

Wechselwirkungen bei der Abscheidung von Schwefeldioxid und Quecksilber durch nasse Rauchgasentschwefelungsanlagen

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Barna Heidel
aus Neumarkt (Rumänien)

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing Heinz Köser

Tag der Mündlichen Prüfung: 16.10.2015

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
2015

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart. Mein Dank gilt Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Meinem Mitberichter Prof. Dr.-Ing. Heinz Köser möchte ich für die Übernahme der Zweitkorrektur danken.

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden teilweise durch finanzielle Unterstützung im Rahmen von industriegeförderten Forschungsprojekten ermöglicht. Für die produktiven Diskussionen bei Projekttreffen und die fruchtbare Zusammenarbeit in Form von gemeinsamen Veröffentlichungen möchte ich Prof. Dr.-Ing. Harald Thorwarth und Melanie Hilber danken.

Ebenso danke ich der Max-Buchner-Forschungstiftung für die Förderung weiterer Teile dieser Arbeit.

Meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Abteilung für Brennstoffe und Rauchgasreinigung danke ich für die intensiven fachlichen Diskussionen. Tobias Schwämmle gilt mein Dank für die gelebte positive Synergie zwischen unseren Forschungsfeldern. Auch für die umfangreiche Unterstützung durch Wolfgang Roß und das IFK Brennstoff- und Aschelabor bin ich sehr dankbar. Ein weiteres Dankeschön möchte ich Barbara Klein aussprechen, die entscheidende Impulse für meine Arbeit durch die richtigen Fragen zur rechten Zeit gesetzt hat.

Vladimir Stack begleitete mich bei meinem ersten Kontakt mit Quecksilber. Für seine ansteckende Begeisterung für dieses faszinierende Element und die unschätzbare wertvolle Motivation, die er mir vermittelt hat, möchte ich ihm meinen besonderen Dank aussprechen.

„Das wird super!“

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	V
Abstract	IX
Kurzfassung	X
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation für die vorliegende Arbeit	2
1.2 Schadstoffe in kohlestämmigen Rauchgasen.....	5
1.3 Anthropogene Schwefeldioxidemissionen	6
1.4 Der globale Quecksilberkreislauf	8
1.5 Zielstellung und Methodik der vorliegenden Arbeit.....	12
2 Rauchgaskomponenten und Emissionsminderungsmaßnahmen.....	13
2.1 Rauchgasreinigungsverfahren fossil befeuerter Kraftwerke	15
2.1.1 Rauchgasentstickung und Nebenreaktionen am SCR-DeNO _x -Katalysator.....	16
2.1.2 Staubabscheidung in kohlebefeuereten Kraftwerken.....	19
2.1.3 Verfahren zur Minderung von SO ₂ -Emissionen.....	20
2.1.4 Überblick zur Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen	23
2.2 Detaillierte Betrachtung der ablaufenden Prozesse bei der Rauchgasentschwefelung.....	26
2.2.1 Stoffübergang und Reaktionen im Sprühnebel.....	26
2.2.2 Reaktionen des gelösten SO ₂ in der REA-Suspension	28
2.2.3 Verbesserung der SO ₂ -Abscheidung durch Additive	31
2.2.4 Absorption von HgCl ₂ im REA-Prozess	34
2.2.5 Komplexbildung in REA-Suspensionen.....	35
2.2.6 Redoxreaktionen von gelösten Hg ²⁺ -Verbindungen in REA Suspensionen	42
2.2.7 Kinetik der Reaktionen von Hg ²⁺ -Verbindungen in REA Suspensionen	46
2.2.8 Adsorption von gelösten Hg ²⁺ -Verbindungen in REA Suspensionen	48

3	Beschreibung der Messverfahren und Versuchsanlagen	50
3.1	Eingesetzte Mess- und Analyseverfahren	50
3.2	Beschreibung der verwendeten Versuchsanlagen	51
3.3	Stoffbilanzen für die Auswertung der Versuche.....	53
4	Experimentelle Untersuchung zum Verhalten von SO₂ und Hg- Verbindungen in der nassen Rauchgasentschwefelung.....	55
4.1	SO ₂ - und Hg-Abscheidung unter stationären Referenzbedingungen	55
4.2	Einfluss von Suspensions- und Betriebsparametern auf die SO ₂ - und Hg-Abscheidung	58
4.2.1	Einfluss der Temperatur auf den Absorptionsprozess und auf die Hg-Partitionierung.....	58
4.2.2	Einfluss des L/G-Verhältnisses auf die Absorption von SO ₂ und HgCl ₂	61
4.2.3	Absorption von elementarem Quecksilber	62
4.2.4	Einfluss des pH-Wertes auf das Verhalten von SO ₂ und Hg in der REA.....	64
4.2.5	Einfluss der Hg ^{2+(aq)} -Konzentration auf Hg ⁰ -Reemissionen.....	67
4.2.6	Untersuchungen zur Wechselwirkung von S(IV)- und Hg ²⁺ -Verbindungen	70
4.2.7	Effekt der Halogenidkonzentration der Suspension	77
4.2.8	Validierung der Ergebnisse durch Versuche mit realer REA-Suspension	87
4.3	Einsatz von Additiven zur Verbesserung der SO ₂ -Abscheidung.....	91
4.3.1	Verbesserung der SO ₂ -Abscheidung durch Calciumoxid	91
4.3.2	Verbesserung der SO ₂ -Abscheidung durch organische Additive	93
4.3.3	Einfluss organischer Additive auf das Verhalten von Quecksilber.....	100
4.4	Hg ⁰ -Reemissionen bei der Alkalisierung von REA-Abwässern.....	103
5	Zusammenfassung und Ausblick	110
6	Literaturverzeichnis	114

