mit dem über die SO_2 -Abscheidung vorliegenden Sulfit. Grundlagenuntersuchungen zum System Hg- $SO_3^{2^-}$ finden sich in der Dissertation von Heidel (Heidel 2015). Ein methodischer Ansatz zur Kopplung der Wechselwirkungen zwischen Sulfit und Chlorid wurde von Blythe et al. veröffentlicht (Blythe et al. 2008).

In der Literatur werden verschiedene Optionen zur Bildung von Hg-Sulfit-Verbindungen aufgezeigt. Der derzeitige Stand des Wissens geht analog zu Gl. 1 davon aus, dass sich ein Hg(SO₃) Komplex bildet. Aufgrund des Sulfitangebots in REA-Systemen kann dieser zu anionischen Hg-Komplexen reagieren, Gl. 2. Hg(SO₃) könnte aber auch gemäß Gl. 3 über eine intramolekulare Redoxreaktion in Hg(0) und SO₄²⁻ zerfallen (Blythe 2015), (van Loon et al. 2001), (Xiao et al. 1991).

$$Hg^{2+} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons HgSO_3$$
 GI. 1

$$HgSO_3 + SO_3^2 \rightleftharpoons Hg(SO_3)_2^{2^-} \qquad GI. 2$$

$$HgSO_3 + H_2O \rightleftharpoons Hg^0 + HSO_4^- + H^+$$
GI. 3

In den pH-Wert Bereichen eines REA-Wäschers ist nicht Sulfit SO_3^{2-} die Leitkomponente, sondern Hydrogensulfit HSO₃⁻. Auch Hydrogensulfit wird in der Literatur als Hg-Ligand erwähnt und kann demnach einen [Hg(HSO₃)_n]⁺²⁻ⁿ Komplex bilden (Gmelin-Institut 1965).

Ungeklärt bleibt, ob Sulfit als einzähniger oder zweizähniger Ligand agiert. Von der Ladung her könnte SO₃²⁻ am Hg zweifach koordinieren, rein von der bekannten Geometrie ist dies sehr unwahrscheinlich, wenn nicht sogar unmöglich. Deshalb ist davon auszugehen, dass Sulfit als einzähniger Ligand reagiert. Dafür spricht auch, dass in Tabellenwerken Stabilitätskonstanten für k1 bis k3 angegeben sind. In Tabelle 1 sind die Stabilitätskonstanten für die Halogenide und für Sulfit und Thiosulfat zusammengestellt. Demnach ist die Reaktion zwischen Hg²⁺ und Sulfit in der Reihe der Komplexreaktionen (k1 bis k3) die dominierende. Im Vergleich ist log k1 für Sulfit so groß wie (log k1 + log k2) für lodid. Die Werte erlauben den Rückschluss, dass die Reaktion gemäß Gl. 1 im Vergleich zu den Reaktionen mit den Halogeniden bevorzugt ablaufen wird und es eines entsprechend deutlichen Überschusses an weiteren Liganden bedarf, bevor es zu weiteren Komplexreaktionen (Ligandentausch und/oder anionische Komplexierung) kommen wird.

Ligand	CI	Br	ľ	OH.	SO3 ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Name	Chlorid	Bromid	lodid	Hydroxyl	Sulfit	Thiosulfat
einzähnig	ja	ja	ja	ja	?	?
log k1	6,76	9,05	12,87	10,3	22,66	29,27
log k2	6,4	8,28	10,95	11,4	1,41	1,53
log k3	0,83	1,42	3,78	-0,5	0,89	1,46
log k4	1,23	1,26	2,23			1,35

 Tabelle 1:
 Stabilitätskonstanten verschiedener Hg-Liganden (Lidin 1995)

2.1.2 Identifizierung der Prozessparameter mit relevantem Einfluss auf das Hg_{aq} Hg_s Gleichgewicht

Zur Klärung der Bildungsvorgänge von quecksilberhaltigen Feststoffen im oder am Gips in REA-Suspensionen sollte in einem ersten Schritt geklärt werden, welche Prozessparameter einen signifikanten Einfluss auf die Hg-Feststoffbildung bzw. auf das Fest-Flüssig-Gleichgewicht haben. Dazu wurde der Stand der Forschung über eine erweiterte Literaturrecherche erhoben (bis 2019). Gegenstand der Recherche war dabei nicht die gezielte Fällung von Quecksilber über die Zugabe von Fällungsmitteln. Dies ist Stand der Technik.

Liegen Suspensionszusammensetzungen vor, in denen Halogenide die dominierenden Verbindungspartner des Quecksilbers sind, ist das Quecksilberinventar des Waschwassers aufgrund der Halogenidverbindungen überwiegend in Lösung, die Quecksilberkonzentration im Gips ist gering (Velten 2019).

Praxisnahe Untersuchungen von Gansley zeigen, dass die Konzentration des Sulfits in der Suspension entscheidend dafür ist, ob das Quecksilber überwiegend in einer gelösten Verbindung oder als Feststoff im Gips vorliegt (Gansley 2017). Es wird dargelegt, dass ab einer Sulfit-Konzentration von \approx 20 ppm die Hg_{aq}-Konzentration in der Suspension signifikant abnimmt und die Hg-Konzentration im Gips entsprechend ansteigt. Leider liefert die Veröffentlichung keine Aussage dazu, inwieweit der genannte Wert von der Halogenidkonzentration in der Suspension abhängt. Auf Nachfrage beim Autor wurde angegeben,

dass die Untersuchungen bei Chloridkonzentrationen von 2.000, 8.000 und 15.000 ppm durchgeführt wurden, dabei jedoch kein signifikanter Einfluss auf das berichtete Ergebnis festgestellt werden konnte.

Der Einfluss von Übergangsmetallen auf die Absorberchemie wurde von Gutberlet schon seit den frühen 1990ger Jahren publiziert (Gutberlet et al. 1991). So ist in (Gutberlet 2013) der Einfluss von Mangan und lodid auf die Sulfitoxidation und das Redoxpotenzial dargelegt, was indirekt auch das Verhalten von Quecksilber beeinflusst. In anderen Arbeiten finden sich Hinweise auf den Einfluss von Metallen auf die Quecksilberfällung (van Dijen 2016), (Schütze et al. 2012).

In der Gipsphase mit einem sehr hohen Eisen- oder Aluminium-Gehalt lässt sich Quecksilber eindeutig nachweisen. Unklar ist jedoch, ob es sich um eine Hg-Metall-Verbindung handelt oder ob Metalle als Katalysator oder Flockungsmittel agieren. In der Grundlagenliteratur konnte keine Quecksilber-Eisen Verbindung identifiziert werden, die unter Wäscherbedingungen entstehen könnte (Gmelin-Institut 1960, 1962, 1965, 1967, 1968). Ein möglicher Einfluss auf die Hydrolyse der Quecksilberverbindungen ist jedoch vorstellbar (Pavlin et al. 2018), (Kairies et al. 2006), (van Dijen 2016).

Der darüber hinaus zu betrachtende Einflussfaktor ist das Redoxpotential. Dabei führt ein hohes Redoxpotential zu einer Stabilisierung des Quecksilbers in der wässrigen Phase, ein niedriges Redoxpotential zur Einlagerung von Quecksilber im Feststoff (Gansley 2017), (Blythe 2015).

Um die Untersuchungen und Versuche möglichst praxisnah bzw. praxisrelevant durchzuführen, wurden die Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses in die Festlegung der Versuchsparameter, beispielsweise die typischen Konzentrationen von möglichen Metallen in der Lösung, relevante Verunreinigungen, Halogenidkonzentrationen, Quecksilberkonzentrationen und den Ansatz der Kalkmilch, aktiv mit einbezogen. Aufgrund der Rückmeldungen der PA-Mitglieder wurden die Konzentrationsbereiche für die einzelnen Komponenten festgelegt, siehe hierzu auch IUTA-AP3.

Aufgrund der wechselseitigen Beeinflussung sind gewünschter pH-Wert und Redoxpotential der experimentellen Untersuchungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Wäschersuspension spezifisch einzustellen.

2.1.3 Potenzielle Quecksilber-Feststoff-Verbindungen im REA-Gips

Als Basis für eine erweiterte Modellvorstellung über die komplexen Wechselwirkungen des gasförmig-flüssig-fest-Gleichgewichts von Quecksilberverbindungen in REA-Suspensionen ist die Kenntnis über die bereits im Gips identifizierten Hg-Feststoff-Verbindungen relevant. Dabei sind die verwendeten Analysenmethoden richtungsweisend für eigene Untersuchungen.

In mehreren Veröffentlichungen wird berichtet, dass mittels Thermodesorption (TDS) Quecksilberspezies in REA-Gipsproben identifizieren werden konnten. HgCl₂ und HgS sind die dabei am häufigsten nachgewiesenen Quecksilberspezies in Gips (Pavlin et al. 2018), (Lee et al. 2009), (Córdoba et al. 2012). Allerdings treffen die genannten Quellen z. T. widersprüchliche Aussagen. Die Ergebnisse von Lee et al. (Lee et al. 2009) führen zu dem Schluss, dass weder HgSO₄ noch HgS im Gips vorkommen, identifizieren dafür zusätzlich Hg₂Cl₂ (Kalomel). Die Existenz von Kalomel wird auch von Córdoba et al. (Córdoba et al. 2012) bestätigt. Demgegenüber widersprechen Pavlin et al. der Existenz von Quecksilber-Chlorid-Verbindungen, da so gut wie kein Chlorid in den Feststoffproben gefunden werden konnte (Pavlin et al. 2018).

Auf Basis der Stoffeigenschaften der einzelnen Gipsspezies kann die Bildung von reinem HgSO₄ im oder am REA-Gips als sehr unwahrscheinlich eingeschätzt werden, da dieser Komplex nur bei sehr niedrigen pH-Werten stabil ist und bei pH-Werten > 2 als HgO ausfällt.

Abgeleitet aus der Literaturrecherche werden folgende Quecksilberverbindungen als relevant für die späteren Untersuchungen angesehen:

Relevant:

darüber hinaus zu betrachten:

- HgCl₂
- Hg₂Cl₂
- HgS
- HgO •

- HgBr₂
- Hgl_2
- HgSO₄
- $Hg(NO_3)_2$

Um die jüngeren Erkenntnisse bezüglich der Rolle der Halogenide als Hg-Liganden zu berücksichtigen, sind HgBr2 und HgI2 ebenfalls als potenzielle Hg-Feststoff-Verbindungen zu betrachten. Dies gilt ebenfalls für HgSO₄ und Hg(NO₃)₂. Diese beiden Hg-Verbindungen werden zwar nicht als Feststoff in einer Gipsprobe erwartet, sie werden jedoch bei einzelnen Untersuchungen der Wäschersuspension zudosiert und stehen damit für eine Fällungsreaktion zur Verfügung.

2.1.4 Gleichgewichtsbetrachtungen mittels Modellrechnungen

Bei einer Vielzahl von Reaktionspartnern kann berechnet werden, welche Reaktionsprodukte bei Einstellung des vollständigen Gleichgewichts vorliegen und wie sich die thermodynamische Gleichgewichtslage bei Veränderung von Prozessparametern verschiebt.

Die Aussagekraft der Berechnungsergebnisse ist jedoch limitiert, weil gerade bei einer großen Anzahl von zu betrachtenden Elementen oft nicht für alle potenziellen Reaktionen die erforderlichen Stoffdaten zur Verfügung stehen. Außerdem bedarf es einer in der Anzahl begrenzten Vorgabe an Stoffen, die in einer Berechnung berücksichtigt werden, so dass jedes Ergebnis nur für das vorgegebene Stoffsystem gilt. Darüber hinaus beachten die Modelle zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte kinetische Effekte nicht.

Dennoch können anhand von Gleichgewichtsberechnungen grundlegende Informationen zu den folgenden Fragestellungen zusammengestellt werden:

- Welche Quecksilberverbindungen (in welcher Oxidationsstufe) können sich in den Betriebsbereichen eines Wäschers bilden? Hier liegt der Fokus auf der Verteilung der Liganden.
- Unter welchen Bedingungen liegen Hg-Verbindungen als Feststoff in den betrachteten Wäschersystemen vor?
- Können die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen auch durch theoretische Betrachtungen bestätigt werden? (siehe hierzu AP_IUTA_3 und AP_IUTA_4).

Für die Berechnung wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt.

2.1.4.1 Pourbaix-Diagramm

Zur Darstellung der Abhängigkeiten von Verbindungen in wässrigen Lösungen von pH-Wert und vom Redoxpotenzial ist das sog. Pourbaix-Diagramm besonders geeignet. Dabei handelt es sich um ein kartesisches Koordinatensystem, bei dem auf der Abszisse der pH-Wert und auf der Ordinate das Normalpotential aufgetragen ist. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen werden mit Berechnungen zum Normalpotenzial mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung gekoppelt (Pourbaix 1974). Zur Berechnung der Pourbaix-Diagramme wurde die kommerzielle Software HSC Chemistry (HSC) der Fa. Outokumpu verwendet (Outokumpu HSC Chemistry for Windows 2002). Die Berechnung der Stoffzusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt mit Hilfe der Gibbs-Energie-Minimierung.

Abbildung 1 zeigt das Pourbaix-Diagramm für das Stoffsystem H₂O-Hg-Cl-Br-I bei den angegebenen Konzentrationen, 50 °C und 1 bar. Vergleichsberechnungen bei 25 °C führen zu fast identischen Ergebnissen. Für die Berechnungen wurden die Quecksilber- und Halogenid-Konzentrationen vorgegeben, mit denen in AP_IUTA_3 die Wäscherversuche durchgeführt wurden. Als Basiselement wurde Hg ausgewählt, d. h. dass nur die relevanten Quecksilberverbindungen angezeigt werden. Quecksilberverbindungen in untergeordneten Konzentrationen und alle weiteren Reaktionsprodukte ohne Beteiligung von Hg werden nicht angezeigt.

Zur Interpretation des Diagramms sind folgende drei Regeln zu beachten (McCafferty 2010), (Outokumpu HSC Chemistry for Windows 2002):

- Vertikale Linien stellen den Übergang von Elektronen dar. Das bedeutet, die Reaktion kann durch Abfall oder Anhebung des Redoxpotentials beeinflusst werden.
- Horizontale Linien stellen den Übergang von H⁺ also Protonen dar. Diese Reaktionen können durch die Änderung des pH-Wertes beeinflusst werden.
- Schräge Linien stellen sowohl eine Übertragung von Elektronen als auch von Protonen dar.

Im Diagramm wurde der Bereich, in dem Wasser stabil ist (sich weder Sauerstoff noch Wasserstoff bildet), durch gestrichelte Linien markiert. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf diesen Bereich.

Bei den vorgegebenen Konzentrationen reagiert das Quecksilber bevorzugt mit lodid. Auf Basis der thermodynamischen Stoffdaten liegen bis zu einem pH-Wert von ca. 8 im Gleichgewicht die Spezies Hgl₂ und Hg₂l₂ vor. Bei höheren pH-Werten bildet sich HgO, Dabei können die Quecksilberverbindungen HgO und Hg₂l₂ sowohl gelöst als auch als Feststoff vorliegen. Bemerkenswert ist, dass auch elementares Quecksilber im Gleichgewicht existiert.



Abbildung 1: Pourbaix-Diagramm für das Stoffsystem H₂O-Hg-Cl-Br-I bei den angegebenen Konzentrationen, 50 °C und 1 bar, Darstellung der dominierenden Hg-Verbindungen

HSC bietet die Möglichkeit, zusätzlich zum Basisdiagramm auch die relevanten gelösten Spezies auszuweisen, siehe Abbildung 2. Die relevanten gelösten Spezies sind $HgI_{2(aq)}$ und $HgO_{(aq)}$. Als Feststoff wird die Existenz von Hg_2I_2 und bei niedrigem Redoxpotenzial von HgO prognostiziert.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, innerhalb der ausgewählten Elemente das Basiselement zu tauschen. Damit ist es möglich, weitere Hg-Verbindungen mit in das Diagramm zu integrieren und die Verteilung der Hg-Spezies zu präzisieren. Da die Ergebnisse beider Berechnungen nur in einem Diagramm ausgegeben werden, ist dieses sehr unübersichtlich und auf eine Abbildung wird deshalb verzichtet. Es zeigt sich, dass die weiteren Hg-Verbindungen überwiegend ungeladene Hg-Spezies sowohl in der Oxidationssufe I als auch II sind. Leider können mit HSC keine Vergleichsberechnungen unter Berücksichtigung von Sulfit (SO_3^{2-}) durchgeführt werden, weil für SO_3^{2-} keine Stoffdaten hinterlegt sind.



Abbildung 2: Pourbaix-Diagramm für das Stoffsystem H₂O-Hg-Cl-Br-I bei den angegebenen Konzentrationen, 50 °C und 1 bar, Darstellung inkl. der bevorzugten gelösten Hg-Verbindungen

2.1.4.2 Berechnungen mit VisualMINTEQ

Für eine erste Bewertung, inwieweit Sulfit die Verteilung des Quecksilbers auf die potenziellen Liganden verschiebt, wurde nach einer geeigneten Software zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte gesucht. Unter den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses lagen positive Erfahrungen mit dem Programm Visual MINTEQ (VMINTEQ) vor. Dabei handelt es sich um ein kostenfrei verfügbares Programm des KTH Royal Institute of Technology in Stockholm. Es arbeitet auf der Basis von Aktivitätskoeffizienten, die je nach lonenstärke mit entsprechend hinterlegten Modellen berechnet werden können. Im vorliegenden Fall wurden die Aktivitätskoeffizienten mit dem Modell von Davies und mit Van't Hoff'scher Temperaturanpassung berechnet. Mit Visual MINTEQ kann die Verteilung der Eingangsstoffe auf die potenziellen Reaktionsprodukte in einer wässrigen Lösung unter Normaldruck berechnet werden.

Die dem Programm hinterlegte Datenbank enthält Sulfit (SO₃²⁻) und weitere Schwefel-Oxid-Verbindungen. Damit kann Sulfit als weiterer Ligand in das Stoffsystem H₂O-Hg-Cl-Br-I aufgenommen werden. Nachteilig ist, dass keine Hg-Oxid-Verbindungen in der Datenbank enthalten sind und deshalb HgO nicht als potenzielles Reaktionsprodukt berücksichtigt wird.

Das Programm bietet die Möglichkeit, Redoxpaare zu definieren. Für Quecksilber wird nur das Redoxpaar Hg(II)/H(I) (Hg(I) als Hg₂²⁺) angeboten, nicht aber Hg(0)/Hg(II). Außerdem wurde das Redoxpaar H₂O/O₂ ausgewählt. S(IV)/S(VI) wird nicht angeboten.

Durchgeführte Berechnungen:

Als Eingangsdaten wurden für Quecksilber und die Halogenide die bereits für die Berechnung in HSC gewählten Konzentrationen vorgegeben. Die Quecksilberkonzentration wurde dabei als Hg(II) angegeben. Es ist wichtig, das Redoxpaar Hg(II)/H(I) einzuführen, auch wenn die Konzentration an Hg₂²⁺ in der Startzusammensetzung = 0 ist. Über die Berücksichtigung des Redoxpaares H₂O/O₂ werden die Komponenten H⁺ und O₂ in der Liste der vorgegebenen Stoffe ergänzt. Die H⁺-Konzentration wird aus dem vorgegebenen pH-Wert ermittelt. Die O₂-Konzentration wurde entsprechend der O₂-Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und unter der Annahme von 6 Vol.% O₂ im Gas berechnet. Zum Erhalt der Elektroneutralität wurde die Liste der Komponenten um K⁺ bzw. Ca²⁺ als Kation in der entsprechenden Konzentration ergänzt. Die Übersicht über die Eingabekomponenten zeigt Abbildung 3.

Component name	Total concentration*	Component name	Total concentration [®] Molal	
	Molai	H+1	0	
H+1	0	Hg(II)	0.00005	
Hg(II)	0.00005	CI-1	0.1	
CI-1	0.1	Br-1	0.001	
Br-1	0.001	14	0.0001	
I-1	0.0001	0012	0.0001	
Ca+2	0.05055	Ca+2	0.05065	
Ho2+2	0	Hg2+2	0	
02 (ag)	0.000045	O2 (aq)	0.000045	
02 (aq)	0.000045	E-1	0	
E-1	0	S03-2	0.0001	

Abbildung 3: Beispiele für Screenshots der Eingabemaske von VisualMINTEQ; links ohne Sulfit, rechts mit Sulfit, Kation Ca²⁺, unter Berücksichtigung der Redoxpaare Hg(II)/Hg(I) und H₂O/O₂

Die Berechnungen wurden zunächst für einen pH-Wert von 5 und einen pH-Wert von 8 (realistischer pH-Wert-Bereich für REA-Wäscher) für 25 und 50 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst:

Hg-Speziesverteilung in der Lösung:

In Tabelle 2 ist die Verteilung des Quecksilbers auf die Hg-Verbindungen für ausgewählte Berechnungen zusammengestellt. Anhand der Verteilung lassen sich die folgenden Kernaussagen ableiten:

- Innerhalb des gewählten Parameterbereichs ist Hgl_{2 (aq)} die dominierende Hg-Verbindung. Des Weiteren werden für die Mischkomplexe HgCll_(aq) und HgBrl_(aq) relevante Anteile berechnet.
- Mit steigender Temperatur erhöht sich der Anteil der chlorierten Hg-Verbindungen. Dies ist auf die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten zurückzuführen. Da Chlorid 100fach höher konzentriert vorliegt als Bromid und 1.000fach höher als lodid, fällt der Einfluss entsprechend stark aus.
- Durch die Anhebung des pH-Werts von 5 auf 8 erhöht sich die Konzentration der OH⁻-Ionen im System; es bilden sich Hg-Hydroxid-Verbindungen. Allerdings liegen die berechneten Anteile unter 2 %.

	Mol% von Hg _{ges}							
pH /	5	5	8	5	8	5		
T / °C	25	50	50	50	50	50		
Sulfit / mol L ⁻¹	-	-	-	0,0001	0,0001	0,0001		
Hg	Hg(II)	Hg(II)	Hg(II)	Hg(II)	Hg(II)	Hg(II):Hg(I) 4:1		
Spezies								
Hg(OH) ₂			0,253		0,087			
HgCl _{2 (aq)}	0,468	1,732	1,194	1,714	0,41	1,714		
HgCl ₃ ⁻¹	0,465	1,739	1,199	1,721	0,412	1,721		
HgCl ₄ ⁻²	0,307	0,904	0,623	0,895	0,214	0,895		
HgCII _(aq)	6,862	12,669	10,374	12,599	5,673	12,599		
HgClOH (aq)			1,341		0,461			
HgBr _{2 (aq)}	0,632	0,76	0,522	0,752	0,181	0,752		
HgBr ₃ ⁻¹	0,156	0,13	0,089	0,129	0,031	0,129		
HgBrCl (aq)	0,475	0,866	0,596	0,857	0,206	0,857		
HgBrl _(aq)	4,297	4,815	3,937	4,789	2,16	4,789		
HgBrl ₃ ⁻²		1,263	1,458	1,269	2,024	1,269		
HgBr ₂ I ₂ ⁻²		1,517		1,517	1,289	1,517		
HgBr ₃ l ⁻²		0,673		0,67	0,303	0,67		
HgBrOH (aq)					1,639			
Hgl₂ (aq)	82,997	69,107	67,231	69,063	58,48	69,063		
Hgl ₃ ⁺	3,321	3,81	4,403	3,826	6,093	3,826		
$Hg(\overline{SO_3)_2}^{-2}$				0,185	17,99	0,185		
$Hg(SO_3)_3^{-4}$					2,335			

Tabelle 2:	Verteilung o	der	Hg-Spezies	aus	Berechnungen	mit	VisualMINTEQ,	Gesamtkonzentration
	Hg=5E-5 mc	ol/L						

Bei Berücksichtigung von Sulfit (zunächst berechnet mit der gleichen Konzentration wie lodid) ist bei pH 5 kein Einfluss auf die Verteilung der Hg-Spezies abzuleiten (Vergleich Spalten 2 und 4 in Tabelle 2). Es bildet sich $Hg(SO_3)_2^{-2}$, der berechnete Anteil beträgt jedoch < 0,2 %. Interessant ist, dass VisualMINTEQ die Hg-Sulfito-Komplexe als einfach koordiniert annimmt.

Bei einem pH-Wert von 8 wird der Einfluss von Sulfit jedoch deutlich; der berechnete Anteil für $Hg(SO_3)_2^{-2}$ liegt bei ca. 18 %.

Zur Überprüfung, inwieweit die Redoxreaktionen vollständig berücksichtigt werden, wurde die Verteilung des Quecksilberinventars innerhalb der Oxidationsstufen verändert Hg(II) = 4E-5 mol/L und Hg(I) als Hg₂²⁺ = 5E-6 mol/L (entsprechend Hg_{ges} = 5E-5 mol/L). Die Gegenüberstellung der Ergebnisse (Vergleich Spalten 4 und 6 in Tabelle 2) zeigt, dass es unerheblich ist, in welcher Oxidationsstufe die Eingabe von Hg erfolgt (unter der Voraussetzung, dass Hg(II)/Hg(I) als Redoxpaar definiert wurde).

Durch die in Tabelle 3 dargestellten Ergebnisse soll der Einfluss von Sulfit näher betrachtet werden. Dazu wurde sowohl die Sulfitkonzentration erhöht als auch für eine Sulfitkonzentration von 0,001 mol/L (gleiche Konzentration wie Bromid) die Verteilung der Hg-Verbindungen für die pH-Werte 5, 6 und 8 berechnet.

Wie Abbildung 4 zeigt, hat die Erhöhung der Sulfitkonzentration um den Faktor 10 zunächst nur einen geringen Einfluss auf die mit Abstand dominierende Verbindung Hgl₂. Interessanter Weise wird für die Verbindung Hg(SO₃)₃⁻⁴ der größte Anteilzuwachs berechnet. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Sulfitkonzentration sinkt der Anteil der Hg-Halogenidverbindungen zu Gunsten der Hg-Sulfit-Verbindungen deutlich ab. Hg(SO₃)₂⁻² gewinnt an Relevanz.



Abbildung 4: Berechnete Anteile der relevanten Hg-Verbindungen im Stoffsystem H₂O-Hg-Cl-Br-I-SO₃ in Abhängigkeit von der Sulfitkonzentration bei pH 5 und 50 °C

	Mol% von Hg _{ges}							
рН /	5	5	5	5	6	8		
T / °C	50	50	50	50	50	50		
Sulfit / mol L ⁻¹	0,0001	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001		
Spezies								
Hg(OH) ₂								
HgCl _{2 (aq)}	1,714	0,922	0,033	0,922	0,065			
HgCl ₃ ⁻¹	1,721	0,925	0,033	0,925	0,065			
HgCl ₄ ⁻²	0,895	0,482	0,017	0,482	0,034			
HgCII _(aq)	12,599	8,998	1,101	8,998	1,773	0,285		
HgClOH (aq)								
HgBr _{2 (aq)}	0,752	0,406	0,015	0,406	0,029			
HgBr ₃ ⁻¹	0,129	0,069	0,017	0,069				
HgBrCl _(aq)	0,857	0,462		0,462	0,033			
HgBrl _(aq)	4,789	3,426	0,422	3,426	0,677	0,109		
HgBrl ₃ ⁻²	1,269	1,603	2,311	1,603	2,459	1,202		
$HgBr_2l_2^{-2}$	1,517	1,446	0,615	1,446	0,798	0,224		
HgBr ₃ l ⁻²	0,67	0,481	0,061	0,481	0,096	0,015		
HgBrOH (aq)						0,024		
Hgl₂ (aq)	69,063	65,526	27,306	65,526	35,967	10,074		
Hgl ₃ ⁻	3,826	4,823	6,848	4,823	7,376	3,603		
Hgl ₄ ⁻²					0,023	0,02		
$Hg(SO_3)_2^{-2}$	0,185	0,629	24,868	0,629	15,821	50,377		
Hg(SO ₃) ₃ ⁻⁴		9,79	36,324	9,79	34,776	34,038		

Tabelle 3:Verteilung der Hg-Spezies aus Berechnungen mit VisualMINTEQ, Gesamtkonzentration
Hg=5E-5 mol/L

In Abbildung 5 ist der Einfluss des pH-Werts auf die Verteilung der Hg-Spezies für eine Sulfitkonzentration von 0,001 mol/L dargestellt. Demnach ist der Einfluss des pH-Werts auf die Verteilung der Hg-Spezies gravierend. Bei steigendem pH-Wert gewinnen die Hg-Sulfit-Verbindungen deutlich an Relevanz. Ab einem pH-Wert > 6 sind sie dominierend.



