

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Umwelttechnik
06099 Halle(Saale)

Dipl.-Ing. R. Kanefke, Prof. Dr.-Ing. B. Vosteen,
Prof. Dr.-Ing. habil. H. Köser

**Vollständige Einbindung von oxidiertem Hg ins Wäscherwasser
mittels gleichartiger und/oder ungleichartiger
Halogenwasserstoffe bzw. ihrer Halogenidsalze
(„Hg-Komplexierung“)**

Beitrag zum VDI Seminar 431802 „Quecksilber – Emissionen,
Mess- und Minderungstechniken“
29. – 30. September 2003 in Düsseldorf

Merseburg / Köln
September 2003

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	THEORETISCHE VORÜBERLEGUNGEN	4
3	VERSUCHSSTAND ZUR UNTERSUCHUNG DER HG-DESORPTION AUS WASCHLÖSUNGEN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER HG-KOMPLEXIERUNG	10
3.1	LABORWÄSCHER IM THERMOSTATISIERTEN UMLUFTSCHRANK (GLASAPPARATUR)	10
3.2	IM UMLUFTSCHRANK ERFORDERLICHE ÜBERTEMPERATUR	13
3.3	HG- ANALYSE DES ABZIEHENDEN TRÄGERGASES	13
4	VERSUCHSERGEBNISSE	15
4.1	EINFLUSS WACHSENDER WÄSCHERTEMPERATUREN AM BEISPIEL DES DAMPFDRUCKS ÜBER EINER HOCHVERDÜNNTEN, REIN WÄSSRIGEN HGBR ₂ -WASCHLÖSUNG	15
4.2	EINFLUSS WACHSENDER HG-KONZENTRATIONEN IN EINER HOCHVERDÜNNTEN, REIN WÄSSRIGEN HGBR ₂ -WASCHLÖSUNG BEI 60°C	16
4.3	EINFLUSS WACHSENDER HALOGENID-GEHALTE IN DER HOCHVERDÜNNTEN HGBR ₂ -WASCHLÖSUNG (DAMPFDRUCKABSSENKUNG DURCH KOMPLEXIERUNG)	17
4.4	EINFLUSS DES pH-WERTS DER WASCHLÖSUNG BEI ZUGABE VON SALPETERSÄURE BZW. SCHWEFELSÄURE	19
5	ERMITTLUNG EINER HALBEMPIRISCHEN GLEICHUNG FÜR DAS „NASSE HG-DESORPTIONSGLEICHGEWICHT“	21
6	SCHLUSSBEMERKUNG	25
7	QUELLENVERZEICHNIS	26
	DANKSAGUNG	27

1 Einführung und Zielsetzung

Quecksilber ist in vielen Brennstoffen und Abfällen (Steinkohle, Braunkohle, Klärschlämme, Hausmüll, Sondermüll usw.) als Spurenstoff vorhanden und gelangt bei deren Verbrennung ins Rauchgas. Im Feuerraum zersetzen sich die Quecksilberverbindungen zum elementaren Quecksilber, Hg^{el} . Mit Abkühlung der Rauchgase, z.B. auf dem Rauchgasweg durch einen Dampferzeuger/Abhitzeessel, wird das gasförmige Hg^{el} teilweise und gelegentlich auch vollständig zum so genannten oxidierten Quecksilber Hg^{ox} umgewandelt, wie beispielsweise mittels „Chlor“ zu HgCl_2 oder mittels „Brom“ zu HgBr_2 .

Es ist bekannt, dass das oxidierte gasförmige Quecksilber (Hg^{ox} als HgCl_2 oder als HgBr_2) gut wasserlöslich ist und sich daher aus Abgasen vollständig auswaschen lässt; ganz im Gegensatz zum nahezu wasserunlöslichen elementaren Quecksilber (Hg^{el}). Die weitgehende Überführung schon im Verbrennungsrauchgas bzw. im Kesselrauchgas von elementarem Quecksilber in oxidiertes Quecksilber wie HgCl_2 oder HgBr_2 (allgemein: HgX_2) ist also eine wesentliche Voraussetzung für eine optimale nasse Hg-Abscheidung in der nachfolgenden Rauchgaswäsche. Ähnliches gilt im Regelfall aber – wegen der besseren Sorbierbarkeit des HgX_2 im Vergleich zum Hg^{el} – auch für die trockene und/oder die quasitrockene Hg-Abscheidung mittels Sorbentien.

Das Auswaschen des gut wasserlöslichen HgX_2 aus dem Rohgas ist nur im Prinzip „leicht und einfach“, d.h. die Auswaschung verläuft häufig nicht unproblematisch, vgl. Neumann /1/, dort Seite 12 ff. Hauptprobleme sind eine unvollständige Absorption des gasförmigen HgX_2 im Wäscherwasser bzw. die spürbare Desorption von gelöstem HgX_2 aus dem Wäscherwasser zurück ins gewaschene Reingas einerseits, ggf. aber auch die Reduktion von gelöstem HgX_2 zu aus dem Wäscherwasser wieder ausdampfendem Hg^{el} . Zu letzterem kann es dann kommen, wenn – wie in schwachsauren oder alkalischen Lösungen möglich – neben dem HgX_2 auch reduzierende Substanzen oder Reduktionsmittel bildende Substanzen wie SO_2 in Lösung gehen; im Fall einer mehrstufigen Rauchgaswäsche spielt dabei nicht zuletzt eine HgX_2 -Verschleppung durch Tropfenflug von der saueren zur alkalischen Wäscherstufe (SO_2 -Abscheidung) eine wichtige Rolle.

Man kann den HgX_2 -Dampfdruck im Reingas dennoch niedrig halten, indem man das gelöste HgX_2 durch Komplexierung (z.B. $2X^- + \text{HgX}_2 \longleftrightarrow [\text{HgX}_4]^{2-}$) dem Ab-/Desorptions-

gleichgewicht entzieht oder indem man es z.B. mittels TMT 15 schon im Wäscher als schwer lösliche Hg-Verbindung (d.h. Feststoff) ausfällt. Beide Maßnahmen verringern zugleich die Gefahr einer Reduktion von gelöstem HgX_2 zum flüchtigen Hg^{el} .

Aus umfangreichen Untersuchungen am Beispiel „Chlor“ weiß man, dass gelöstes HgCl_2 mit im Wäscherwasser verfügbaren Chloridionen Cl^- reversibel zu Komplexionen reagiert. Es bilden sich bevorzugt die so genannten Trichloro- und Tetrachlorokomplexe (HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} usw.), die als Ionen keinen Dampfdruck haben.

Mit steigender Halogenid-Konzentration im Waschwasser (z.B. infolge vermehrter Verbrennung von hochhalogenierten Abfällen) verringert sich, infolge dieser Komplexierung, der Anteil am noch unkomplexierten HgCl_2 im Wäscherwasser (vgl. Neumann /1/) und damit die Konzentration des im Wäscherwasser molekular verfügbaren HgCl_2 sowie demzufolge auch die entsprechende HgCl_2 -Gleichgewichtskonzentration bzw. der entsprechende HgCl_2 -Partialdruck im gewaschenen Reingas. Ähnliches dürfte, wie qualitativ schon aus eigenen Betriebsversuchen bekannt ist /1/, /2/, /3/ auch im Fall „Brom“, d.h. für die Komplexierung von gelöstem HgBr_2 mittels im Wäscherwasser vorhandener Bromidionen Br^- , gelten.

Diese Frage interessiert insbesondere bei der Verbrennung hochbromierter Sonderabfälle, die neben Brom meist auch Chlor enthalten. Oft werden im Rahmen eines zu fahrenden „Verbrennungsmenus“ einer Sonderabfall-Verbrennung zugleich auch hochchlorierte Abfälle mitverbrannt. Daher stellt sich die Frage, ob sich gelöstes HgCl_2 auch mittels Bromidionen Br^- bzw. ob sich gelöstes HgBr_2 auch mittels Chloridionen Cl^- komplexieren und somit der unerwünschten Desorption entziehen lässt. Beispielsweise fragt man sich bei einem Wechsel der Fahrweise von chlor- auf bromhaltige Abfälle (bereits viel Chlorid im Wäscher), ob das gewissermaßen „vorgelegte“ Chlorid das nunmehr hinzukommende, gelöste HgBr_2 unmittelbar komplexiert.

Anmerkung: Im Fall eines Chlorideintrags durch HCl in zum Beispiel die saure Quenche als erste Wäscherstufe ist der pH-Wert = $-\lg_{10} [c_{\text{H}^+}/(\text{mol/l})]$ mit dem so genannten pCl-Wert = $-\lg_{10} [c_{\text{Cl}^-}/(\text{mol/l})]$ identisch. Dabei bezeichnet c_{H^+} bzw. c_{Cl^-} die Wasserstoff- bzw. Chlorid-Ionenkonzentration im Wäscherwasser. Entsprechendes gilt für den Bromideintrag durch HBr bzw. durch im Wäscherwasser hydrolysierendes Sulfurylbromid SO_2Br_2 , vgl. Vosteen /2/, Kanefke /3/. Die Chlorid- wie auch die Bromid-Konzentrationen in Summe werden häufig an-

hand der (auf 25 °C verrechneten) elektrischen Leitfähigkeit des Wäscherwassers gemessen, vgl. als Beispiel Abb. 1. In den Arbeiten /4/ und /5/ ist der Zusammenhang zwischen Chlorid- bzw. Bromid-Gehalt und Leitfähigkeit im Einzelnen dargestellt.

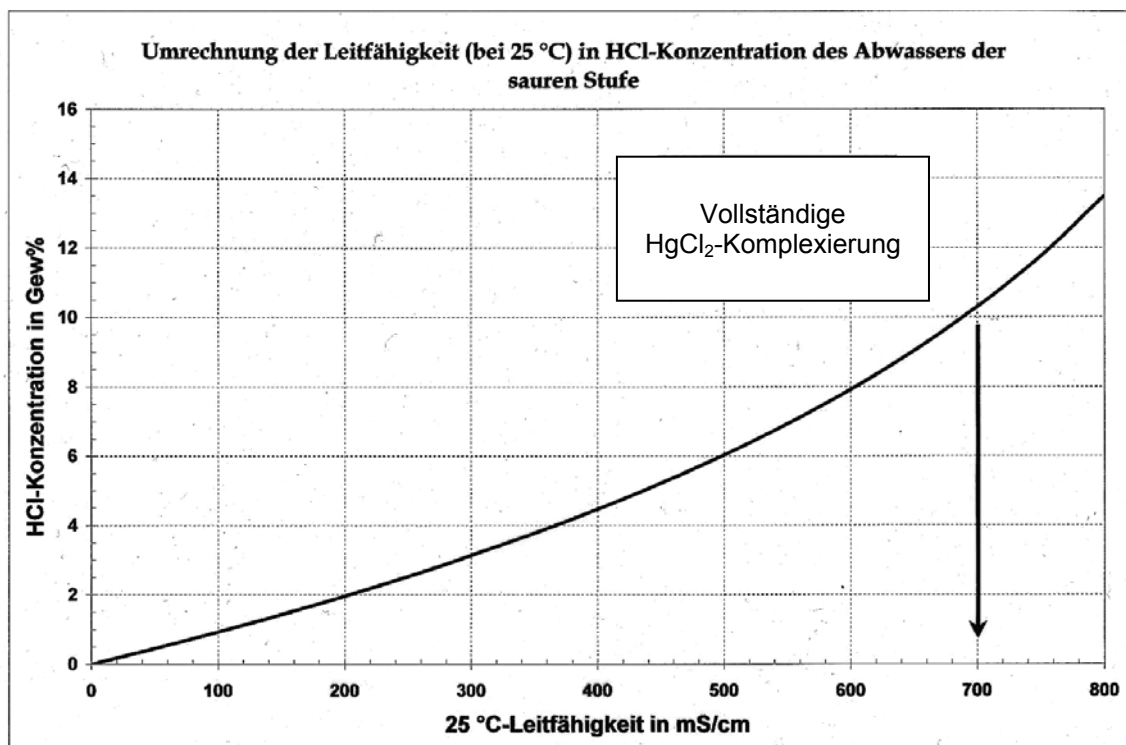


Abb. 1: HCl-Gehalt im sauren Wäscherwasser in Abhängigkeit von der 25 °C-Leitfähigkeit (Laboruntersuchungen, vgl. /4/)