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a	m^2	effektive Stoffübertragungsfläche
c	mol/l, g/l	Konzentration in Lösung
\check{c}	-	kovalente Bindungsstärke
C	K	stoffabhängige Konstante
d	-	sterischer Parameter
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
e	-	ionische Bindungsstärke
E	V	Halbzellenpotential
h	-	Lewis-Härteparameter
H	mol/l/Pa	Henry-Koeffizient
i	-	Komponente
k	1/s, mol/l/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	-	Gleichgewichts-, Bildungs-, Säurekonstante
L	-	Ligand
m	-	Ladung
\dot{m}	g/s	Massenstrom
\dot{n}	mol/s	Stoffstrom
pH	-	neg. dekad. Logarithmus der $H_3O^+_{(aq)}$ -Aktivität
pK_s	-	neg. dekad. Logarithmus der Säurekonstanten K_s
RR	%	Abscheidegrad
t	s	Zeit
T	° C, K	Temperatur
V	l	Volumen
\dot{V}	m^3/s , l/min	Volumenstrom
x	-	Anzahl
$[X]$	mol/l, g/l	Konzentration der Komponente X in Lösung
y	%, Pa, $\mu g/m$	Partialdruck, Gasphasenkonzentration
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
δ	m	Grenzschichtdicke
θ	° C, K	Referenztemperatur
\uparrow	-	Desorption in die Gasphase

Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
I, II, IV,V, VI	Oxidationszahlen
BRIICS	Brasilien, Russland, Indien, Indonesien, China, Südafrika
DBA	Handelsname für ein Gemisch verschiedener Dicarbonsäuren
DeNO _x	Entstickung
E-Filter	Elektro-Partikelabscheider
Gew.-%	Konzentration bezogen auf die Masse
Gl.	Gleichung
HSAB	harte und weiche Säuren und Basen
IEA	International Energy Agency
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
Redox	Reduktions- / Oxidationspotential
Regavo	regenerativer Gasvorwärmer
SCR	selektiv-katalytische Reduktion
STP	Normbedingungen (0 °C, 1,013 bar)
Vol.-%	Konzentration bezogen auf das Volumen

Indizes

Hochgestellt	Bedeutung	Tiefgestellt	Bedeutung
Abluft	Austritt Sumpfbelüftung	A	Lewis-Säure
aus	Austritt	B	Lewis-Base
ein	Eintritt	e	Elektron
n	Anzahl	ges	gesamt
m	Ionenladung	i	Komponente
T	gesamt	n	Anzahl
0	Standard	RG	Rauchgas
*	im Gleichgewicht	STP	Standardbedingungen (0 °C, 1,013 bar)
		waf	wasser- und aschefreier Zustand
		(g)	in der Gasphase
		(aq)	in Lösung

Chemische Verbindungen

Neutrale Verbindungen	Stoff	Geladene Verbindungen	Stoff
Al	Aluminium	A^{2-}	zweifach deprotonierte Disäure
BaSO ₄	Bariumsulfat	Br ⁻	Bromid-Anion
Br	Brom	Ca ²⁺	Calcium(II)-Kation
CaCO ₃	Calciumcarbonat	CH ₃ COO ⁻	Acetat-Anion
CaO	Calciumoxid	Cl ⁻	Chlorid-Anion
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid	[ClSO ₂] ⁻	Chlorido-S(IV)oxo-Ligand
CaSO ₃	Calciumsulfid	CO ₃ ²⁻	Carbonat-Anion
CaSO ₄	Anhydrit	F ⁻	Fluorid-Anion
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Gips	HA ⁻	einfach deprotonierte Disäure
Cl	Chlor	HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat-Anion
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	H ₃ O ⁺	Oxonium-Ion
CuFeS ₂	Chalkopyrit	Hg ₂ ²⁺	Quecksilber(I)-Kation
CuS	Kupfersulfid	Hg ²⁺	Quecksilber(II)-Kation
FeCl ₃	Eisen(III)Chlorid	[Hg(SO ₃) ₂] ²⁻	Disulfitomercurat(II)
F	Fluor	[Hg(SO ₄) ₂] ²⁻	Disulfatomercurat(II)
Fe	Eisen	[HgBr] ⁺	Bromidoquecksilber(II)
FeS	Pyrit	[HgBr ₃] ⁻	Tribromidomercurat(II)
HCOOH	Ameisensäure	[HgBr ₄] ²⁻	Tetrabromidomercurat(II)
H ₂ SO ₃	Schweflige Säure	[HgBr ₂ Cl ₂] ²⁻	Dibromidodichloridomercurat(II)
Hg	Quecksilber	[HgCl] ⁺	Chloridoquecksilber
HgBr ₂	Quecksilber(II)Bromid	[HgCl ₃] ⁻	Trichloridomercurat(II)
Hg ₂ Br ₂	Quecksilber(I)Bromid	[HgCl ₄] ²⁻	Tetrachloridomercurat(II)
HgC ₂ O ₄	Quecksilber(II)Oxalat	[Hg(ClSO ₂) ₄] ²⁻	Tetrachlorido-S(IV)oxomercurat(II)
HgCl ₂	Quecksilber(II)Chlorid	[HgCl ₂ SO ₃] ²⁻	Dichloridosulfitomercurat(II)
Hg ₂ Cl ₂	Quecksilber(I)Chlorid	[HgF] ⁺	Fluoridoquecksilber(II)
Hg ₂ I ₂	Quecksilber(I)Iodid	[HgI] ⁺	Iodidoquecksilber
HgI ₂	Quecksilber(II)Iodid	[HgI ₃] ⁻	Triiodidomercurat(II)
Hg(NO ₃) ₂	Quecksilber(II)Nitrat	[HgI ₄] ²⁻	Tetraiodidomercurat(II)
HgO	Quecksilber(II)Oxid	HS ⁻	Hydrogensulfid-Anion
Hg(OH) ₂	Quecksilber(II)Hydroxid	HSO ₃ ⁻	Hydrogensulfit-Anion
Hg ₂ (OH) ₂	Quecksilber(I)Hydroxid	Me ⁿ⁺	Metall(n)-Kation
HgOHCl	Quecksilber(II)Hydroxichlorid	Mn ²⁺	Mangan(II)-Kation
HgS	Quecksilber(II)Sulfid	Mn ⁴⁺	Mangan(IV)-Kation
HgSO ₃	Quecksilber(II)Sulfit	NO ₃ ⁻	Nitrat-Anion
HgSO ₄	Quecksilber(II)Sulfat	OH ⁻	Hydroxid-Anion
Hg ₂ SO ₄	Quecksilber(I)Sulfat	S ²⁻	Sulfid-Anion
H ₂ A	zweiprotonige Säure	SO ₃ ²⁻	Sulfit-Anion