Abbildung 5: Berechnete Anteile der relevanten Hg-Verbindungen im Stoffsystem H₂O-Hg-Cl-Br-I-SO₃ in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einer Sulfitkonzentration von 0,001 mol I^{-1} und 50 °C

Feststoffe:

VisualMINTEQ berechnet für die Verbindungen, die als Feststoff vorliegen könnten, den sog. Sättigungsindex. Dieser gibt das Maß der Sättigung an; bei einem Wert > 0 ist die für das definierte System berechnete Löslichkeit überschritten, der Stoff wird als Feststoff ausfallen.

Für das betrachtete Stoffsystem berechnet VisualMINTEQ den saturation index für die in Tabelle 4 angegebenen Hg-Verbindungen. Stellvertretend für alle im System H₂O-Hg-Cl-Br-I-SO₃ durchgeführten Berechnungen sind die Ergebnisse für pH 5, 50 °C und einer Sulfitkonzentration von 0,001 mol/L angegeben. In keinem der betrachteten Szenarien wurde ein saturation index > 0 erreicht. Die berechneten Werte unterscheiden sich nur gering.

Dieses Ergebnis ändert sich deutlich, wenn Fe(III) in die Liste der Komponenten aufgenommen wird. Die Berücksichtigung von Fe(III) erzeugt einen deutlichen Anstieg der Hg(I)-Konzentration von der Größenordnung 10^{-30} mol/L auf 10^{-17} mol/L. Während ohne Fe(III) diese Spezies als Hg_(aq) angegeben werden, entfallen bei Berücksichtigung von Fe(III) ca. 50 % auf Hg⁺². Diese Spezies ist Grundvoraussetzung für die Bildung von Hg(I)-Verbindungen, so dass diese für eine mögliche Fällung relevant sein könnten. Für die Berechnungen wurden unterschiedliche Konzentrationen verwendet ohne relevanten Einfluss auf die berechneten Indices.

	Saturation index	
Fe ⁺³ / mol L ⁻¹	-	0,00005
Spezies		
Hg metal (I)	-16,562	-9,607
Hg(OH) _{2(s)}	-9,499	-9,483
Hg ₂ (OH) _{2(s)}	-25,977	-12,067
$Hg_2Br_{2(s)}$	-16,518	-2,608
$Hg_2I_{2(s)}$	-14,373	-0,477
HgBr _{2(s)}	-5,847	-5,832
HgCl _{2(s)}	-5,474	-5,459

Tabelle 4:Saturation index f
ür die Berechnungen bei pH 5, 50 °C und einer Sulfit-Konzentration von
 $0,001 \text{ mol } L^{-1}$ ohne und mit Fe(III)

Einschränkend muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Verbindung HgO bei den Betrachtungen nicht berücksichtigt wurde.

Zusammenfassung:

Aus den Berechnungen zum thermodynamischen Gleichgewicht im Stoffsystem H₂O-Hg-Cl-Br-I-SO₃ können die folgenden Aussagen abgeleitet werden.

- In der Lösung ist die dominierende Hg-Verbindung Hgl₂. Erst ab einem stöchiometrischen Überschuss für I:SO₃ von 1:50 liegen mehr Hg-Sulfit-Verbindungen als Hg-Halogenidverbindungen vor.
- Bei den gewählten Konzentrationen stellen sich überwiegend ungeladene Hg-Verbindungen ein.
- Unabhängig von pH-Wert und Sulfitkonzentration liegen die für das thermodynamische Gleichgewicht berechneten Hg-Verbindungen in gelöster Form vor (aq).
- Durch die Erweiterung des Stoffsystems um Fe(III) nimmt die Menge an Hg(I)-Verbindungen und damit die Konzentration der Hg(I)-Verbindungen in der Lösung zu. Hg₂I₂ erreicht einen Wert nahe der Sättigung.

 Bei Berücksichtigung von HgO in der Auswahl potenzieller Hg-Verbindungen (Pourbaix-Diagramme) ist HgO neben Hgl₂ die wesentliche Hg-Verbindung. Bei niedrigem Redoxpotenzial wird die Bildung von HgO_(s) prognostiziert.

2.2 AP_IUTA_2: Aufbau und Modifikation der REA im Labbormaßstab

Geplante Arbeiten	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	
Aufbau und Validierung des Wäscherversuchsstandes	Neben dem Wäscher gehören die SO ₂ -Entwicklung, die Dosierstationen für die Kalkmilch, die Hg-Lösung und die Säure (zur Einstellung des pH-Werts) zu den wesentlichen Anlagenteilen. pH-Wert, Redoxpotenzial, Temperatur, SO ₂ - Roh- und Reingaskonzentrationen sowie die Hg- Reingaskonzentration - speziiert nach Hg(0) und Gesamt- quecksilber (Hgt) -werden erfasst. Nach Reinigung und Prü- fung der Funktionalität bzw. Wartung der Messgeräte wurde der Versuchsstand aufgebaut und in Betrieb genommen.	
	Die Hg-Messwerterfassung wurde optimiert. Zum Einsatz kamen zwei baugleiche Laborgeräte, Produktname VM 3000.	
	Die Dosierung des Quecksilbers in das Wäschersystem er- folgte nicht in die Gasphase, sondern über die Dosierung von Hg-haltigen Lösungen in den Wäschersumpf.	
Prüfung der Erweiterung um einen exter- nen Sumpf, zur Identifizierung der aus dem Wäschersumpf stammenden Re- emissionen.	Die Erweiterung der Anlage um einen externen Wäschersumpf wurde nicht umgesetzt. Aufgrund der o. g. Umstellung der Hg-Dosierung in den Wäschersumpf war die Trennung zwischen Absorption und Hg-Emissionen aus dem Waschwasser für die angestrebten Untersuchungen nicht mehr erforderlich	
Prüfung der Möglichkeit zur Integration einer Online-Sulfit-Analytik.	Das System, das bereits in industriellen Anlagen angewen- det wird, ist nur für entsprechend große Sumpfvolumen ver- fügbar, und nicht auf den Labormaßstab umsetzbar. Daher wurde zunächst eine iodometrische Titration angewendet, die aufgrund zu großer Fehler verworfen werden musste.	
	Eine weitere Messmethode stand nicht zur Verfügung. Des- halb wurde die Sulfitkonzentration in der Waschlösung über die Dosierung von schwefeliger Säure in den Wäschersumpf eingestellt.	

Für die Untersuchungen konnte eine Laboranlage erworben werden, die von der Uniper Technologies GmbH, Gelsenkirchen für diverse Untersuchungen im Bereich Kraftwerks-REA betrieben wurde. Nach Reinigung und Wartung aller Systeme und erfolgter Funktionalitätsprüfung aller Komponenten wurde die Anlage am IUTA aufgebaut und in Betrieb genommen. Bei der Inbetriebnahme und ersten Testmessungen kam es zu folgenden Anpassungen des Systems:

2.2.1 Hg-Messgeräte

Die ursprünglich in der Versuchsanlage integrierten Hg-Analysatoren der Fa. PS Analytical Inc., Produktname Sir Galahad wurden durch zwei baugleiche Hg-Analysatoren der Fa. Mercury Instruments, Produktname VM3000 ersetzt. Dabei standen zwei Ziele im Vordergrund:

- 1. Messwerttaktung 1 Minute
- 2. Gleichzeitige Erfassung von Hg(0) und Hgt (Gesamtquecksilber) im Gas hinter Wäscher

Während der Inbetriebnahme zeigte sich, dass für die Ermittlung eines kumulierten Halb-Minutenwertes der Quecksilberkonzentration die Hg-Analysatoren Sir Galahad nicht geeignet sind (Messwerttaktung größer 5 Minuten). Für die angestrebten Untersuchungen, in denen der Fokus auch auf der Veränderung der Hg-Emissionen durch Eingriffe in die Gleichgewichtslage liegen sollte, ist eine Messwerttaktung von einer Minute erforderlich (als Minuten-Mittelwert). Deshalb wurden andere Hg-Analysatoren auf ihre Eignung für die Messaufgabe auf ihre Eignung geprüft.

Das Labormessgerät der Fa. Mercury Instruments, Produktname VM3000 erfüllt diese Anforderungen. Das Messgerät kann bis 3.000 μ g/m³_{N.tr.} kalibriert werden. Die Messgasaufbereitung muss extern erfolgen. Als Messprinzip wird eine Kaltdampf-AAS verwendet.

Vorversuche ergaben, dass eine Erfassung von Hg(0) und Hgt durch zwei unterschiedliche Messgeräte mit unterschiedlichen Abgasaufbereitungen und Messgasleitungen zu unerwünschten Interpretationsspielräumen beim Vergleich der Daten führte.

Für die Projektlaufzeit konnte ein zweites, zum IUTA-Gerät baugleiches VM3000-Messgerät vom Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen zur Verfügung gestellt werden. Damit war es möglich, gleichzeitig Hg(0) und Hgt zu erfassen.

Zur Erfassung von Hgt wurde das Probengas wie folgt aufbereitet:

1. Probengasabsaugung durch einen auf 180 °C beheizten Schlauch, 2. Durchströmen einer mit Zinn(II)Chlorid Lösung befüllten Waschflasche zur Reduktion der Hg-Verbindungen zu Hg(0); 3. Durchströmen einer mit verdünnter NaOH befüllten Waschflasche zur Abscheidung von SO₂, 4. Entfeuchtung des Probengases mittels Kühlfalle. Zur Erfassung von Hg(0) wurde der Probengasstrang identisch aufgebaut, mit dem Unterschied, dass kein beheizter Schlauch verwendet wurde und eine HCI Lösung als Substitut für die Zinn(II)Chlorid-Lösung eingesetzt wurde (keine Reduktion, gezielte Absorption der Hg(II)-Verbindungen).

2.2.2 Dosierung von Quecksilber

Für die Erzeugung von gasförmigem HgCl₂ zur Konditionierung des Trägergases steht ein HovaCal System der Firma IAS zur Verfügung. Eine HgCl₂-haltige aquatische Lösung wird in einer Verdampfereinheit mit einem Trägergasstrom gemischt. Die Konzentration des Gases kann über den Volumenstrom der HgCl₂-Lösung oder über dessen Hg-Konzentration eingestellt werden.

Da die beiden zur Verfügung stehenden Messgeräte für die Analyse der Hg-Spezies im Abgas hinter Wäscher benötigt werden, kann die Hg-Konzentration im Gasstrom vor Wäscher nicht überwacht werden. Vielmehr ist es erforderlich, dass die Hg-Dosierung nach vorangegangener Einstellung verlässlich konstant erfolgt. Testmessungen haben jedoch ergeben, dass nach Durchlaufen eines Anfangspeaks das Gas bei einer Hgt-Konzentration von 100 µg/m³_{N.tr.} einen Hg(0)-Anteil von ca. 35 µg/m³_{N.tr.} enthielt. Danach sank die Hg(0)-Konzentration mit einer Abnahme von ca. 0,05 µg/min. Damit ändert sich die Hg(II)-Konzentration im Gas stetig. Diese Einschränkung ist so gravierend, dass entschieden wurde, auf die Dosierung von HgCl₂ in das Gas vor Wäscher zu verzichten und stattdessen die für die Waschlösung gewählten Quecksilber- und Halogenidkonzentrationen über Quecksilber haltige Lösungen und Halogenidsalze einzustellen. Dies hat die folgenden Vorteile:

- Bei den hinter Wäscher gemessenen Hg-Konzentrationen handelt es sich eindeutig
 - bei Hg(0) um Reemissionen aufgrund von Redoxreaktionen im Waschwasser und
 - bei Hg(II) um die Gleichgewichtskonzentration entsprechend der ungeladenen Hg(II)-Verbindungen in der Waschlösung.
- Die dosierte Hg-Verbindung kann variiert werden.
- Die Hg-Bilanz wird vereinfacht, weil kein zusätzlicher Hg-Eintrag in die Waschlösung durch die Absorption von Quecksilber aus dem Gas berücksichtigt werden muss.

2.2.3 Zweiter Wäschersumpf

Die Erweiterung des Wäschersystems um einen zweiten Sumpf war geplant, um die Absorption in der Stoffaustauschzone von den Vorgängen im Sumpf und hier insbesondere die Reemission getrennt voneinander betrachten zu können.

Aufgrund der o. g. Umstellung der Hg-Dosierung in die Wäschersuspension war die Trennung zwischen Absorption und Hg-Emissionen aus dem Waschwasser für die angestrebten Untersuchungen nicht mehr erforderlich.

2.2.4 Online-Sulfitkonzentrationserfassung

Die Fa. General Electric Power berichtete über den Einsatz eines kontinuierlich arbeitenden Analysators für Sulfit (Gansley 2017). Die Übertragung dieser Technik in den Labormaßstab wurde geprüft, war jedoch nicht möglich. Weitere kommerzielle Messgeräte sind nicht bekannt.

Daher wurde zunächst mittels iodometrischer Titration der Sulfitgehalt der Waschlösung an einer Probe gemessen. Es zeigte sich jedoch, dass diese Methode mit einem zu hohen Fehler verbunden war.

Daraufhin wurde entschieden, die gewünschten Sulfitkonzentrationen über die Zugabe von schwefeliger Säure in den Wäschersumpf einzustellen. Damit ist zwar der tatsächliche Sulfitgehalt der Waschlösung nicht mehr bekannt, die Größenordnung kann aber durch die Säurezugabe gezielt eingestellt bzw. verändert werden, da die Konzentrationserhöhung durch die SO₂-Abscheidung bei gleicher SO₂-Rohgaskonzentration und stabilem Abscheidegrad immer vergleichbar ist.

2.2.5 Anlagen und Prozessbeschreibung

Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Über eine Gasmischstation kann das Trägergas mit Druckluft zur Einstellung des gewünschten O₂-Gehalts und ggf. mit einem weiteren Gas, z. B. CO₂ (wurde innerhalb des Vorhabens nicht verwendet) konditioniert werden.

Anschließend wurde das Gas in die sog. SO₂-Entwicklung geleitet. In einem beheizbaren Behälter, Solltemperatur ist die Wäschertemperatur, wurden Natriumsulfit und Schwefelsäure vermischt. Bei der Reaktion entstand gasförmiges SO₂, das mit dem Trägergas die SO₂-Entwicklung verließ. Die Regelung der SO₂-Konzentration erfolgte über den Massenstrom der Edukte. Zur Vermeidung von Tröpfchenmitriss bis in den Wäscher ist hinter

SO₂-Entwicklung ein Tropfenfang (beheizbare Leerflasche) installiert worden. Für die Versuche ohne Gipsbildung im Wäscher diente die SO₂-Entwicklung als Gasvorwärmer.

Der Laborwäscher besteht aus einem beheizbaren Topf (für den Sumpf) und einer Vigreux-Kolonne als Stoffaustauschzone, ebenfalls beheizbar. Der Wäschertopf steht auf einer Heizplatte mit Rührfunktion. Das Gas wurde am Boden des Wäschersumpfs in den Behälter geleitet und durchströmte die Stoffaustauschzone von unten nach oben. Im Gegenstrom dazu wurde das umlaufende Waschwasser aus dem Sumpf gepumpt und am Kopf der Kolonne zugegeben. Als Neutralisationsmittel stand Kalkmilch über eine Dosierung in den Wäschersumpf zur Verfügung.

Verwendet wurden Apparaturen aus Quarzglas und Schläuche aus PTFE oder PFA, da Quecksilber an diesen Materialien nicht adsorbiert. Zur Beheizung der Apparaturen wurden diese doppelwandig ausgeführt. Es wurde ein Heizkreislauf über alle Apparate aufgebaut und mit Wasser betrieben. Zum Transport der flüssigen Medien kamen Schlauchpumpen zum Einsatz.

Zur Überwachung der Prozessparameter wurden pH-Wert und Redoxpotenzial der Waschlösung im Sumpf, die Temperatur im Übergang zwischen Topf und Kolonne gemessen. Die Probenahmestellen zur Messung der SO₂-Konzentration befanden sich hinter Tropfenfang für das Rohgas und am Kopf der Kolonne für das Reingas. Hier sind auch die Probeentnahmestellen für die beiden Hg-Messungen installiert worden. Probenentnahme und Messgasaufbereitung wurden in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Die Messwerterfassung erfolgte kontinuierlich. Bei einzelnen Versuchen gab es Probleme mit der Datenaufzeichnung. In diesen Fällen wurden die Werte händisch protokolliert.

Abbildung 6 zeigt ein Foto und Abbildung 7 den schematischen Aufbau der Versuchsanlage.



Abbildung 6: Foto der REA-Versuchsanlage im Labormaßstab.



Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage im Labormaßstab

2.3 AP_IUTA_3: Messreihen an der REA im Labormaßstab

Geplante Arbeiten	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse
Auswahl der Leitparameter als Basis für die Wäscherversuche unter Berücksichti- gung der für die Untersuchungen zur Bil- dung von Hg-Feststoffen erforderlichen Randbedingungen.	Auf Basis der Literaturrecherche und den Betriebserfahrun- gen mit der Labor-REA wurden die folgenden Parameter als Leitparameter festgelegt:
	- Halogenidgehalt
	- Sulfitkonzentration
	- Redoxpotenzial
Festlegung der Versuchsmatrix und Durchführung der Versuche	Die Versuchsmatrix für die Wäscherversuche mit Feststoff- phase ist in Tabelle 7 angegeben.
	Davor wurden umfangreiche Untersuchungen zur Emission von Hg(0)-Hg(II)-Verbindungen aus Lösungen mit unter- schiedlichen Sulfitkonzentrationen und den Halogeniden Chlorid, Bromid und Iodid ohne und mit Überschuss durch- geführt.
Analyse der Einflussfaktoren bei stationä- ren und instationären Bedingungen	Die Grundlagenuntersuchungen zu den Wechselwirkungen von Sulfit und den Halogeniden zeigen:
	- Hg-Sulfit-Verbindungen besitzen keinen Dampfdruck, es kommt nur zu Hg(0)-Emissionen
	 der pH-Wert hat über das Dissoziationsgleichgewicht von Sulfit erheblichen Einfluss auf die Sulfitkonzentration und darüber auf die Hg-Verbindungen und die daraus resultie- rende Hg-Emission
	 Halogenide stabilisieren Quecksilber in der Lösung und unterdrücken die Reduktion von Hg-Verbindungen
	Die Auswertungen der Hg-Emissionen aus den Versuchen mit Gipssuspensionen führen zu den folgenden Schlussfol- gerungen:
	- Ein hohes Angebot an Liganden unterdrücken die Ausbil- dung von Hg-Peaks bei Parameteränderungen.
	 In reduzierenden Wäschersystemen führen die Zugabe von Oxidationsluft und die Erhöhung der Sulfitkonzentration in der Waschsuspension zu einer Senkung der Hg(0)-Emission.
	 In oxidierenden Systemen ist das Angebot an Halogeniden entscheidend f ür die Hgt-Emission.
	- Der absolute Wert des Redoxpotenzials ist kein Maß dafür, ob das System reduzierend oder oxidierend wirkt. Jedes System hat dafür ein individuelles Redoxpotenzialniveau.
Untersuchungen zur Stabilität von Fäl- lungsmitteln bei sich ändernden Parame- tern	Aufgrund des deutlich größeren Umfangs der Wäscherversuche im Vergleich zur Planung, wurde nur ein Fällungsmittel eingesetzt. Für dieses Produkt hatten Para- meteränderungen keine Auswirkungen auf das Emissions- verhalten.

Durch die angestrebten Untersuchungen sollten die Wechselwirkungen zwischen den Halogeniden (für den realen Wäscherbetrieb relevant sind Cl⁻, Br⁻ und l⁻) und SO₃²⁻ bzw. HSO_3^- systematisch untersucht werden. Dabei mussten bei der Versuchsplanung die folgenden Abhängigkeiten berücksichtigt werden:

2.3.1 Festlegung der Parametereinstellungen

2.3.1.1 Generelle Überlegungen

1. Die Hg-Konzentration in der Waschlösung muss so hoch sein, dass die korrespondierenden Hg(II)-Emissionen ein Hg-Signal deutlich außerhalb der Messgenauigkeit erzeugen. Bei einem niedrigen Messwert können Konzentrationsänderungen, die aus einer Parameteränderung resultieren, nicht von Messwertschwankungen unterschieden werden.

Der Hg-Gehalt im Waschwasser von Kraftwerkswäschern liegt im Bereich von 1 mg/L und ist damit für die experimentellen Untersuchungen zu niedrig. Es wurde festgelegt, für die Wäscherversuche den Hg-Gehalt der Lösung auf 10 mg/L einzustellen. Für die Untersuchungen mit Feststoffphase soll eine Vergleichsmessung mit 1 mg/L Hg in der Lösung durchgeführt werden, um die Skalierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

2. Anders als die Konzentration der Halogenide ist die Konzentration des Sulfits aufgrund seines Dissoziationsgleichgewichtes vom pH-Wert abhängig. Damit ist es unmöglich, die Parameter pH-Wert und Sulfitkonzentration strikt unabhängig voneinander zu betrachten.

3. Hg(NO₃)₂ ist eine Hg(II)-Verbindung, die in Wasser dissoziiert, deshalb keinen Dampfdruck besitzt und damit auch keine Hg(II)-Konzentration im Gas erzeugt. Deshalb ist Hg(NO₃)₂ besonders geeignet, als Hg-Lieferant für die Untersuchungen zum Henry-Verhalten der potenziellen Hg-Sulfit-Verbindungen eingesetzt zu werden.

4. Ab einer Konzentration von 1 mol/L Chlorid in der Lösung liegt das Hg-Gleichgewicht rechnerisch auf der Seite der anionischen Komplexe. Dies konnte experimentell durch die Absenkung der Hg(II)-Gaskonzentration über der Lösung bestätigt werden. Chlorid ist in der Reihe der Halogenide der schwächste Ligand. Deshalb wurde die Konzentration von 1 mol/L als Überschusskonzentration für die entsprechenden Untersuchungen für alle Komponenten festgelegt.

2.3.1.2 Einschränkungen

Die gezielte Beeinflussung des Redoxpotenzials kann über die Dosierung von Oxidationsluft erfolgen. Allerdings zeigte es sich in den Versuchen, dass es mit der Ausrüstung nicht möglich ist, das Redoxpotenzial auf einen vorgegebenen Wert einzustellen. Vielmehr stellt sich der Wert entsprechend der Sauerstoffsättigung ein.

Auch die Einstellung des pH-Werts erwies sich als schwierig, weil die untersuchten Waschlösungen z. T. stark puffern.

2.3.2 Einfluss von Sulfit auf die Stoffsysteme Hg-SO₃-X-H₂O ohne Halogenidüberschuss

Die Untersuchungen am Laborwäscher lassen sich generell einteilen in Versuche ohne Feststoffphase und Versuche mit Feststoffphase und kontinuierlicher Gipsbildung durch SO₂-Abscheidung aus dem Gas. Eine Übersicht über die Versuche ohne Feststoffphase gibt Tabelle 5.

Stoffsystem	Untersuchungsgegenstand
Hg-SO ₃ ²⁻ -H ₂ O	Dampfdruck gelöster Hg-SO ₃ -Verbindungen
Basis: Hg(NO ₃) ₂ -Lösung	Abhängigkeit der Hg-Emission von der Sulfitkonzentration Identifikation von Redoxreaktionen über die Hg(0)-Emission
System Hg-X- SO ₃ ²⁻ -H ₂ O ohne Halogenidüberschuss	Hg-Emissionsverhalten in Abhängigkeit vom Liganden und der Sulfitkonzentration
Basis: HgX ₂ -Lösung, getrennte Versuche für X=CI, Br, I	Verifizierung der Literaturangaben zur Ligandenstärke
System Hg-X- SO ₃ ²⁻ -H ₂ O mit Halogenidüberschuss	Hg-Emissionsverhalten in Abhängigkeit vom Liganden und der Sulfitkonzentration
Basis: HgX ₂ -Lösung und KX mit 1 mol L ⁻¹ getrennte Versuche für X=Cl, Br, I	Verifizierung der Ligandenstärke mit Ligandenüberschuss Identifizierung von potenziellen Ligandenaustausch- und Komplexreaktionen

Bei allen Versuchen betrug die Quecksilberkonzentration in der Startlösung (VE-Wasser) 10 mg/L (entsprechen 5E-05 mol/L). Die Sulfitdosierung erfolgte über eine 6 %ige schwefelige Säure in den Molverhältnissen Hg:SO₃ von 1:1 / 1:10 / 1:100 / 1:1.000. Die Dosierungen erfolgten im Abstand von 20 Minuten. Zur Neutralisation der Säure wurde Natronlauge verwendet.

Das Gas bestand aus Stickstoff, dem Druckluft zugemischt wurde, so dass das Mischgas 6 Vol. % O₂ enthielt. Das Glasgefäß, das für die SO₂-Entwicklung vorgesehen ist, wurde nur zur Vorwärmung für das Gas verwendet.

Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

2.3.2.1 Hg-SO₃-H₂O

Die Messreihen mit Hg(NO₃)₂ in VE-Wasser haben gezeigt, dass nur elementares Quecksilber aus der Lösung emittiert; der Hg(II)-Dampfdruck über einer Hg-Sulfit-Lösung ist praktisch "null".

Die Dosierung von H_2SO_3 (molares Verhältnis $Hg:SO_3 / 1:1$) zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Hg-Emission vom pH-Wert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt.



Abbildung 8: Abhängigkeit der Hgt-Emission (angegeben in μg/m³ _{N.tr.}) vom pH-Wert im System Hg-SO₃-H₂O, Basislösung Hg(NO₃)₂ in VE-Wasser, molares Verhältnis Hg:SO₃ von 1:1; Versuchsreihe 1 mit 15 und Versuchsreihe 2 mit 17 Messpunkten.

Während bei pH 3- 4 die Hg(0)-Emission im Mittel bei 60 μ g/m³_{N.tr.} lag, stieg diese ab pH > 5 deutlich an. Für pH-Werte zwischen 5,2 und 5,4 wurden Hg(0)-Emission von mehreren 100 μ g/m³_{N.tr.} gemessen. Bei pH-Werten um 9,5 lag die Hg(0)-Emission zwischen 2.500 und 3.000 μ g/m³_{N.tr.}. Entsprechend dem Dissoziationsgleichgewicht von H₂SO₃ ist bei pH 3-4 HSO₃⁻ die dominierende Spezies. Ab pH 5 verschiebt sich das Gleichgewicht zum SO₃²⁻und liegt ab pH 9 vollständig dort.