Ein weiterer Anreiz zur Klärung der oben angesprochenen Fragen zur wechselseitigen Komplexierung ergab sich aus der Tatsache, dass ein neuartiges, hocheffektives und inzwischen von der BAYER AG zum Patent angemeldetes bromgestütztes Verfahren zur verbesserten Hg-Abscheidung entwickelt wurde; das Verfahren kommt seit 3 Jahren an mehreren Sonderabfall-Verbrennungsanlagen der BAYER AG erfolgreich zum Einsatz, vgl. Kanefke /2/ sowie Vosteen et al. /6/, /7/, /8/. Das bromgestützte Verfahren wurde inzwischen auch an einem kohlebefeuernten Industriekraftwerk (Schmelzkammerkessel, 100 MW_{therm}) erprobt, vgl. Nolte /3/.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich wohlgerne auf die nasse Hg-Abscheidung und befasst sich dabei speziell mit der Desorption von HgX₂ – unter besonderer Berücksichtigung der Komplexierung von HgBr₂ durch Chlorid und Bromid.

Zur wechselseitigen Komplexbildung mittels ungleichartiger Halogenide (gebildet durch Dissoziation der entsprechenden gelösten Halogenwasserstoffe bzw. ihrer Alkalihalogenide) ist u. W. in der Literatur bisher kaum etwas bekannt.

2 Theoretische Vorüberlegungen

HgX_2 wird im Wäscherwasser als solches (molekular) physikalisch gelöst, d.h. das absorbierte HgX_2 liegt zunächst weitgehend in Form undissoziierter HgX_2 -Moleküle vor. Daher kann HgX_2 als solches auch wieder desorbieren. Im gewaschenen Reingas nach Wäscher stellt sich also (bei großer Austauschfläche und ausreichender Verweilzeit) zwischen abziehendem Reingas und Wäscherwasser ein temperaturabhängiges Ab-/Desorptionsgleichgewicht ein. Man erwartet, dass reingasseitig die Gleichgewichtskonzentration c''_{HgX_2} bzw. die rechnerisch entsprechende Konzentration $c''_{\text{HgOx}_{\text{gas}}}$ (mit $\text{Hg}^{\text{ox}_{\text{gas}}}$ als dem Hg im gasförmigen HgX_2) mit wachsender HgX_2 -Konzentration c_{HgX_2} im Wäscherwasser bzw. ihrer entsprechenden Konzentration $c_{\text{HgOx}_{\text{flüssig}}}$ (mit $\text{Hg}^{\text{ox}_{\text{flüssig}}}$ als dem Hg im insgesamt gelösten HgX_2) ansteigt.

Anmerkung: Einer Gleichgewichtskonzentration c''_{HgX_2} in der Gasphase entspricht nach dem idealen Gasgesetz (mit R als der allgemeinen Gaskonstante, M_{HgX_2} als der Molmasse des HgX_2 und T als der absoluten Temperatur) ein Gleichgewichtsdampfdruck $p''_{\text{HgOx}_{\text{gas}}}$ von

$$p''_{\text{HgOx}_{\text{gas}}} = p''_{\text{HgX}_2} = c''_{\text{HgX}_2} \cdot \frac{R}{M_{\text{HgX}_2}} \cdot T \quad (1)$$

Für den Dampfdruck p'' reiner Stoffe (wie z.B. im Fall des Verdampfungsgleichgewichts Wasser/Wasserdampf) gilt bekanntlich das *Clausius-Clapeyronsche-Gesetz*:

$$\frac{dp''}{dT} = \frac{\Delta h_v}{T \Delta V_v}$$

mit Δh_v als der temperaturabhängigen molaren Verdampfungsenthalpie des reinen Stoffes und ΔV_v als der Differenz seines molaren Volumen in der Dampfphase und Flüssigphase.

Vernachlässigt man das molare Volumen in der Flüssigphase gegen das in der Dampfphase (V'') und nimmt man für die Dampfphase ideales Verhalten an ($V'' = R T/p''$), so kommt man für die Steigung der Dampfdruckkurve zu

$$\frac{dp''}{dT} = \frac{\Delta h_V}{RT^2 / p''}$$

und mit $dp''/p'' = d \ln p''$ sowie mit $dT/T^2 = -d(1/T)$ erhält man

$$\frac{d \ln p''}{d(1/T)} = - \frac{\Delta h_V}{R} \quad (2)$$

Gleiches gilt sinngemäß im Fall binärer oder ternärer idealer Lösungen für den Dampfdruck der gelösten Komponenten wie z.B. des HgX_2 ; dann aber bezeichnet Δh_V die (schwach) temperatur- und konzentrationsabhängige partielle molare „Desorptionsenthalpie“ der betrachteten Komponente.

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von Δh_V ergibt sich durch Integration von Gl. (2):

$$p''_{HgOx_gas} = p''_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta h_V}{RT} - \frac{\Delta h_V}{RT_0}\right)} \quad (3)$$

Dabei ist Δh_V nunmehr die **mittlere** partielle molare Desorptionsenthalpie des HgX_2 bei seiner Desorption aus der hochverdünnten Lösung der Konzentration $c_{HgOx_flüssig}$. Weiterhin bezeichnet in Gl. (3) p''_0 den Gleichgewichtsdampfdruck bei einer Bezugstemperatur T_0 .

Aus Gleichung (1) und (3) folgt, dass die Gleichgewichtskonzentration c''_{HgOx_gas} des HgX_2 im gewaschenen Reingas exponentiell mit der Temperatur zunehmen sollte. Wir werden dies am Beispiel einer $HgBr_2$ -/Wasser-Lösung beispielhaft belegen, vgl. Abb. 8 in Abschnitt 4.1 weiter unten.

Im Bereich hoher Verdünnung, hier also bei niedrigen Konzentrationen $c_{HgOx_flüssig} \rightarrow 0$, ist die Gleichgewichtskonzentration c''_{HgOx_gas} in der Gasphase bekanntlich der Konzentration des molekular gelösten HgX_2 direkt proportional, d.h.

$$c_{Hgox_gas}'' = H \cdot c_{Hgox_flüssig_mol} \quad (4)$$

Man bezeichnet den temperaturabhängigen Proportionalitätsfaktor H als „Henry-Koeffizienten“; mit $c_{Hgox_flüssig_mol}$ ist die Konzentration des nach Komplexierung verbliebenen, noch molekular gelösten HgX_2 im Wäscherwasser gemeint.

Für den Bereich hoher Verdünnung ist zu erwarten, dass dieser Henry-Koeffizient im betrachteten niedrigen Konzentrationsbereich konzentrationsunabhängig ist. Wir werden dies am Beispiel von hochverdünnten wässrigen $HgBr_2$ -Lösungen von 60 °C beispielhaft belegen, vgl. Abb. 9 in Abschnitt 4.2 weiter unten.

Die Temperaturabhängigkeit $H(T)$ des Henry-Koeffizienten wird in Abschnitt 5 (vgl. dort Abb. 12) dargestellt werden, am Beispiel einer wässrigen $HgBr_2$ -Lösung konstanter Hg-Konzentration.

Der Anteil des noch molekular verfügbaren, d.h. des unkomplexierten HgX_2 am ins Wäscherwasser insgesamt eingetragenen HgX_2 , ist:

$$\zeta = \frac{c_{Hgox_flüssig_mol}}{c_{Hgox_flüssig_insgesamt}} \quad (5)$$

Aus Gl. (4) und (5) folgt dann – mit $c_{Hgox_flüssig_insgesamt}$ als der im Wäscherwasser insgesamt vorliegenden Hg-Gesamtkonzentration:

$$c_{Hgox_gas}'' = \zeta \cdot H \cdot c_{Hgox_flüssig_insgesamt} \quad (6)$$

Anmerkung: Ähnlich wie für ideale Gase wird im Bereich hoher Verdünnung (ideale Lösung) angenommen, dass – nach Einstellung von Dissoziationsgleichgewichten – keine weiteren direkten Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Lösungskomponenten bestehen.

Der Anteil $\zeta = \zeta(c_{X^-})$ hängt von der im Wäscherwasser angebotenen Halogenid-Konzentration c_{X^-} und wahrscheinlich auch von ihrer Art (Chlorid oder Bromid) ab.

Der durch Gl. (5) definierte Anteil ζ dient dazu, den Einfluss der Komplexierung auf die Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{HgOx}_{\text{gas}}}$ bzw. auf den entsprechenden Dampfdruck („Dampfdruckabsenkung durch Komplexierung“) zu beschreiben.

Die Halogenid-Konzentration c_{X^-} , d.h. c_{Cl^-} und/oder c_{Br^-} bzw. der entsprechende Summenwert im Wäscherwasser lässt sich im Fall der Halogenwasserstoff-Säuren mit dem pH-Wert beschreiben ($\text{pX}^- = \text{pH}$), siehe Hinweise zum pH-Wert und zu den entsprechenden pCl^- - bzw. pBr^- -Werten im einführenden Abschnitt 1:

$$\text{pX}^- = -\lg_{10} [(c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Br}^-}) / (\text{mol/l})] \quad (7)$$

ζ ist im Wesentlichen von der Chlorid-Konzentration im Wäscherwasser abhängig und somit von dessen einfach zu messender elektrischer Leitfähigkeit. Es ist offen, ob Chlorid- und Bromid-Ionen in gleicher Weise zur Komplexierung beitragen. Wir werden diese Frage am Beispiel der Komplexierung von HgBr_2 mittels Bromiden und aber auch mittels Chloriden in Abschnitt 5 näher untersuchen, vgl. weiter unten.

Der Anteil ζ des unkomplexierten und somit für die Desorption noch verfügbaren HgCl_2 der Konzentration $c_{\text{HgOx}_{\text{flüssig}_{\text{mol}}}}$ am insgesamt gelösten Hg der Konzentration $c_{\text{HgOx}_{\text{flüssig}_{\text{insgesamt}}}}$ (gemäß Gl. (5)) lässt sich im Fall Chlor vorausberechnen, vgl. Abb. 2 aus Neumann /9/.