H ₂ O	Wasser	SO ₄ ²⁻	Sulfat-Anion
HCl	Chlorwasserstoff	S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfat-Anion
HBr	Bromwasserstoff		
HI	Iodwasserstoff		
I	Iod		
KCl	Kaliumchlorid		
MgSO ₄ ·H ₂ O	Kieserit		
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Bittersalz		
MnO ₂	Braunstein		
N ₂	Stickstoff		
NaCl	Natriumchlorid		
NaOH	Natriumhydroxid		
Na ₂ S	Natriumsulfid		
NiS	Nickelsulfid		
NH ₃	Ammoniak		
NO _x	Summe Stickoxide		
O ₂	Sauerstoff		
PbS	Bleisulfid		
S	Schwefel		
SO ₂	Schwefeldioxid		
SO ₃	Schwefeltrioxid		
SO _x	Summe Schwefeloxide		
Se	Selen		
TiO ₂	Titandioxid		
ZnS	Zinksulfid		
V ₂ O ₅	Vanadium(V)Oxid		

Abstract

The wet flue gas desulfurization process enables the removal of sulfur dioxide (SO_2) and water soluble mercury compounds (e.g. HgCl_2) from coal derived flue gas. The aim of this work is to improve the state of science about the absorption of these compounds and their subsequent reactions in the liquid phase of the slurry. For that purpose, experiments are carried out on a continuously operated lab-scale wet flue gas desulfurization test-rig.

The removal rate of SO_2 is strongly dependent on the concentration gradient in the liquid boundary layer. Thus, measures leading to a decrease in concentration of physically dissolved SO_2 promote its absorption rate. In this context, the addition of dicarboxylic acids to the slurry enhances the SO_2 removal rate significantly. For operating conditions of the test-rig which enable high SO_2 removal rates, gaseous HgCl_2 is absorbed almost completely.

As a consequence of redox reactions in the liquid phase of the slurry, the reemission of elemental mercury is observed. Within this work, the interaction of HgCl_2 with gypsum particles, ligands and reducing agents is investigated in detail. Formation constants, inert redox character and volatility of halogenidomercurate(II)-complexes increase in the order $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. The interaction of HgCl_2 with dissolved sulfite is diverse. For low sulfite-concentrations, the share of reactive HgCl_2 and thus the reemission of elemental mercury are decreased due to the formation of sulfitomercurate(II)-complexes and particle bound mercury compounds. In contrary, for elevated concentrations and pH-value, sulfite acts as an effective reducing agent for HgCl_2 , promoting reemissions of elemental mercury. For pH-values higher than pH 8, the chemical reducing of HgCl_2 by the hydroxide ion is gaining increasing importance. The addition of organic acids to the slurry leads to decreasing redox-potentials and subsequent increasing reemissions of mercury. The reducing strength of organic acids depends on their functional groups and the chain length.

Kurzfassung

Die nasse Rauchgasentschwefelung ermöglicht die Abscheidung von Schwefeldioxid (SO_2) und wasserlöslichen Quecksilberverbindungen (z.B. HgCl_2) aus Rauchgasen fossil befeuerter Kraftwerke. Diese Arbeit soll zu einem verbesserten Verständnis der Vorgänge während der Absorption dieser Schadstoffe und ihrer Folgereaktionen in der wässrigen Phase der Suspension beitragen. Hierfür werden experimentelle Untersuchungen an einer kontinuierlich betriebenen Rauchgasentschwefelungsanlage im Labormaßstab durchgeführt.