Die Ergebnisse lassen zwei gegensätzliche Thesen zu:

a) Die Quecksilberspezies $HgHSO_3^+$ oder $Hg(HSO_3)_2$ bilden stabile Komplexe. Die Neigung zu intramolekularen Redoxreaktionen ist gering.

b) HSO₃⁻ ist kein Ligand für Quecksilber.

Außerdem kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, dass SO_3^{2-} für die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) und Emission verantwortlich ist. Bei einer Quecksilberkonzentration von 10 mg/L liegt die korrespondierende Hg(0)-Emission bei 2.500 - 3.000 µg/m³_{N.tr.}.
Die Erhöhung der Sulfitkonzentration auf ein molares Verhältnis von Hg:SO₃ von 1:10 führt zunächst zu einem Anstieg der Hg-Emission auf im Mittel 3.000 μ g/m³_{N.tr.} und entspricht damit der zur Lösung korrespondierenden Hg-Emission, s. o. Über die Verweilzeit nahm die Quecksilberkonzentration im Gas tendenziell leicht ab. Dieser Trend wurde durch die weitere Erhöhung der Sulfitkonzentration fortgesetzt. Dies führte zu im Mittel sinkenden Hg-Emissionswerten bei hohen Differenzen zwischen Max- und Min-Werten der Datenerfassung zwischen den einzelnen Sulfitdosierungen. In Abbildung 9 sind die Ergebnisse der Messungen für das System Hg-SO₃-H₂O dargestellt. Für die Dosierungen +Sulfit 1:100 und 1:1.000 repräsentieren die Min-Werte die Hg-Emissionen, die sich jeweils am Ende der vorgesehenen Verweilzeit und vor der nächsten Sulfitdosierung eingestellt hatten. Bei einem molaren Überschuss von Hg:Sulfit von 1:100 liegt die Hg-Emission nach Stabilisierung des Gleichgewichts bei 140 μ g/m³_{N.tr.}, bei einem Überschuss von Hg:Sulfit von 1:1.000 nur noch bei 36 μ g/m³_{N.tr.}.



Abbildung 9: Einfluss der Sulfitdosierung auf die Hgt-Emission; System Hg-SO₃-H₂O, Basislösung Hg(NO₃)₂ in VE-Wasser

2.3.2.2 HgCl₂- SO₃-H₂O

Über der HgCl₂-VE-Wasser-Lösung lag die Quecksilberemission (der größte Anteil Hg(II)) unter 20 µg/m³_{N.tr.}. Die Dosierung von H₂SO₃-Lösung führte immer zu einem deutlichen

Emissionspeak. Die Analyse der 5-Minuten-Mittelwerte nach Sulfit-Dosierung ergab die in Tabelle 6 zusammengefassten und in Abbildung 10 dargestellten Werte.





Abbildung 10: 5 Minuten-Mittelwerte der Hg-Emissionen nach H₂SO₃-Dosierung in eine HgCl₂-Lösung ohne Chloridüberschuss, zwei Messpunkte

Festzuhalten sind die folgenden Befunde:

- Die Höhe der Hg(0)-Emission liegt wieder im Bereich 2.500 3.000 μg/m³_{N.tr.}. Dies wurde für das System Hg-SO₃-H₂O über der Lösung mit 10 mg/L Hg und SO₃²⁻ im molaren Verhältnis Hg:SO₃ von 1:1 gemessen, ist also die für die Hg-Sulfit-Verbindung korrespondierende Emission.
- 2. Die Hg(II)-Emission nach der Sulfitdosierung ist deutlich höher (Größenordnung Faktor 20), als der Hg(II)-Dampfdruck über der HgCl₂-VE-Wasser-Lösung.

Hierfür kann auf Basis der vorliegenden Stoffdaten und aus den bekannten theoretischen Zusammenhängen zunächst keine plausible Erklärung abgeleitet werden. Ein möglicher Ansatz könnte ein Einfluss von Sulfit auf den Henry-Koeffizienten von HgCl₂ sein. Das setzte aber voraus, dass ein quantitativer Anteil des Quecksilbers auch bei Sulfitüberschuss in der Verbindung mit Chlorid verbleibt.

Die erste Dosierung von Sulfit zur HgCl₂-Lösung führte nach Durchlaufen des Hg-Emissionspeaks zu einem schnellen Absinken der Hg-Konzentration im Gas und einem Rückgang des Hg(II)-Anteils bis auf 0.

Die Erhöhung der Sulfitkonzentration führte zunächst zu einem instabilen und im Mittel hohen Hg-Emissionsniveau. Die Auswertung der Daten ließ eine Korrelation zur SO₃²⁻- Konzentration zu, siehe Abbildung 11. Demnach wurde bei einem geringen molaren

Sulfitüberschuss Hg:SO₃ von 1:10 ein pH-Wert von > 6 benötigt, um die Hg-Emissionen zu senken. Ist Sulfit im Überschuss von 1:100 vorhanden, finden sich hohe Hg-Emissionen > 2.500 μ g/m³_{N.tr.}.nur bei pH-Werten < 3.



Abbildung 11: Abhängigkeit der Hgt-Emission vom pH-Wert im System HgCl₂-SO₃-H₂O für Sulfitkonzentrationen im molaren Verhältnis Hg:SO₃ von 1:10, 1:100 und 1:1.000, Basislösung HgCl₂ in VE-Wasser.

Je höher der Sulfitüberschuss desto geringer ist der Einfluss des pH-Werts auf die Hg-Emission. Bei einem deutlichen Sulfitüberschuss bleibt das Gleichgewicht über den für REA-Wäschern üblichen pH-Wertebereich stabil. Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse für alle Sulfitdosierungen im Überblick.



Abbildung 12: Einfluss der Sulfitdosierung auf die Hgt-Emission; System HgCl₂-SO₃-H₂O, Basislösung HgCl₂ in VE-Wasser

2.3.2.3 HgBr₂-SO₃-H₂O

Die Dosierung von Sulfit zur HgBr₂-Lösung (molares Verhältnis Hg:SO₃ von 1:1) bewirkte einen sprunghaften Anstieg der Hg-Emission. Die Hg(0)-Emission betrug wieder 2.500 -3.000 µg/m³_{N.tr.}, die Hg(II)-Emission mehr als 700 µg/m³_{N.tr.}. Hier zeigt sich ein vergleichbares Verhalten wie im System HgCl₂- SO₃-H₂O, allerdings waren die Hg(II)-Emission auf einem unerwartet hohem Niveau. Im Unterschied dazu blieben die Emissionsniveaus jedoch bis zur zweiten Sulfitdosierung stabil auf den hohen Werten. Der pH-Wert lag bei allen Messungen im Bereich von 5,5-6,5. Damit zeigte das System HgBr₂- SO₃-H₂O im molaren Verhältnis Hg:SO₃:Br von 1:1:2 die höchste Hg-Emission.

Die weitere Erhöhung der Sulfitkonzentration führte, ähnlich wie im System HgCl₂- SO₃-H₂O, zu z. T. starken Schwankungen in der Hg-Emission. Eine signifikante Korrelation zum pH-Wert lässt sich jedoch nicht ableiten. Nach der dritten und vierten Sulfitdosierung (molares Verhältnis Hg:SO₃ von 1:100 und 1;1.000) sank die Hg-Emission nach Durchlaufen eines Peaks schnell ab und stabilisiert sich auf niedrigem Niveau.

Der Hg-Emissionspeak nach H₂SO₃-Dosierung war im Gegensatz zu den Untersuchungen mit HgCl₂ nur für die molaren Verhältnisse Hg:SO₃ von 1:1 und 1:10 vergleichbar und nahm für die beiden weiteren Dosierungen in Emissionshöhe und Ausprägung ab. Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen im Überblick.



Basislösung HgBr₂ in VE-Wasser

Einfluss der Sulfitdosierung auf die Hgt-Emission; System HgBr₂-SO₃-H₂O, Basislösung Abbildung 13: HgBr₂ in VE-Wasser

2.3.2.4 Hgl₂- SO₃-H₂O

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Untersuchungen mit der Basislösung Hgl₂ in VE-Wasser zeigt Abbildung 14. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Dosierung von Sulfit in eine Hgl₂-Lösung führte nicht zu einem Hg-Emissionspeak. Das entsprechend dem Henry-Koeffizienten vergleichsweise hohe Hg-Emissionsniveau mit überwiegend Hg(II) blieb bis zu einem Sulfitüberschuss Hg:SO₃ von 1:100 erhalten. Erst der deutliche Sulfitüberschuss Hg:SO₃ von 1:1.000 führt zu einer signifikanten Absenkung der Hgt-Emission bei gleichzeitiger Erhöhung des Hg(0)-Anteils.

Besonders interessant ist, dass sich innerhalb der Hgt-Emission der Anteil der Hg(0)-Emission mit steigender Sulfitkonzentration erhöht. Hier kam es offensichtlich zu einem Ligandentausch mit anschließender Redoxreaktion. Die Analyse der entsprechenden Versuchszeiträume zeigte, dass auch diese Hg(0)-Emission mit dem pH-Wert (und damit mit der SO₃²⁻-Konzentration) korreliert, siehe hierzu Abbildung 15.



Basislösung Hgl₂ in VE-Wasser

Einfluss der Sulfitdosierung auf die Hg-Emission; System Hgl₂-SO₃-H₂O, Basislösung Hgl₂ in Abbildung 14: **VE-Wasser**



Abbildung 15: Abhängigkeit der Hg(0)-Emission vom pH-Wert im System HgI₂-SO₃-H₂O, Basislösung HgI₂ in VE-Wasser, molares Verhältnis Hg:SO₃ / 1:100

2.3.3 Einfluss von Sulfit auf die Stoffsysteme Hg-SO₃-X-H₂O mit Halogenidüberschuss

Die Basislösungen für diese Untersuchungen bestanden aus HgX₂ (X= Cl⁻, Br⁻ oder l⁻) in VE-Wasser mit einer Konzentration von Hg = 5E-05 mol/L und dem jeweiligen Halogenid in einer Konzentration von 1 mol/L. Abbildung 16 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse.

Erwartungsgemäß wurde durch die hohe Konzentration des jeweiligen Halogenids die Hg-Emission signifikant gesenkt. Unerwartet sind dagegen die Unterschiede des Einflusses von Sulfit auf die jeweiligen Halogenid-Systeme.



Abbildung 16: Einfluss der Sulfitdosierung auf die Hg-Emission; Basislösungen HgX₂ in VE-Wasser mit KX

Im System Hg-Cl-SO₃-H₂O lag die Differenz der Messwerte von Hgt und Hg(0) mit 1-2 µg/m³_{N.tr.}.im Bereich der Messgenauigkeit. Aufgrund der niedrigen Gesamtkonzentration gibt der berechnete Anteil keine für die IST-Situation belastbare Aussage. Deshalb wurde der berechnete Wert in den Grafiken nicht dargestellt.

2.3.3.1 HgCl₂-KCI-Lösung

Die Dosierung von Sulfit zur HgCl₂-KCl-Lösung beeinflusste die Hg-Emission nur kurzzeitig, indem sich unmittelbar nach Dosierung ein kleiner Hg-Konzentrationspeak ausbildete, der sehr schnell wieder auf die Ausgangsemission von $< 5 \ \mu g/m^3_{N.tr.}$ absank. Erst ab einem Sulfitüberschuss im molaren Verhältnis Hg:SO₃ von 1:100 wurde der Einfluss des Sulfits sichtbar: bei dieser Sulfitkonzentration korrelierte die Hg-Emission mit dem pH-Wert. Mit einem Sulfitüberschuss im molaren Verhältnis Hg:SO₃ von 1:1.000 stabilisierte sich die Hg-Emission unabhängig vom pH-Wert (für pH-Werte 2 - 6,5) bei ca. 10 $\mu g/m^3_{N.tr.}$.

2.3.3.2 HgBr₂-KBr-Lösung

Über der Lösung mit HgBr₂ und Bromid im Überschuss wurde bis zur 4. Sulfitdosierung eine nahezu konstante Hg(II)-Emission von ca. 6 µg/m³_{N.tr.}gemessen. Mit der 4. Sulfitdosierung (molares Verhältnis Hg:SO₃ von 1:1.000) wurde nur noch Hg(0) emittiert. Die Hg(0)-Emission korrelierte über alle Sulfitdosierungen gut mit dem pH-Wert, siehe hierzu Abbildung 17. Das Hg(0)-Emissionsniveau ist dabei von der Sulfitkonzentration abhängig.



Abbildung 17: Abhängigkeit der Hg(0)-Emission vom pH-Wert im System Hg-Br-SO₃-H₂O, Basislösung HgBr₂ und KBr in VE-Wasser.

2.3.3.3 Hgl₂-KI-Lösung

Im System Hg-I-H₂O mit lodid im Überschuss lag die Hg(II)-Emission bei 10 – 15 μ g/m³_{N.tr.}. Der Messwert für Hg(0) lag ziwschen 0 – 4 μ g/m³_{N.tr.}. Diese Emissionssituation wurde von den ersten beiden Sulfitdosierungen nicht beeinflusst. Im Mittel stieg der Anteil an Hg(0) leicht an. Der Anstieg lag aber innerhalb der Messgenauigkeit. Erst bei einer Sulfitkonzentration im molaren Verhältnis Hg:SO₃ von 1:100 stieg die Hgt-Emission und der Hg(0)-Anteil signifikant an. Mit der Sulfitdosierung im molaren Verhältnis Hg:SO₃ von 1:1.000 lag die gemessene Hg(II)-Emission bei wenigen μ g/m³_{N.tr.}. Die Hg(0)-Emission korrelierte wieder mit dem pH-Wert.



Abbildung 18: Abhängigkeit der Hg(0)-Emission vom pH-Wert im System Hg-I-SO₃-H₂O, Basislösung HgI₂ und KI in VE-Wasser.

2.3.3.4 Der Einfluss von Sulfit auf Hg-Halogenid-Lösungen - Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Lösung mit einer Quecksilberkonzentration von 5E-05 mol/L und $SO_3^{2^-}$ als einzigen Liganden bei ca. 50 °C eine korrespondierende Hg(0)-Konzentration im Gas über der Lösung von 2.500 - 3.000 µg/m³_{N.tr.} enthält. Mit zunehmendem Sulfitüberschuss sinkt die Quecksilberkonzentration im Gas, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es zu einer anionischen Komplexierung des Quecksilbers mit Sulfit kommt.

Bei Anwesenheit von Chlorid und Bromid im molaren Verhältnis Hg:X von 1:2 zeigte sich, dass in Anwesenheit von Sulfit die Hg(II)-Emission um ein Vielfaches höher war, als die,

die über der Basislösung (HgX₂ in VE-Wasser) gemessen wurde. Die Hg(0)-Emission lag im Maximum immer bei 2.500 - 3.000 μ g/m³_{N.tr} entsprechend der Konzentration im System Hg-SO₃-H₂O. In Summe führte dies zu der höchsten Hgt-Emission in der Kombination aus Br⁻ und SO₃²⁻. Die Korrelationen zum pH-Wert lassen den Schluss zu, dass SO₃²⁻ der für die Hg-Komplexierung und vor allem für die Hg-Reduktion verantwortliche Ligand ist, nicht HSO₃⁻.

Im Gegensatz dazu zeigte die Dosierung von Sulfit zum System Hgl₂-H₂O erst bei einem deutlichen Sulfitüberschuss eine Erhöhung der Hg(0)-Emission bei gleichzeitiger Verringerung der Hg(II)-Emission. Hier kann von einem Ligandentausch mit anschließender Redoxreaktion ausgegangen werden.

Halogenide im Überschuss reduzieren die Hgt-Emission im Gegensatz zu den Basissystemen um ein Vielfaches. Trotz des extremen Halogenidüberschusses von 1:20.000 (molares Verhältnis Hg:X) bei einer Halogenidkonzentration von 1 mol/L zeigt sich der Einfluss von Sulfit, je nach Halogenid bei anderen Sulfitkonzentrationen, aber immer durch eine Änderung der Hg(0)-Emission mit dem pH-Wert. Bei der höchsten Sulfitkonzentration innerhalb der Messreihen (molares Verhältnis Hg:SO₃ von 1:1.000) zeigt das System mit Chlorid die niedrigste Hgt-Emission. Dies lässt den Schluss zu, dass die Komplexierung von HgSO₃ mit Chlorid in der Reihe der Halogenide Cl-Br-I am stärksten ausgeprägt ist.

2.3.4 Untersuchungen der Quecksilberpfade im REA-Prozess

2.3.4.1 Design der Wäscherversuche mit Feststoffphase

Ziel der Untersuchungen war die Aufklärung der Verteilung des Quecksilbers auf die Pfade gas, gelöst und fest in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter. Dazu wurden unterschiedliche Startsuspensionen zusammengestellt. Tabelle 7 zeigt die Übersicht.

Als Hg-Konzentration wurden wieder 5E-05 mol/L (entsprechen 10 mg/L) in der Lösung vorgegeben. Um sicher zu stellen, dass die Ergebnisse, insbesondere die der Feststoffanalysen, auf Wäschersysteme mit niedrigen Hg-Konzentrationen übertragbar sind, wurde ein Vergleichsversuch mit einer Hg-Konzentration in der Lösung von 1 mol/L durchgeführt (Suspension Nr .2).

Nr.	Hg-Spezies	c(Hg) [mg L ⁻¹]	Gips Ma.%	Halogenide	Metalle	Neutralisationsmittel
1	Hg(NO ₃) ₂	10	12	Nein	Nein	Ca(OH) ₂
2	HgCl ₂	1	12	Wenig	Nein	Ca(OH) ₂
3	HgCl ₂	10	12	Wenig	Nein	Ca(OH) ₂
4	HgCl ₂	10	12	Viel	Nein	Ca(OH) ₂
5	HgCl ₂	10	12	Wenig	Ja	CaCO₃
6	HgCl₂ Suspension aus REA- Wäscher	10 +x	12	Nicht be- kannt	Ja, welche nicht be- kannt	CaCO3

Tabelle 7: Übersicht über die Wäscherversuche mit unterschiedlicher Suspensionszusammensetzung

Um ein halogenidfreies System abzubilden, wurde Hg(NO₃)₂ als Quecksilberspezies verwendet (Versuch Nr. 1). Zur Berücksichtigung des Halogenideinflusses wurden 2 Modellösungen definiert: eine mit wenig Halogeniden und eine mit viel Halogeniden (Versuche Nr. 2, 3 und 4). Die dazugehörigen Halogenidkonzentrationen wurden auf Basis von Realdaten, die von den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses zur Verfügung gestellt wurden, festgelegt. Die Konzentrationen der Halogenide sind in Tabelle 8 gelistet.

Tabelle 8:	Halogenidkonzentrationen	der Waschlösungen
------------	--------------------------	-------------------

	CI ⁻ / [mol L-1]	Br ⁻ / [mmol L-1]	l ⁻ / [mmol L-1]
c(X) wenig	0,03	0,027	0,005
c(X) viel	0,5	1,2	0,15

Um ein reales Gipskristallwachstum einzustellen, wurde zur Bereitstellung von Impfkristallen synthetischer Gips (Suspensionen Nr. 1-5) bzw. REA-Gips (Suspension Nr. 6) entsprechend einer Konzentration von 12 Ma.% in das Wachwasser gegeben. Außerdem wurde das Trägergas mit ca. 2.000 mg/m³_{N.tr.} SO₂ konditioniert, das in der Stoffaustauschzone des Wäschers weitgehend in der Waschlösung absorbiert wurde. Als Neutralisationsmittel für die SO₂-Abscheidung wurde Kalkmilch eingesetzt.

Zur Vermeidung von Schmutzeffekten kamen synthetischer Gips und Kalkmilch Ca(OH)₂ mit der Reinheit p. a. in VE-Wasser zum Einsatz. Die Analyse der im Gips gefundenen Spurenstoffe ist in Tabelle 9 angegeben.

Si	Ag	Fe	Cu
570	120	80	50

 Tabelle 9:
 Spurenstoffe im synthetischen Gips, Analyseergebnisse mittels RFA, Angaben in ppm

Zur Berücksichtigung von Metallen in möglichst praxisnahen Konzentrationen wurde Ca(OH)₂ durch CaCO₃ in handelsüblicher Qualität ersetzt (Versuche Nr. 5 und 6). Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Spurenstoffe im CaCO₃, Analyseergebnisse mittels RFA und ICP nach Königswasseraufschluss

RFA-Analyse, alle Angaben in %									
MgCO ₃ SiO ₂ Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Mn ₃ O ₄ SO ₃									
1,5 0,3 0,13 0,13 0,035 0,019									
Königswasseraufschluss, alle Angaben in mg kg ⁻¹									
As	Cd	Cr	Ni	Pb	Ti	Cu	Zn		
0,4 <0,1000 4,06 4,15 1,62 <0,100 4,15 12,3									

Im Versuch Nr. 6 wurde die Suspension aus dem Wäscher eines Großkraftwerks eingesetzt.

2.3.4.2 Parametereinstellungen und Probenahme

Um eine optimale SO₂-Abscheidung sicherzustellen, sollte der pH-Wert der Waschlösung zwischen pH 5-6 eingestellt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses des Redoxpotenzials wurde zusätzlich zum Trägergas Druckluft in den Sumpf geleitet.

Der Einfluss von Sulfit wurde mit einer Dosierung von schwefeliger Säure untersucht. Die Dosierung entsprach bei 10 mg/L Quecksilber einem molaren Verhältnis Hg:SO₃ von 1:100 und damit einer Sulfitkonzentration von > 400 mg/L. Damit kann der Befund von Gansley (Gansley 2017), dass bei > 300 mg/L Sulfit das Quecksilberinventar der Waschsuspension überwiegend am Feststoff gebunden ist, überprüft werden.

Für die in Tabelle 7 angegebenen Versuche wurde der folgende Ablauf festgelegt. Die Verweilzeit für jede genannte Einstellung betrug 30 Minuten.

- 1. Wäscherbetrieb mit Startsuspension, nach 30 Minuten Entnahme Gipsprobe 1
- 2. Dosierung von Oxidationsluft in den Wäschersumpf zur Anhebung des Redoxpotenzials für 30 Minuten, nach 30 Minuten Entnahme Gipsprobe 2
- Dosierung von schwefeliger Säure in den Wäschersumpf zur definierten Anhebung der Sulfitkonzentration auf > 400 mg/L, nach 30 Minuten Entnahme Gipsproben 3 feucht und für Gefriertrocknung
- 4. Dosierung von Oxidationsluft in den Wäschersumpf zur Anhebung des Redoxpotenzials für 30 Minuten, nach 30 Minuten Entnahme Gipsprobe 4

Vor Änderung der Betriebsbedingungen bzw. nach Ablauf der Verweilzeit wurde Suspension aus dem Sumpf entnommen und über eine Nutsche Feststoff und Filtrat getrennt. Die Filtratproben wurden nach DIN EN ISO 12846 mit Dichromat stabilisiert und mittels DMA 80evo der Fa. MLS-MWS Laboratory solutions der Gesamtquecksilbergehalt ermittelt. Nach Entnahme der Filtratproben wurde der Feststoff gespült (2x mit 50 mL VE-Wasser). Dies soll die Waschung des Gipses in einer REA von Großkraftwerken simulieren. Der Feststoff wurde gefriergetrocknet. Alle Proben wurden in Dunkelheit und < 10 °C gelagert, um eine Veränderung der Probe über die Lagerung weitestgehend zu verhindern. Für den Vergleich zu den Originalproben wurde nach der Dosierung von Sulfit (Einstellung Nr. 3) ein Teil der Feststoffprobe im Originalzustand noch am selben Tag mittels Thermodesorption (siehe AP_IUTA_4) analysiert.

Darüber hinaus wurden drei weitere Proben generiert:

Nach Abschluss des Versuchsprogramms wurde in die Suspension Nr. 5 ein sulfidisches Fällungsmittel dosiert und nach 30 Minuten Verweilzeit die Feststoffprobe Nr. 5 gezogen.

Aus der REA-Suspension des Großkraftwerks wurde vor Beginn der Messungen eine Probe 0 gezogen, um den Grundgehalt an Quecksilber zu ermitteln. Nach Abschluss des Versuchsprogramms wurde der Betrieb des Laborwäschers weitergeführt, um zu untersuchen, wie sich das Abschalten der Oxidationsluft auswirkt. Nach einer Verweilzeit von 30 Minuten wurde die Probe 5 aus dem Sumpf entnommen.

2.3.4.3 Untersuchungen der Hg-Emissionen

Der Wäscherbetrieb mit Hg(NO₃)₂ (Versuch Nr. 1) zeigte stark schwankende Hg-Emissionen zwischen 1.000 und knapp 4.000 μ g/m³_{N.tr.}, für die keine Korrelation zu einem Betriebsparameter identifiziert werden konnte. Damit ist das Emissionsniveau vergleichbar zu dem aus den Versuchen ohne Feststoffphase. Die Anwesenheit von Gips führt nicht zu einer stabilen Einbindung des Quecksilbers in die Lösung. Auf eine detaillierte Darstellung dieser Versuchsergebnisse wird deshalb verzichtet.

Die Ergebnisse der Versuche 2 – 6 für die Hg-Emissionen sind in Abbildung 19 bis Abbildung 23 dokumentiert. Dargestellt sind jeweils die Hgt-Emissionen und die Hg(0)-Emissionen über der Zeit. Dabei beginnt die Zeitauftragung für die Parametereinstellungen 1 - 4 jeweils bei Minute 1, damit die Verläufe über die Verweilzeit direkt verglichen werden können.



Abbildung 19: Hg-Emissionen während des Versuchs Nr. 2, links: Hgt über der Zeit und rechts Hg(0) über der Zeit, Verlauf der Hg-Emissionen für die unterschiedlichen Einstellungen im Vergleich



Abbildung 20: Hg-Emissionen während des Versuchs Nr. 3, links: Hgt über der Zeit und rechts Hg(0) über der Zeit, Verlauf der Hg-Emissionen für die unterschiedlichen Einstellungen im Vergleich



Abbildung 21: Hg-Emissionen während des Versuchs Nr. 4, links: Hgt über der Zeit und rechts Hg(0) über der Zeit, Verlauf der Hg-Emissionen für die unterschiedlichen Einstellungen im Vergleich



Abbildung 22: Hg-Emissionen während des Versuchs Nr. 5, links: Hgt über der Zeit und rechts Hg(0) über der Zeit, Verlauf der Hg-Emissionen für die unterschiedlichen Einstellungen im Vergleich



Abbildung 23: Hg-Emissionen während des Versuchs Nr. 6, links: Hgt über der Zeit und rechts Hg(0) über der Zeit, Verlauf der Hg-Emissionen für die unterschiedlichen Einstellungen im Vergleich

Versuch Nr. 2: c(Hg) 1 mol/L, wenig Halogenide, Gips (p.a.), Ca(OH)₂ (p.a.)

Die vorgelegte Waschsuspension erzeugte eine Hgt-Emission von ca. 20 μ g/m³_{N.tr.} (Linie Einstellung 1) davon sind ca. 5 μ g/m³_{N.tr.} Hg(II). Der Hg(II)-Anteil bleibt über alle Parameteränderungen nahezu konstant.

Die Dosierung von Sulfit (Linie Einstellung 3) erzeugt einen Emissionspeak; das Maximum liegt bei 80 μ g/m³_{N.tr}. Die Quecksilberkonzentration im Gas sinkt anschließend wieder bis auf das Ausgangsniveau ab.