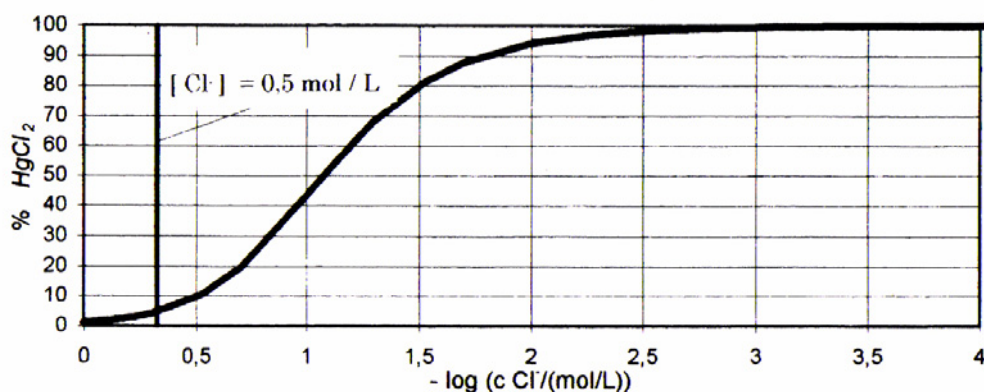


Abb. 2: Prozentualer Anteil ζ von unkomplexiertem HgCl_2 im Verhältnis zu dem insgesamt im Waschwasser vorliegenden Quecksilberchlorid (Neumann /9/, berechnet nach Braun /10/)

Gemäß Neumann /9/ ist bei Chlorid-Konzentrationen größer 0,5 mol/l (d.h. pCl-Wert kleiner 0,3) nahezu alles Quecksilberchlorid komplexiert; bei Chloridkonzentrationen kleiner 0,01 mol/l (pCl-Wert > 2) liegt das gelöste Quecksilber dagegen überwiegend unkomplexiert, d.h. molekular, vor. Abb. 2 wurde von Neumann auf Basis einer früheren Arbeit des Forschungszentrums Karlsruhe berechnet, vgl. Braun /10/.

Wir werden in Abschnitt 4.4 den Anteil ζ nicht auf Basis der für den Fall „Chlor“ bekannten Abhängigkeit vorausberechnen, sondern anhand der eigenen Messergebnisse aus den Konzentrationen im gewaschenen Reingas experimentell ermitteln (Komplexierung von HgBr_2 durch Chlorid und auch Bromid in einer Waschlösung von 60 °C); dabei wird jeweils das Messergebnis $c_{\text{Hgox_gas}}''$ aus Desorptionsgleichgewichten an mit Halogeniden angereicherter Waschlösung ($c_{\text{Hgox_flüssig_mol}} < c_{\text{Hgox_flüssig_insgesamt}}$) dem bei gleicher Temperatur ermittelten Messergebnis $c_{\text{Hgox_gas}}''$ aus Desorptionsgleichgewichten an der rein wässrigen HgCl_2 -Lösung ohne Halogenid-Zugabe und daher ohne Komplexierung ($c_{\text{Hgox_flüssig_mol}} = c_{\text{Hgox_flüssig_insgesamt}}$) gegenübergestellt.

In Abschnitt 4.4 wird nochmals belegt werden, dass es in der Tat auf den pX^- -Wert ankommt und nicht auf den pH-Wert (Vergleichsversuche mit pH-Absenkung durch Zusatz von Salpeter- bzw. Schwefelsäure).

Ausgehend von Gl. (5) oben und mit der groben Näherung $1/T \approx (1 - \vartheta/273,15)/273,15$ (für die niedrige Celsius-Temperaturen ϑ der Waschlösung) sowie einer Zusammenfassung der konstanten Größen aus idealem Gasgesetz, Henry-Gesetz und Clausius-Clapeyronschem Gesetz zum Anpassungskoeffizient A ergibt sich eine halbempirische Berechnungsgleichung für die Gleichgewichtskonzentration im gewaschenen Reingas:

$$c_{\text{Hgox_gas}} = A \cdot (1 - \vartheta/273,15) \cdot e^{\frac{B}{(\vartheta+273,15)}} \cdot c_{\text{Hgox_flüssig_insgesamt}} \cdot C \cdot c_{\text{X}^-}^D \quad (8)$$

mit

als

$c_{\text{Hgox_gas}}$

Reingaskonzentration des oxidierten Hg

[$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]

$C_{Hgox_flüssig_insgesamt}$	Gesamtkonzentration an Hg^{ox} im Wäscher	[mg/l]
C_{X^-}	Halogenidkonzentration im Wäscher	[mg/l]
ϑ	Wäschertemperatur	[°C]

und mit den Anpassungskoeffizienten:

A	Anpassungskoeffizient 1 (Gasgleichung, Temperatur, Dampfdruck)
B	Anpassungskoeffizient 2 (Dampfdruck)
C	Anpassungskoeffizient 3 (Komplexierungsfunktion)
D	Anpassungskoeffizient 4 (Komplexierungsfunktion)

Diese Koeffizienten werden abschließend in Abschnitt 5 am Beispiel $HgBr_2$ aus den eigenen Messungen ermittelt und für den Fall gleichartiger und ungleichartiger Halogenidzusätze angegeben, vgl. Tab. 1 weiter unten.

3 Versuchsstand zur Untersuchung der Hg-Desorption aus Waschlösungen unter besonderer Berücksichtigung der Hg-Komplexierung

3.1 Laborwäscher im thermostatisierten Umluftschrank (Glasapparatur)

Zur Untersuchung von Desorptionsgleichgewichten zwischen einer Hg-haltigen Waschlösung und einem Trägergas diente ein „Laborwäscher“ aus Glas. Er besteht aus vier, von einem Trägergas (Luft) in Reihe durchströmten Waschflaschen, vgl. Abb. 3. bzw. Abb. 4. Kernstück ist die Waschflasche 3 mit der zu untersuchenden Hg-haltigen Waschlösung. Die beiden vorgeschalteten Waschflaschen 1 und 2 sind mit destilliertem Wasser befüllt und dienen nur der Aufsättigung des Trägergases. Die vierte Flasche dient dem Schutz der nachgeschalteten Anlagenteile vor eventuell aus der Waschflasche 3 mitgerissenen Tropfen/Aerosolen.

Die Glasapparatur befindet sich in einem elektrisch beheizten Umluftschrank (Trockenschrank). Durch kontrollierte Temperierung des Schrankes wird die Temperatur der zu untersuchenden Waschlösung in Waschflasche 3 auf vorgegebene Werte eingestellt und konstant gehalten.

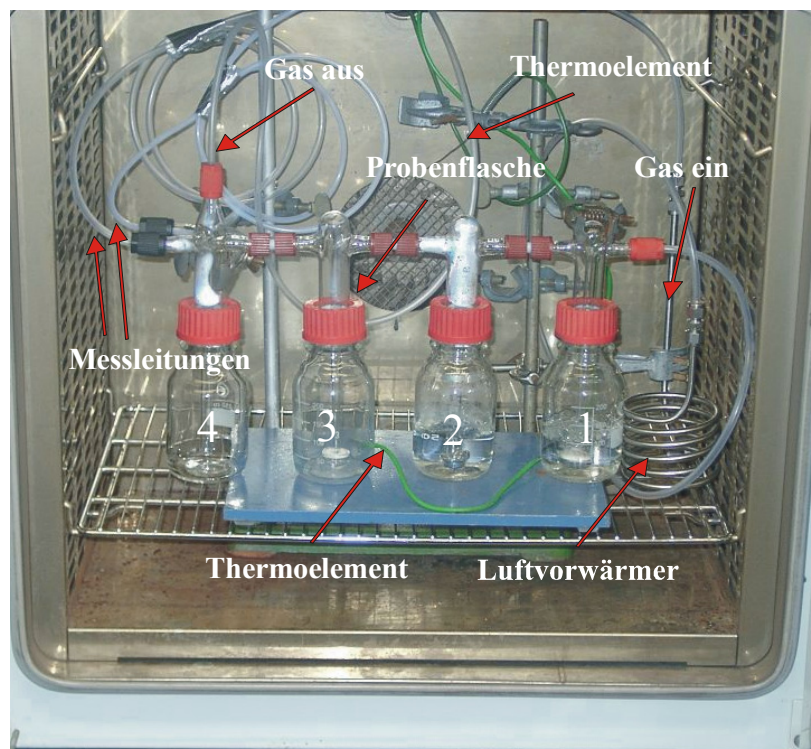


Abb. 3: Versuchsstand zur Hg-Desorption aus Waschlösungen – Foto

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde Luft als Trägergas gewählt. Der Trägergas-Volumenstrom (ca. 180 Nl/h) wird von einem vorgeschalteten Massendurchfluß-

Regler (MFC) geregelt. Bevor die Luft in die zu untersuchende Lösung (Waschflasche 3) gelangt, wird sie in einer Vorwärmerspirale auf Schranktemperatur gebracht. Anschließend wird die Luft, wie oben schon erwähnt, in den beiden ersten Waschflaschen vollständig wasserdampfgesättigt. Grund hierfür ist, dass auf diese Weise eine direkte Verdampfung/Rekondensation der zu untersuchenden quecksilberhaltigen Waschlösung selbst (in Waschflasche 3) weitgehend vermieden wird.

Die Schrankbeheizung dient also mehreren Zwecken, nämlich der Vorwärmung des Trägergases in einer Vorwärmerspirale sowie dem Ausgleich der Verdampfungskühlung in den Waschflaschen 1 und 2 (infolge Aufsättigung des Trägergases mit Wasserdampf) und zugleich der Vermeidung von Unterkühlungen (Kondensation) an den inneren Waschflaschen- und Schlauch-Wandungen.

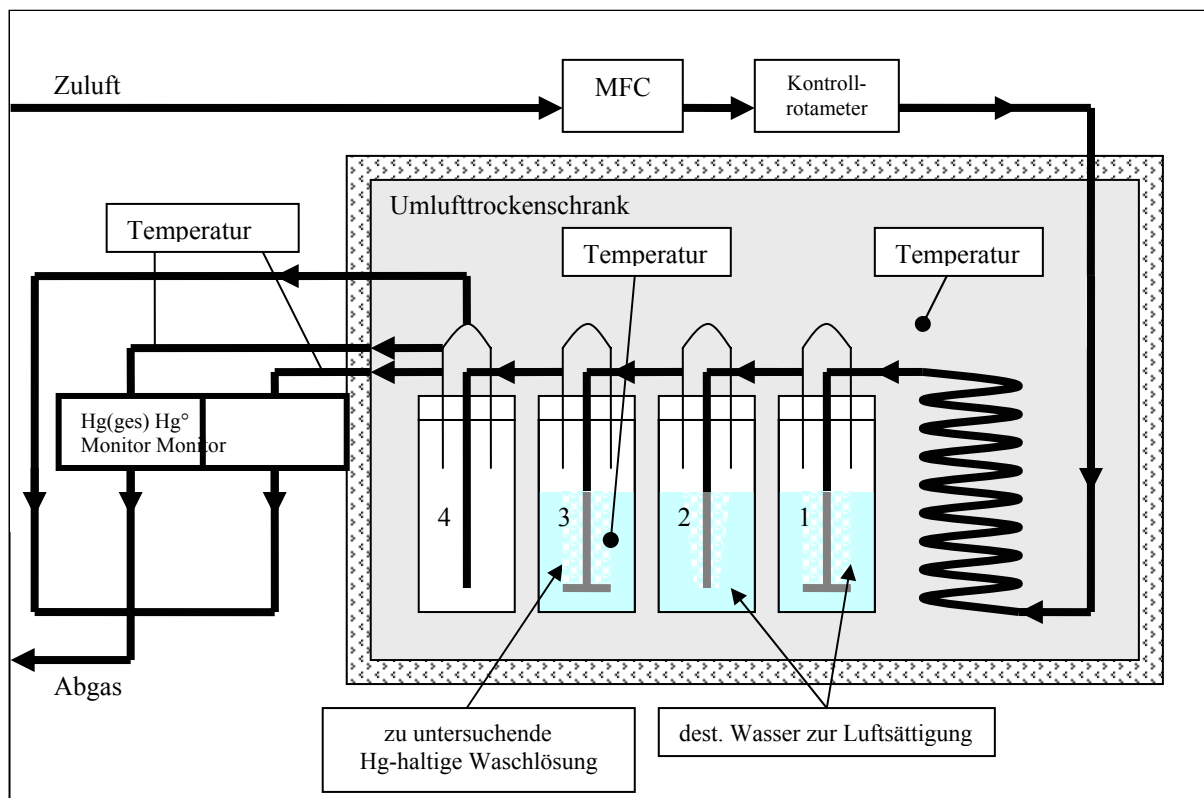


Abb. 4: Versuchsstand zur Hg-Desorption aus Waschlösungen – Schema

Um exemplarisch nachzuweisen, dass sich zwischen der Waschlösung in der Waschflasche 3 und dem aus ihr abziehenden Hg-haltigen Trägergas („gewaschenes Reingas“) tatsächlich ein Gas-/Flüssigkeits-Gleichgewicht einstellt, wurde zwischenzeitlich zum Vergleich mit drei gleichartig befüllten Waschflaschen 3a, 3b und 3c gearbeitet, vgl. Abb. 5. Die Ergebnisse

bestätigten, dass mit dieser Verdreifachung der Austauschfläche und der Verweilzeit keine abweichenden Ergebnisse erreicht werden.