Der SO_2 -Abscheidegrad wird wesentlich vom treibenden Konzentrationsgefälle in der Phasengrenzschicht bestimmt. Folglich wird er durch jede Maßnahme erhöht, die zu einer Verringerung der Konzentration von physikalisch gelöstem SO_2 in der Phasengrenzschicht führt. Aus diesem Grund kann durch Zusatz von Dicarbonsäuren zur Suspension eine deutliche Erhöhung des SO_2 -Abscheidegrades erzielt werden. Für Betriebsparameter, die einen hohen SO_2 -Abscheidegrad erlauben, wird HgCl_2 ebenfalls nahezu quantitativ aus der Gasphase abgeschieden.

Als Folge von Redoxreaktionen in der flüssigen Phase kann die Reemission von elementarem Quecksilber aus der Suspension ausgelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Wechselwirkung von HgCl_2 mit Gipspartikeln sowie Komplexliganden und Reduktionsmitteln detailliert untersucht. Die Bildungskonstanten, der inerte Redox-Charakter und die Flüchtigkeit der Halogenidomercurat(II)-Komplexe nimmt in der Reihenfolge $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zu. Gelöste Sulfite können konzentrationsabhängig auf vielfältige Art mit HgCl_2 wechselwirken. Für geringe Sulfit-Konzentrationen werden der Anteil von reaktivem HgCl_2 und damit die Hg^0 -Reemission durch die Bildung von Sulfitomercurat(II)-Komplexen und partikelgebundenen Quecksilberverbindungen gesenkt. Andererseits ist das Sulfit-Anion insbesondere für höhere Konzentrationen und pH-Werte ein effektives Reduktionsmittel und bewirkt signifikante Quecksilber-Reemissionen. Ähnliches gilt für das Hydroxid-Anion, das für pH-Werte über pH 8 die Rolle des dominanten Reduktionsmittels für HgCl_2 übernimmt. Organische Säuren beeinflussen in Abhängigkeit ihrer funktionellen Gruppen und Kettenlänge das Redoxpotential der Suspension und hierzu proportional die Reemission von Quecksilber.

1 Einleitung

Der Primärenergieträger Kohle ist eine der wichtigsten Säulen für die Deckung des weltweiten Energiebedarfs. Die Bedeutung der Kohle für die Energieversorgung wird vor dem Hintergrund der Zunahme des Energieverbrauchs im asiatischen Raum in den kommenden Jahrzehnten deutlich anwachsen. Hieraus resultiert eine erwartete Zunahme der thermischen Verwertung von Kohle um über 20 % bis zum Jahr 2035 [1]. Der bedeutendste Verwertungspfad von Kohle ist ihre Umwandlung zu elektrischer Energie. Fossil befeuerte Kraftwerke bilden aktuell das Rückgrat der Stromerzeugung, wobei über 40 % des globalen Stromverbrauchs allein durch die thermische Umsetzung von Kohle in Kraftwerken gedeckt werden. Studien zeigen, dass trotz umfangreicher Bemühungen den Anteil der Stromerzeugung aus erneuerbaren Quellen auszubauen, deren weltweite Bedeutung in den kommenden Jahrzehnten die der Kohleverstromung nicht einholen wird [1], [2]. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe setzt in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung Schadgase wie Schwefeldioxid (SO_2) und das Schwermetall Quecksilber (Hg) frei. Die Emission dieser Rauchgaskomponenten ist verantwortlich für zahlreiche ökologische und wirtschaftliche Schäden. Aus diesem Grund werden weltweit Bestrebungen unternommen, diese Schadstoffe weitestgehend aus dem Rauchgas abzutrennen.

Die nasse Rauchgasentschwefelung mit Kalkstein als Absorptionsmittel (REA) ist heute Stand der Technik in Kohlekraftwerken für die Abtrennung von SO_2 aus Rauchgasen. Diese Technologie bietet den Vorteil, neben SO_2 weitere wasserlösliche Schadstoffe aus dem Rauchgas zu entfernen. Zu diesen Schadstoffen gehören auch bestimmte gasförmige Hg-Verbindungen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften sind die für die Abscheidung von SO_2 bekannten Mechanismen jedoch nicht ohne weiteres auf Hg übertragbar. Die Optimierung der nassen REA für die Abscheidung von SO_2 und Hg erfordert daher ein weiterführendes Verständnis der Wechselwirkung zahlreicher Komponenten der Gas- und Flüssigphase. Die erwünschte stoffliche Verwertung des abgeschiedenen SO_2 als Wertstoff setzt eine ganzheitliche Bilanzierung aller ein- und austretenden Stoffströme voraus. Dadurch rücken auch Folgereaktionen von Hg- und Schwefelverbindungen in der Gips- und Abwasseraufbereitung der REA in den Fokus der Aufmerksamkeit.

1.1 Motivation für die vorliegende Arbeit

Die zuverlässige Versorgung der Menschheit mit elektrischer Energie ist ein unentbehrlicher Faktor für die wirtschaftliche und technologische Entwicklung und gesellschaftlichen Wohlstand. Große Anteile der Weltbevölkerung hatten bisher keinen, oder nur beschränkten Zugang zu dieser Energieform. Aus dem rapiden wirtschaftlichen Wachstum ehemaliger Schwellen- und Entwicklungsländer und dem Streben der Gesellschaft nach einem besseren Lebensstandard resultiert ein stetig steigender globaler Energiebedarf. Als Konsequenz daraus wird trotz Bemühungen zur Einsparung von Energie durch Effizienzsteigerung eine Erhöhung des globalen Energieverbrauchs um rund 33 % im Zeitraum von 2013 bis 2035 erwartet.