Die Dosierung von Oxidationsluft (Linien Einstellungen 2 und 4) führt zu einer langsamen Anhebung des Hg-Emissionsniveaus auf ca. 60 µg/m³_{N.tr.}. Dabei gibt es keinen signifikanten Unterschied zwischen den Wachlösungen ohne (Einstellung 2) und mit zusätzlicher Sulfitdosierung (Einstellung 4). Die Schwankungen in den Hg-Konzentrationsverläufen mit Oxidationsluft korrelieren weder mit dem pH-Wert noch mit dem Redoxpotenzial.

Versuch Nr. 3: c(Hg) 10 mol/L, wenig Halogenide, Gips (p.a.), Ca(OH)₂ (p.a.)

Die für den Versuch Nr. 2 getroffenen generellen Aussagen zum Einfluss von Sulfit und Oxidationsluft auf den Hg-Emissionsverlauf können durch die Ergebnisse aus Versuch Nr. 3 bestätigt werden, siehe Abbildung 20. Nur das Emissionsniveau ist erwartungsgemäß höher und liegt nach 30 Minuten bei ca. 110 µg/m³_{N.tr.}. Die Sulfitdosierung erzeugt einen Emissionspeak, es kommt aber nicht zu einer dauerhaften Erhöhung des Hg-Emissionsniveaus. Demgegenüber steigt die Quecksilberkonzentration im Gas bei Dosierung von Oxidationsluft. Bei diesem Versuch treten deutliche Schwankungen auf, die keinen direkten Bezug zu einem gemessenen Betriebsparameter haben.

Versuch Nr. 4: c(Hg) 10 mol/L, viel Halogenide, Gips (p.a.), Ca(OH)₂ (p.a.)

Die Startsuspension emittiert trotz der hohen Halogenidkonzentrationen unerwartet viel Quecksilber (Linie Einstellung1). Die Quecksilberkonzentration im Gas betrug im Mittel ca. $350 \ \mu g/m^3_{N.tr.}$. Davon sind nur ca. $30 \ \mu g/m^3_{N.tr.}$ Hg(II). Damit herrschen in dieser Suspension reduzierende Bedingungen. Die Dosierung von Oxidationsluft führt zu einer signifikanten Absenkung der Hgt-Emissionen auf ein stabiles Emissionsniveau von ca. $70 \ \mu g/m^3_{N.tr.}$ bei gleichzeitiger Erhöhung des Hg(II)-Anteil auf im Mittel 55 $\mu g/m^3_{N.tr.}$ (Linie Einstellung 2). Nach Abschalten der Oxidationsluft steigt die Hgt-Emission wieder an, der Hg(II)-Anteil nimmt ab.

Die Dosierung von Sulfit führt kurzfristig zu einer Absenkung der Hgt-Emission, stellt sich dann aber stabil auf einen Hgt-Emissionswert von ca. 210 μ g/m³_{N.tr.} und einem Hg(II)-Anteil von ca. 30 μ g/m³_{N.tr.} ein (linie Einstellung 3). Damit ist die Hgt-Emission unter reduzierenden Bedingungen bei einer hohen Sulfitkonzentration um ca. 140 μ g/m³_{N.tr.} geringer als bei einer niedrigen Konzentration.

Nach erneuter Zudosierung von Oxidationsluft in den Wäschersumpf stellt sich schnell ein zur ersten Oxidationsluftdosierung identisches Hg-Emissionsniveau ein. Die Hg-Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 21 dargestellt.

Versuch Nr. 5: c(Hg) 10 mol/L, wenig Halogenide, Gips (p.a.), CaCO₃ (REA-Qualität)

Abbildung 22 zeigt die Auswertung der Hg-Konzentrationsverläufe aus Versuch Nr. 5. Bei diesem Versuch wurde die gleiche Startsuspension wie bei Versuch Nr. 3 verwendet, aber CaCO₃ als Neutralisationsmittel.

Es zeigt sich, dass das System deutlich länger bis zum Erreichen eines stationären Gleichgewichts braucht. Dies wurde innerhalb der 30 Minuten wahrscheinlich nicht vollständig erreicht. Die Hgt-Emission lag am Ende der ersten Versuchsphase bei ca. 400 µg/m³_{N.tr.}. und damit um den Faktor 3,5 höher als beim Versuch Nr. 3. Es gab kein Hg(II) im Gas (Linie Einstellung 1).

Die Dosierung von Sulfit in das System führt zu einem, im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen schmalen Hg-Emissionspeak und danach zu einer signifikanten Absenkung des Hgt-Emissionsniveaus auf ca. 100 μ g/m³_{N.tr.}. Dieses entspricht dem Emissionsniveau nach Sulfitdosierung aus Versuch Nr. 3 (Linie Einstellung 3).

Die Dosierung von Oxidationsluft in den Wäschersumpf führt zu einem Anstieg der Hg-Emission. Ohne die gezielte Erhöhung der Sulfitkonzentration ist der Anstieg der Hg-Emission deutlicher und weist einen ausgeprägten Peak bis ca. 880 μ g/m³_{N.tr.} (Linie Einstellung 2) auf. Nach Dosierung von Sulfit liegt die innerhalb der 30 Minuten Verweilzeit erreichte maximale Hg-Emission bei 350 μ g/m³_{N.tr.} und ist damit wiederum vergleichbar mit den Ergebnissen aus Versuch Nr. 3 (Linie Einstellung 4).

Nach Abschluss der 4 definierten Einstellungen wurde ein sulfidisches Fällungsmittel in den Wäschersumpf dosiert. Danach fiel die Hg-Emission auf < 10 µg/m³_{N.tr.} ab. Diese Maßnahme diente vorrangig zur Erzeugung einer entsprechenden Gipsprobe und den an-

gestrebten Untersuchungen zur Einbindung von Quecksilber in den Gips, siehe AP_IUTA_4.

Versuch Nr. 6: Suspension aus REA-Wäscher plus c(Hg) 10 mol/L, CaCO₃ (REA-Qualität)

Die Ergebnisse der Quecksilberemissionen aus Versuch Nr. 6 zeigen sehr gleichmäßige Konzentrationsverläufe. Keine der durchgeführten Maßnahmen führte zu einem Emissionspeak. Die Hg(II)-Emission betrug für alle Einstellungen im Mittel ca. 50 µg/m³_{N.tr.}.

Aus der Suspension wurden ca. 200 μ g/m³_{N.tr.} Quecksilber emittiert. Durch die Dosierung von Oxidationsluft wurde die Hgt-Emission auf Werte zwischen 100 und 125 μ g/m³_{N.tr.} gesenkt. Die Dosierung von Sulfit führte zu einer langsamen Erhöhung der Hgt-Emission bis auf ca. 150 μ g/m³_{N.tr.} Durch die erneute Dosierung von Oxidationsluft wurde die Hgt-Emission auf ca. 75 μ g/m³_{N.tr.} abgesenkt.

2.3.4.3 Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Hg-Emissionen mit Feststoffphase

Die Auswertungen der Hg-Emissionen aus den Versuchen mit Gipssuspensionen führen zu den folgenden Schlussfolgerungen:

- Ein hohes Angebot an Liganden unterdrückt die Ausbildung von Hg-Emissionspeaks bei Parameteränderungen.
- In reduzierenden Wäschersystemen führen die Zugabe von Oxidationsluft und die Erhöhung der Sulfitkonzentration in der Waschsuspension zu einer Senkung der Hg(0)-Emission.
- In oxidierenden Systemen ist das Angebot an Halogeniden entscheidend f
 ür die Hgt-Emission.
- Der absolute Wert des Redoxpotenzials ist kein Maß dafür, ob das System reduzierend oder oxidierend wirkt. Für jedes System existiert ein individuelles Redoxpotenzialniveau.

2.3.4.4 Untersuchungen der Hg-Konzentrationen im Filtrat

Die Filtratproben wurden mit dem Gerät DMA80evo der Fa. MLS-MWS Laboratory solutions auf den Gesamtquecksilbergehalt analysiert. Während des Aufheizvorgangs wird Quecksilber freigesetzt und am Goldfilter amalgamiert und damit gesammelt. Anschließend wird die Falle ausgeheizt und das Quecksilber in mehreren Messzellen des optischen Spektrometers quantitativ durch Atomabsorption bei 253,65 nm gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt.



Abbildung 24: Quecksilberkonzentrationen im Filtrat in Abhängigkeit von Basissuspension und betrieblicher Maßnahme, Konzentrationsbestimmung mit DMA80evo, Mittelwert aus Zweifachbestimmung, Bestimmungsgrenze 0,024 ng, erweiterte Messunsicherheit < 30 %

Für die Basissuspension Nr. 2 sind die analysierten Hg-Konzentrationen im Filtrat so gering, dass die Abweichungen im Bereich der Messunsicherheit liegen. Der Einfluss einer betrieblichen Maßnahme auf die Hg-Konzentration im Filtrat kann daraus nicht abgeleitet werden.

Die Ergebnisse aus den weiteren Filtratuntersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

 Für alle untersuchten Suspensionen werden nach Abschluss der ersten Betriebsphase (Wäscherbetrieb ohne weitere Maßnahmen) die höchsten Hg-Konzentrationen im Filtrat gemessen. Sowohl die Zudosierung von Oxidationsluft als auch von Sulfit führt zu einer Absenkung der Hg-Filtratkonzentration.

- Halogenide halten Quecksilber in der Lösung (Bestätigung des Stands des Wissens). Die Suspension Nr. 4 mit viel Halogenid weist in allen Betriebseinstellungen die höchste Hg-Konzentration im Filtrat auf.
- Metalle und weitere Spurenstoffe reduzieren die Hg-Konzentration im Filtrat (Vergleich Nr. 3 und Nr. 5).

2.3.4.5 Untersuchungen der Hg-Konzentrationen im Gips

Auch die Gipsproben wurden mit dem DMA80evo auf den Gesamtquecksilbergehalt analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 als Hg-Konzentration im mg/kg TM dargestellt.



Abbildung 25: Quecksilberkonzentrationen im Gips in Abhängigkeit von Basissuspension und betrieblicher Maßnahme, Konzentrationsbestimmung mit DMA80evo, Mittelwert aus Zweifachbestimmung, Bestimmungsgrenze 5 μg kg⁻¹, erweiterte Messunsicherheit < 30 %, Proben gefriergetrocknet

Die Ergebnisse aus den Gipsanalysen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Wenig Halogenid, ein Angebot an Metallen und andere Spurenstoffe führen zu einer Einbindung von Quecksilber in den Gips. In diesen Systemen steigt die Hg-Konzentration im Feststoff durch die Zudosierung von Oxidationsluft und die Anhebung der Sulfitkonzentration.
- Im Gegensatz dazu verbleibt der Hg-Gehalt im Feststoff bei Anwesenheit von viel Halogenid und ohne Metalle und weitere Spurenstoffe auf einem gleichbleibend

niedrigen Niveau. Ein Einfluss der durchgeführten betrieblichen Maßnahmen kann nicht identifiziert werden.

 Die Ergebnisse aus dem Versuch mit Realsuspension (Versuch Nr. 6) lassen den Schluss zu, dass die Anwesenheit von Metallen und anderen Spurenstoffen einen entscheidenden Einfluss auf die Einlagerung von Quecksilber in den Gips hat.

Leider ließen sich die Hg-Bilanzen nicht schließen. Dies ist in erster Linie auf die Dimensionierung des Wäschersumpfes zurückzuführen. Während einer Versuchsreihe musste der Füllstand durch Abpumpen bzw. Zudosierung von Filtratwasser korrigiert werden, da auch die Entnahmen der Proben den Füllstand beeinflussten.

2.3.4.6 Korrelation zwischen Filtrat und Feststoffphase

In Abbildung 26 ist die Hg-Konzentration im Filtrat über der Hg-Konzentration im Gips aufgetragen. Dargestellt sind die Ergebnisse für die Suspensionen 3-6.





Abbildung 26: Hg-Konzentration im Filtrat in Abhängigkeit von der Hg-Konzentration im Gips (mg kg⁻¹ TM), Wertepaare für Suspensionen 3-6; oben: sortiert nach betrieblicher Maßnahme; unten: sortiert nach Suspension

Die Hg-Konzentration im Filtrat korreliert stark mit der Hg-Konzentration im Gips. Je höher die Hg-Konzentration im Gips desto niedriger ist sie im Filtrat. Die Suspensionszusammensetzung ist dabei entscheidend für die Absolutkonzentrationen von Quecksilber im Filtrat und im Gips.

Die Auswertung unterstützt die Aussage, dass ein hohes Angebot an Halogeniden das Quecksilber in der Lösung hält und damit die Einbindung von Quecksilber in den Gips unterdrückt

2.3.4.7 Dosierung eines Fällungsmittels

Zur Untersuchung der Gipsqualität bei Dosierung eines sulfidischen Fällungsmittels wurde dies nach Abschluss der Messungen mit der Suspension Nr. 5 dem System zudosiert. Erwartungsgemäß sank nicht nur die Hg-Emission auf Werte < 10 μ g/m³_{N.tr.} ab, sondern auch die Hg-Konzentration im Filtrat erreichte mit 1,8 μ g/L den mit Abstand niedrigsten Wert.

Die Hg-Konzentration im Gips stieg mit 73 mg/kg TM auf ein Vielfaches der Hg-Konzentrationen, die ohne Dosierung von Fällungsmittel erreicht wurde. Bei den Untersuchungen ohne Fällungsmittel betrug die höchste Hg-Konzentration 28 mg/kg TM.

Die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen der Gipsproben sind in AP_IUTA_4 dokumentiert.

2.4 AP_IUTA_4: Analyse der möglichen Feststoffverbindungen von Quecksilber

Geplante Arbeiten	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse
Adaption eines handelsüblichen Geräts zur Thermodesorption von Feststoffen mit dem Ziel, die Freisetzung von Quecksilber aus der jeweiligen Probe über die Dauer der Aufheizung zu messen.	Die Integration des Geräts in den Versuchsaufbau war nicht möglich. Deshalb wurde eine Laborapparatur aus verfügba- ren Komponenten konzipiert, aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen.
Erzeugung von Standards für die bekann- ten und als Feststoff verfügbaren Hg- Verbindungen	Es konnten für HgCl ₂ , HgBr ₂ , Hgl ₂ , Hg(NO ₃) ₂ , HgSO ₄ , HgO(r), HgO(y), HgS Desorptionskurven ermittelt werden. Für die Verbindungen Hg ₂ Cl ₂ , Hg ₂ (NO ₃) ₂ , Hg ₂ SO ₄ lagen die Wiederfindungsraten außerhalb des akzeptablen Bereichs von 70-130 %. Der Thermodesorptionsverlauf war jedoch in guter Übereinstimmung.
Analyse der Quecksilberverbindungen in	Die Untersuchungen zeigen:
den Gipsproben	- dass aus allen Gipsproben für das darin enthaltene Queck- silber das gleiche Thermodesorptionsprofil gemessen wird
	- dass die Betriebsparameter einen Einfluss auf die Menge des eingelagerten Quecksilbers haben, nicht aber auf die Hg-Verbindung
	- die Thermodesorptionsprofile der Gipsproben stimmen mit keinem der Standards überein.

2.4.1 Anlagen und Prozessbeschreibung Thermodesorption (TDS)

Die gemäß Antragsplanung vorgesehene Verwendung des Geräts DMA80evo der Fa. MLS-MWS Laboratory solutions musste verworfen werden, weil die Integration des Geräts in das geplante Versuchsprogramm einen umfangreichen Umbau des Geräts erfordert hätte, das Gerät aber nicht dauerhaft für die gesamte Projektlaufzeit zur Verfügung stand. Außerdem wäre eine Unterscheidung des Quecksilbers hinsichtlich Hg(0) und Hg(II) nicht möglich gewesen. Deshalb wurde ein neuer Versuchsaufbau konzipiert.

Zentrale Komponente ist ein Röhrenofen, dessen Aufheizung zeitgesteuert programmiert werden kann. Zur Durchströmung des Trägergases durch den Ofen wurde eine Glasapparatur aus Quarzglas gefertigt. Diese besteht am Eintritt aus einer Spirale, um das Gas auf die jeweilige Ofentemperatur vor Erreichen der Probe aufzuheizen. Danach weitet sich das Rohr auf den Durchmesser des Ofenhohlrohrs. Am Austritt hinter Ofen sind zwei Probenahmestellen und eine Ableitung der Abluft vorgesehen. Nach Austritt aus dem Ofen wird das Rohr bis zur zweiten Probenahmestelle über ein Heizband auf 180 °C beheizt. Die erste Probenahmestelle befindet sich unmittelbar hinter dem Röhrenofen.

Zur Erfassung von Hgt wurde das Probengas wie folgt aufbereitet:

1. Probengasabsaugung an der ersten Probenahmestelle durch einen auf 180 °C beheizten Schlauch,

2. Durchströmen einer mit Zinn(II)Chlorid Lösung befüllten Waschflasche zur Reduktion der Hg-Verbindungen,

3. Durchströmen einer mit verdünnter NaOH befüllten Waschflasche zur Abscheidung von SO₂,

4. Entfeuchtung des Probengases mittels Kühlfalle.

Zur Erfassung von Hg(0) wurde der Probengasstrang hinter der zweiten Probenahmestelle identisch aufgebaut, mit dem Unterschied, dass kein beheizter Schlauch verwendet wurde und eine HCI Lösung als Substitut für die Zinn(II)Chlorid-Lösung eingesetzt wurde (keine Reduktion, gezielte Absorption der Hg(II)-Verbindungen).

Als Probenhalter wurde ein Glasschiffchen mit angesetztem Glasrohr verwendet. Das Glasrohr dient zur Aufnahme eines Thermoelements, das durch das Glasrohr bis in die Mitte der Probe geführt werden kann. So ist es möglich, die tatsächlich in der Probe herrschende Temperatur zusätzlich zu der vom Ofen angezeigten Temperatur zu messen. Abbildung 27 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanlage.



Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Laboranlage zur Thermodesorption von Feststoffproben Mit diesem Versuchsaufbau ist es möglich, die Hg-Emission aus der Feststoffprobe getrennt nach Hgt und Hg(0) zu messen und so den Hg(II)-Anteil der Emission zu ermitteln.

2.4.2 Methodenentwicklung zur Thermodesorption von Hg-Verbindungen

Derzeit ist keine standardisierte Analysemethode zur Bestimmung der Quecksilberverbindungen in einer Feststoffprobe verfügbar. In der Literatur finden sich Untersuchungen zum Verdampfungsverhalten unterschiedlicher Quecksilberverbindungen mittels Thermodesorption, mit denen quantitativ vergleichbare Ergebnisse zu standardisierten Verfahren, z. B. der chemischen Extraktion erzielt wurden (Rumayor et al. 2015). Die Messung der Quecksilber-emissionen aus einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt charakteristische Kurvenverläufe, die dann bestimmten Quecksilberverbindungen zugeordnet werden können. In der Literatur werden verschiedene Probenvorbereitungen, Heizraten, Probenverweilzeiten und Analysemethoden beschrieben. Die erzielten Ergebnisse weichen z. T. deutlich voneinander ab, siehe hierzu (Boening 2000), (Windmöller et al. 2017), (Reis et al. 2015), (Bollen et al. 2008), (Rumayor et al. 2013, 2015), (Pavlin et al. 2018), (Back et al. 2018), (Biester et al. 1999; Biester et al. 2000), (Lee et al. 2009).

Es war folglich erforderlich, einen eigenen Standard zu entwickeln. In dem in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Versuchsstand können vier Parameter eingestellt werden:

- Die Aufheizrate des Ofens, mit und ohne Haltepunkte
- die Masse der Probe
- das Trägergas (Stickstoff, Druckluft, ein Gasgemisch) und
- der Volumenstrom des Trägergases

Für die Entwicklung des Messstandards wurden die folgenden Randbedingungen festgelegt:

- eine Wiederfindungsrate des Quecksilbers zwischen 70 % und 130 %
- ein Emissionsmaximum bei 2000 µg/m³_{N.tr.}, um innerhalb der Kalibriergrenzen der Analysatoren zu bleiben,
- mindestens einen Test pro Tag ohne Handlungsbedarf während der Messung.

In umfangreichen Voruntersuchungen wurden die verschiedenen Parameter variiert. Auf Basis der Ergebnisse wurden die folgenden Prozessparameter festgelegt, mit denen die o. g. Randbedingungen eingehalten werden können:

- Die Aufheizrate des Ofens beträgt kontinuierlich 1 °C/min ohne Haltepunkte. Die Messungen werden in einem Temperaturbereich von 30 – 650 °C durchgeführt.
- Die Masse der Probe beträgt für die reinen Hg-Verbindungen 0,5 mg.
- Als Trägergas wird Stickstoff verwendet, um potenzielle Reaktionen mit dem Gas auszuschließen.
- Der Volumenstrom des Trägergases wird auf 7 L/min eingestellt.

2.4.3 Thermodesorption von reinen Hg-Verbindungen

Zur Erstellung der angestrebten Standards wurden die festen Quecksilberverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, Hgl_2 , HgO(rot(r) und gelb(y)), $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$, Hg_2Cl_2 , $Hg_2(NO_3)_2$ und Hg_2SO_4 beschafft und mittels Thermodesorption jeweils in Dreifachbestimmung untersucht. Aus den Messungen wurde die Wiederfindungsrate WR entsprechend Gl. 4 bestimmt.

$$c(Hg)_{s} = WR = \frac{\int_{end}^{start} c(Hgt)dt \times \dot{V}}{m(Hg)_{Probe}} \times 100$$

mit:

c(Hg)sQuecksilberkonzentration im Feststoffc(Hgt):Gesamtquecksilberkonzentration im Gas \dot{V} :Volumenstrom des Gasesm(Hg)ProbeMasse des Quecksilbers in der Probe

Zur Generierung der Thermodesorptionskurven der Reinstoffe wurden insgesamt 58 Messungen durchgeführt. Aus 39 Messungen ergab sich ein Minderbefund und aus 19 Messungen ein Mehrbefund. Es zeigte sich, dass nur für 33 von 58 Messungen die Wiederfindungsrate zwischen 70 – 130 % lag. Für alle Hg(II)-Verbindungen lag die WR der Dreifachbestimmungen zwischen 70 und 130 %. Für die Hg(I)-Verbindungen gelang dies nicht. Bei allen Messungen mit Hg(I)-Verbindungen wurde aus den Hg-Emissionen ein Mehrbefund > 130 % berechnet. Trotzdem zeigen die Verläufe der Hg-Konzentrationsprofile in Abhängigkeit von der Temperatur eine gute Übereinstimmung, so dass der grundsätzliche Desorptionsverlauf als reproduzierbar gelten kann und eine qualitative Auswertung möglich ist.

Zunächst wurden die Ergebnisse für die Wiederfindungsraten in Anlehnung an DIN 1319-3 wie folgt ausgewertet:

$$\overline{v} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} v_j$$

$$s(v) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^{n} (v_j - \overline{v})^2}$$
GI. 6

$$u(x_i) = s(\overline{v}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$
 GI. 7

$$\overline{v} - t * s(\overline{v}) \le \mu \ge \overline{v} + t x s(\overline{v})$$
 Gl. 8

GI. 4

mit:	$\overline{\mathbf{v}}$:	Mittelwert der Stichprobe
	n	Anzahl der Werte einer Stichprobe
	v _j :	Einzelwert aus der Stichprobe
	s(v):	Empirische Standardabweichung
	s(v):	Standardabweichung des Mittelwertes
	μ:	Konfidenzintervall

Danach ergab die Auswertung der Ergebnisse für Hgt eine mittlere Wiederfindungsrate von 78 % und eine Standardabweichung des Mittelwertes von 2,5 %. Daraus wurde ein Konfidenzintervall von 99,5 % mit einem t von 3,04 berechnet.

Abbildung 28 zeigt eine Auswahl der Hg-Konzentrationsverläufe für Hg(II)-Verbindungen und Abbildung 29 für Hg(I)-Verbindungen sowohl für Hgt als auch für Hg(0). Bei den Kurven handelt es sich um aus den Dreifachbestimmungen gemittelte Kurven. Die Berechnung wurde mit Hilfe der kommerziellen Software OriginPro der Fa. OriginLab Corporation durchgeführt.

Wie die Abbildungen zeigen, gibt es bei den Hg-Halogenid-Verbindungen Überschneidungen in den Hg-Konzentrationsprofilen. Das gleiche gilt für die HgO-Verbindungen und Hg-Nitrat. Die Hg-Schwefelverbindungen (HgS, HgSO₄) weisen davon abweichende Hg-Konzentrationsprofile auf. Damit ist die Grundlage zur Identifikation des Quecksilberinventars einer unbekannten Probe gegeben.



Abbildung 28: Hg-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Hg-Verbindungen, Untersuchungen mittels Thermodesorption, Aufheizrate 1 °C min⁻¹, oben Hgt, unten Hg(0)



Abbildung 29: Hg-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Hg-Verbindungen, Untersuchungen mittels Thermodesorption, Aufheizrate 1 °C min⁻¹, oben Hgt, unten Hg(0)

Aus den Ergebnissen der Thermodesorptionsuntersuchungen lassen sich die folgenden Aussagen ableiten:

Hg-Halogenid-Verbindungen

- Hg(II)-Halogenide sublimieren beim Erhitzen, d. h. sie gehen als Hg(II)-Verbindung in die Gasphase über. Das Hg-Inventar des Gases enthält kein Hg(0). Dies ist innerhalb der untersuchten Stoffauswahl ein Alleinstellungsmerkmal für die Quecksilberhalogenide.
- Die Hg-Konzentrationsprofile von HgCl₂, HgBr₂ und Hgl₂ liegen so dicht beieinander, dass anhand der Kurven keine Aussage darüber getroffen werden kann, um welche Hg-Halogenid-Verbindung es sich handelt.
- Der Hg-Konzentrationsverlauf von Hg₂Cl₂ weist eine gleichzeitige Emission von Hgt und Hg(0) auf. Dies ist ein Alleinstellungsmerkmal. Der Anteil der Hg(0)-Emission an Hgt liegt bei 50 %.
- Die Sublimation der Hg(II)-Halogenide beginnt bei 50 °C, erreicht das Konzentrationsmaximum zwischen 100 und 150 °C und ist bei 200 °C abgeschlossen.

Quecksilbersulfid HgS

- Quecksilbersulfid geht bei der Thermodesorption als Hg(0) in die Gasphase über,
 d. h. HgS wird beim Erhitzen zersetzt. Die Hg-Emission hat keine Anteile an Hg(II).
- Die Hg-Freisetzung beginnt bei 200 °C und erreicht das Konzentrationsmaximum bei ca. 280 °C.

Hg-Oxid-Verbindungen

- Die Hg-Oxid-Verbindungen gehen bei der Thermodesorption als Hg(0) in die Gasphase über. Die Hg-Emission hat keine Anteile an Hg(II).
- Die Hg-Freisetzung beginnt erst ab ca. 300 °C.

Hg-Sulfat-Verbindungen

- Das Hg-Konzentrationsprofil von HgSO₄ zeigt eine Hg-Freisetzung erst > 400 °C und einen Doppelpeak.
- Das Hg-Konzentrationsprofil von Hg₂SO₄ zeigte die Freisetzung von ca. der Hälfte des Quecksilberinventars bei gleichen Temperaturen wie das Thermodesorptions-

profil von HgS. Dies deutet auf eine Bindung des Hg am S und nicht an einem O. Das verbleibende Quecksilber emittiert ab > 400 °C vergleichbar zu HgSO₄.

2.4.4 Thermodesorption von Gipsproben aus der Labor-REA

2.4.4.1 Durchgeführte Messungen und quantitative Analyse

Aus den durchgeführten Untersuchungen mit der Labor-REA wurden die in Kapitel 2.3.4.2 beschriebenen Feststoffproben erzeugt. Die Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtquecksilbergehalts mit dem DMA80evo sowie die Ergebnisse aus den TDS-Untersuchungen, berechnet nach GI. 5 sind in Tabelle 11 angegeben.