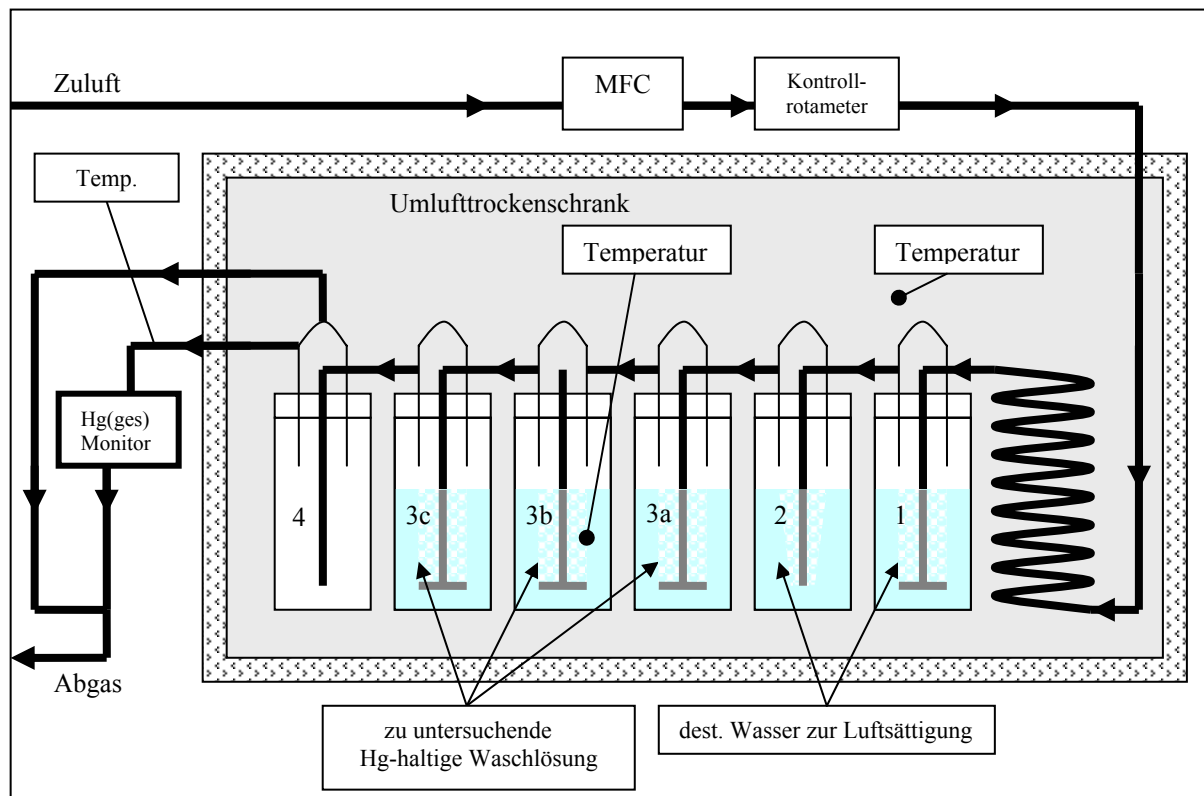


Abb. 5: Erweiterter Versuchsstand zur Hg-Desorption mit drei Flaschen an Hg-haltiger Waschlösung in Reihe (Sicherstellung des Gas-/Flüssigkeits-Gleichgewichts)

Die Temperaturüberwachung der quecksilberhaltigen Waschlösung erfolgt kontinuierlich durch Temperaturmessung an der Glaswand der Waschflasche 3. Da vergleichende Temperaturmessungen innerhalb der Lösung in Waschflasche 3 bzw. an deren Wandung – aufgrund der minimierten Verdampfung/Rekondensation und des guten Temperatenausgleichs – identische Werte ergaben, konnte auf eine direkte Temperaturmessung in der Flüssigkeit verzichtet werden.

Anmerkung: Direkte Temperaturmessungen in der Lösung mittels eines eingetauchten, blanken Ni-Cr-Ni - Thermoelements führen, wie gezeigt werden konnte, zu einer Verschiebung der Speziesverteilung im abziehenden „Reingas“ hin zum Hg^{el} (katalytische Effekte).

Den Laborwäscher verlässt demnach ein wasserdampfgesättigter quecksilberhaltiger Abgasstrom („gewaschenes Reingas“ im Desorptionsgleichgewicht mit der Hg-haltigen Waschlösung). Dieser Abgasstrom wird in zwei parallel geschalteten Hg-Messgeräten kontinuierlich analysiert, um die „Hg-Speziesverteilung nach Wäscher“ zu erfassen, vgl. Abschnitt 3.3. Die

dafür notwendigen Messgasströme von ca. 2 x 80 NI/h werden aus dem abziehenden Trägergasstrom abgezweigt. Um Ad- und Absorptionseffekte an den Messgasleitungen vor Eintritt in die nasschemische Gasaufbereitung der Hg-Messgeräte so gering wie möglich zu halten, werden auf 180 °C elektrisch beheizte Schläuche mit PFA-Seele verwendet.

3.2 Im Umluftschrank erforderliche Übertemperatur

Die Aufsättigung des als Trägergas zugeführten Luftstroms in den Waschflaschen (1) und (2) führt zu einer Abkühlung, d.h. die Temperatur in diesen Waschflaschen wie dann auch in der zu untersuchenden eigentlichen „Wäscher-Lösung“ in Waschflasche 3 sinkt infolge Verdampfungskühlung unter die thermostatisierte Temperatur im Innenraum des beheizten Umluftschrankes („Schranktemperatur“). Aus diesem Grund muss die Innenraumtemperatur – bei Wäscher-Temperaturen > 50 °C – etwas über der für die Untersuchungen jeweils erwünschten Wäscher-Temperatur gehalten werden, vgl. Abb. 6:

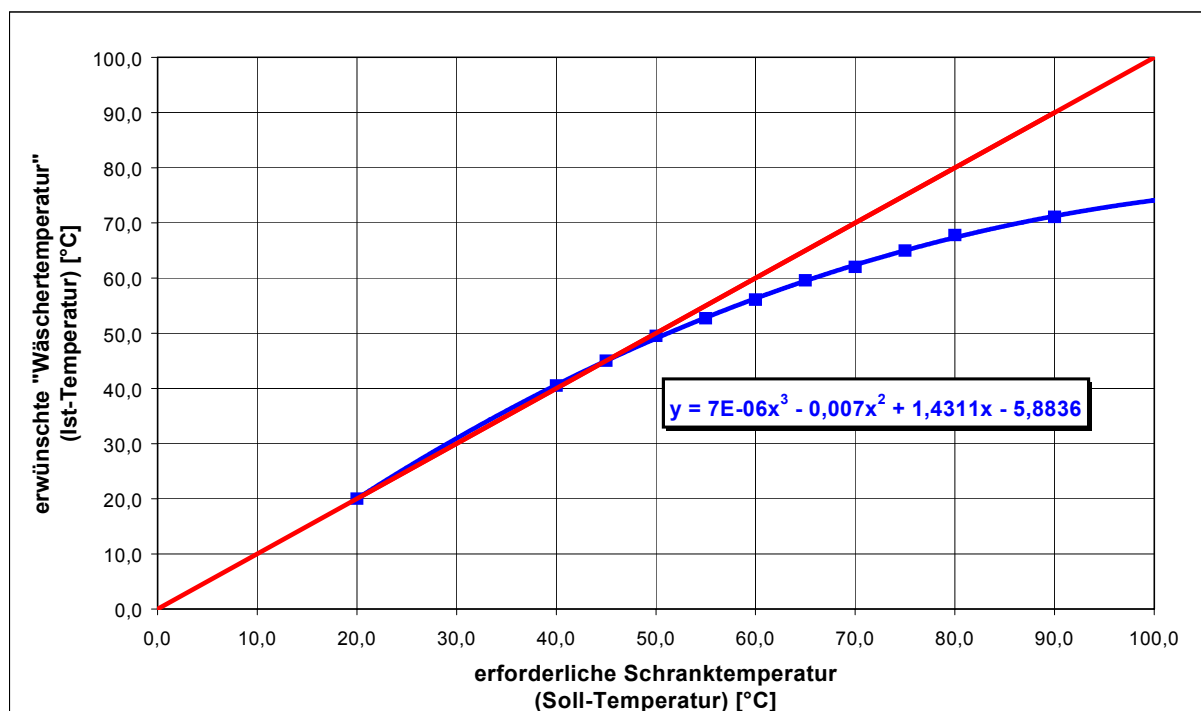


Abb. 6: Zusammenhang zwischen der erforderlichen Schranktemperatur (Soll-Temperatur) und der erwünschten Wäscher-Temperatur (Ist-Temperatur)

3.3 Hg- Analyse des abziehenden Trägergases

Zur Analyse dienten zwei parallel geschaltete Geräte *HMI400* der Firma *DURAG/Verewa* zwecks kontinuierlicher Messung der reingasseitigen Konzentrationen von Hg^{ges} und Hg^{el}

(bzw. von $\text{Hg}^{\text{ox}} = \text{Hg}^{\text{ges}} - \text{Hg}^{\text{el}}$). Kernstück eines jeden Geräts ist ein Hg^{el} -Monitor (auf Basis der vergleichenden Atomabsorption der Hg^{el} -Bandenstrahlung) mit vorgeschalteter nasschemischer Probegasaufbereitung (unter Verwendung von Natriumborhydrid NaBH_4 zur Reduktion von oxidiertem Quecksilber zu Hg^{el}). Die derzeitige „Normal-Installation“ dieser Messgeräte im Labor ist in Abb. 7 schematisch skizziert.