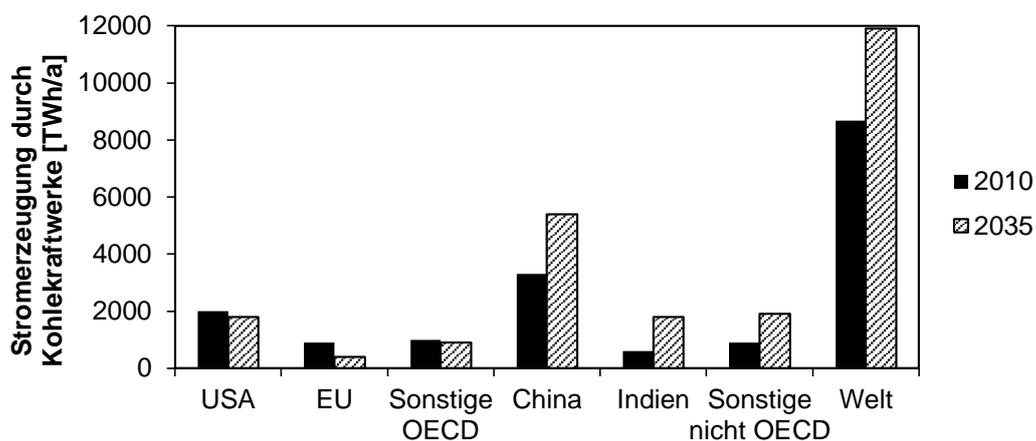


Abbildung 1.1: Stromerzeugung durch Kohlekraftwerke im Jahr 2010 und Prognose nach dem „New Policies Scenario“ der IEA im Jahr 2035 (Zahlen aus [1])

Für die in Abbildung 1.1 dargestellte globale Stromerzeugung durch kohlebefeuerte Kraftwerke wird bis zum Jahr 2035 ein Zuwachs von 37 % im Vergleich zum Jahr 2010 prognostiziert. Während für die Wirtschaftsregionen der EU und der USA ein Rückgang der Kohleverstromung erwartet wird, nimmt die Stromerzeugung aus Kohle in Asien und im nicht-OECD Raum überproportional zu [1]. Um den global steigenden Energiebedarf zu decken, werden unterschiedliche Energieumwandlungstechnologien und Energieträger ihren Beitrag leisten müssen. Dies führt zu einer veränderten globalen Energielandschaft, in der die thermische Umwandlung des Primärenergieträgers Kohle zur Erzeugung von Wärme und elektrischer Energie eine wesentliche Säule darstellen wird. Der Brenn- und Rohstoff Kohle wird weiterhin auch in industriellen Prozessen, wie der Stahl- und Schwerindustrie unverzichtbar bleiben [3]. Bedingt durch den weltweit höheren Energiebedarf und der räumlichen Verlagerung

von Lagerstätte und Verwertung entsteht in zunehmendem Maße ein globaler Markt für Kohlen mit hohem kalorischem Heizwert. Diese Entwicklung führt zu stetig steigender Anforderung an die Flexibilität von steinkohlebefeuelten Verbrennungsanlagen bezüglich der Qualität und Zusammensetzung des eingesetzten Brennstoffes. Für Braunkohlen gilt dies nur eingeschränkt, da aufgrund ihres geringeren spezifischen Energiegehaltes der Transport zumeist nicht wirtschaftlich ist. Aus Abbildung 1.2 wird die Zunahme der Steinkohleimporte im Vergleich zu konstant niedrigen, bzw. sogar Nettoexporten von Braunkohle der Bundesrepublik Deutschland seit dem Jahr 1990 deutlich.

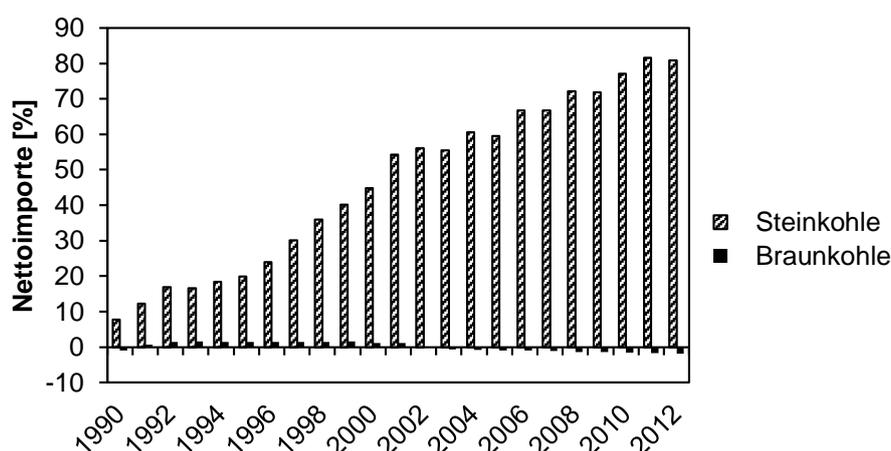


Abbildung 1.2: Entwicklung der Nettoimporte von Stein- und Braunkohlen der Bundesrepublik Deutschland von 1992 bis 2012 (Zahlen aus [3])

Vor dem Hintergrund des durch den Ausstoß an Treibhausgasen vorangetriebenen Klimawandels, zu dem die Verbrennung von fossilen Energieträgern einen signifikanten Beitrag leistet, ist der Ausbau und die Integration von erneuerbaren Energiequellen in den Energiemix wünschenswert. Die daraus resultierende dezentrale Einspeisung von volatilem erneuerbarem Strom in das Stromnetz muss folglich durch eine angepasste Fahrweise konventioneller Kraftwerke kompensiert werden. Hieraus ergibt sich eine weitere Forderung nach Flexibilisierung von Kohlekraftwerken bezüglich der Kraftwerkslast, also der erzeugten elektrischen Leistung und der Laständerungsgeschwindigkeit [4],[5].