Die Ergebnisse aus der DMA80evo zeigten nur für die rot markierten Proben keine homogene Prüfmerkmalsverteilung. Die erweiterte Messunsicherheit muss für diese Proben zum Teil auf 50% angehoben werden.

Die aus den TDS-Konzentrationsverläufen der gefriergetrockneten Proben (Drei- bis Vierfachbestimmung) berechneten Hg-Gehalte schwanken zum Teil erheblich. Zudem lieferten die Analysen aus der TDS für hohe Quecksilberkonzentrationen im Vergleich zu den Ergebnissen aus der DMA80evo Minderbefunde.

Des Weiteren nimmt die ermittelte Quecksilberkonzentration in den Mehrfachbestimmungen bis auf wenige Ausnahmen ab, obwohl die Proben nach der Gefriertrocknung bei < 10 °C und Lichtausschluss gelagert wurden. Der zeitliche Abstand zwischen den Wäscherversuchen (Mai bis Juli) und den TDS-Analysen der Gipsproben (Mai bis Oktober) war zum Teil relativ groß. Systematische Untersuchungen zur Lagerung der Proben mit unterschiedlichen Konservierungsverfahren im Vorfeld der Wäscheruntersuchungen waren innerhalb des Forschungsvorhabens jedoch nicht vorgesehen und aus personellen und zeitlichen Gründen auch nicht möglich, so dass keine Aussagen zur Stabilität der Feststoffproben erfolgen können.

Der gleiche Sachverhalt zeigt sich auch im Vergleich zwischen den feuchten und den gefriergetrockneten Proben.

Der zeitliche Abstand zwischen den Wäscherversuchen (Mai bis Juli) und den TDS-Analysen der Gipsproben (Mai bis Oktober) ergab sich aus der Anzahl der Wiederholungsversuche.

	Probe	DMA80evo*	berechn	et aus TDS-Konzentrationsverlauf			
			feucht	gefriergetrocknet			
Suspension 1	1	5,3		15,1	4,8		
Kein Halogenid	2	4,1		4,5	2,1	2,2	
Suspension 2	1	1,3		21,6	1,3	1,1	
wenig	2	1,5			1,4	0,9	
Halogenid	3	1,6	2,3	2,0	1,5	0,7	
c(Hg)= 1 mg L-1	4	2,4		3,0	2,3	0,5	
Suspension 3	1	2,1		4,3	2,1	1,2	1,3
wenig	2	3,2		1,5	2,1	1,5	
Halogenide	3	5,2	1,0	6,1	5,9	4,5	
	4	11		9,4	6,0		
Suspension 4	1	1,0		0,9	0,5		
viel	2	1,4		2,0	1,1		
Halogenide	3	1,5	1,3	3,9	0,9		
	4	1,6		2,0	0,7		
Suspension 5	1	3,1		5,1	2,1		
wenig	2	7,0		4,0	5,6		
Halogenide	3	14	12,7	13,0	9,6		
CaCO ₃	4	20		21	18		
	5	73		57	54	43	
Suspension 6	0	4,4		4,0			
aus	1	8,0		6,1			
Kraftwerk	2	15		17,3	11,8		
CaCO ₃	3	22	5,8	15,2	13,5	14,1	
	4	28		24,3	25,1		
	5	34		20,2	26,6		

Tabelle 11: Quecksilberkonzentrationen der Gipsproben, Analyse mit DMA80evo und TDS im Vergleich, alle Angaben in mg kg $^{-1}$ TM

* Mittelwert aus Zweifachbestimmung, Bestimmungsgrenze 5 μ g kg⁻¹, erweiterte Messunsicherheit < 30 %, Proben gefriergetrocknet

2.4.4.2 Qualitative Analyse der Hg-Konzentrationsverläufe

Die Auswertung der Hg-Konzentrationen (Hgt und Hg(0)) über der Temperatur zeigt das beispielhaft in Abbildung 30 dargestellte Verhalten. Bei hohen Konzentrationen kam es zu Schleifen im Konzentrationsverlauf. Bei niedrigen Konzentrationen trat dieses Phänomen nicht so deutlich (nur als Schwankungen im Kurvenverlauf) auf. Dieses Verhalten wurde darauf zurückgeführt, dass die Freisetzung des Quecksilbers exotherm ist, die Temperatur in der Probe nimmt ab. Erst nach Wiederaufheizung durch den kontinuierlichen Wärmeeintrag durch den Ofen wurde die weitere Freisetzung von Quecksilber initiiert. Durch die direkte Messung der Temperatur in der Probe wurde dies sichtbar.



Abbildung 30: Hg-Konzentrationsverlauf über der Temperatur, Untersuchungen mit Realsuspension, Probe 2, Aufheizrate 1 °C min⁻¹

Nach Auswertung aller Feststoffproben zeigte sich ein unerwartetes Ergebnis, vergleiche Abbildung 31: Der prinzipielle Hg-Konzentrationsverlauf über der Temperatur ist für alle Gipsproben gleich, nur die Höhe der Hg-Konzentration variiert.

Die Freisetzung von Quecksilber beginnt zwischen 105 und 110 °C und durchläuft ein sehr niedriges Maximum bevor die Hg-Konzentration bei ca. 150 °C wieder ansteigt. Das Konzentrationsmaximum liegt zwischen 180 und 200 °C. Oberhalb 300 °C wird kein Quecksilber mehr aus den Proben freigesetzt. Alle Hg-Emissionen bestehen nur aus Hg(0).

Um dieses Ergebnis übersichtlich darzustellen, wurden die Kurven entsprechend der Hg-Emissionshöhe in drei Gruppen eingeteilt und anschließend mit Hilfe der Software OriginPro gemittelt. Nicht berücksichtigt wurde die Probe mit Fällungsmittel (Suspension 5, Probe 5).

- Gruppe 1: niedriges Hg-Emissionsniveau
 z. B. Proben aus Suspension 4 mit hoher Halogenidkonzentration und Proben aus der Suspension 2 mit geringer Hg-Konzentration
- Gruppe 2: mittleres Hg-Emissionsniveau alle anderen Proben, die den Gruppen 1 und 3 nicht eindeutig zuzuordnen waren.
- Gruppe 3: hohes Hg-Emissionsniveau
 z. B. Proben aus Suspensionen mit niedriger Halogenidkonzentration, nach Sulfitdosierung und mit Metallen und weiteren Spurenstoffe

Die sich daraus ergebenden Hg-Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 31 dargestellt.



Abbildung 31: gemittelte Hg-Konzentrationsverlauf über der Temperatur für thermodesorbierte Gipsproben aus der Labor-REA, Mittelwertberechnung mit OriginPro

Offensichtlich ist die Hg-Verbindung, die als Feststoff mit dem Gips aus der REA ausgetragen wird, immer die gleiche, unabhängig davon, wie die Suspensionszusammensetzung ist oder welche betrieblichen Maßnahmen durchgeführt werden.

Zur Identifizierung der Hg-Verbindung wurden die Kurven aus Abbildung 31 mit den Thermodesorptionsprofilen der Reinstoffe verglichen. Die Gegenüberstellung ist in Abbildung 32 dargestellt. Es zeigt sich keine Übereinstimmung zu den untersuchten Reinstoffen.



Abbildung 32: Gegenüberstellung der Thermodesorptionsprofile der Reinstoffe (oben) und der aus den Gipsproben (unten)

Demgegenüber lässt sich der Hg-Konzentrationsverlauf, den die Thermodesorption der Probe mit Fällungsmittel ergab (Suspension 5, Probe 5), eindeutig HgS zuordnen.

2.4.4.3 Untersuchungen zur Identifizierung der Hg-Verbindung im Gips

Auf Basis der Ergebnisse wurden weitere Recherchen durchgeführt und Diskussionen mit Fachleuten geführt. Als Theorie wurde postuliert, dass es sich bei der gesuchten HgVerbindung um ein Fällungsprodukt handelt, welches aus der klassischen Abwasseraufbereitung bekannt ist.

Deshalb wurden Fällungsversuche im Miniaturmaßstab (Petrischale) durchgeführt. Für die Versuche wurden die bereits per TDS untersuchten Hg-Verbindungen zunächst in HNO₃ gelöst und anschließend der pH-Wert bis auf pH 14 mit NaOH angehoben. Die Untersuchungen wurden variiert durch die Verwendung von Ca(OH)₂ zur pH-Wertanhebung, von Pural (Pulver aus AIO(OH)) als inerten Feststoff und von Na₂SO₃ (um den Sulfitgehalt zu simulieren) in unterschiedlichen Konzentrationen.

Abbildung 33 zeigt in der linken Darstellung das Thermodesorptionsprofil einer Feststoffprobe, die aus Hg(NO₃)₂ und Na₂SO₃ in VE-Wasser (molares Verhältnis Hg:SO₃ von 1:0,1) und Natronlauge entstanden ist. Die Lösung stand bis zur vollständigen Verdunstung des Wassers im Digestorium.



Abbildung 33: Hg-Konzentrationsverlauf über der Temperatur für die Thermodesorption einer im Labor erzeugten Feststoffprobe mit Hg-Inventar (Probe 7), links: Hgt und Hg(0) aus zwei Thermodesorptionen, rechts: Vergleich zum Mittelwert der Thermodesorptionsprofile aus den Gipsproben mit hohem Emissionsniveau

In der rechten Darstellung ist zusätzlich das gemittelten Thermodesorptionsprofile aus den Gipsproben der Gruppe 3 dargestellt. Der Vergleich der Hg-Konzentrationsverläufe zeigt, dass die Freisetzung des Quecksilbers aus Probe 7 im gleichen Temperaturbereich beginnt und auch wieder abnimmt wie die Hg-Freisetzung aus den Gipsproben der Gruppe 3, vergleiche auch Abbildung 31.
Bei diesen Laboruntersuchungen handelt es sich um erste Vortests, die zur Vorbereitung weiterer Forschungsarbeiten dienen könnten. Der Fällungsversuch wurde nicht wiederholt, so dass keine Aussagen zu Reproduzierbarkeit, zum Fehler etc. gemacht werden können. Trotzdem unterstützt das Ergebnis die o. g. Theorie. Da die Basis für die entstandene Hg-Verbindung Hg²⁺ war, würde dies auch den fehlenden Einfluss der Suspensionszusammensetzung auf die Hg-Verbindung in den Gipsproben erklären. Zur Aufklärung des Sachverhalts sind jedoch weiterführende Forschungsarbeiten mit standardisierten Methoden erforderlich.

2.4.4.4 Vergleich mit Gipsproben aus der Technikumsanlage in Dresden

Zum Ende der Projektlaufzeit konnten Proben vom Projektpartner EVT (Forschungseinrichtung 2) mit der TDS untersucht werden. die als Ergebnis Thermodesorptionsprofile für Hgt liefern.

Die Proben wurden während Messungen an der Technikumsanlage vom EVT (siehe Kapitel 3.3, AP_EVT_3)generiert. Dabei wurden Suspensionen mit wenig und mit viel Halogeniden (scale-up der Versuche in der Labor-REA) verwendet. Abbildung 34 zeigt die Thermodesorptionsprofile der Feststoffproben, die während des Versuchs mit wenig Halogenid gezogen wurden. Zum Vergleich ist der mittlere Hg-Konzentrationsverlauf für die Gipsproben der Gruppe 3 (hohes Hg-Emissionsniveau) mit in die Grafik eingetragen.



Abbildung 34: Gegenüberstellung der Thermodesorptionsprofile der Proben aus Dresden, Versuch mit wenig Halogeniden, und dem mittleren Thermodesorptionsprofil aus den Gipsproben der Gruppe 3

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zu Beginn der Hg-Freisetzung. Sogar der kleine Vorpeak ist in einzelnen Kurven sichtbar. Im Unterschied dazu ist der Emissionspeak bei allen Proben aus Dresden erst bei ca. 210 °C erreicht und nicht wie bei den Gipsproben aus der Labor-REA schon zwischen 180 und 200 °C. Außerdem zeigen alle Kurven nach dem steilen Hg-Konzentrationsabfall eine lange Auslaufphase. Da es sich dabei um Hg-Konzentrationen < 10 μ g/m³_{N.tr.} handelt, könnte es sich dabei auch um Verunreinigungen innerhalb des Systems handeln. Allerdings zeigen alle Kurven diesen Verlauf unabhängig vom Messdatum.

Abbildung 35 zeigt den gleichen Vergleich mit den Proben aus Dresden, die während des Versuchs mit viel Halogeniden gezogen wurden. Dieser Vergleich zeigt keine Übereinstimmung der Thermodesorptionsprofile der Proben aus Dresden mit dem mittleren Thermodesorptionsprofil aus den Gipsproben der Gruppe 3.



Abbildung 35: Thermodesorptionsprofile der Proben aus Dresden, Versuch mit viel Halogeniden, und dem mittleren Thermodesorptionsprofil aus den Gipsproben der Gruppe 3

Der Vergleich mit den Thermodesorptionsprofilen der Reinstoffe (siehe Abbildung 36) kommt zum Ergebnis, dass die erste Hg-Freisetzung auf Hg-Halogenid-Verbindungen zurückzuführen sein könnte. Die Proben aus der Technikumsanlage wurden im Gegensatz zu den Proben aus der Labor-REA nicht gewaschen, so dass Hg-Halogenidverbindungen aus der Lösung an der Feststoffoberfläche haften geblieben sein könnten. Diese werden mit der Waschung weitgehend entfernt.

Der zweite Peak im Konzentrationsverlauf tritt in dem Temperaturfenster auf, in dem das Thermodesorptionsprofil von HgS die Hg-Freisetzung zeigt. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Hg-Verbindung, die in diesen Proben enthalten war, eine Hg-S-Bindung hat oder dass es sich um HgS handelt.



Abbildung 36: Gegenüberstellung der Thermodesorptionsprofile der Reinstoffe (oben) und der Proben aus Dresden, Versuch mit viel Halogeniden, unten

Es wurde von Seiten des Projektpartners bestätigt, dass kein sulfidisches Fällungsmittel eingesetzt wurde. Ob es zu Querkontaminationen mit Fällungsmittel gekommen ist, konnte nicht geklärt werden.

2.5 Ableitung von Handlungsempfehlungen

Aus den Untersuchungen lassen sich die folgenden Aussagen ableiten:

- Jedes REA-System sollte in seiner Grundzusammensetzung analysiert werden, bevor betriebliche Ma
 ßnahmen beschlossen werden, denn die Verteilung des Quecksilbers auf die Phasen gasförmig, gelöst und fest ist von der Waschwasserzusammensetzung abh
 ängig.
- 2. Entscheidend für eine niedrige Hg-Emission ist

- ein hohes Angebot an Liganden (Halogenide und/oder Sulfit)
- oxidierende Bedingungen durch ein ausreichendes Angebot an Sauerstoff
- 3. Wenn die Feststoffphase der Waschsuspension die Senke für das Quecksilber darstellt, dann ist die Dosierung von Fällungsmitteln empfehlenswert.
- 4. Ein hohes Angebot an Chloriden (und mit Einschränkungen auch Bromid) ist die einzige Maßnahme, die gleichzeitig Reemissionen von Quecksilber als Hg(0) und der Einbindung von Hg in den Gips entgegenwirkt.
- 5. In Systemen mit niedrigem Halogenidangebot sind die Unterdrückung von Hg-Reemissionen und die Minimierung von Hg im Gips konkurrierende Ziele.

3 Arbeits- und Ergebnisbericht der Forschungseinrichtung EVT

3.1 AP_EVT_1: Erstellung und Validierung Tropfenmodell

Geplante Arbeiten	Ergebnisse
Erstellen eines mathematischen Modells	Erledigt
Verknüpfen des Modells mit dem Sumpf-	Das Modell zur Berechnung der Wärme- und Stoffübertra-
Modell vom IUTA	gung wurde auf Basis der Modellideen des IUTA entwickelt.
Validierung des Modells an Labor REA	Das Modell wurde zum Teil unter Berücksichtigung der be-
(IUTA) und Technikums-REA	stehenden Modelllimitierungen validiert (s. Kapitel 3.3.4).

Im Rahmen des Projektes wurde der Wärme- und Stoffübergang an Einzeltropfen in jeweils eigenständigen Modellen abgebildet. In einem iterativen Prozess wurden die Ergebnisse der Modelle als Eingangsdaten für das jeweils andere verwendet (vgl. Abbildung 37).

Modellierung des Wärmeübergangs

Modellierung des Stoffübergangs



Abbildung 37: Iterative Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs

Das Absorptionsmodell wurde teilweise mit den Ergebnissen der Versuche an der Technikums-REA validiert (vgl. 3.4). Aufgrund von noch bestehenden Modelllimitierungen hinsichtlich der Abbildung von Realeffekten in den Randbereichen der Kolonnen war keine vollständige Validierung möglich.

3.1.1 Absorptionsmodell

Die Modellierung der Absorptionsprozesse in der REA ist statisch und bildet stationäre Betriebszustände ab. Der im Modell berechnete Stoffaustausch findet ausschließlich an Tropfen der Waschflüssigkeit statt. Diese werden durch eine Ebene von Düsen am oberen Ende des Absorbers, der als zylinderförmig betrachtet wird, dispergiert und fallen dann mit konstanter Geschwindigkeit nach unten. Die Tropfen werden als ideal kugelförmig und gleich groß angenommen. Am unteren Ende des Absorbers wird das zu reinigende Abgas zugeführt, welches sich ebenfalls mit konstanter Geschwindigkeit nach oben bewegt. Dabei wird der Einfluss auf die Geschwindigkeit des Gases durch herabfallende Tropfen berücksichtigt. Der Absorber ist in eine festgelegte Anzahl gleich großer Stufen unterteilt, wobei in jeder dieser Stufen der Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit bzw. zwischen Flüssigkeit und Feststoff separat berechnet wird. Der Wäschersumpf und dort stattfindende Reaktionen sind im Modell nicht abgebildet. Deshalb finden alle chemischen Reaktionen und Phasenübergänge in den fallenden Tropfen statt. Es wird angenommen, dass in jedem Tropfen die gleiche Zahl an Gipspartikeln mit jeweils der gleichen Kugelform und Größe entsteht (s. Abbildung 38).



Abbildung 38: Vereinfachtes Schema des Absorbers entsprechend der Modellvorstellung

Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts

Das komplexe thermodynamische Gleichgewicht mit einer Vielzahl von Komponenten in unterschiedlichen Phasen wird mithilfe der direkten Minimierung der freien Enthalpie (Gibbs-Minimierung) berechnet. Bei der Gleichgewichtsmodellierung müssen die Stoffmengen aller im System vorliegenden Komponenten so bestimmt werden, dass die freie Enthalpie des Gesamtsystems minimal ist. Dieser Zusammenhang wird in Gl. 9 beschrieben.

$$G(T, p, \{n_K\}) = \sum_{p}^{P} \sum_{i}^{K_p} n_i^{(p)} \mu_i^{(p)} = Min$$
 Gl. 9

P steht hier für die beteiligten Phasen und *K* für die beteiligten Komponenten. Für Elektrolytsysteme, in denen chemische Reaktionen stattfinden, ergeben sich zwei Nebenbedingungen zur Lösung von Gl. 9. Die erste ist die Atomerhaltung. Sie besagt, dass sich die Gesamtanzahl aller im System befindlichen Atome der verschiedenen Elemente durch die Gleichgewichtsberechnung nicht ändern darf.

$$\sum_{p}^{P} \sum_{i}^{K_{p}} n_{i}^{(p)} a_{ik} - A_{k} = 0, \qquad k = 1, E$$
 Gl. 10

 A_k ist die Gesamtanzahl der im System vorhandenen Atome der Atomsorte k und wird aus den Ausgangsstoffmengen $n_i^{(0)}$ nach Gl. 11 bestimmt:

$$A_{k} = \sum_{i}^{K} n_{i}^{(0)} a_{ik}$$
 Gl. 11

Der Koeffizient a_{ik} gibt die Anzahl der Atome der Atomsorte k in den Molekülen der Komponente i wieder. Die Anzahl der verschiedenen Elemente ist mit E bezeichnet.

Die zweite Nebenbedingung ist die Elektroneutralitätsbedingung für alle flüssigen Elektrolytphasen (P_{el}).

$$\sum_{i}^{K} n_{i}^{(l)} z_{i} = 0, \qquad l = 1, P_{el}$$
GI. 12

Diese besagt, dass die Ladungen aller Ionen in einer Elektrolytlösung in Summe null ergeben müssen (vgl. Gl. 12). Da Wasser das einzige Lösungsmittel ist, wird bei der Modellierung des Gleichgewichtes der Rauchgasabsorption nur eine Elektrolytphase betrachtet.

Das chemische Potential einer Komponente μ_i , welches für die Bestimmung der Gibbs-Enthalpie benötigt wird, ist abhängig von der Temperatur *T*, dem Druck *p* und einem Konzentrationsmaß. Die Druckabhängigkeit kann jedoch aufgrund des Betriebs bei Atmosphärendruck vernachlässigt werden. Allgemein berechnet sich das chemische Potential nach Gl. 13:

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RTln\left(\frac{f_i}{f_i^{ref}}\right)$$
Gl. 13

Das chemische Potential im Referenzzustand μ_i^{ref} entspricht der freien Enthalpie und kann mit Gl. 14 bestimmt werden.

$$\mu_{i}^{ref}(T, p^{0}) = \Delta_{f}G_{i}^{0}(ref)\frac{T}{T^{0}} + \Delta_{f}H_{i}^{0}(ref)\left(1 - \frac{T}{T^{0}}\right) + \int_{T^{0}}^{T}c_{p,i}^{ref}(T)dT$$

$$-T\int_{T^{0}}^{T}\frac{c_{p,i}^{ref}(T)}{T}dT$$
GI. 14

Mit der Annahme einer konstanten spezifischen Wärmekapazität c_p vereinfacht sich GI. 14 zu:

$$\mu_{i}^{ref}(T, p^{0}) = \Delta_{f} G_{i}^{0}(ref) \frac{T}{T^{0}} + \Delta_{f} H_{i}^{0}(ref) \left(1 - \frac{T}{T^{0}}\right) + c_{p,i}^{ref} \left(T - T^{0} - T \log\left(\frac{T}{T^{0}}\right)\right)$$
Gl. 15

Die Variablen $\Delta_f G_i^0$ und $\Delta_f H_i^0$ bezeichnen die freie Standardbildungsenthalpie, die bei 25 °C und 0,1 MPa umfassend tabelliert sind. Die in der Modellierung verwendeten Stoffwerte sind (Luckas and Krissmann 2001; NIST 1985; Wagman et al. 1982; Zemaitis Jr et al. 1986) entnommen.

Der zweite Summand in Gl. 13 lässt sich bei Atmosphärendruck und unter Vernachlässigung der Realkorrekturen auf den Logarithmus eines Konzentrationsmaßes vereinfachen. Abhängig von der Wahl des Referenzzustandes ergeben sich die Gleichungen zur Berechnung des chemischen Potentials:

$$\mu_i^g(T, p, \{x_k\}) = \mu_i^{\iota g}(T, p^0) + RT ln(x_i)$$
Gl. 16

$$\mu_i^l(T, p, \{x_k\}) = \mu_{0i}^l(T, p) + RT ln(x_i)$$
Gl. 17

$$\mu_i^*(T, p, \{x_k\}) = \mu_i^{*.m}(T, p) + RT\left(ln(x_i) - ln\left(\frac{M_{H20}m^*}{1000}\right)\right)$$
Gl. 18

$$\mu_i^s(T, p, \{x_k\}) = \mu_{0i}^s(T, p^0) + RTln(x_i^s)$$
Gl. 19

Gl. 16 dient zur Berechnung der chemischen Potentiale der Rauchgasbestandteile, Gl. 17 für das Lösungsmittel Wasser, Gl. 18 zur Berechnung der im Wasser gelösten Spezies und Gl. 19 zur Bestimmung des chemischen Potentials der Feststoffe.

Sollte für die Wärmekapazität $c_{p,i}$ bei der Betriebstemperatur von 60 °C kein geeigneter Wert zur Verfügung stehen, wird näherungsweise die Wärmekapazität im Standardzustand $c_{p,i}^{0}$ verwendet. Sollte diese auch nicht zur Verfügung stehen, wird $c_{p,i} = 0$ gesetzt. Für einige ionische Spezies kann die mittlere spezifische Wärmekapazität $\overline{c_{p,i}^{0}}]_{T_{2}}^{T_{1}}$ zwischen den Temperaturen T_{1} und T_{2} nach dem Korrespondenzprinzip berechnet (Zemaitis Jr et al. 1986). Die mittlere spezifische Wärmekapazität zwischen der Standardtemperatur 25 °C und der Betriebstemperatur 60 °C ergibt sich zu:

$$\overline{c_{p,l}^{0}}]_{25}^{60} = \alpha_{60} + \beta_{60} \,\overline{s_{25}^{0}}$$
 GI. 20

Die Werte der Koeffizienten α_T und β_T sind in Tabelle 12 aufgeführt. Die Werte in Klammern sind extrapoliert und können größere Fehler enthalten. Die ersten beiden Spalten zeigen die Koeffizienten für einfache Kationen und Anionen wie z.B. Na^+ oder Cl^- . Das Korrespondenzprinzip kann also nicht für alle ionischen Spezies angewendet werden. Außerdem ist zu beachten, dass die Berechnung der Wärmekapazität nach Gl. 20 in Kalorie erfolgen muss (Umrechnung 1 *cal* = 4.1868 *J*).

Tabelle 12:Parameter zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität ionischer Spezies nach dem
Korrespondenzprinzip

T [°C]	Kationen		Anionen und <i>OH</i> -		Oxyanionen		Säureoxyanionen	
	α_T	β_T	α_T	β_T	α_T	β_T	α_T	β_T
60	35	-0,41	-46	-0,28	-127	1,96	-122	3,44
100	46	-0,55	-58	0	-138	2,24	-135	3,97
150	46	-0,59	-61	-0,03	-133	2,27	(-143)	(3,95)
200	(50)	(-0,63)	(-65)	(-0,04)	(-145)	(2,53)	(-152)	(4,24)

Um bei der Modellierung der Gleichgewichte bestimmte Reaktionskinetiken zu berücksichtigen, gibt es im Modell zwei verschiedene Arten, die komplexen Gleichgewichte mit Hilfe der direkten Gibbs-Minimierung zu modellieren. Im Folgenden werden diese als Modellierungsvarianten bezeichnet.

Die Modellierungsvarianten unterscheiden sich durch die Berechnung der Atomerhaltung des Sauerstoffs in Gl. 10. In Variante 1 wird Sauerstoff in zwei Kategorien unterteilt: Einerseits der Sauerstoff der reaktiven Verbindungen O, andererseits der Sauerstoff der Inertgaskomponenten O**. Diese Aufteilung dient dazu, dass die Inertgaskomponenten bei der Gleichgewichtsberechnung nicht mit anderen Gasbestandteilen reagieren. Der Sauerstoff aus den Inertgasen wird also von sämtlichen Reaktionen mit aktiven Rauchgaskomponenten ausgeschlossen. Alle weiteren Reaktionen mit Sauerstoff können nach Variante 1 ungehindert ablaufen, sofern sie thermodynamisch begünstigt sind.

In Modellierungsvariante 2 wird im Vergleich zu Variante 1 noch eine zusätzliche Form von Sauerstoff in der Atomerhaltung berücksichtigt. Es wird zwischen nichtreaktivem Sauerstoff O, reaktivem Sauerstoff O* und dem Sauerstoff der Inertgase O** unterschieden. Der Luftsauerstoff stellt die Quelle für den reaktiven Sauerstoff dar (s. Tabelle 14).