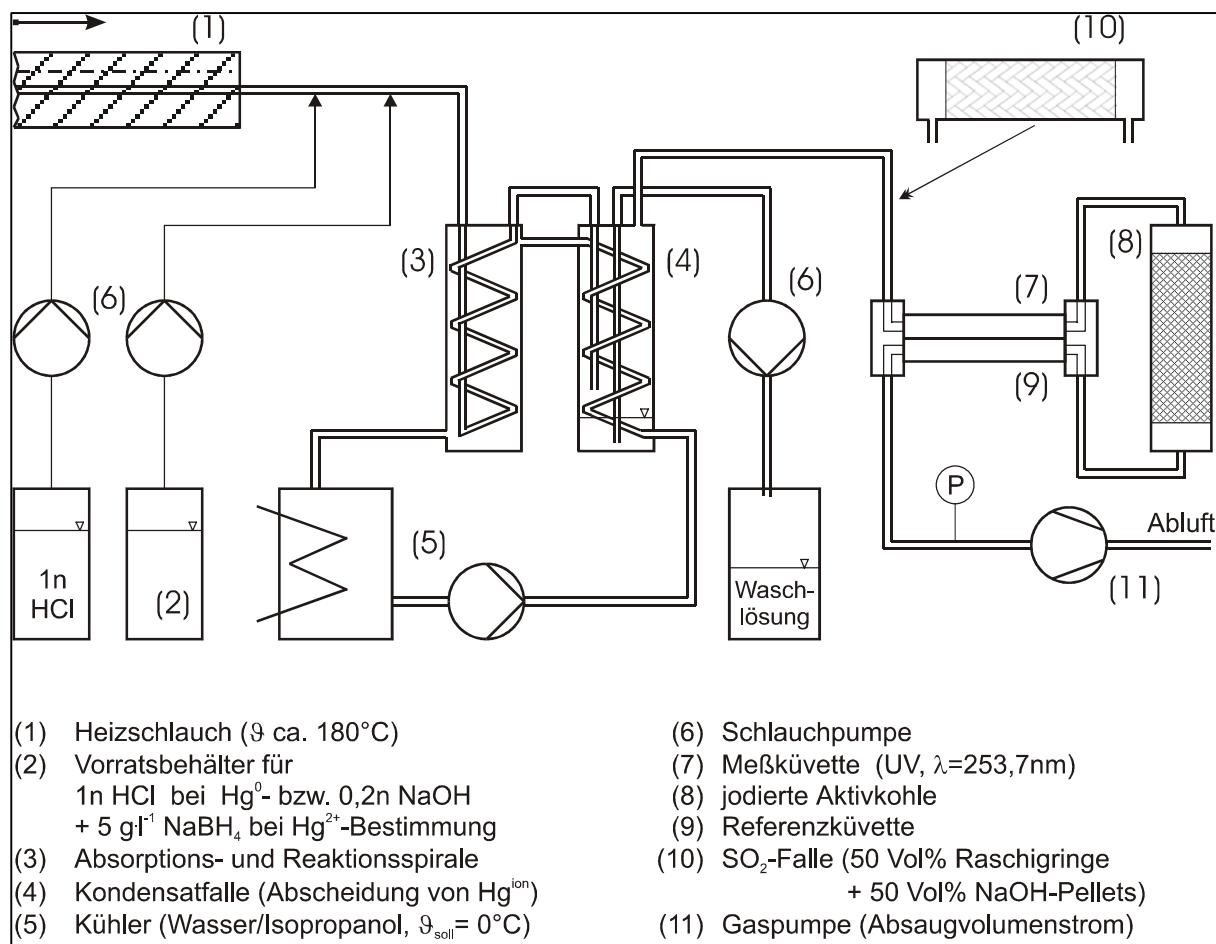


Abb. 7: Schema der Normal-Installation der vier Konti-Hg-Messgeräte HM1400 der Firma DURAG/Verewa im Labor

Anmerkung:

Das Institut verfügt über insgesamt vier dieser Messgeräte – samt elektrisch beheizter Probenahme-Sonden für den Messeinsatz in großtechnischen Anlagen. Weiterhin verfügt das Institut – speziell für Messungen im unteren Hg-Konzentrationsbereich ($0\text{-}20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) – über ein weiteres Konti-Hg-Messsystem. Dabei handelt es sich um ein nach unseren Wünschen zusammengestelltes Gerät mit zwei parallel geschalteter Hg-CEM-Geräten der Firma Seefelder Messtechnik GmbH. Kennzeichen der ebenfalls nach 17. BImSchV zugelassenen Hg-CEM-Geräte sind

a) thermisch-katalytische Reduktion des oxidierten Quecksilbers zu Hg^{el} (statt nasschemischer Reduktion mittels NaBH_4)

und

b) Amalgamierung von Hg^{el} an Gold mit nachfolgender Ausheizung (zur Akkumulation kleinster Hg-Mengen sowie Ausschluss von Querempfindlichkeiten gegen z.B. SO_2).

Die beiden an sich nur für Hg^{ges} -Messungen vorgerüsteten Hg-CEM-Geräte wurden auf unseren Wunsch hin im Bereich der Gasaufbereitung so angepasst, dass parallel zum Hg^{ges} -Gehalt auch der im Rauchgas vorliegende Gehalt an Hg^{el} (bzw. an $\text{Hg}^{\text{ox}} = \text{Hg}^{\text{ges}} - \text{Hg}^{\text{el}}$) erfasst werden kann.

4 Versuchsergebnisse

4.1 Einfluss wachsender Wäschertemperaturen am Beispiel des Dampfdrucks über einer hochverdünnten, rein wässrigen HgBr_2 -Waschlösung

Abb. 8 betrifft einen Versuch zur Erläuterung des Temperatureinflusses. Hier wurde deionisiertes Wasser ($\text{pH} = 7$) mit HgBr_2 versetzt. Die vorgelegte und während der Versuchsdauer weitgehend beibehaltene Hg-Konzentration in der Lösung betrug $20 \text{ mg Hg}^{2+} / \text{l}$ (als gelöstes HgBr_2). Die Lösung wurde von Luft als Trägergas durchperlt (180 NI/h).

Man erkennt, wie der Hg-Dampfdruck bzw. die entsprechende Hg-Konzentration im abziehenden Reingas stark mit der Wäschertemperatur ansteigt. Weiterhin sieht man, dass im Reingas kaum Hg^{el} zu finden war, d.h. es desorbiert im Wesentlichen nur oxidiertes Quecksilber (hier also HgBr_2), da in diesem Versuch (ohne SO_2 -Beaufschlagung des Trägergases) kaum reduzierende Einflüsse bestehen.

Die in Abb. 8 angegebene exponentielle Regressionsgleichung [$c_{\text{Hgox_gas}}$ in $^\circ\text{C}$; $c_{\text{Hgox_flüssig_mol}}$ in $\mu\text{g Hg}^{\text{ges}}/\text{Nm}^3 \text{ tr.}$] entspricht den theoretischen Vorüberlegungen zur Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Abschnitt 2 und beschreibt beispielhaft die im Wesentlichen exponentielle Abhängigkeit der Hg^{ges} -Konzentration im gewaschenen Reingas von der Wäschertemperatur. Wohlgedenkt gilt diese Regressionsgleichung nur für das hier untersuchte Beispiel einer nahezu neutralen Lösung und auch nur für die hier untersuchte Hg-Konzentration von 20 mg/l in der wässrigen HgBr_2 -Lösung.

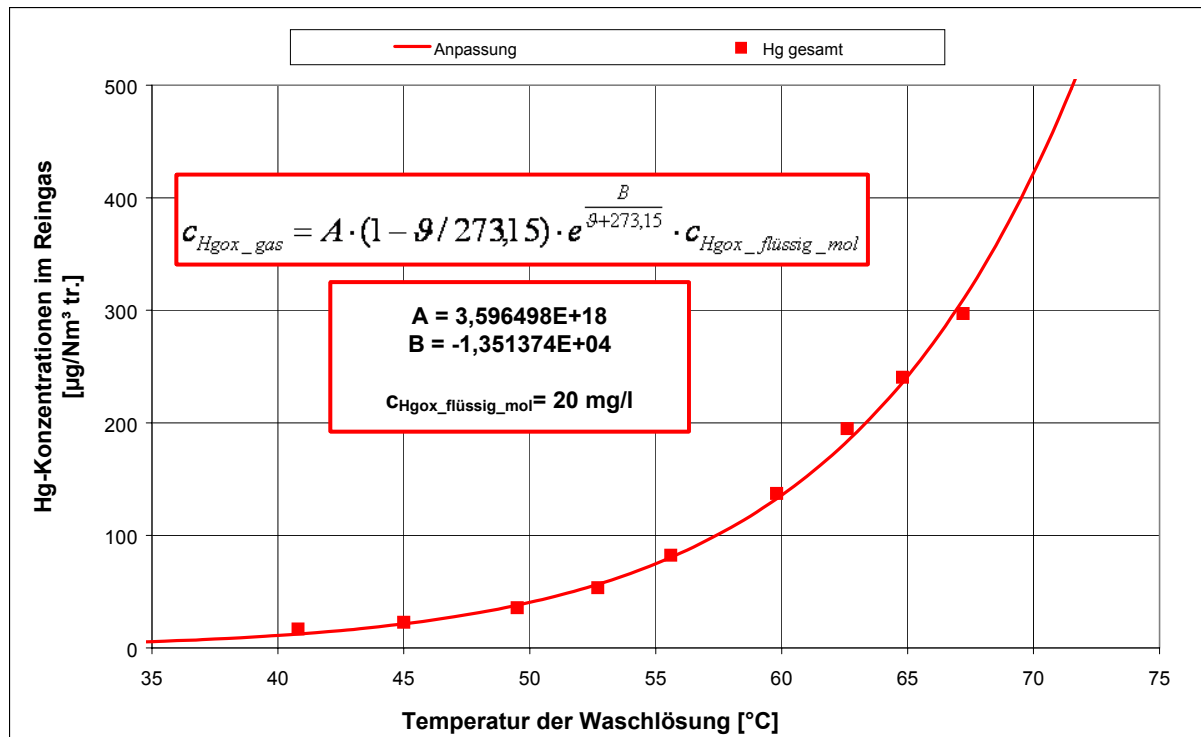


Abb. 8: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit von der Temperatur der wässrigen HgBr₂-Lösung

4.2 Einfluss wachsender Hg-Konzentrationen in einer hochverdünnten, rein wässrigen HgBr₂-Waschlösung bei 60°C

Abb. 9 bezieht sich ebenfalls auf die fast neutrale wässrige Lösung von HgBr₂ (ohne gesonderte Halogenidzusätze). In der Waschlösung wurden durch Zugabe von HgBr₂ unterschiedliche Hg-Konzentration (bis 20 mg/l) vorgelegt. Gewählt wurde eine konstante Wäscher-Temperatur von 60 °C. Abb. 9 zeigt also beispielhaft die Abhängigkeit der Hg-Konzentration im gewaschenen Reingas von der Hg-Konzentration in der Waschlösung.

Erwartungsgemäß steigt die Hg^{ox}-Konzentration im Reingas mit wachsender Hg-Konzentration in der Waschlösung linear an („Henry’sches Verhalten“); allerdings nahmen auch die geringfügigen Konzentrationen von Hg^{el} im Reingas etwas zu (hier nicht gezeigt).

Der ermittelte Henry-Koeffizient (Steigung der Henry-Geraden) ergibt sich zu 6,4929 (µg/Nm³)/(mg/l); er gilt wohlgermerkt nur für diese Versuchsreihe, d.h. im Fall einer wässrigen Lösung von HgBr₂ ohne sonstige Halogenidzusätze bei 60 °C Wäscher-Temperatur.