Mit der thermischen Verwertung von Kohle sind stets Emissionen von Schadstoffen verbunden. Hierzu zählen nicht nur Emissionen in die Luft, sondern auch die im Kraftwerksprozess anfallenden festen Nebenprodukte und Abwässer. Aus der prognostizierten zukünftigen Entwicklung der globalen Energielandschaft lassen sich drei

wesentliche Argumente für die Weiterentwicklung der Minderungsmaßnahmen dieser Schadstoffe ableiten:

Zum ersten erfordert die weltweit steigende verfeuerte absolute Menge an Kohle und anderen fossilen Energieträgern effizientere Verfahren zur Emissionsminderung um die Belastung der Umwelt nicht im gleichen Maße zu erhöhen. Vielmehr ist es anzustreben, durch verbesserte Abscheidetechnologien auch die derzeit emittierten Schadstofffrachten zu reduzieren.

Zum zweiten müssen technische Verfahren und Anlagen zur Emissionsminderung aus emissionsrechtlichen und wirtschaftlichen Gründen die zukünftigen Anforderungen nach verbesserter Brennstoff- und Lastflexibilität erfüllen. Dies bedeutet, dass geltende Emissionsgrenzwerte auch im Schwachlastbetrieb, bei dynamischen Übergangszuständen und für Brennstoffe mit geringerer Qualität eingehalten werden müssen. Dies gilt insbesondere für Energieversorgungskonzepte mit einem hohen Anteil an volatilen erneuerbaren Energieträgern.

Die dritte Herausforderung ergibt sich aus der öffentlichen Wahrnehmung für die Nachhaltigkeit von technischen Prozessen und dem stetig wachsenden ökologischen Bewusstsein in der Gesellschaft. Für im Wettbewerb stehende Betreiber von technischen Feuerungsanlagen wird neben der zunehmenden Verschärfung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte auch die nachgewiesene Umweltverträglichkeit des erzeugten Produktes zu einem Qualitätsmerkmal und damit zu einem entscheidendem Faktor für den Markterfolg.

Der bestehende Stand des Wissens über die Reinigung und Aufbereitung von Kraftwerkshaupt- und Nebenproduktströmen kann die Auswirkungen dieser neuen Herausforderungen nicht vollständig abbilden. Zur Beantwortung der resultierenden aktuellen und zukünftigen Fragestellungen bei der Emissionsminderung kohlebefeuerter Kraftwerke soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten. Der Fokus der Untersuchungen wird auf die Abscheidung von SO_2 und Hg, zwei wesentliche Schadstoffe in kohlestämmigen Rauchgasen, durch das nasse Rauchgasentschwefelungsverfahren gelegt. Das Ziel der Arbeit ist die Identifikation und Quantifizierung von Mechanismen und Betriebsparametern, die unter Berücksichtigung der zukünftigen Anforderungen an Kraftwerke, die zuverlässige und effiziente Abscheidung und Rückhaltung dieser Schadstoffe ermöglichen. Im Themenkomplex der Entschwefelung wird

der Zusatz von Additiven zur Waschsuspension für eine Verfahrensoptimierung evaluiert. Bei der Abscheidung von Quecksilber durch Rauchgaswäscher besteht vor allem in der Vermeidung der Wiederfreisetzung von bereits abgeschiedenem Quecksilber (Reemission) noch wesentliches Verbesserungspotential. In diesem Zusammenhang werden auch Folgereaktionen von aus dem Rauchgas abgeschiedenen Quecksilberverbindungen in der Abwasseraufbereitung betrachtet.

1.2 Schadstoffe in kohlestämmigen Rauchgasen

Neben den Hauptelementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten Kohlen weiterhin inerte Bestandteile wie z.B. Wasser sowie mineralische Substanzen und Spurenelemente. Die konkrete Zusammensetzung individueller Kohlen hängt eng mit ihrer Entstehungsgeschichte zusammen. In einem kontinuierlichen Prozess über Zeiträume von Jahrtausenden wird die organische Ausgangssubstanz nach und nach zu Torf, Braunkohle, bituminöser Kohle, Steinkohle bis hin zu Anthrazit umgewandelt [6]. Mit zunehmendem Inkohlungsgrad nehmen dabei der Anteil an Kohlenstoff und der Heizwert zu, während die Gehalte an Wasser und flüchtigen Bestandteilen sinken.

Bei der Verbrennung von Kohle entstehen gasförmige Verbrennungsprodukte sowie feste Verbrennungsrückstände. Die gasförmigen Hauptkomponenten der Rauchgase sind Stickstoff (N_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasser (H_2O). Zusätzlich enthält kohlestämmiges Rauchgas in verfahrens- und brennstoffabhängiger Konzentration Stickoxide (NO_x), Schwefeloxide (SO_x) und weitere Verunreinigungen. Die festen Verbrennungsrückstände teilen sich in die Kesselasche und die mit dem Rauchgas mitgetragene Flugaschefraktion auf.