	S	N	С	Са	0	O**
<i>SO</i> ₂	1	0	0	0	2	0
<i>SO</i> ₄ ²⁻	1	0	0	0	4	0
N ₂ 0	0	2	0	0	0	1
NO	0	1	0	0	0	1
СО	0	0	1	0	0	1
02	0	0	0	0	2	0
$CaSO_4$ ·2H ₂ O	1	0	0	1	6	0

Tabelle 13: Ausschnitt aus der Zuweisung der Elemente zu entsprechenden Verbindungen in Variante 1

Tabelle 14: Ausschnitt aus der Zuweisung der Elemente zu entsprechenden Verbindungen in Variante 2

		S	N	С	Са	0	O*	O**
--	--	---	---	---	----	---	----	-----

<i>SO</i> ₂	1	0	0	0	2	0	0
<i>SO</i> ₄ ²⁻	1	0	0	0	3	1	0
N ₂ 0	0	2	0	0	0	0	1
NO	0	1	0	0	0	0	1
СО	0	0	1	0	0	0	1
02	0	0	0	0	0	2	0
$CaSO_4$ ·2H ₂ O	1	0	0	1	5	1	0

Dieser ist nur in einigen ausgewählten Komponenten wie zum Beispiel Sulfat gebunden. Die Zuweisung des Sauerstoffs der Inertgase ist identisch mit Variante 1 (Luckas and Krissmann 2001). Durch diese Modellierungsvariante wird die Oxidation von elementarem Quecksilber unterdrückt.

Berechnung des Stoffübergangs Gas-Flüssig

Der Stoffübergang zwischen gasförmiger und flüssiger Phase spielt aufgrund der Absorption von Rauchgasbestandteilen in wässrige Lösung eine zentrale Rolle für das Modell. Dieser Stoffübergang wird durch die Filmtheorie beschrieben und ist in Abbildung 39 schematisch dargestellt.



Abbildung 39: Schematische Darstellung des Stoffüberganges in den einzelnen Übertragungsstufen

In den einzelnen Übertragungsstufen sind die Stoffmengenanteile einer Rauchgaskomponente *i* jeweils mit y_i und x_i in der Gas- bzw. Flüssigphase dargestellt. Eine wasserlösliche Rauchgaskomponente wie zum Beispiel SO_2 muss bei der Absorption drei Stoffübergangswiderstände überwinden: Die Stoffübergangswiderstände in der Gas- und der Flüssigphase sowie den Widerstand beim Übergang der Komponente über die Phasengrenze selbst. Letzterer kann nach der Zweifilmtheorie vernachlässigt werden, da der Phasenwechsel an der Grenzfläche selbst verglichen mit dem Stoffübergang in den Grenzschichten sehr schnell abläuft (Kraume 2012). Es wird deshalb angenommen, dass Gleichgewicht hinsichtlich des Stoffübergangs an der Phasengrenze herrscht.

Mithilfe einer Vorschrift der Gleichgewichtsthermodynamik kann also der Zusammenhang zwischen y_i und x_i beschrieben werden:

Es wird außerdem angenommen, dass der Stoffübergang in der Grenzschicht in Gas und Flüssigkeit nur in Form von Diffusion abläuft und konvektiver Stofftransport vernachlässigt werden kann. Für die Beschreibung der Diffusion in beiden Phasen kann Gl. 22 verwendet werden.

$$\bar{n}_{i,n} = \beta_i \Delta c_{i,n} = \beta_i (c_{i,n} - c_{i,ph,n})$$
GI. 22

Die Stoffstromdichte $\overline{n}_{i}\left[\frac{mol}{s \cdot m^{2}}\right]$ der Komponente *i* in Übertragungsstufe *n* ist demnach abhängig von der Differenz der Konzentrationen im Inneren der Phase $c_{i,n}$ und an der Phasengrenze $c_{i,ph,n}$. β_{i} stellt den Stoffübergangskoeffizienten dar.

Der Einfluss von chemischen Reaktionen in der Flüssigkeit auf den Stofftransport wird durch den Enhancement-Faktor $E_{i,n}$ berücksichtigt. Der Enhancement-Faktor wird in Abhängigkeit von der Hatta-Zahl berechnet, welche sich aus Gl. 23 ergibt:

$$Ha_{i,n} = \frac{\sqrt{D_{i,l}k_r}}{\beta_{i,l}}$$
Gl. 23

 $D_{i,l}$ ist der binäre Diffusionskoeffizient der Komponente *i* in Wasser, k_r die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion, die am schnellsten abläuft und $\beta_{i,l}$ ist der Stoffübergangskoeffizient von *i* in der flüssigen Phase. Die Berechnung von $E_{i,n}$ aus der Hatta-Zahl und der Stoffübergangskoeffizient ergibt sich wie folgt:

wenn
$$Ha_i < 0.3$$
 (langsame Reaktion) $E_i = 1$ wenn $0.3 < Ha_i < 3$ $E_i = \frac{Ha_i}{\tanh Ha_i}$ wenn $Ha_i > 3$ (schnelle Reaktion) $E_i = Ha_i$ wenn $Ha_i \gg 3$ (sehr schnelle Reaktion) $E_i \sim \frac{Ha_i}{5}$

Gl. 22 wird sowohl für die Gas- (Gl. 24) als auch die Flüssigphase (Gl. 25) in Stoffmengenanteile umgerechnet.

$$\bar{n}_{i,n,g} = \beta_{i,g} \left(c_{i,n,g} - c_{i,ph,n,g} \right) = \beta_{i,g} \left(y_{i,n} \frac{\rho_g}{M_g} - y_{i,ph,n} \frac{\rho_g}{M_g} \right)$$
GI. 24
$$\bar{n}_{i,n,l} = \beta_{i,l} \left(c_{i,ph,n,l} - c_{i,n,l} \right) = \beta_{i,l} E_{i,n} \left(x_{i,ph,n} \frac{\rho_l}{M_l} - x_{i,n} \frac{\rho_l}{M_l} \right)$$
GI. 25

Die Stoffmengenanteile an der Phasengrenze sind über Gl. 21 voneinander abhängig. Diese Abhängigkeit wird mithilfe des Henryschen Gesetzes (Gl. 26) beschrieben.

$$x_i = \frac{y_i}{H_i(T, p)}$$
GI. 26

Der Henry-Koeffizient H_i ist abhängig von der Temperatur und dem Druck. Im Modell wird nur die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt, da im Absorber konstant Atmosphärendruck herrscht. Der Henry-Koeffizient wird, wie aus Gl. 26 hervorgeht, zur weiteren Berechnung als dimensionslose Kennzahl verwendet. Durch Einsetzen von H_i lässt sich Gl. 25 vereinfachen zu Gl. 27.

$$\bar{n}_{i,n,l} = \frac{\beta_{i,l}\rho_l E_{i,n}}{M_l H_i} (y_{i,ph,n} - y_{i,n}^*).$$
 Gl. 27

Dabei ist $y_{i,n}^*$ der Stoffmengenanteil einer gasförmigen Komponente *i* in Übertragungsstufe *n*, welche mit der in der flüssigen Phase gelösten Spezies der gleichen Komponente *i* in *n* im Gleichgewicht steht. Durch Addition von Gl. 24 und Gl. 27 ergibt sich die finale Gleichung für den Stoffübergang.

$$\bar{n}_{i,n} = \frac{y_{i,n} - y_{i,n}^{*}}{\frac{M_{l}H_{i}}{E_{i,n}\beta_{i,l}\rho_{l}} + \frac{M_{g}}{\beta_{i,g}\rho_{g}}}$$
GI. 28

Der Stoffmengenanteil $y_{i,n}^*$ ist das Ergebnis der Gleichgewichtsberechnung mittels direkter Minimierung der freien Gibbs-Energie.

Berechnung des Stoffübergangs Flüssig-Fest

Die Modellierung des Stoffübergangs von Flüssigphase zur Feststoffphase wird im Modell nur für die Gipsbildung verwendet. Calciumcarbonat wird dem Waschwasser prozessbedingt immer überstöchiometrisch zugesetzt. Daher kann angenommen werden, dass die maximale Sättigung an gelöstem $CaCO_3$ zu jeder Zeit erreicht ist. Die Berechnung des Stoffübergangs für das Lösen von Calciumcarbonat ist also nicht notwendig.

Für die Modellierung des Stoffübergangs des Gipses wird gemäß Abbildung 40 angenommen, dass für jedes Calcium-Ion, welches zur Phasengrenze diffundiert, ein Wasserstoff-Ion die Phasengrenzschicht verlässt. Grundlage weiterer Berechnungen sind die Reaktionsgleichungen, die die Reaktionen von SO_2 zu $CaSO_4$ beschreiben.



Abbildung 40: Schematische Darstellung des Stoffüberganges an einem Gipspartikel

In Wasser gelöstes Schwefeldioxid wird mittels Hydrolyse in Hydrogensulfit umgewandelt. Dieses dissoziiert abhängig vom pH-Wert in der wässrigen Lösung, bis sich ein Gleichgewicht einstellt.

$$CaCO_3(aq) + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^{2-}$$
Gl. 29

Im Anschluss reagieren Ca^{2+} -Ionen mit Hydrogensulfat und Luftsauerstoff zu Gips.

$$Ca^{2+} + HSO_4^- + 0.5O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O + H^+$$
 Gl. 30

Aus Gl. 30 geht hervor, dass für jedes Calcium-Ion, welches in die Grenzschicht zum Gipspartikel diffundiert, ein H^+ die Grenzschicht verlässt. Die jeweiligen Stoffstromdichten sind also gleich groß.

$$\bar{n}_{Ca^{2+},n} = \bar{n}_{H^+,n}$$
 Gl. 31

Die Gipsbildung kann somit auf den Stofftransport von Wasserstoff-Ionen durch die Phasengrenzschicht zurückgeführt werden. Dieser kann analog zu GI. 22 beschrieben werden. Anstelle der Konzentrationen von H^+ im Inneren der Flüssigkeit und am Rand des Gipspartikels können auch die Konzentrationen für Gips eingesetzt werden, die bei der Gleichgewichtsberechnung ermittelt werden.

$$\bar{n}_{H^+,n} = \beta_{H^+,n} \left(c^*_{Gips} - c_{CaSO_4}(aq) \right)$$
Gl. 32

Hier stellt c_{Gips}^* die Konzentration des festen Gipses und $c_{CaSO_4}(aq)$ die Konzentration von gelöstem Calciumsulfat im Inneren des Flüssigkeitstropfens laut Gleichgewichtsberechnung dar. Die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{H^+,n}$ erfolgt nach einer Vorschrift für Elektrolyte (Eden 1988).

Modellablauf

Der Absorber wird gemäß der Modellvorstellung in eine festgelegte Anzahl an diskreten Übertragungsstufen eingeteilt. Je höher die Anzahl der Stufen, desto feiner die Auflösung der Beladungskurven bei der Ergebnisausgabe. Neben der Stufenzahl müssen vor Ausführung des Modells noch weitere Parameter wie die Absorbergeometrie, Eingangskonzentrationen und Betriebsparameter. Außerdem müssen ein Faktor für die spätere Berechnung des Gleichgewichtes sowie die Modellierungsvariante festgelegt werden. Bei der Berechnung ermittelt das Modell zunächst die Gesamtladung aus den gegebenen Ionen-Konzentrationen und gleicht diese entweder mit H^+ - oder OH^- -Ionen aus. Anschließend wird mit Hilfe eines Gleichgewichts der Flüssigphase näherungsweise eine Eintrittszusammensetzung bestimmt. Eine weitere wichtige Größe im Modell ist die Relativgeschwindigkeit von Gas und Waschmittel zueinander. Diese wird vor der Bilanzierung der Übertragungsstufen im Absorber ermittelt und dient dazu, die mittleren Verweilzeiten und damit den Stoffübergang zu berechnen.

Die Berechnung der Übertragungsstufen selbst erfolgt in einer Reihe von Schleifen (s. Abbildung 41). Die sogenannte o-Schleife deckt den gesamten Absorber ab, während die jund I-Schleife jeweils die Gas- bzw. Flüssigkeitsseite bilanzieren. Da die Vorgabe der Zusammensetzung der Flüssigphase und die daraus folgend bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen nur eine Schätzung der tatsächlichen Zusammensetzung der Waschflüssigkeit darstellen, erfolgt die Bestimmung der Übertragungsstufen iterativ in mehreren Durchgängen. Dabei wechseln sich die vollständige Bilanzierung des Rauchgases und der Waschflüssigkeit durch die j- und I-Schleife jeweils ab. Auf diese Weise können alle unbekannten Konzentrationen in der flüssigen Phase wie beispielsweise Quecksilberspezies bestimmt werden und stehen damit für eine realistischere Bestimmung der Absorption von Rauchgaskomponenten zur Verfügung. Die o-Schleife wird entweder nach einer festgelegten Anzahl an Durchläufen oder bei vernachlässigbarer Änderung der Gasbeladungen nach zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen abgebrochen.



Abbildung 41: Programmablaufplan

Die Berechnungsschritte innerhalb einer Übertragungsstufe hängen davon ab, ob die Gasoder Flüssigkeitsseite bilanziert wird. Bei der Bilanzierung der Gasphase wird als erstes das Gleichgewicht des Gesamtstoffsystems bestimmt. Als Ergebnis daraus erhält man die Stoffmengenanteile der Rauchgaskomponenten im Gleichgewicht. Diese dienen im Anschluss bei der Berechnung des Stoffüberganges als Maß für die Triebkraft nach Gl. 1-20. Die veränderte Zusammensetzung der Gasphase wird daraufhin an die folgende Übertragungsstufe weitergegeben.

Die Bilanzierung der Flüssigphase setzt sich aus mehreren Schritten zusammen. Die ersten zwei Schritte stimmen mit der Berechnung der Gasphase überein: Bestimmung des Gesamtgleichgewichtes und des Stoffübergangs. Der Stoffübergang wird hier allerdings von der Flüssigseite betrachtet, also wie viel Stoffmenge einer Komponente in die Waschflüssigkeit gelangt und dort reagiert

Diese Flüssigphasenreaktion wird in einem gesonderten Gleichgewicht ermittelt. Dort sind die Rauchgaskomponenten nicht relevant, sondern nur Luftsauerstoff, die Waschflüssigkeit und Feststoffe. Die Ergebnisse des Flüssigphasengleichgewichtes stellen wiederum die Triebkraft für den Stoffübergang von flüssig nach fest und damit die Gipsbildung dar. Im Anschluss wird noch einmal das Gleichgewicht aufgerufen, um die Änderung durch den Stoffübergang bei der Gipsbildung zu berücksichtigen. Die Zusammensetzung der Waschflüssigkeit und die Gipsmenge wird an die nächste Übertragungsstufe weitergegeben.

Nachdem die Änderungen der Gasbeladungen in zwei aufeinander folgenden Durchläufen der o-Schleife klein genug sind, wird die Bilanzierung beendet und die Ergebnisse werden aufbereitet und ausgegeben.

Die Berechnung des Gesamt- und Flüssigphasengleichgewichtes erfolgt in den jeweiligen Funktionen. Dort werden gemäß Gl. 15 die chemischen Potentiale im Referenzzustand berechnet und anschließend in einem Vektor angeordnet. Die Nebenbedingungen aus Gl. 10 bis Gl. 12 sind in der Atombilanz berücksichtigt. Zur Lösung der Gibbs-Minimierung aus Gl. 9 wird der numerische MATLAB-Solver fmincon verwendet. Bei der Berechnung der chemischen Potentiale aus den Referenzwerten wird ideales Verhalten angenommen, also alle Aktivitätskoeffizienten und Fugazitäten zu eins gesetzt. Zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens des Solvers können einerseits alle Stoffmengen vor dem Aufruf durch fmincon mit einem Faktor multipliziert werden. Andererseits versucht das Modell automatisch neue Startwerte einzusetzen, falls bei der Berechnung keine Konvergenz des Solvers erreicht werden kann und die Berechnung erneut durchzuführen.

Eine Besonderheit tritt bei der Berechnung des Gleichgewichts der Flüssigphase auf. Dort werden abhängig davon, wo die Funktion in der Main-Methode aufgerufen wird, verschiedene Variationen der Waschflüssigkeit mit leicht unterschiedlichen Zusammensetzungen berechnet.

Modelllimitierungen

Die Modellgenauigkeit wird durch die Vernachlässigung von Reaktionskinetiken eingeschränkt. Reaktionskinetiken, insbesondere zur Berechnung des Enhancement-Faktors, sind nicht für jede der beteiligten Komponenten in der Literatur verfügbar. Inwiefern daraus Einschränkungen hinsichtlich der getroffenen Modellannahme resultieren, kann nicht abschließend geklärt werden. Ein weiterer Fehler stellt sich bei den Redoxreaktionen des Quecksilbers ein. Elementares Quecksilber im Rauchgas ist zwar aus thermodynamischer Sicht bestrebt, mithilfe von Chlor zu $HgCl_2$ oxidiert zu werden, aufgrund von kinetischen Limitierungen findet diese Reaktion jedoch bei Betriebsbedingungen in einem Sprühturmabsorber nicht statt. Um diesem Verhalten Rechnung zu tragen, werden verschiedene Varianten eingeführt, mit denen das Redoxverhalten entweder vollständig zugelassen (Variante 1) oder vollständig unterdrückt (Variante 2) werden kann. Unter realen Betriebsbedingungen Ist die Oxidation von Hg^0 in der Gasphase zwar zu vernachlässigen, allerdings spielt die Reduktion von Hg^{2+} in der Waschflüssigkeit eine wichtige Rolle beim Quecksilberverhalten. Keine der beiden Modellierungsvarianten kann das Verhalten des Quecksilbers also vollständig abbilden.

Bei der Bestimmung der Hg-Reemissionen sind die möglichen Quecksilberverbindungen und die entsprechenden Stoffwerte wie der Henry-Koeffizient relevant. Für Quecksilbersulfit (HgSO₃) sind noch nicht alle für die Modellrechnung benötigten Stoffwerte bekannt. Im Modell kann deshalb nicht der Einfluss von Quecksilbersulfit untersucht werden.

3.1.2 Wärmeübertragungsmodell

Im Wärmeübergangsmodell wird ausgehend von der Anfangsposition, -geschwindigkeit und –beschleunigung der Wärmeübergang an Einzeltropfen, die sich auf einer Bahnkurve durch den Absorberturm bewegen, bestimmt. Die Tropfenbahn wird über den Vektor $\vec{x}(t)$ (s. Gl. 33) beschrieben.

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 + \vec{x}_0 \cdot t + \frac{\vec{x}_0}{2} \cdot t^2$$
 Gl. 33

$$\operatorname{mit} \vec{x}_{0} = \begin{pmatrix} X_{Pos_D\ddot{u}se} \\ Y_{Pos_D\ddot{u}se} \\ Z_{Pos_D\ddot{u}se} \end{pmatrix}, \ \vec{x}_{0} = \begin{pmatrix} \dot{x}_{0} \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\varphi) \\ \dot{x}_{0} \cdot \cos(\delta) \cdot \cos(\varphi) \\ \dot{x}_{0} \cdot \sin(\delta) \end{pmatrix}$$

Zur Bestimmung von \vec{x}_0 muss das Gleichgewicht der am Tropfen angreifenden Kräfte aufgelöst werden. Am Tropfen greifen Gravitationskraft (\vec{F}_G), Auftriebskraft (\vec{F}_A), aerodynamische Kräfte (\vec{F}_W) und Kräfte durch die Strömungseinwirkung (\vec{F}_{St}) an.



Abbildung 42: Am Tropfen angreifende Kräfte und resultierendes Kräftegleichgewicht

Das resultierende Kräftegleichgewicht ist abhängig von der Tropfenmasse und dementsprechend vom Tropfendurchmesser. Es besteht somit ein Zusammenhang zwischen Flugbahn und Verdampfung des Tropfens.

Grundlage für die Entwicklung des Verdampfungsmodells ist die Beschreibung der Einzeltropfenverdampfung durch das D²-Gesetz. Das D²-Gesetz geht von einer Limitierung der Verdampfungsrate durch den Wärmetransport in den Tropfen und einer Limitierung durch den Stofftransport von der Phasengrenze in die Umgebung aus (s. Abbildung 43).

$$d_T(t)^2 = d_0^2 - 8 \cdot a_v \cdot \frac{\rho_v}{\rho_l} * \ln\left(1 + \frac{c_{p,l}(T_\infty - T_0)}{\Delta h_v}\right) \cdot t \qquad \qquad \text{Gl. 34}$$

Nach (Polifke and Kopitz 2009) gelten für dieses Gesetz folgende Randbedingungen:

- kugelförmige Tropfenform
- einseitige Diffusion (d.h. keine oder vernachlässigbare Löslichkeit des Umgebungsgases im Tropfen)
- konstante, homogene Temperatur im Tropfeninneren
- reine Flüssigkeit
- quasistationäre Gasphase, insbesondere ruhende Atmosphäre

- Wärmeübertragung durch Wärmeleitung und Konvektion
- keine chemischen Reaktionen



Abbildung 43: Phänomenologische Beschreibung der Verdampfung nach D²-Gesetz

Die erste Annahme ist aufgrund der am Tropfen wirkenden Kräfte in guter Näherung an die realen Verhältnisse vertretbar (Schneider 2003). Für Flüssigkeiten mit geringer Gaslöslichkeit bei Atmosphärendruck ist die zweite Annahme ebenfalls eine gute Näherung.

Aus der Geschwindigkeit am Düsenaustritt resultiert eine Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas, sodass die Annahme einer ruhenden Atmosphäre nicht gilt. Aus dieser Umströmung ergibt sich eine Wirbelbildung im Tropfeninneren (s. Abbildung 44).



Abbildung 44: Wirbelströmung im Tropfen aufgrund von Umströmungen (Sirignano 2010)

Ausgehend von einer Temperaturdifferenz zwischen Gas und Flüssigkeit stellen sich im Tropfeninneren Temperaturgradienten ein, womit nicht mehr von einer konstanten, homogenen Temperaturverteilung ausgegangen werden kann (Sirignano 2010). Zur Berücksichtigung der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas der Temperaturgradienten im Tropfeninneren, wird ein Ansatz nach Abramzon und Sirignano verwendet (Abramzon and Sirignano 1989). Die für die Verdampfung relevante Temperatur an der Tropfenoberfläche wird nach dem Fourier'schen Wärmeleitansatz für eine radiale Temperaturverteilung berechnet. Die Abweichung gegenüber der aus den Wirbeln resultierenden Temperaturverteilung wird über die Einführung eines effektiven Temperaturleitkoeffizienten berücksichtigt (s. Gl. 35).

$$a_{eff} = \chi \cdot a_L$$
 GI. 35

Der Korrekturfaktor χ ist abhängig von der Peclet-Zahl (s. Gl. 36).

$$\chi = 1,86 + 0,86 \cdot \tanh(2,225 \cdot \log_{10}\left(\frac{Pe_L}{30}\right))$$
 GI. 36

Für die Tropfenverdampfung von Gemischen wird der beschriebene Ansatz für die Temperaturverteilung unter Einführung einer effektiven Lewiszahl zur Berechnung des Stofftransports innerhalb des Tropfens genutzt (Sirignano 2010).

$$Le_{eff} = \frac{a_{eff}}{D}$$
 GI. 37

Hierüber lässt sich die Konzentration der Einzelkomponenten an der Tropfenoberfläche bestimmen und anschließend die Verdampfungsanteile der Einzelkomponenten nach dem Raoul'schen Gesetz ermittelt.

Modellablauf

Der Absorberturm wird im Modell als Zylinder mit vorgegebenen Abmaßen abgebildet. Eingangsdaten sind Temperatur von Gasphase und Flüssigkeit, Zusammensetzung der Gasphase und Tropfenanfangsradien. Für die Temperatur und Zusammensetzung der Gasphase kann über eine hinterlegte Funktion eine Abhängigkeit über die Höhe des Absorbers definiert werden. Zur Lösung der Differentialgleichung, die die Tropfengrößenänderung beschreibt, werden in jedem Schritt die Stoffdaten der Gasphase in Abhängigkeit der Temperatur und Zusammensetzung bestimmt.

Geplante Arbeiten	Ergebnisse
Datenerfassung	Es wurde eine Betriebsdatenerfassung in LabView (pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur) implementiert, eine Messstelle für die Gaszusammensetzung mittels eines FT-IR und Quecksilbermessung mit einem VM3000 sowie ein Schwe- bekörper-Durchflussmesser für Abgasvolumenstrom hinter der REA installiert.
Zusätzliche Probennahmestelle	Es wurde eine Entnahmestelle für Flüssigproben am Sumpf eingebaut.
Neue Düsen	Neue Hohlkegeldüsen wurden eingebaut
Automatisierung der Durchflussregelung des Waschmittels	Nicht erledigt
Sonstiges	Einbau eines Rauchgaskühlers vor der REA, Einbau einer SO ₂ -Einbindung hinter Rauchgaskühler, Einbau einerO ₂ -Zuführung in den Sumpf

3.2	AP EVT	2: Bauliche	Erweiterung	der Vers	suchs-REA	an der ⁻	TU Dresden
-	_						

3.2.1 Betriebliche Umbauten

Es wurden mehrere Versuchsläufe mit der Technikums-REA durchgeführt, um die einzelnen Bauteile zu testen und Optimierungspotentiale für den Betrieb der Anlage zu identifizieren. Für ein gleichmäßigeres Tropfenbild und damit eine höhere Adsorption wurden Tangential Vollkegeldüsen (Baureihe 422/423) und Exzenter-Hohlkegeldüsen (Baureihe 302) von Lechler beschafft, die den Düsen großtechnischer Anlagen ähneln. In Versuchen wurden beide Düsen untersucht und sich aufgrund der besseren Betriebsbedingungen für die weiteren Versuche für die Hohlkegeldüsen entschieden. Zudem wurde eine Oxidationsluftdosierung am REA-Sumpf eingebaut, die mit Luft oder reinem Sauerstoff gespeist werden kann (s. Abbildung 45 Mitte). Analog zu den Untersuchungen in der Labor-REA kann so der Einfluss des Redoxpotentials auf die Hg-Reemission untersucht werden. Beim Anfahren der Gasfeuerung wurde festgestellt, dass unabhängig von den Feuerungsparametern über einen weiten Bereich der rauchgasführenden Anlagenteile die Temperatur unter 140°C liegt. Durch die hohen Rauchgasfeuchten als Resultat der Gasfeuerung und der SO₂-Konzentrationen im Bereich von 2000 mg/m³tr ist eine Kondensation von Schwefelsäure nicht auszuschließen. Um möglicher Korrosion vorzubeugen, wurden zwei Maßnahmen ergriffen.

1. Eine elektrische Begleitheizung wurde bei allen rauchgasführenden Anlagenteilen mit Rauchgastemperaturen unter 170°C bis zum Rauchgaskühler installiert. So

kann durch den Abstand zum Säuretaupunkt (bei Abgasen 120 bis 150°C) eine Kondensation nahezu ausgeschlossen werden.

 Eine weitere SO₂-Dosierung wurde hinter dem Rauchgaskühler der REA integriert. Die nachfolgenden Kunststoffleitungen unterliegen keiner relevanten Korrosionsgefahr durch kondensierende Schwefelsäure (s. Abbildung 45 links).

Die Gasführung in der REA erfolgt durch Kunststoffleitungen. Bei den durch die Begleitheizung auftretenden Rauchgastemperaturen von über 100°C kommt es zur Verminderung der Festigkeit des Kunststoffes und somit können Verformungen auftreten. Damit die Rauchgastemperatur in der REA auf 60°C begrenzt werden kann, wurde ein Rauchgaskühler vor dem Eintritt des Rauchgases in die REA eingebaut (s. Abbildung 45 links).