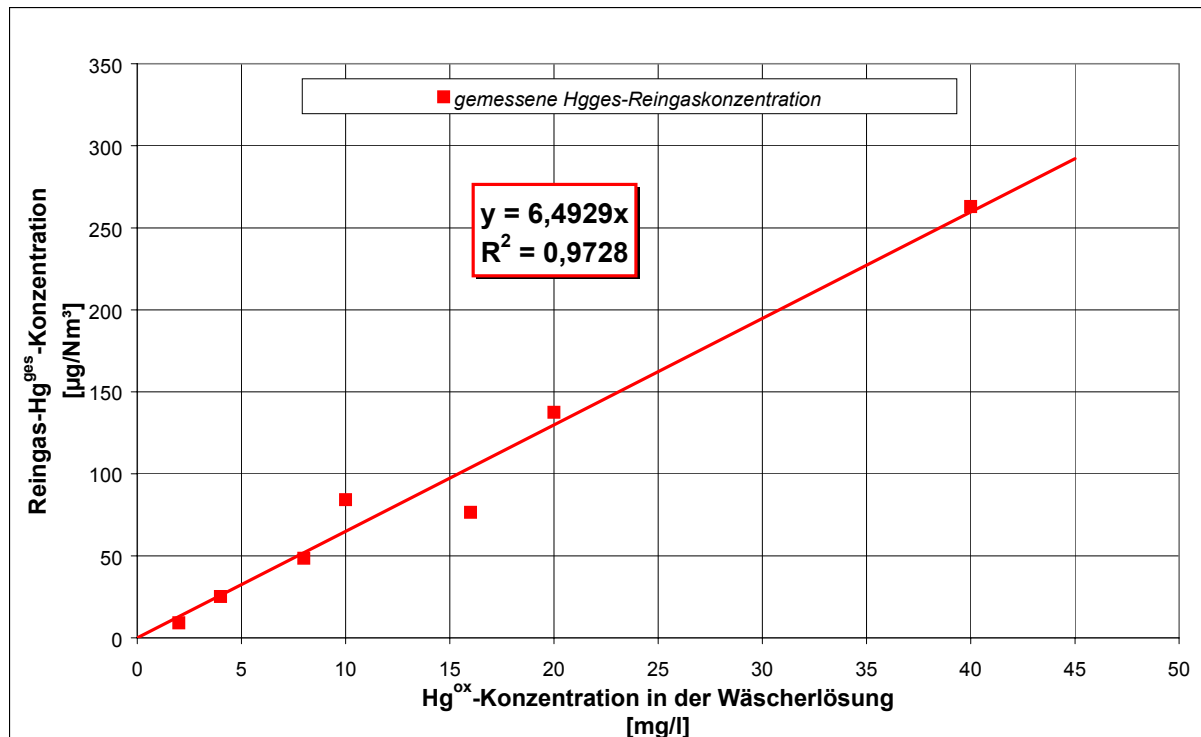


Abb. 9: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit von der Hg-Konzentration (aus HgBr₂) der auf 60 °C gehaltenen wässrigen Lösung

4.3 Einfluss wachsender Halogenid-Gehalte in der hochverdünnten HgBr₂-Waschlösung (Dampfdruckabsenkung durch Komplexierung)

Die Dampfdruck- bzw. Konzentrationsabsenkung im Reingas durch „Komplexierung“ mittels weiterer X⁻-Ionen ist für HgCl₂, wie einführend erläutert, seit langem bekannt und näher untersucht. Es bestand daher für uns nunmehr die Aufgabe, die Frage der Hg-Komplexierung erstmals auch für den Fall „Brom“ zu untersuchen.

Auch diese Versuchsreihe ging von einer wässrigen HgBr₂-Lösung konstanten Hg-Gehalts (20 mg Hg/l) und konstanter Temperatur (60 °C) aus. Als Halogenidzusätze wurden verwendet: HCl, NaCl sowie HBr, NaBr und später auch einmal CaCl₂.

Abb. 10 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der Messreihen in direkter (d.h. nicht logarithmischer) Darstellung der jeweiligen Hg^{ges}-Reingaskonzentration über der Halogenidkonzentration im Wäscher. Mit zunehmendem Halogenidgehalt im Wäscher nimmt der Dampfdruck über der Waschlösung stark ab. Wie in Abb. 10 erkennbar ist, erfolgt die Absenkung schon bei vergleichsweise niedrigen Halogenidgehalten (alle Werte in Nähe der Ordinate).

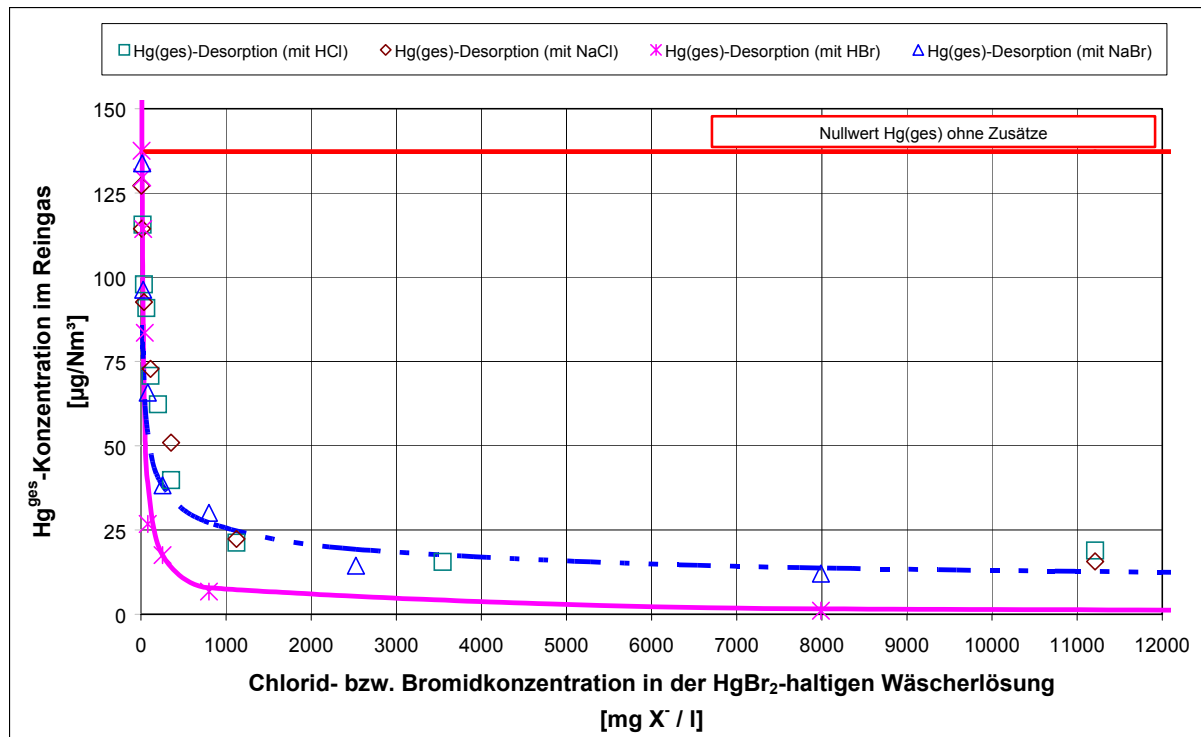


Abb. 10: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit vom Halogenid-Gehalt der Waschlösung bei 60 °C („Dampfdruckabsenkung infolge Komplexierung“)

Es zeigt sich also, wie schon von der Komplexierung des HgCl_2 durch Chlorid gut bekannt, dass durch ausreichende Erhöhung der Halogenidkonzentration (und damit der Leitfähigkeit im Wäscher) eine nahezu vollständige Rückhaltung des oxidierten Quecksilbers in der sauren Waschlösung sichergestellt ist. Eine Komplexierung von HgX_2 (z.B. als $2\text{X}^- + \text{HgX}_2 \longleftrightarrow [\text{HgX}_4]^{2-}$) erfolgt also gleichermaßen auch im Fall des HgBr_2 . Dabei spielt es offenbar keine entscheidende Rolle, ob das Halogenid aus der gleichartigen oder der anderen Halogenwasserstoffsäure oder aus einem – deutlich preiswerteren – Halogenidsalz gleicher oder anderer Art stammt.

Die Halogenidkonzentrationen im sauren Wäscherbereich sind insbesondere bei Sonderabfallverbrennungsanlagen meist noch erheblich höher als bei den in Abb. 10 dargestellten Laborversuchen, vgl. Abb. 1. Bei Anlagen mit im Normalfall geringer Halogenfracht (z.B. Verbrennung kommunaler Klärschlämme, Kohlefeuerungen) könnte durch Verringerung des Frisch-/Abwasserdurchsatzes im sauren bzw. schwachsauren Wäscherbereich wie auch durch Zugabe von preiswerten Halogenid-Salzen die Abscheideleistung für oxidiertes Quecksilber Hg^{ox} gelegentlich deutlich verbessert werden (Kontrolle des Halogenid-Gehalts durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit).

Anmerkung: Die in den Abb. 8 bis 10 dargestellten, von uns vermessenen Hg^{ges} -Konzentrationen im Reingas sind nachweislich Gleichgewichtswerte. Auch bei Verdreifachung der Verweilzeit (durch zusätzliche Waschflaschen) ergaben sich die gleichen Konzentrationen.

4.4 Einfluss des pH-Werts der Waschlösung bei Zugabe von Salpetersäure bzw. Schwefelsäure

Schon S. Neumann (BAYER AG Leverkusen, 1995) hatte durch Zugabe von Salpetersäure demonstriert, dass es – wie oben erläutert – im Fall „Chlor“ nicht auf den pH-Wert, sondern auf den Chlorid-Gehalt im Wäscher ankommt.

Es lag uns nunmehr daran, dies auch für den Fall „Brom“, d.h. am Beispiel von gelöstem $HgBr_2$ zu belegen. Aus diesem Grund wurden Versuche unter Zusatz von Salpetersäure bzw. von Schwefelsäure durchgeführt.

Bei den Versuchen unter Zusatz von HNO_3 zur hochverdünnten und zunächst rein wässrigen $HgBr_2$ -Lösung war – erwartungsgemäß – keine Absenkung der Hg-Reingaskonzentration vom pH-Wert festzustellen.

Auch bei Ansäuerung mit H_2SO_4 (vgl. Abb. 11) erfolgt keine Komplexierung des gelösten $HgBr_2$, wohl aber eine erhöhte reduktive Freisetzung von Hg^{el} (aus $HgBr_2$); man erkennt dies daran, dass die Hg^{el} -Reingaskonzentrationen dieses Versuchs über den Hg^{el} -Reingaskonzentrationen ohne H_2SO_4 -Zusatz (pH = 7) liegen, vgl. auch Abb. 8 (bei 60 °C). Dieser Anstieg ist also auf eine Teilreduktion von $HgBr_2$ zum flüchtigen Hg^{el} zurückzuführen („Ausstrippen“ von Hg^{el}).