Bedingt durch die Abkühlung der Rauchgase kommt es zu zahlreichen temperaturabhängigen Reaktions-, Adsorptions- und Kondensationsvorgängen zwischen der festen und gasförmigen Phase. Eine Abschätzung der Partitionierung der Spurenbestandteile des Brennstoffes auf die unterschiedlichen Stoffströme im Kraftwerksprozess wird durch den Vergleich ihrer individuellen Flüchtigkeit ermöglicht [7]. Dabei reichern sich schwerflüchtige Brennstoffkomponenten vorzugsweise in der Kesselasche an, mittelflüchtige lagern sich bei niedrigeren Temperaturen an der Flugasche an, während die leichtflüchtigen auch bei niedrigen Temperaturen bevorzugt in der Gasphase verbleiben. Die Gruppe der leichtflüchtigen Schadstoffe verbleibt somit zu

hohen Anteilen im Rauchgas und wird kaum in partikelgebundener Form aus dem Kraftwerksprozess ausgeschleust.

Aufgrund seiner ausgeprägt hohen Flüchtigkeit nimmt Quecksilber eine Sonderstellung innerhalb der betrachteten Elemente ein. Hierin liegt seine umfassende Mobilisierung und bei hohen Temperaturen nahezu ausschließlicher Partitionierung in die Gasphase begründet. Dies gilt in abgeschwächter Form auch für Selenverbindungen. Ebenfalls zu den leichtflüchtigen Spurenelementen werden die Halogene gezählt. Diese treten in Rauchgasen vor allem in Form von wasserlöslichen Halogenwasserstoffen auf.

1.3 Anthropogene Schwefeldioxidemissionen

Schwefeloxide sind Oxidationsprodukte des Elementes Schwefel, das zu den Chalkogenen, also der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems gezählt wird. In der Natur kommt Schwefel sowohl gediegen als auch in Form von anorganischen Verbindungen vor. In seiner elementaren Form handelt es sich bei Schwefel um einen gelben, nichtmetallischen Feststoff, der eine Vielzahl allotroper Modifikationen bildet. In der Erdkruste kommt Schwefel zu einem Anteil von $4,8 \cdot 10^{-3}$ vor [8]. Häufige mineralische Schwefelverbindungen sind die Sulfide FeS_2 (Pyrit), PbS (Bleiglanz), ZnS (Sphalerit), CuFeS_2 (Chalkopyrit) und die Sulfate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips), CaSO_4 (Anhydrit), $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kieserit), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Bittersalz) und BaSO_4 (Schwerspat) [9]. Für biologische Prozesse spielt Schwefel eine wichtige Rolle, da er als Bestandteil von bestimmten Aminosäuren ein Baustein der Proteine von Lebewesen ist. Weiterhin verwenden bestimmte Mikroorganismen Schwefelverbindungen für biochemische anaerobe Energieumwandlungsprozesse. In Kohle liegt Schwefel als anorganisches Metallsulfid (vor allem FeS_2) im mineralischen Anteil und in der organischen Phase, eingebaut in die hochmolekulare Struktur des Kohlenstoffgerüsts vor. Der Schwefelanteil in Kohlen liegt typischerweise zwischen 0,5 und 2 Gew.-%, wobei besonders schwefelreiche Kohlen Gehalte bis 6 % aufweisen können [10]. Bei der Verbrennung von Kohle in technischen Prozessen entsteht hauptsächlich gasförmiges Schwefeldioxid in Konzentrationen in der Größenordnung von $\text{g/m}^3_{\text{STP}}$. SO_2 ist ein wasserlösliches, giftiges Schadgas [11], das in der Umwelt durch Oxidation in Lösung Schwefelsäure bildet. In geringeren Konzentrationen und in Abhängigkeit von der Rauchgasatmosphäre und der Konfiguration der installierten Rauchgasreini-

gungsanlagen entsteht neben SO_2 auch Schwefeltrioxid (SO_3). SO_3 ist das Anhydrid der Schwefelsäure und eine stark hygroskopische, giftige Substanz, die heftig mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure reagiert. Hohe Konzentrationen von SO_3 im Rauchgas setzen den Säuretaupunkt herab. Dadurch wird an kalten Stellen im Rauchgasweg die Korrosion von Anlagenkomponenten durch Kondensation von Schwefelsäure beschleunigt. Die Summe beider Schwefeloxide in Rauchgasen wird als SO_x bezeichnet. Emissionen dieser Schadgase tragen zur Entstehung von sauren Niederschlägen und Smog bei. Damit gefährdet die Emission von Schwefeloxiden in erheblichem Maße die Umwelt und verursacht einen ernstzunehmenden volkswirtschaftlichen Schaden [12]. Die weltweiten anthropogenen Emissionen von SO_2 betragen im Jahr 2011 insgesamt 101 Tg [13].