Damit Proben der REA-Suspension genommen und analysiert werden können, wurde eine Entnahmestelle zwischen Sumpf und Umlaufpumpe eingebaut (s. Abbildung 45 rechts). So können während des Versuchs Proben genommen werden, ohne den Versuchsablauf einzuschränken.



Abbildung 45: Umbauten an der REA (links: Rauchgaskühlung und SO₂-Dosierung, mitte: Oxiluftdosierung, rechts: Probennahmestelle)

3.2.2 Messtechnische Umbauten

Zur Datenerfassung wurden verschiedene Umbauten an der REA vorgenommen und eine Betriebsdatenerfassung und -verarbeitung in LabVIEW erstellt. Die zu erfassenden Messdaten mit den zugehörigen Messgeräten und Messstellen sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Messungen	Messgerät	Messstelle
Hg _{total}	Mercury Instruments GmbH VM3000	vor/nach REA
Gaszusammensetzung: SO ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , NO _x	Gasmet Technologies GmbH FT-IR DX4000	vor/nach REA
Volumenstrom	Schwebekörper-Durchflussmesser	nach der REA
pH/Redox	Mettler-Toledo	in den beiden Sumpfbehältern
Temperatur	Thermoelemente	vor/in/nach der REA
Zusammensetzung Suspension	Laboranalyse	Zwischen Sumpf und Umlaufpumpe

Tabelle 15: Übersicht der Datenerfassung an der Technikums-REA

Die Messung von Hg_{total} und der Gaszusammensetzung kann je nach Gasführung vor der REA (Rohgasmessung) oder nach der REA (Reingasmessung) erfolgen. Die Datenanzeige und –ausgabe erfolgt mittels der Hg-Transfer Software für die Quecksilbermessung und für die Gaszusammensetzung mit dem Programm Calcmet. An der REA können im Sumpf der pH-Wert und das Redoxpotential gemessen, sowie an mehreren Stellen die Temperatur erfasst werden. Zur Bestimmung des Rauchgasvolumenstroms wurde ein Schwebekörper-Durchflussmesser eingesetzt. Um Turbulenzen vor und nach dem Messgerät zu vermeiden, wurde die Zulaufstrecke entsprechend angepasst.

Die Betriebsdatenerfassung für pH-Wert und Temperatur erfolgt an der REA und die Verarbeitung der Messdaten in der Entwicklungssoftware LabVIEW. Als Betriebsdaten werden Temperaturen von Rauchgas und Wäscher, der pH-Wert und das Redoxpotential der Waschflüssigkeit bestimmt. Die Messung der Temperaturen erfolgt mit Thermoelementen vom Typ K. Die Thermoelemente können aufgrund ihres Temperaturbereichs (-270°C bis 1372°C) und der Bewegbarkeit des Mantelrohres an beliebigen Stellen der Anlage eingebaut werden. Das Ausgangssignal der Thermoelemente ist mit einem digitalen Thermoelement-Eingangsmodul APAX-5018 vom Hersteller Advantech Co. gekoppelt. Mittels der pH-Wert-/OPR-Sonde vom Typ InPro 4260(i) von Mettler-Toledo werden der pH-Wert sowie das Redoxpotential in mV der Absorberlösung bestimmt. Das Ausgangssignal der Sonde wird zunächst an einen Transmitter M200 von Mettler Toledo übertragen, welches die gemessenen Betriebsdaten der Sonde anzeigt. Die Analogsignale in mA werden an ein analoges Differenzeingangsmodul APAX-5017 von Advantech Co. übergeben.

Die gesammelten Signale der Eingangsmodule werden gebündelt über einen Modbus/TCP-Kommunikationskoppler vom Typ APAX-5070 von Advantech Co. an den Bearbeiter weitergegeben. Die Sensoren für Temperatur, pH-Wert und Redoxpotential, sowie die dazugehörige Messstelle sind in Tabelle 16 hinterlegt.

Tabelle 16:	Bezeichnung der Sensorik

Sensor	Messwert	Einheit
T_RG	Temperatur nach Saugzug	°C
WT1	Temperatur vor WÜ	°C
WT2	Temperatur nach WÜ	°C
T_1	Temperatur in Sumpf 1	°C
T_2	Temperatur in Sumpf 2	°C
Redox_1	Redoxpotenzial in Sumpf 1	mV
pH_1	pH-Wert in Sumpf 1	-
Redox_2	Redoxpotenzial in Sumpf 2	mV
pH_2	pH-Wert in Sumpf 2	-

Die Betriebsdatenverarbeitung der REA wird mit der Systementwicklungssoftware LabVIEW realisiert. Der generelle Aufbau ist in Abbildung 46 dargestellt. Die jeweiligen Stoffströme, der in das System ein- und austretenden Komponenten sind farblich in einem Pfeilsystem gekennzeichnet. Das Messintervall der abgebildeten Messdaten kann über ein Eingabefenster manuell im Millisekunden-Bereich eingestellt werden. Die eingehenden Messwerte in Form von 16-bit-Integer-Werten werden mittels Virtual Instruments in einen realen Wert (double) umgerechnet. Die Umrechnung wird nachfolgend beispielhaft am pH-Wert erläutert. Der eingehende Messwert $pH_{Integer}$ wird unter Berücksichtigung des Messbereichs der pH-Sonde von einem 16-bit-Integer- in einen Double-Wert pH_{real} umgerechnet (s. Gl. 38)

$$pH_{real} = \left(\frac{pH_{Integer}}{65535}\right) * (Mess_{max} - Mess_{min}) + Mess_{min}$$
 Gl. 38

Die minimalen und maximalen Werte des Messbereichs sind den Unterlagen der Sonde bzw. der Thermoelemente zu entnehmen. Die berechneten Double-Werte werden in einem Array zwischengespeichert. Mithilfe von Array-Auslese und –Einlesefunktionen kann die Übertragung des Double-Wertes an das jeweilige Anzeigeelement erfolgen. Nach Ablauf der Messung könne die aufgezeichneten Daten einer zuvor erstellten Textdatei zur weiteren Verarbeitung entnommen werden.



Abbildung 46: Schematischer Aufbau der REA mit zugehörigen Messstellen

3.3 AP_EVT_3: Messreihen an der Versuchs-REA

Geplante Arbeiten	Ergebnisse
Parametervariationen, die im Labor nicht möglich sind	Variation von Halogenidkonzentrationen in der Suspension, Untersuchung des Einflusses von pH-Wert und Redoxpotential
Modellvalidierung	Teilweise Validierung des Modells anhand der Technikumsversuche

Zur Überprüfung der Ergebnisse der Laborversuche am IUTA und zur Untersuchung von weiteren Parametervariationen wurden Versuche am Sprühturm der Technikums-REA der EVT durchgeführt. In den Versuchen wurden die Hg-Reemissionen bei verschiedenen Halogenid-Konzentrationen im Sumpf untersucht.

3.3.1 Versuchsablauf

Im Technikum befindet sich eine Staubfeuerung, die der REA vorgeschaltet ist (s. Abbildung 47). Für die Versuche in AP_EVT_2 wurde die Staubfeuerung mit Erdgas betrieben und dem Abgas SO₂ zugegeben.



Abbildung 47: Schema und Foto der Versuchsstaubfeuerung

Für den Betrieb der REA wurde eine SO₂-Rohgaskonzentration von 2000 mg/m³_{N.tr.} eingestellt. Der Sumpf der REA wurde zu Beginn der Versuche mit 80 I Wasser und 8,87 kg Gips (Dihydrat) befüllt, was einem Feststoffanteil von 10% in der Suspension entspricht. Anschließend wird die REA in Betrieb genommen, indem das Rohgas durch den Absorberturm geleitet wird. Durch die Absorption von SO₂ sinkt der pH-Wert der Lösung. Um den pH-Wert in einem Bereich von 5-6 zu halten wird diskontinuierlich und manuell 200-300 ml Kalksteinsuspension (Feststoffanteil 10%) zugegeben. Für den pH-Wert ergibt sich ein "Sägezahnverlauf" wie in Abbildung 48.



Abbildung 48: pH-Wert Verlauf eines Versuchs an der Technikums-REA

Nach Erreichen eines stationären Zustands hinsichtlich der Betriebsparameter (Temperatur, SO₂-Reingaskonzentration) werden der Suspension Halogenide in Form von Kaliumsalzen (KCI, KBr, KI) sowie Quecksilber als HgCl₂ zugegeben. Die Konzentrationen der Halogenide für die jeweiligen Versuche sind Tabelle 17 zu entnehmen und entsprechen für die Angaben wenig und viel Halogenide den Konzentrationen aus Tabelle 8.

	Wenig Halogenide	Viel Halogenid Cl⁻↑↑ Br⁻↑ I⁻↑	Br ⁻ ↑↑
Cl ⁻ [g/l]	1,06	17,68	1,06
Br ⁻ [mg/l]	2,16	95,88	3300,00
l ⁻ [mg/l]	0,63	19,04	0,63

Tabelle 17: Halogenidkonzentrationen der Versuche an der Technikums-REA

Insgesamt wurden drei Versuchsreihen mit jeweils unterschiedlichen Halogenidkonzentrationen durchgeführt. Die Versuchsreihen "Wenig Halogenide" und "CI⁻↑↑ Br⁻↑ I⁻↑" sind an Suspensionszusammensetzungen aus Kraftwerks-REAs angelehnt (vergleiche AP_IUTA_3, Kapitel 2.3) Die Versuchsreihe "Br⁻↑↑" orientiert sich an Verfahren, bei denen Bromidverbindungen dem Brennraum zugegeben werden und dadurch hohe Konzentrationen im Wäschersumpf bewirken. Die Quecksilberkonzentration im Sumpf beträgt 10 mg/l. Der Versuch wird so lange fortgeführt bis wiederum ein stationärer Zustand hinsichtlich der Betriebsparameter (Temperatur, SO₂-Reingaskonzentration, Hg-Reemissionen) erreicht ist.

3.3.2 Messeinrichtungen

An der Technikums-REA wurden die relevanten Betriebsparameter kontinuierlich gemessen. Dazu wurden die in Kapitel 3.2 beschriebenen Messstellen an der REA für Temperatur, Redoxpotential und pH-Wert, ein FT-IR für die Messung der Roh- bzw. Reingaskonzentration von CO₂, O₂, SO₂ und H₂O sowie ein VM3000 für die Messung der Hg_{total}-Emissionen verwendet (s. Abbildung 49).



(1)FT-IR (2)VM3000

(3)pH/Redox-Sonde (4)1

4 Thermoelement

Abbildung 49: Verwendete Messgeräte an der Technikums-REA

Die Messwerterfassung von pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential erfolgt mittels LabView, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Für die Messung der Gasphase gibt es an der Anlage eine Messstelle, wobei durch die Gasführung die Messstelle entweder roh- oder reingasseitig ist. Der Verlauf der jeweiligen Gasführung durch die Anlage ist in Abbildung 50 dargestellt.





Dem VM3000 vorgeschaltet ist eine Waschflasche mit Natronlauge zur Abscheidung vom SO₂ und eine HovaCal Reduktionseinheit. Während der Versuche wurden zudem in regelmäßigen Abständen von ca. 30 min Suspensionsproben an der Entnahmestelle des Sumpfs (s. Abbildung 45 links) genommen. Der Flüssigkeitsüberstand und der Feststoffanteil wurden getrennt voneinander von einem externen Labor untersucht. Die Flüssigkeit wurde auf die Hg-Konzentration nach DIN EN ISO 12846 untersucht. Beim Feststoffanteil wurde die Trockensubstanz nach DIN EN 12880 bestimmt, anschließend ein Königswasseraufschluss nach DIN EN 13657 durchgeführt und der Massenanteil des Quecksilbers im Feststoff nach DIN EN ISO 12846 bestimmt.

3.3.3 Versuchsergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche erläutert und diskutiert. Dabei wird auf die Hg-Emissionen, Einflüsse von pH-Wert und Redoxpotential sowie die Untersuchung der Suspensionsproben eingegangen.

Das in der Waschflüssigkeit absorbierte SO_2 liegt im REA-Sumpf in Abhängigkeit vom pH-Wert als Hydrogensulfit, Sulfit oder SO_2 vor (s. Abbildung 51), bevor es zu Sulfat oxidiert wird. Bei einem pH-Wert von 5-6, wie in den Technikumsversuchen, liegt das gelöste SO_2 somit vorwiegend als Hydrogensulfit vor. Hydrogensulfit kann nach GI. 39 Hg²⁺ in Form von Quecksilbersulfit binden (van Loon et al. 2000).

$$Hg_{(aq)}^{2+} + HSO_{3}^{-}(aq) \rightleftharpoons HgSO_{3}(aq) + H_{(aq)}^{+}$$
GI. 39

$$I_{0}^{100} = I_{0}^{100} = I_{0}^{100}$$

Abbildung 51: Speziesverteilung von H₂SO₃ in wässriger Lösung (Heidel 2015)

Neben dem gelösten Hydrogensulfit liegen in den Technikumsversuchen ebenfalls Halogenid-Ionen als Liganden vor. Für das Gleichgewicht des Systems ist die Ligandenstärke und die Ligandenkonzentration entscheidend. Die Konzentration von Hydrogensulfit ist vom pH-Wert der Suspension abhängig, die Konzentrationen der Halogenide unterscheiden sich je nach Versuchsbedingungen. Die Ligandenstärke der im System relevanten Liganden ist Cl⁻ < Br⁻ < SO₃²⁻ < l⁻ (Riedel and Meyer 2019).

Hg-Emissionen

Der Verlauf der Hg-Emissionen ist für alle drei Versuche in Abbildung 52 dargestellt.



Abbildung 52: Hg-Emissionen der experimentellen Untersuchungen (Wenig Halogenide, Cl⁻↑↑ Br⁻↑↑, Br⁻↑↑)

Die Peaks nach unten in den Verlaufskurven sind auf die Probennahmen der Suspension zurückzuführen, für die kurzzeitig der Umlauf der Waschflüssigkeit ausgeschaltet werden musste. Die Peaks nach oben, lassen sich bis auf Ausnahmen im Versuch Cl⁻ ↑↑ Br⁻↑ l⁻↑ durch die Zugabe der Kalksteinsuspension begründen.Die Kalkmilchdosierung führt kurzzeitig zu einer Anhebung des pH-Werts.

Das Emissionsniveau der drei Versuche unterscheidet sich deutlich. Bei wenig Halogeniden sind die Emissionen nahezu konstant auf einem Niveau von 35-40 μ g/m³_{N.tr.}.

Eine Erhöhung der Halogenidkonzentrationen (Cl⁻ $\uparrow \uparrow$ Br⁻ \uparrow l⁻ \uparrow) führt zu deutlich höheren Emissionen von 70 µg/m³_{N.tr.} zu Beginn der Messungen. Während des Versuchsverlaufs steigt die Emission bis auf 90 µg/m³_{N.tr.} an. Das System ist unter diesen Bedingungen insgesamt instabiler. Es zeigen sich Schwankungen im Verlauf der Emissionen und Peaks, die auf keine Einflüsse von außen auf das System zurückzuführen sind. Befinden sich im System hohe Bromidkonzentrationen (Br⁻↑↑) sind die Emissionen mit Werten von 15-20 µg/m³_{N.tr.} vergleichsweise gering. Der Verlauf zeigt leichte wellenförmige Schwankungen, die im weiteren Verlauf der Diskussion der Ergebnisse erläutert werden.

Einfluss pH-Wert

Im Versuch mit wenig Halogeniden wirken sich die Änderungen des pH-Wertes nicht auf die Hg-Emissionen aus (s. Abbildung 53). Das Emissionsniveau zeigt zwischenzeitlich eine Verschiebung von ca. +5 μ g/m³_{N.tr.}, wobei das System insgesamt stabil ist. Dies lässt darauf schließen, dass stabile oxidierende Bedingungen im System herrschen und das Gesamtangebot an Liganden (Sulfit und Halogenide) das Quecksilberinventar in der Sumpfsuspension stabil einbindet. Diese These wird gestützt durch das Auftreten von nur kurzen Peaks als Reaktion auf die Kalkmilchdosierung trotz der damit verbundenen Erhöhung der SO₃²⁻-Konzentration.



Abbildung 53: Verlauf von Hg-Emissionen und pH-Wert bei wenig Halogeniden



Im Versuch Cl⁻ ↑↑ Br⁻↑ I⁻↑ sind die Hg-Emissionen trotz der höheren Halogenid-Konzentrationen auf einem höheren Niveau als im Versuch mit wenig Halogeniden (s.

Abbildung 54).

Abbildung 54: Verlauf von Hg-Emissionen und pH-Wert bei CI- ↑↑ Br-↑ I-↑

Die Hg-Emission steigt dabei über die Versuchszeit stetig und insgesamt um ca. 20 μ g/m³_{N.tr.} an. Dies spricht dafür, dass das Gleichgewicht noch nicht vollständig erreicht wurde und es über die dargestellte Verweilzeit zu Änderungen in den Komplexreaktionen kommt. Die Reaktionen der Halogenide mit Hg²⁺ sind Gleichgewichtsreaktionen und laufen demnach so lange ab, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Quecksilberiodid hat gegenüber Quecksilberchlorid und – bromid eine höhere Flüchtigkeit. Das sich aus dem in die Suspension dosierten HgCl₂ gebildete Hgl₂ emittiert entsprechend dem Gleichgewicht in die Gasphase, was sich auch in den Messwerten des Versuchs widerspiegelt. Leider kann dieser Sachverhalt nicht überprüft werden, weil es keine Hg(II)-Messung gibt.

Grundsätzlich ist das System nicht instabil, weil die Dosierung der Kalkmilch nur zu kurzen Hg-Emissionspeaks führt. Diese haben aber im Vergleich zum Versuch mit wenig Halogeniden ein höheres Emissionsniveau. Außerdem treten zusätzliche Emissionspeaks auf, für die es keine betriebsbedingten Erklärungen gibt. Ein Einfluss des pH-Werts bzw. der sich dadurch ändernden $SO_3^{2^2}$ -Konzentration kann nicht abgeleitet werden.
Die generelle Höhe der Hg-Emission und das Auftreten von Peaks trotz der hohen Halogenidkonzentration deutet darauf hin, dass das System nicht vollständig oxidierend wirkt, sondern punktuell die Reduktion von Hg zulässt.

Der Verlauf der Hg-Konzentration im Versuch mit viel Bromid Br⁻↑↑ unterscheidet sich von den beiden anderen insofern, dass hier eine deutliche Korrelation zwischen dem pH-Wert und der Hg-Emission zu sehen ist (s. Abbildung 55).. Immer wenn durch die Dosierung von Kalkmilch der pH-Wert steigt, und über das Dissoziationsgleichgewicht die Konzentration an SO₃²⁻, steigt auch die Hg-Emission. Offensichtlich konkurrieren Bromid und Sulfit um das Quecksilber. Mit diesem Versuch könnte geklärt werden, ob Sulfit oder Hydrogensulfit der Ligand in der Hg-Verbindung ist, in dem die Hg-Konzentration entsprechend Hg(0) und Hg_{total} erfasst würde:

These 1: Durch den Anstieg des pH-Werts sinkt die Konzentration des gelösten HSO₃²⁻, was mit einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zu Bromid als dominierendem Liganden einhergeht. Die Hg(II)-Emission steigt.

These 2: Die Erhöhung des pH-Werts führt zu einer Erhöhung der SO₃²⁻-Konzentration und zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zur Hg-Sulfit-Verbindung. Die Emission an Hg(0) steigt.

Trotz der komplexen Suspensionsmatrix zeigt sich in diesem Versuch die Konkurrenz von Bromid und Sulfit um das Quecksilber, auch wenn das Emissionsniveau sehr niedrig ist. Hier finden sich Parallelen zu den Versuchen der Reinstoffe, die in der Labor-REA am IUTA durchgeführt wurden.



Abbildung 55: Verlauf von Hg-Emissionen und pH-Wert bei Br-↑↑

Einfluss Redoxpotential

Bei den im Technikum durchgeführten Versuchen wurde der Einfluss des Redoxpotentials auf die Hg-Emissionen untersucht. Bei allen drei Versuchen zeigt sich kein relevanter Einfluss des Redoxpotentials (s. Abbildung 56).





Deutlich sichtbar ist jedoch der Einfluss der Suspensionszusammensetzung auf das Potenzialniveau und auf dessen Änderung über die Versuchszeit.

Suspensions- und Feststoffproben

Die Suspensionsproben wurden wie in Kapitel 3.3.2 analysiert. Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse der Probenanalyse. Es wurden die Mittelwerte von allen Proben der jeweiligen Versuche gebildet. Die Hg-Konzentration in der Lösung ist bei allen drei Versuchen mit Werten von ca. 5-6,5 mg/l ähnlich. Der Hg-Feststoffanteil unterscheidet sich zwischen den Versuchen deutlich. Im Versuch Br⁻↑↑ ist der Feststoffanteil mit 39,07 g/kg höher als bei Wenig Halogeniden (24,39 g/kg) bzw. bei Cl⁻↑↑ Br⁻↑ l⁻↑ (28,80 g/kg).



Abbildung 57: Hg-Konzentration in Feststoff und Lösung

Ausgehend von den Hg-Konzentrationen in Feststoff und Lösung sowie den Emissionen in der Gasphase wurde für jeden Versuch eine Quecksilberbilanz aufgestellt (s. Tabelle 18). In den Bilanzierungen lassen sich die zugegebenen 800 mg in einem Bereich von 87% (Wenig Halogenide) bis 117% (Br⁻↑↑) ermitteln. In der Gasphase treten Unterschiede in dem gesamten über die Gasphase emittiertem Hg entsprechend der Hg-Emissionen der jeweiligen Versuche auf. Die Menge an Hg im Feststoff ist analog zu den Konzentrationen im Versuch Br⁻↑↑ deutlich höher als in den anderen beiden Versuchen, die einen ähnlichen Wert aufweisen. In der Lösung spiegeln sich die geringen Unterschiede der Konzentrationen in der Flüssigkeit wider.

	$m_{Hg,Gas}[mg]$	$m_{Hg,Fest} \; [mg]$	$m_{Hg,L\"osung} [mg]$	$m_{Hg,ges} \ [mg]$
Wenig Halogenide	11,87	284,51	402,90	699,28
Cl ⁻ ↑↑ Br ⁻ ↑ I ⁻ ↑	16,94	280,02	512,80	809,94
Br⁻↑↑	3,52	446,33	488,80	938,65

Tabelle 18:Quecksilberbilanzen für die durchgeführten Versuche

3.3.4 Modellvalidierung/Modellergebnisse

Wärmeübergangsmodell

Für die iterative Berechnung des Wärme- und Stoffübergangs im Absorber wird zunächst der Wärmeübergang bei Betriebsbedingungen der Technikums-REA bestimmt:

$$T_{G,Ein} = 80^{\circ}C \qquad T_{G,Aus} = 40^{\circ}C \qquad T_{L,Ein} = 40^{\circ}C \qquad H_{Absorber} = 3 m$$

Der Wärmeübergang wird für sieben verschiedene Topfengrößen ($r_1 = 2,5 mm$, $r_2 = 2 mm$, $r_3 = 1,5 mm$, $r_4 = 1 mm$, $r_5 = 0,75 mm$, $r_6 = 0,5 mm$, $r_7 = 0,25 mm$). Wie in 3.1.2 beschrieben, ist neben dem Temperaturniveau für den Wärmeübergang vor allem die Tropfengeschwindigkeit (s. Abbildung 58) und die resultierende Verweilzeit (s. Tabelle 19) relevant.



Abbildung 58: Änderung der Tropfengeschwindigkeit

Tabelle 19:	Verweilzeit der Tropfen im Absorber
-------------	-------------------------------------

Tropfenanfangsradius [mm]	2,5	2,0	1,5	1,0	0,75	0,5	0,25
Verweilzeit [s]	0,45	0,45	0,47	0,51	0,55	0,67	1,28

Abbildung 59 zeigt die Änderung des absoluten Tropfenradius und des normierten Tropfenradius. In der Darstellung des absoluten Tropfenradius ist nahezu keine Änderung über den Verlauf der Absorberhöhe zu erkennen. Wird der normierte Tropfenradius betrachtet, zeigt sich, dass geringe Änderungen bei der Tropfengröße auftreten. Diese sind jedoch mit höchstens 4% bei einem Anfangsradius von 0,25 mm sehr gering.

Die geringe Änderung der Tropfengröße wird als vernachlässigbar auf den Stoffübergang angenommen. Dementsprechend erfolgt die Berechnung des Wärme- und Stoffübergangs der Technikums-REA nicht iterativ.



Abbildung 59: Änderung des Tropfenradius unter Bedingungen der Technikums-REA (links: absolute Änderung, rechts: Änderung des normierten Tropfenradius

Absorptionsmodell

In den experimentellen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Ligandensysteme in den Versuchen Wenig Halogenide und Br⁻↑↑ stark von HgSO₃ beeinflusst werden. Wie in 3.1.1 beschrieben, ist HgSO₃ aufgrund fehlender Stoffwerte nicht im Absorptionsmodell berücksichtigt. Deshalb werden nachfolgend die Eingangsdaten vom Versuch Cl⁻↑↑ Br⁻↑ l⁻↑ für die Modellberechnung verwendet (s. Tabelle 20) und die Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen.

Eingangsgröße	Wert	Einheit
D _{Absorber}	0,2	т
H _{Absorber}	3	т
D _{Tropfen}	2;3;4	mm
T _{L,ein}	40	°C
G	70	m^3/h
c _{SO2} ,roh	750	ppm
L/G	0,5 ; 1,5 ; 2,5	l/m^3
c _{HgCl2}	$5 \cdot 10^{-5}$	mol/l
<i>c_{cl}-</i>	0,5	mol/l
c _{Br} -	$1,2 \cdot 10^{-3}$	mol/l
<i>CI</i> -	0,15 · 10 ⁻³	mol/l

SO₂-Abscheidung

Das Absorptionsmodell bildet die Absorption des SO₂ aus der Gasphase in die Waschflüssigkeit ab. Die SO₂-Konzentration in der Gasphase verringert sich vom Gaseintritt in den Absorber stetig bis zum Gasaustritt aus dem Absorberturm (s. Abbildung 60). Der Tropfendurchmesser beeinflusst mehrere Parameter, die die Absorption beeinflussen, wie die Oberfläche an der SO₂ absorbiert wird oder die Verweilzeit im Absorberturm. Insgesamt betrachtet hat die Tropfengröße jedoch einen geringen Einfluss auf die SO₂-Abscheidung.



Abbildung 60: SO₂-Konzentration in Abhängigkeit der Absorberhöhe

Werden die Abscheidegrade der Modellrechnung mit denen der experimentellen Untersuchungen verglichen, zeigt sich, dass die Abscheidegrade der Modellrechnungen 4-10% höher liegen als im Versuch Cl- ↑↑ Br-↑ I-↑ Tabelle 21. Im Versuch Wenig Halogenide ist der Abscheidegrad so hoch wie im Versuch Cl- ↑↑ Br-↑ I-↑, während dieser im Versuch Br-↑↑ ca. 10% niedriger ist.