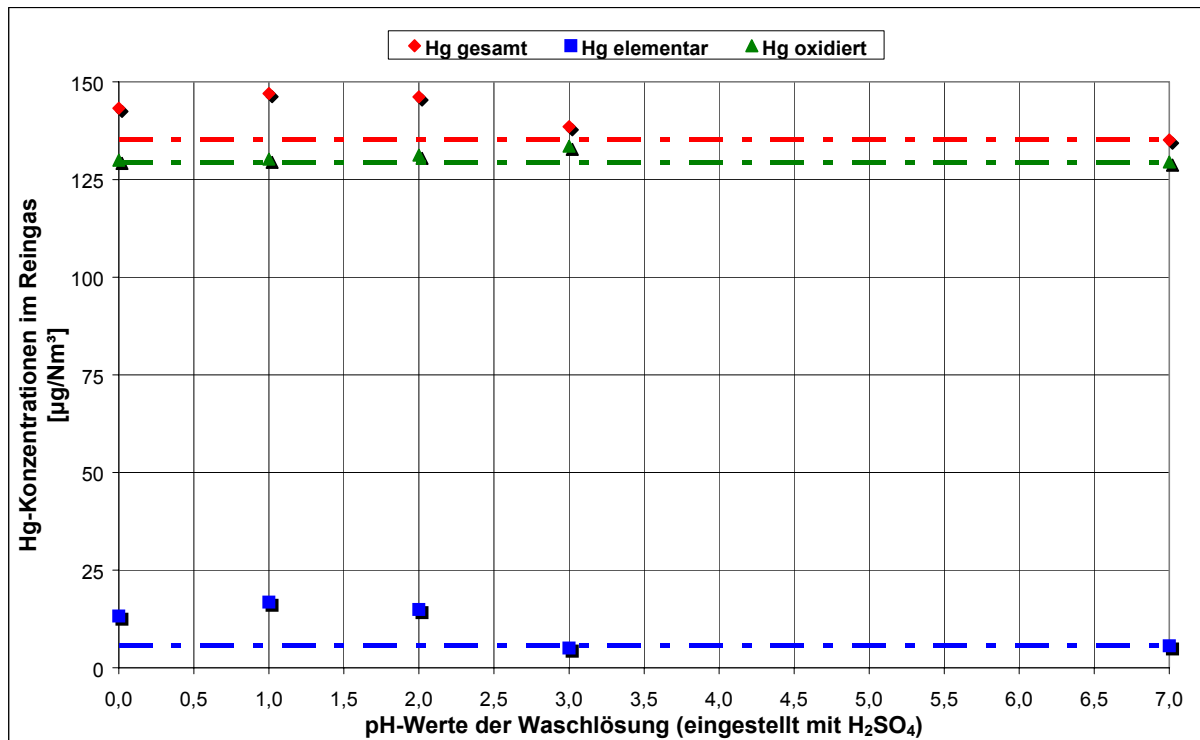


Abb. 11: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit vom pH-Wert der HgBr₂-haltigen Waschlösung bei 60 °C (Zugabe von Schwefelsäure)

Ähnliche Effekte sind in anderen reduzierend betriebenen Wäschern, z.B. in SO₂-beaufschlagten schwachsauren nassen Rauchgas-Entschwefelungsanlagen (Kraftwerks-REA) oder mehr noch in alkalischen Wäschern möglich.

In mehrstufigen Wäschern mit stark saurer erster Stufe besteht diese Gefahr allerdings kaum, da das SO₂ in der stark sauren Stufe nicht in Lösung geht, sondern erst in der nachfolgenden alkalischen Stufe. Kommt es jedoch durch Tropfenflug zu einer HgX₂-Verschleppung von der saueren in die alkalische Stufe, wo das SO₂ chemisorbiert wird, so sollte man das dorthin verschleppte HgX₂ durch Zusatz von Fällungsmitteln wie TMT 15 dem Zugriff des Reduktionsmittels schnell entziehen.

5 Ermittlung einer halbempirischen Gleichung für das „nasse Hg-Desorptionsgleichgewicht“

Wir gehen nachfolgend von den theoretischen Vorbetrachtungen in Abschnitt 2 und den im vorigen Kapitel dargestellten Messergebnissen zur Abhängigkeit der Hg^{ox} -Reingaskonzentration von den verschiedenen Wäscherparametern aus. Die eingangs schon angegebene halbempirische Gleichung (8) zur Berechnung des „nassen Hg-Desorptionsgleichgewichts“ für – nicht reduzierend wirkende – Wäscherstufen soll nachvollziehbar erstellt werden.

Die exponentielle Abhängigkeit des Dampfdrucks von der absoluten Temperatur T wird dem Henry-Koeffizient $H(T)$ zugerechnet, der somit ebenfalls exponentiell von der Wäschertemperatur abhängig sein muss; wegen des Bezugs des Henry-Koeffizienten auf Konzentrationen kommt die Wäschertemperatur ϑ [°C] nochmals in einem Vorfaktor hinzu, wie aus Gl.(4) mit Gl. (1) und Gl.(3) folgt.

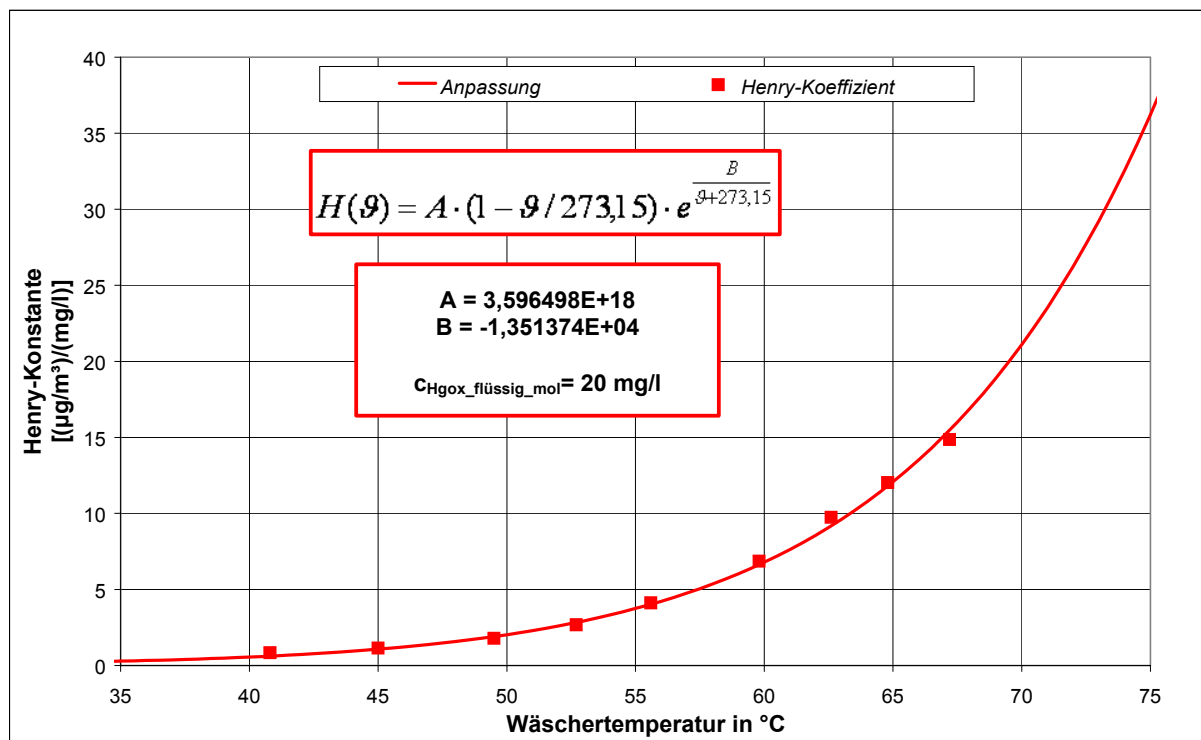


Abb. 12: Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten H von der Wäschertemperatur am Beispiel einer rein wässrigen HgBr_2 -Lösung von 20 mg Hg/l (ohne Zusatz von Halogeniden)

So ergibt sich durch eine entsprechende Regressionsrechnung die an die Messwerte in Abb. 12 halbempirisch angepasste Gleichung (9):

$$c_{Hgox_gas} = A \cdot (1 - \vartheta / 273,15) \cdot e^{\frac{B}{\vartheta + 273,15}} \cdot c_{Hgox_flüssig_mol} \quad (9)$$

mit dem Henry-Koeffizienten der rein wässrigen $HgBr_2$ -Lösung

$$H(\vartheta) = A \cdot (1 - \vartheta / 273,15) \cdot e^{\frac{B}{\vartheta + 273,15}} \quad (10)$$

und mit

als

c_{Hgox_gas}	Reingaskonzentration des oxidierten Hg	$[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$
$c_{Hgox_flüssig_insgesamt}$	Gesamtkonzentration an Hg^{ox} im Wäscher	$[\text{mg}/\text{l}]$
ϑ	Wäschertemperatur	$[\text{°C}]$

sowie den Koeffizienten (vgl. Regressionsgleichung in Abb. 12):

$$A = 3,596498E + 18 \quad \text{Anpassungskoeffizient 1}$$

$$B = -1,351374E + 04 \quad \text{Anpassungskoeffizient 2}$$

Die so ermittelte halbempirische Gleichung (9) entspricht der früheren Gl. (4).

Wie in Abschnitt 2 schon näher erläutert worden ist, wird der Waschlösung durch die Komplexbildung molekular gelöstes $HgCl_2$, d.h. „desorbierbares Hg^{ox} “ entzogen.

Hinsichtlich der Komplexbildung gibt es offenbar zwischen gleichartigen und ungleichartigen Halogeniden gewisse Unterschiede, vgl. Abb. 13.

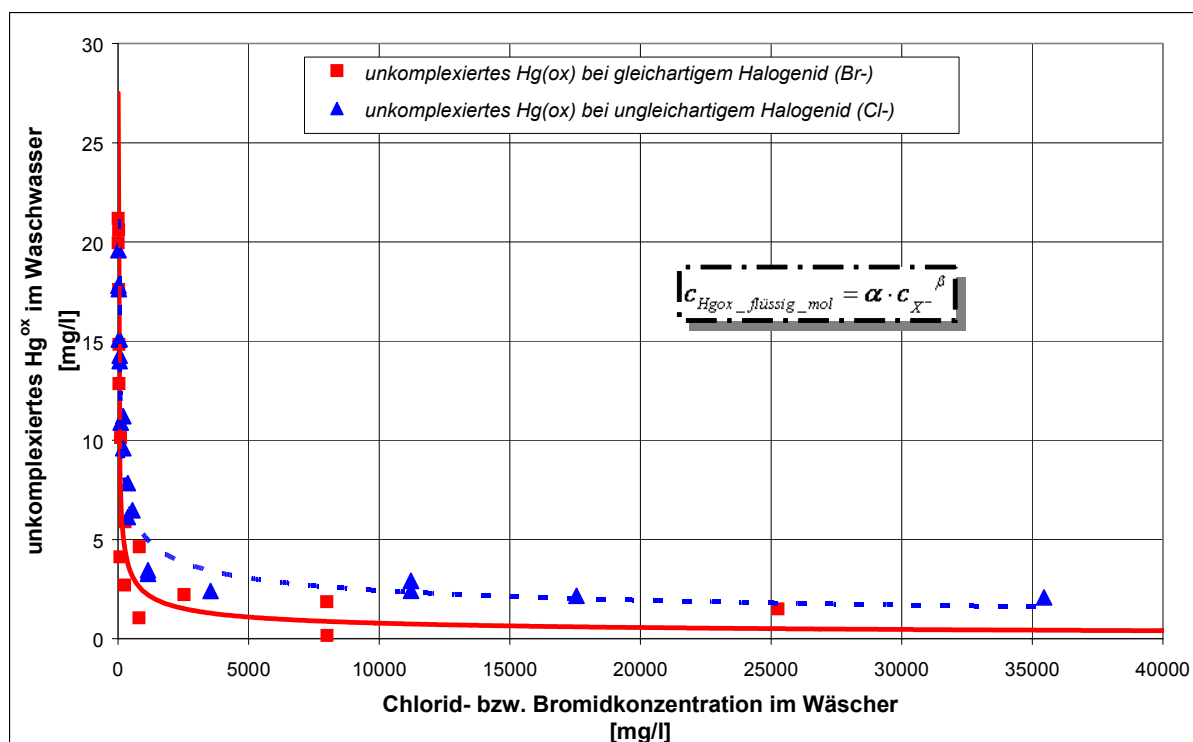


Abb. 13: Abhängigkeit der unkomplexierten Hg^{ox} -Konzentration (rückwärts über die Henry-Gleichung 9, Seite 22 aus der gemessenen Hg-Konzentration im Reingas berechnet) in der Waschlösung von der Chlorid- bzw. Bromidkonzentration

Anmerkung: Bei Darstellung der Chlorid- bzw. Bromid-Konzentration nicht in mg/l, sondern in mol/l kommen die Kurven nicht zur Deckung, sondern rücken noch weiter auseinander.

Die Komplexierung von HgCl_2 wie dann auch von HgBr_2 lässt sich jeweils in Form einer einfachen Potenzfunktion beschreiben (vgl. die beiden Regressionsgleichungen in Abb. 13). Gemäß Abb. 13 erscheint also die HgBr_2 -Komplexierung mit dem gleichartigen Halogenid (Bromid) effektiver als die HgBr_2 -Komplexierung mittels Chlorid. Berücksichtigt man diese Abhängigkeiten nun zusätzlich zu Gl. (9), so ergibt sich schließlich die gesuchte halbempirische Gleichung (11) zur Beschreibung der Hg-Gleichgewichtskonzentration im Reingas:

$$c_{\text{Hg}_{\text{ox_gas}}} = A \cdot (1 - \vartheta / 273,15) \cdot e^{\frac{B}{(\vartheta + 273,15)}} \cdot c_{\text{Hg}_{\text{ox_flüssig_insgesamt}}} \cdot C \cdot c_{X^-}^D \quad (11)$$

mit

als

$c_{\text{Hg}_{\text{ox_gas}}}$ Reingaskonzentration des oxidierten Hg $[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$

$c_{\text{Hg}_{\text{ox_flüssig_insgesamt}}}$ Gesamtkonzentration an Hg^{ox} im Wäscher $[\text{mg}/\text{l}]$

c_{X^-}	Halogenidkonzentration im Wäscher	[mg/l]
ϑ	Wäschertemperatur	[°C]

und mit den Anpassungskoeffizienten

A	Anpassungskoeffizient 1 (Gasgleichung, Temperatur, Dampfdruck)
B	Anpassungskoeffizient 2 (Dampfdruck)
C	Anpassungskoeffizient 3 (Komplexierungsfunktion)
D	Anpassungskoeffizient 4 (Komplexierungsfunktion).

Die Faktoren C und D sind dabei die empirischen Anpassungsfaktoren für die HgBr₂-Komplexierung.

Die Anpassungskoeffizienten A, B, C und D hängen von der Art des Quecksilber-Halogenids sowie dann auch von der Art des Halogenidzusatzes ab. Aus unseren Versuchsreihen zur Komplexierung von HgBr₂ mittels Zusätzen von Chlorid bzw. Bromid ergaben sich die in Tabelle 1 genannten Werte.

	A	B	C	D
ungleichartiger Halogenidzusatz (Chlorid)	3,59649E+18	-1,35137E+04	1,44927E+00	-2,44703E-01
gleichartiger Halogenidzusatz (Bromid)	3,59649E+18	-1,35137E+04	1,97058E+00	-3,26862E-01

Tabelle 1: Anpassungskoeffizienten in Gl. (11) für die Dampfdruckabsenkung durch Komplexierung von HgBr₂ mittels Chlorid bzw. mittels Bromid

Die halbempirische Gleichung (11) (bzw. Gl. (8) in Abschnitt 2) für die Komplexierung von HgBr₂ wurde wohlgermerkt nicht als Größengleichung formuliert, sondern als Zahlenwertgleichung. Die Gleichung wie auch ihre in Tab. 1 angegebenen Anpassungskoeffizienten sind daher an die oben genannten Einheiten gebunden.

Mit Gl. (11) und den in Tabelle 1 angegebenen Anpassungskoeffizienten ist es somit möglich, die im Fall HgBr_2 erreichbare minimale Hg^{ox} -Konzentration im Reingas nach sauren Wäschern (im Gleichgewichtszustand) zu berechnen.

Die Steuerung der Halogenidzugabe zwecks „quantitativer Hg-Abscheidung“ in der Rauchgaswäsche kann über eine Leitfähigkeitsmessung erfolgen. Diese Methode hat sich bei der BAYER AG in der Praxis bewährt. Betrieblich geht man allerdings weit über die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halogenid-Konzentrationen hinaus, da es bei hohen und gelegentlich stark schwankenden Hg-Frachten tatsächlich auf eine vollständige Komplexierung ankommt.

6 Schlussbemerkung

Es sei darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Arbeit – im Gegensatz zu anverwandten Untersuchungen (vgl. Keller /11/ zum Fall „Iod“) – ohne den Begriff des „Redox-Potenzials“ der Waschlösung auszukommen war. Das Redox-Potenzial kommt unseres Erachtens erst ins Spiel, wenn man in schwachsauren oder alkalischen Waschlösungen die reduzierenden Wirkungen (Freisetzung von Hg^{el}) mitberücksichtigen will.

Die vorliegende Arbeit ist ein erster Zwischenbericht zu Teilfragen einer von Prof. Dr.-Ing. B. Vosteen in 2002 angeregten Promotionsarbeit über die bromgestützte Hg-Abscheidung. Diese Arbeit erfolgt am Institut für Umwelttechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Institutsleiter: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Köser) im Rahmen des dort in 1993 mit Unterstützung der BAYER AG eingerichteten Forschungsschwerpunkts „Quecksilber“.

7 Quellenverzeichnis

/1/ Pohontsch, A.:

„Zum Verhalten von Quecksilber in Kessel, Nasswäsche und Tail-End-SCR der beiden Drehrohr-SVA VA1 und VA2“,

Diplomarbeit, BAYER AG, Leverkusen (Betreuer: Vosteen)

Hochschule Zittau/Görlitz (FH) – Fachbereich Maschinenwesen, 2000

/2/ Kanefke, R.:

„Durch Hg-Bromierung verbesserte Hg-Abscheidung aus den Kesselrauchgasen von Abfallverbrennungsanlagen und Kohlekraftwerken“,

Diplomarbeit, BAYER AG Leverkusen (Betreuer: Vosteen/Köser)

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002

/3/ Nolte, M.:

„Untersuchungen zur Hg-Abscheidung mittels Brom aus den Rauchgasen von Abfall-Verbrennungsanlagen und Kohle-Kraftwerken“,

Diplomarbeit, BAYER AG Leverkusen (Betreuer: Vosteen)

Technische Universität Clausthal, 2002

/4/ Hübner, S.:

„Optimierung der Verbrennung hochchlorierter Flüssigabfälle in Abfallverbrennungsanlagen“, Diplomarbeit, BAYER AG Leverkusen (Betreuer: Vosteen)

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Sozialwesen Zittau/Görlitz (FH)

– Fachbereich Maschinenwesen, 1999

/5/ Wieland, A.:

„Ein Beitrag zur Verbrennung hochchlorierter und hochbromierter Flüssigabfälle“,

Diplomarbeit, BAYER AG Leverkusen (Betreuer: Vosteen)

Montanuniversität Leoben, 2001

/6/ Vosteen.,B., Beyer, J., Bonkofer, T.-G. et al.:

„Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogenerter Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen“, Patentanmeldung BAYER AG, 2001

/7/ Vosteen.,B., Beyer, J., Bonkofer, T.-G. et al.:

“Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen“,

Patentanmeldung BAYER AG, 2002

/8/ Vosteen. B.:

„Emissionsminderung von Hg durch chlor- und bromgestützte Hg-Oxidation in Rauchgasen“, VDI-Wissensforum Seminar Nr. 431802: „Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken“, 29.-30. September 2003, Düsseldorf

/9/ Neumann, S.:

„Entfernung von Quecksilberdämpfen aus Abgasen mittels Absorption in oxidierenden Lösungen“, Dissertation, Universität Köln, 1997

/10/ Braun, H., Metzger, M. und Vogg, H.:

„Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Müllverbrennung“, Chem.-Ing.Techn. MS 1654/88

/11/ Keller, J.:

„Hg-Senke zur simultanen Eliminierung von Hg und J2 aus den Abgasen von Sondermüllverbrennungsanlagen“, VDI-Wissensforum Seminar Nr. 431801: „Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken“, 26.-27. September 2002, Düsseldorf

/12/ Vosteen, B.; Beyer, J.; Bonkhofer, T.-G.:

„Verhalten von Quecksilber in Rauchgasen von Verbrennungsanlagen“, VDI-Wissensforum Seminar Nr. 431801: „Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungstechniken“, 26.-27. September 2002, Düsseldorf

Danksagung

Wir danken den Studenten cand.-Ing. F. Bergmann^{)} und cand.-Ing. R. Stolle^{**)} für ihre engagierte Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche im Rahmen ihrer Studienarbeiten^{*)}.*

Besonderer Dank gilt dem Geschäftsbereich „BAYER Industry Services“ der BAYER AG, Leverkusen, für finanzielle Unterstützung bei der Hg-spezifischen Laborausstattung und bei den laufenden Kosten der Doktorarbeit von Herrn Dipl.-Ing. R. Kanefke. Nicht zuletzt ist auch den Herren Dipl.-Ing. C. Müller, Dipl.-Ing. J. Beyer und Dipl.-Phys. T.-G. Bonkhofer (alle „BAYER Industry Services“) zu danken.

^{*)} Bergmann, F.:

„Untersuchungen zum Desorptionsverhalten von Quecksilberverbindungen bei der nassen Quecksilberabscheidung“, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002/03

^{**)} Stolle, R.:

*„Untersuchungen zum Desorptionsverhalten von Quecksilberverbindungen aus Wäschern“
Studienarbeit im Rahmen des MLU-UST/BAYER AG Forschungsschwerpunktes „Quecksilberabscheidung“
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002/03*

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: HCl-Gehalt im sauren Wäscherwasser in Abhängigkeit von der 25 °C-Leitfähigkeit (Laboruntersuchungen, vgl. /4/)	3
Abb. 2: Prozentualer Anteil ζ von unkomplexiertem HgCl_2 im Verhältnis zu dem insgesamt im Waschwasser vorliegenden Quecksilberchlorid (Neumann /9/, berechnet nach Braun /10/)	7
Abb. 3: Versuchsstand zur Hg-Desorption aus Waschlösungen – Foto	10
Abb. 4: Versuchsstand zur Hg-Desorption aus Waschlösungen – Schema	11
Abb. 5: Erweiterter Versuchsstand zur Hg-Desorption mit drei Flaschen an Hg-haltiger Waschlösung in Reihe (Sicherstellung des Gas-/Flüssigkeits-Gleichgewichts)	12
Abb. 6: Zusammenhang zwischen der erforderlichen Schranktemperatur (Soll-Temperatur) und der erwünschten Wäscher-Temperatur (Ist-Temperatur)	13
Abb. 7: Schema der Normal-Installation der vier Konti-Hg-Messgeräte HM1400 der Firma DURAG/Verewa im Labor	14
Abb. 8: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit von der Temperatur der wässrigen HgBr_2 -Lösung	16
Abb. 9: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit von der Hg-Konzentration (aus HgBr_2) der auf 60 °C gehaltenen wässrigen Lösung	17
Abb. 10: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit vom Halogenidgehalt der Waschlösung bei 60 °C („Dampfdruckabsenkung infolge Komplexierung“)	18
Abb. 11: Hg-Konzentration im Reingas nach Wäscher in Abhängigkeit vom pH-Wert der HgBr_2 -haltigen Waschlösung bei 60 °C (Zugabe von Schwefelsäure)	20
Abb. 12: Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten H von der Wäschertemperatur am Beispiel einer rein wässrigen HgBr_2 -Lösung von 20 mg Hg/l (ohne Zusatz von Halogeniden)	21
Abb. 13: Abhängigkeit der unkomplexierten Hg^{ox} -Konzentration (rückwärts über die Henry-Gleichung 9, Seite 22 aus der gemessenen Hg-Konzentration im Reingas berechnet) in der Waschlösung von der Chlorid- bzw. Bromidkonzentration	23