Tabelle 21: SO₂-Abscheidegrad der Modellberechnung und der experimentellen Untersuchung

	Modell (d=2 mm)	Modell (d=3 mm)	Modell (d=4 mm)	Wenig Halogenide	CI- ↑↑ Br-↑ I-↑	Br- ↑↑
ηSO₂ / [%]	61,6	67,4	61,3	57,8	57,8	47,3

pH-Wert

Durch die Absorption von SO₂ sinkt der pH-Wert in der Suspension. Abbildung 61 zeigt den Verlauf des pH-Wertes in Abhängigkeit der Absorberhöhe für Tropfengrößen von 2 mm, 3 mm und 4 mm. Zu Beginn (H=3 m) haben die Tropfen einen pH-Wert von 5,88. Bei einem Tropfendurchmesser von 2 mm sinkt der pH-Wert beim Verlauf durch den Absorberturm kontinuierlich bis auf einen Wert von 1,39. Dabei sinkt der pH-Wert zunächst bis zu einer Höhe von 2,4 m stark und anschließend flacht die Kurve ab. Bei einem Tropfendurchmesser von 3 mm und 4 mm fällt der pH-Wert ebenfalls zunächst ab. Jedoch

steigt der pH-Wert bei einer Absorberhöhe von 2,7 m wieder auf einen Wert von 5,96 bzw. 6,03 an. Anschließend fällt der pH-Wert bei beiden Tropfengrößen kontinuierlich auf einen Wert am unteren Ende des Absorbers von 2,05 bzw. 5,29.



Abbildung 61: pH-Wert in Abhängigkeit der Absorberhöhe

Der pH-Wert aus den Modellrechnungen lässt sich nicht mit dem pH-Wert in der experimentellen Untersuchung vergleichen. Das Modell betrachtet nur den Absorberturm ohne Sumpf. In den Versuchen hingegen wird der pH-Wert im Sumpf gemessen und nicht im Absorberturm.

Hg-Emissionen

Die Hg-Emissionen in der Gasphase hängen maßgeblich von den Hg-Verbindungen in der Suspension ab. Tabelle 22 zeigt die Konzentrationen aller im Modell berücksichtigten Hg-Verbindungen.

	Modell (d=2 mm)	Modell (d=3 mm)	Modell (d=4 mm)
HgCl ₂ [mol/l]	7.33E-10	2.31E-09	0
HgBr ₂ [mol/l]	5.00E-11	1.58E-10	0
Hgl ₂ [mol/l]	6.39E-08	1.92E-07	3.74E-07
HgBrCl [mol/l]	9.33E-10	2.87E-09	2.69E-09
HgBrl [mol/l]	5.31E-09	1.59E-08	2.89E-08
HgICI [mol/l]	4.88E-08	1.50E-07	2.44E-07
HgCl [⁺] [mol/l]	0	0	0
HgCl ₃ ⁻ [mol/l]	2.62E-09	8.63E-09	8.38E-09
HgCl ₄ ²⁻ [mol/l]	1.34E-08	4.64E-08	3.18E-08
HgBr ⁺ [mol/l]	0	0	0
HgBr ₃ ⁻ [mol/l]	3.02E-12	1.88E-11	0
HgBr₄²- [mol/l]	0	0	0
Hgl [⁺] [mol/l]	0	0	0
Hgl₃ ⁻ [mol/l]	1.55E-07	4.78E-07	8.17E-07
Hgl₄²- [mol/l]	2.19E-11	8.45E-11	0
Gesamt [mol/l]	2.91E-07	8.98E-07	1.51E-06

Tabelle 22: Konzentrationen von Hg-Verbindungen in den Flüssigkeitstropfen

Es zeigt sich, dass die Konzentrationen der Hg-lod-Verbindungen, mit Ausnahme von Hgl⁺, um mindesten den Faktor 10 größer sind als Verbindungen von Quecksilber mit Chlor oder Brom. Quecksilberiodid hat im Vergleich zu Quecksilberchlorid bzw. -bromid eine höhere Flüchtigkeit. Dieses Verhalten zeigt sich in den Konzentrationen von HgCl₂ und Hgl₂ in der Gasphase (Abbildung 62). Die Konzentrationen beider Verbindungen steigen beim Durchströmen des Absorbers an. Die Werte von beiden Verbindungen unterscheiden sich jedoch deutlich. Die Konzentration von HgCl₂ steigt auf höchsten 0,017 μ g/m³ während bis zu 570 μ g/m³ Hgl₂ in die Gasphase emittiert sind. Die Konzentration von HgBr₂ ist in der Modellierung unabhängig von Tropfengröße und Absorberhöhe 0 μ g/m³.



Abbildung 62: HgCl₂- und Hgl₂-Konzentration in der Gasphase in Abhängigkeit der Höhe

Ein Vergleich zu den Hg-Emissionen in den experimentellen Untersuchungen zeigt, dass das Niveau im Versuch Cl⁻ ↑↑ Br⁻↑ l⁻↑ mit 70-90 µg/m³ deutlich geringer ist als in den Modell-ergebnissen. Die Abweichung lässt sich auf die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Modelllimitierungen zurückführen.

3.4 AP_EVI_4: Großtechnische Versuche an einer Krattwerks-h

Geplante Arbeiten	Ergebnisse
Messungen an einer Kraftwerks-REA	Infolge von Verzögerungen zu Projektbeginn und Einschrän- kungen durch die Corona-Pandemie waren keine Messun- gen an einer Kraftwerks-REA möglich, stattdessen Auswer- tung und Analyse von bereitgestellten Daten eines Kraft- werksbetreibers
Überprüfung der Annahmen in Labor- und Technikumsversuchen	Überprüfung anhand von bereitgestellten Kraftwerksdaten
Validierung des Tropfenmodells	Validierung aufgrund der nicht durchgeführten Messungen nicht möglich

Infolge der Verzögerungen bei Projektbeginn sowie der Einschränkungen durch die Corona-Pandemie waren die angedachten großtechnischen Versuche nicht mehr durchführbar. Es wurde entschieden stattdessen die Versuche im Technikum umfangreicher als angedacht und eine intensive Datenanalyse einer großtechnischen REA durchzuführen. Die dafür notwendigen Daten wurden in mehreren Schritten vom Kraftwerksbetreiber (PA-Mitglied) bereitgestellt.

Korrelation zwischen Datenreihen

Die bereitgestellten Kraftwerksdaten setzen sich aus Roh- und Reingasdaten sowie weiteren Betriebsparametern zusammen. Um Zusammenhänge zwischen den Datenreihen zu bestimmen wurde der Spearman'sche Rangkorrelationskoeffizient berechnet (Spearman 1904). Der Rangkorrelationskoeffizient gibt an, wie stark Datenreihen korrelieren. Dabei können Werte von -1 (negative Korrelation) und 1 (positive Korrelation) angenommen werden. Ein Korrelationskoeffizient von 0 zeigt keine Korrelation zwischen den Daten.



Abbildung 63: Korrelationskoeffizienten der Kraftwerksdaten

Abbildung 63 zeigt eine Übersicht über die berechneten Koeffizienten. Die meisten Daten zeigen keine Korrelation. Insgesamt treten sieben Korrelationskoeffizienten >0,5 auf (s. Tabelle 23). Bis auf den Zusammenhang zwischen der SO₂-Rohgaskonzentration und der

Durchflussmenge Oxyluft treten Korrelationen zwischen der O₂-Roh-/Reingaskonzentration, dem Rohgasvolumenstrom und der Fischdampfmenge auf.

Tabelle 23: Korrelationskoeffizienten >0,5

Datenreihe 1	Datenreihe 2	Korrelationskoeffizient
Rohgasvolumenstrom	Frischdampfmenge	0,9
Rohgasvolumenstrom	O ₂ Reingas	-0,8
Rohgasvolumenstrom	O ₂ Rohgas	0,8
O ₂ Rohgas	Frischdampfmenge	-0,8
O ₂ Rohgas	O ₂ Reingas	1
SO₂ Rohgas	Durchflussmenge Oxyluft	0,9
O ₂ Reingas	Frischdampfmenge	-0,8

Bei der Hg-Reingaskonzentration treten Korrelationskoeffizienten von höchstens 0,4 (Hg-Reingaskonzentration/SO₂-Reingaskonzentration) und somit keiner signifikanten Korrelationen zu den anderen Datenreihen auf.

Berechnung des Wärme- und Stoffübergangs

Der Wärme- und Stoffübergang unter Kraftwerksbedingungen kann mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Modellen berechnet werden. Der Wärmeübergang wird für unterschiedliche Tropfenanfangsdurchmesser von 0,5 mm bis 5mm und den entsprechenden Geometrien im Rauchgaswäscher berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt. Insgesamt zeigt sich ein ähnliches Bild wie unter Technikumsbedingungen. Bei großen Tropfenanfangsradien zeigen sich kaum Änderungen bei der Tropfengröße, während diese durch den Absorber fallen. Bei kleinen Tropfen (D_{Start}= 0,5 mm) zeigt sich, dass die Tropfengröße im Verlauf stark abnimmt und die Kurve bei einer Höhe von ca. 5 m endet. Der Tropfen wird so klein, dass sich bedingt durch die Gegenströmung des Gases ein Gleichgewicht einstellt und der Tropfen nicht weiter nach unten fällt. Weiterhin können Zerfallsprozesse oder Kollisionen mit anderen Tropfen oder der Absorberwand auftreten, welche im Modell nicht abgebildet werden.



Abbildung 64: Änderung des Tropfenradius unter Kraftwerksbedingungen (links: absolute Änderung, rechts: Änderung des normierten Tropfenradius

Für Berechnungen mit dem Stoffübergangsmodell waren die bereitgestellten Daten nicht ausreichend. Daten zur Suspensionszusammensetzung und zur Reingasphase konnten nicht zur Verfügung gestellt werden.

5 Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung IUTA

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) in Summe zu 28 Personenmonaten
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): nicht beantragt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

Forschungseinrichtung EVT

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) in Summe zu 31,55 Personenmonaten
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): nicht beantragt
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): Laboranalysen von Proben auf Quecksilber, Auftragnehmer CLL Chemnitzer Laborleistungs GmbH

6 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Forschungseinrichtung IUTA:

Die geleistete Arbeit entspricht vollumfänglich dem Antrag. Die im Antrag formulierten Arbeiten konnten inhaltlich wie geplant durchgeführt werden. Nur die Abstimmung der Arbeiten zwischen den Forschungseinrichtungen konnte nicht wie geplant erfolgen. Aufgrund der starken Einschränkungen während der Pandemie war es nicht mehr möglich, die Projektfortschritte vollständig zu synchronisieren. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen.

Forschungseinrichtung EVT:

Die geleistete Arbeit entspricht vollumfänglich dem Antrag. Die geleistete Arbeit war notwendig und angemessen.

Die theoretischen Arbeiten entsprechen inhaltlich vollumfänglich dem Antrag. Die experimentellen Arbeiten konnten nicht wie geplant umgesetzt werden.

Durch die während der Corona Pandemie verhängten Kontaktbeschränkungen auf der einen und dem Personalbedarf auf der anderen Seite konnte die Technikumsanlage über Monate nicht betrieben werden. Deshalb war es trotz ausgabenneutraler Verlängerung nicht möglich, die experimentellen Untersuchungen entsprechend der Planung umzusetzen. Besonders gravierend wirkten sich die Einschränkungen jedoch auf das AP_EVT_4 aus. Die großtechnischen Versuche an einer Kraftwerks-REA konnten nicht durchgeführt werden, weil das Betreten des ausgewählten Standortes während des Bearbeitungszeitraums für Besucher verboten war.

7 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens haben einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Wirkungen unterschiedlicher Parameter auf die Verteilung des Quecksilbers auf die Pfade gasförmig, gelöst und fest innerhalb einer REA-Anlage geliefert. Dies ist die Grundlage für:

- Die Identifizierung von Maßnahmen zur Minderung der Hg-Emissionen.
- Die Konzeptionierung zur gezielten Einbindung von Quecksilber in sichere Senken.
- Die Grundlage für die Entwicklung von Maßnahmen zur sicheren Einbindung des Quecksilbers in den Feststoff bzw. zur Verhinderung dessen.

Neben den Betreibern von nassen Abgasreinigungsanlagen sind die Ergebnisse von besonderem Interesse für Ingenieurbüros und Anbietern von Additiven (zumeist aus der Branche Abwasseraufbereitung). Diese Branchen (darunter sehr viele KMUs) sind vorrangig aufgefordert, Problemlösungen bei Auftreten von Grenzwertüberschreitungen anzubieten.

Außerdem liefern die Ergebnisse des Vorhabens die Grundlagen für die gipsverarbeitende Industrie, um Hg-Einträge in den Gips gezielt zu beeinflussen, ggf. Maßnahmen zur Behandlung des Rohmaterials zu definieren und damit die Qualität von Gipsprodukten zu verbessern.

Darüber hinaus haben die Forschungsergebnisse aber auch aufgezeigt, dass die Minderung von Quecksilber in REA-Systemen eine hochkomplexe Aufgabe ist. Die Quecksilberpfade müssen sauber definiert werden, damit Maßnahmen zum Schutz des einen Kompartimentes nicht zur Erhöhung der Quecksilberkonzentration in den anderen Kompartimenten führen. Diesbezüglich sind die Forschungsergebnisse von besonderem Interesse für Aufsichts- und Genehmigungsbehörden.

8 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und Publikationsverzeichnis

8.1 Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Das Konzept zum Ergebnistransfer wurde entsprechend der im Antrag ausgearbeiteten Planung umgesetzt. Die Realisierbarkeit der nach Abschluss der Projektlaufzeit geplanten Transfermaßnahmen wird als hoch eingeschätzt.

8.2 Plan zum Ergebnistransfer – Status

Maßnahme	Ziel	Art und Datum der Ausführung		
während der Projektlaufzeit				
Veröffentlichung der aktuellen Akti- vitäten und Ergebnisse auf der Webseite der Forschungseinrich- tung	Wissenstransfer zu interes- sierten Personen	Fortlaufend unter: https://www.iuta.de/vernetzung/igf- forschungsprojekte/aif- nummer/20388/ und unter https://tu- dres- den.de/ing/maschinenwesen/ifvu/ev t/forschung/gasreinigung/absorption s-und-reemissionsvorgaenge-von- quecksilber		
Veröffentlichung der Zwischenbe- richte auf der Webseite der Mit- gliedsvereinigung	Wissenstransfer zu interes- sierten Personen	Erfolgte nach Freigabe durch die AiF umgehend auf: https://www.iuta.de/vernetzung/igf- forschungsprojekte/aif- nummer/20388/		
regelmäßige Sitzungen des pro- jektbegleitenden Ausschusses	Wissenstransfer zu den be- teiligten Unternehmen, Dis- kussion der Probleme, Im- pulse aus der Wirtschaft	Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses: 21.10.2019 26.11.2020 15.06.2021 29.06.2022		

Maßnahme	Ziel	Art und Datum der Ausführung
Veröffentlichung in Chemie Ingeni- eur Technik, Gefahrstoffe, Reinhal- tung der Luft, im IUTA aktuell, VGB PowerTech Journal, Chemical En- gineering & Technology, Chemical Engineering Science, Journal of Hazardous Materials, Chemical Engineering Journal	Vorstellung der Ergebnisse bei interessierten Lesern aus Wissenschaft und Forschung	Siehe Publikationsliste
Beratung interessierter Unterneh- men vor Ort und in der For- schungseinrichtung	Wissenstransfer in die Wirt- schaft	Fortlaufend

Maßnahme	Ziel	Art und Datum der Ausführung
nach Abschluss des Vorhabens		
Veröffentlichung des Abschlussbe- richtes auf den Webseiten der Mit-	Wissenstransfer zu interes- sierten Personen	Wird erfolgen nach Freigabe durch die AiF auf:
gliedsvereinigungen		https://www.iuta.de/vernetzung/igf- forschungsprojekte/aif- nummer/20388
IUTA-Workshop mit geladenen Vertretern aus Industrie und Lehre	Information interessierter Personen aus Wissenschaft und Forschung, Diskussion der Ergebnisse	Mit der Planung wurde noch nicht begonnen
Beratung interessierter Unterneh- men vor Ort und in den For- schungsstellen	Wissenstransfer in die Wirt- schaft	nach Anfrage ohne Zeitbegrenzung
Teilnahme der Projektmitarbeiter an Fachausstellungen der Industrie	Unterstützung der Firmen bei der Umsetzung der Ergeb- nisse	nach Anfrage ohne Zeitbegrenzung
Übernahme der Ergebnisse in die Lehre	Einflussnahme der Ergebnis- se auf den Stand der Technik	Über die Professur für Thermische Verfahrenstechnik von Prof. Bathen an der Universität Duisburg-Essen sowie die Vorlesung "Air Pollution Control" über den Lehrauftrag von Dr. Haep gewährleistet

8.3 Publikationsverzeichnis

8.3.1 Veröffentlichungen

Klöfer, I., Bittig, M., Bathen, D.: Speciation of inorganic mercury compounds in solid samples via thermo-desorption experiments, Chemical engineering & technologies, Volume44, Issue4, Pages 788-796, April 2021, (DOI: 10.1002/ceat.202000444)

8.3.2 Vorträge

Bittig, M. Bathen, D.: VDI Spezialtag "Grundlagen der Quecksilberminderung" Teil 1 bis Teil 4, Nürnberg, 3. Mai 2022

Bittig, M. Bathen, D.: Grundlagen zur Quecksilberminderung, 20. VDI Fachtagung Messung und Minderung von Quecksilber-Emissionen, online, 7.-8. Juli 2020

Klöfer, I., Bittig, M. Bathen, D.: Analyse von Quecksilber-Spezies mittels TDS zur Interpretation der Reaktionswege von Quecksilber während der Gipsbildung in einer REA, 20. VDI Fachtagung: Messung und Minderung von Quecksilber-Emissionen, online, 7.-8. Juli 2020

M. N. Alskaf: Absorptions- und Reemissionsvorgänge von Quecksilber und Wäschern zur Entschwefelung von Verbrennungsabgase, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Gasreinigung 10.03.2020, Bamberg.

Klöfer, I., Bittig, M. Bathen, D.: Analysis of solid and aqueous species via thermodesorption for a better understanding of the mercury chemistry in a FGD, VGB workshop "Mercury Control", online, 5.-6. Dezember 2019

Bittig, M.: Nassabscheidung von Quecksilber – Grundlagen und Mechanismen, RP Darmstadt: Seminar zur Quecksilberabscheidung, Darmstadt, 28.November 2019

Klöfer, I., Bittig, M.: Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Quecksilber-Minderung und Überwachung, 19. VDI Fachtagung Messung und Minderung von Quecksilber-Emissionen, Köln, 26.-27.03.2019

Klöfer, I., Bittig, M., Haep, S., Herrmann, D., Ohle, A.: Untersuchungen zum Verhalten von Quecksilber in Wäschern zur Rauchgasentschwefelung, ProcessNet Jahrestreffen Gasreinigung, Bamberg, 14.-15. März 2019

8.3.3 Abschlussarbeiten

Tim Rickmann, Großer Beleg: Modellierung der Quecksilberabsorption der Rauchgasentschwefelungsanlage

9 Literaturverzeichnis

(2002) Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Outokumpu

- Abramzon B, Sirignano WA (1989) Droplet vaporization model for spray combustion calculations. Int. J. Heat Mass Transfer 32:1605–1608. https://doi.org/10.2514/6.1988-636
- Back S-K, Bhatta D, Kim S-H, Jang H-N, Kim J-H, Kim K-H, Kim Y-R, Seo Y-C (2018) Thermal decomposition characteristics of mercury compounds in industrial sludge with high sulfur content. J Mater Cycles Waste Manag 20:622–631. https://doi.org/10.1007/s10163-017-0630-4
- Biester H, Gosar M, Müller G (1999) Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. Journal of Geochemical Exploration 65:195–204. https://doi.org/10.1016/S0375-6742(99)00027-8
- Biester H, Gosar M, Covelli S (2000) Mercury Speciation in Sediments Affected by Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. Environ. Sci. Technol. 34:3330–3336. https://doi.org/10.1021/es991334v
- Bittig M (2011) Zum Einfluß unterschiedlicher Liganden auf die Quecksilberabscheidung in absorptiven Abgasreinigungsstufen. Zugl.: Duisburg, Essen, Univ., Diss., 2010. Verfahrenstechnik. Shaker, Aachen
- Bittig M, Bathen D, Pieper B (2010) The mechanisms of Hg removal in wet flue gas cleaning systems. VGB PowerTech (2010) 4:77–84
- Blythe G (2015) Mercury Capture in Wet flue Gas Desulfurization Systems. In: Granite EJ, Pennline HW, Senior C (eds) Mercury Control: for Coal-Derived Gas Streams. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp 261–275
- Boening DW (2000) Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. Chemosphere 40:1335–1351. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00283-0
- Bollen A, Wenke A, Biester H (2008) Mercury speciation analyses in HgCl(2)-contaminated soils and groundwater--implications for risk assessment and remediation strategies. Water Res 42:91–100. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.011
- Córdoba P, Maroto-Valer M, Ayora C, Perry R, Rallo M, Font O, Izquierdo M, Querol X (2012) Unusual speciation and retention of Hg at a coal-fired power plant. Environ. Sci. Technol. 46:7890–7897. https://doi.org/10.1021/es301106x
- Eden D (1988) Simulation von Rauchgassprühwäschern. VDI-Verlag, Düsseldorf
- Gansley R (2017) Sulfite control of WFGD systems significantly reduces mercury re-emissions and improves treatability of trace elements in the waste water. Mercury Control, Berlin
- Gmelin-Institut (ed) (1960) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Lieferung 1: Quecksilber, Geschichtliches, Vorkommen, Darstellung, Physikalische Eigenschaften des Elements, 8th edn. Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße
- Gmelin-Institut (ed) (1962) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Teil A Lieferung 2: Quecksilber, Elektrochemie; chemisches Verhalten; Legierungen, 8th edn. Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße

- Gmelin-Institut (ed) (1965) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Teil B Lieferung 1: "Quecksilber, Verbindungen bis Quecksilber und Stickstoff einschliesslich aller N-haltigen Quecksilberverbindungen, 8th edn. Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße
- Gmelin-Institut (ed) (1967) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Teil B Lieferung 2: Quecksilber, Quecksilber-Halogenverbindungen, 8th edn. Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße
- Gmelin-Institut (ed) (1968) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Teil B Lieferung 3: Quecksilber, Verbindungen von Quecksilber und Schwefel bis Quecksilber und Kohlenstoff, 8th edn. Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße
- Grundlagen der Meßtechnik_- Teil_3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße, Meßunsicherheit. DIN 1319-3:1996-05, Berlin
- Gutberlet H, Spiesberger A, Kastner F, Tembrink J (1991) Zum Verhalten des Spurenelementes Quecksilber in Steinkohlefeuerungen mit Rauchgasreinigungsanlagen. Chemie im Kraftwerk:73–78
- Gutberlet H (2013) Mercury removal from flue gases. Expert Workshop, Graz
- Kairies CL, Schroeder KT, Cardone CR (2006) Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization. Fuel 85:2530–2536. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.027.
- Kraume M (2012) Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- Lee J-Y, Cho K, Cheng L, Keener TC, Jegadeesan G, Al-Abed SR (2009) Investigation of a mercury speciation technique for flue gas desulfurization materials. J Air Waste Manag Assoc 59:972–979. https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.8.972
- Lidin RA (1995) Constants of inorganic substances: A handbook. Begell House, New York
- Luckas M, Krissmann J (2001) Thermodynamik der Elektrolytlösungen: Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte. Springer Verlag
- McCafferty E (2010) Introduction to Corrosion Science. SpringerLink Bücher. Springer New York, New York, NY
- NIST (1985) NIST-JANAF Thermochemical Tables. https://janaf.nist.gov/. Accessed 16 August 2022
- Pavlin M, Popović A, Jaćimović R, Horvat M (2018) Mercury fractionation in gypsum using temperature desorption and mass spectrometric detection: Mass spectrometric approach to mercury fractionation in FGD gypsum. Open Chemistry 16:544–555. https://doi.org/10.1515/chem-2018-0046
- Pieper B, Bittig M (2006) Verfahren zum Reinigen von Rauchgas hinter einer Verbrennungsanlage, das HCI, SO₂ und Hg enthält und Rauchgasreinigungsanlage(DE102004044291)
- Polifke W, Kopitz J (2009) Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden, 2nd edn. Pearson
- Pourbaix M (1974) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Library of Congress Catalog Card No. 65-11670. NATIONAL ASSOCIATION of CORROSION ENGINEERS, Houston, Texas, USA

- Reis AT, Coelho JP, Rucandio I, Davidson CM, Duarte AC, Pereira E (2015) Thermodesorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments? Geoderma 237-238:98–104. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.08.019
- Riedel E, Meyer H-J (2019) Allgemeiner und Anorganische Chemie. De Gruyter, Berlin/Boston
- Rumayor M, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Martinez-Tarazona MR (2013) Mercury compounds characterization by thermal desorption. Talanta 114:318–322. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.059
- Rumayor M, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Martinez-Tarazona MR (2015) Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization. Chemosphere 119:459–465. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.010
- Schneider BM (2003) Experimentelle Untersuchungen zur Spraystruktur in transienten, verdampfenden und nicht verdampfenden Brennstoffstrahlen unter Hochdruck, Zürich
- Schütze J, Kunth D, Weissbach S, Köser H (2012) Mercury Vapor Pressure of Flue Gas Desulfurization Scrubber Suspensions: Effects of pH Level, Gypsum, and Iron. Environ. Sci. Technol. 46:3008–3013. https://doi.org/10.1021/es203605h
- Sirignano WA (2010) Fluid dynamics and transport of droplets and sprays. Cambridge University Press, New York
- Spearman C (1904) The Proof and Measurement of Association between Two Things. The American Journal of Psychology 15:72–101
- van Dijen F (2016) Producing FGD gypsum with low Hg content. VGB PowerTech:74-79
- van Loon L, Mader E, Scott SL (2000) Reduction of the Aqueous Mercuric Ion by Sulfite: UV Spectrum of HgSO 3 and Its Intramolecular Redox Reaction. J. Phys. Chem. A 104:1621– 1626. https://doi.org/10.1021/jp994268s
- van Loon LL, Mader EA, Scott SL (2001) Sulfite Stabilization and Reduction of the Aqueous Mercuric Ion: Kinetic Determination of Sequential Formation Constants. J. Phys. Chem. A 105:3190–3195. https://doi.org/10.1021/jp003803h
- Velten S (2019) Betriebserfahrungen zur verbesserten Quecksilber-Abscheidung in einem neuen Großkraftwerk. 15. VDI-Fachkonferenz REA-, SCR- und Entstaubungsanlagen in Großkraftwerken, Düsseldorf
- VMINTEQ https://vminteq.lwr.kth.se/. https://vminteq.lwr.kth.se/
- Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Schumm RH, Halow I, Bailey SM, Churney KL, Nutall RL (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Slected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. Journal of Physical and Chemical Reference Data 11
- Wasserbeschaffenheit_- Bestimmung von Quecksilber_- Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit und ohne Anreicherung (ISO_12846:2012); Deutsche Fassung EN_ISO_12846:2012. DIN EN ISO 12846:2012-08, Berlin
- Windmöller CC, Silva NC, Morais Andrade PH, Mendes LA, Magalhães do Valle C (2017) Use of a direct mercury analyzer® for mercury speciation in different matrices without sample preparation. Anal. Methods 9:2159–2167. https://doi.org/10.1039/C6AY03041F

- Xiao ZF, Munthe J, Lindqvist O (1991) Sampling and determination of gaseous and particulate mercury in the atmosphere using gold-coated denuders. Water, Air, and Soil Pollution 56:141–151. https://doi.org/10.1007/BF00342268
- Zemaitis Jr JF, Clark DM, Rafal M, Scrivner NC (1986) Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: Theory and application. John Wiley & Sons