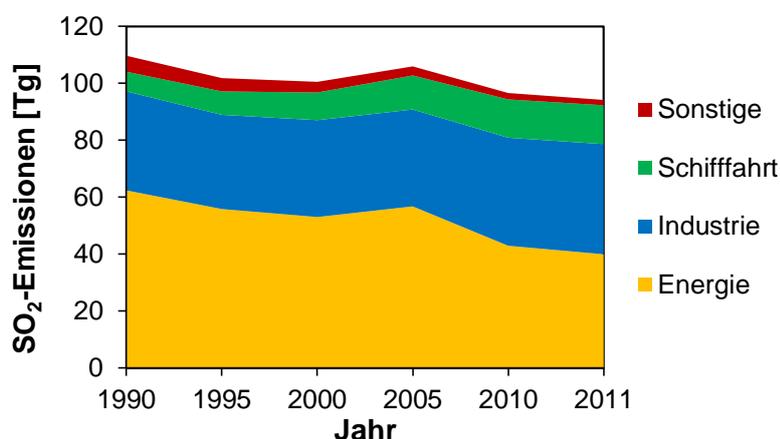


Abbildung 1.3: Globale anthropogene SO_2 -Emissionen und Ihre Aufteilung auf unterschiedliche Sektoren von 1990 bis 2011 (Zahlen aus [13])

Die Entwicklung der SO_2 -Emissionen im Zeitraum von 1990 bis 2011 und ihre Aufteilung auf die unterschiedlichen Sektoren ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Den Größten Anteil nehmen dabei mit 42 % im Jahr 2011 Emissionen aus dem Energiesektor ein. Während in der EU und den USA als Folge von Minderungsmaßnahmen im betrachteten Zeitraum ein Rückgang der SO_2 -Emissionen erzielt wurde, stieg der Ausstoß in Asien deutlich an. In den großen aufstrebenden Volkswirtschaften Brasilien, Russland, Indien, Indonesien, China und Südafrika (BRIICS) ist aufgrund des prognostizierten Wirtschaftswachstums und dem damit verbunden steigenden Energiebedarf mit einer weiteren Zunahme des SO_2 -Ausstoßes zu rechnen. Bereits heute nimmt China mit einem Beitrag von 30 % die Rolle des weltweit größten SO_2 -Emittenten ein.

Das Basisszenario des OECD-Umweltausblicks sagt zunächst einen kontinuierlichen Rückgang der SO₂-Emissionen im OECD-Raum um 60 % bis zum Jahr 2050 voraus. Dies wird jedoch überkompensiert durch einen Anstieg des SO₂-Ausstoßes um 25 % in den BRICS-Staaten bzw. sogar um 70 % in der restlichen Welt. In der Summe ist demnach mit einer Erhöhung der globalen anthropogenen SO₂-Emissionen in der Größenordnung von 10 bis 20% zu rechnen [12].

1.4 Der globale Quecksilberkreislauf

Das Metall Quecksilber übt aufgrund seiner ungewöhnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften schon seit Jahrtausenden eine besondere Faszination auf den Menschen aus. Die besonderen Merkmale dieses Elements und seiner Verbindungen machte man sich u.a. in der Medizin, als Farbpigment, in der Alchemie und in der Gewinnung von Edelmetallen zunutze. Der Quecksilberanteil in der Erdhülle beträgt $4 \cdot 10^{-5}$ Gew.-%, damit zählt es zu den selteneren Elementen [8]. Quecksilber ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Es wird charakterisiert durch einen hohen Dampfdruck und ist auf der Erde aufgrund seiner Mobilität ubiquitär verteilt. Quecksilber besitzt eine sehr hohe Oberflächenspannung und ist nicht benetzend, sondern bildet linsenförmige Tropfen. Wie alle Metalle ist es elektrisch leitfähig. Das häufigste natürlich vorkommende Quecksilbersalz ist Zinnober (HgS). Als Folge seiner Flüchtigkeit gibt es weltweit sehr wenig reiche Erzlagerstätten.

Quecksilber besitzt keinerlei essentielle Funktion für biologische Organismen. Vielmehr gehen von Hg und seinen Verbindungen schwerwiegende Gefahren für Mensch und Umwelt aus [14]. In Organismen verursachen chronische Quecksilbervergiftungen eine Schädigung des Gehirns, des Stoffwechsels und des Erbgutes. Hierfür verantwortlich ist die Fähigkeit von Quecksilberverbindungen die Blut-Hirn- sowie die Plazentaschranke zu passieren [15]. Die Giftigkeit verschiedener Quecksilberspezies ist dabei sehr unterschiedlich. Elementares Quecksilber ist oral aufgenommen praktisch ungiftig, während organische Quecksilberverbindungen die höchste Humantoxizität aufweisen. In der Umwelt wird Quecksilber als Folge von anorganischen und biologischen Folgereaktionen zu verschiedenen Verbindungen umgesetzt. Hervorzuheben ist das äußerst toxische Methylquecksilber, das sich in der Nah-

rungskette aquatischer Systeme anreichert und damit auch für den Menschen zur unmittelbaren Gefahr wird.

Nach Bekanntwerden der großen von Quecksilber ausgehenden Gefahren in der Öffentlichkeit ist seine industrielle Nutzung seit den 1970er Jahren rückläufig. Großtechnische Produktionsprozesse, bei denen Quecksilber als Hilfsmittel eingesetzt wurde, konnten weitestgehend durch alternative Verfahren ersetzt werden. Hierzu zählt beispielsweise die Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, bei dem Quecksilber als Kathode eingesetzt wurde. Dieses Verfahren wurde durch das quecksilberfreie Membranverfahren weitestgehend abgelöst [16]. Auch andere technische Anwendungsbereiche wurden aufgrund verschärfter Regulierung in den vergangenen Jahrzehnten auf Alternativverfahren umgestellt [17].

Der globale, jährlich in die Atmosphäre freigesetzte Quecksilbermassenstrom wird auf Werte zwischen 6100 und 8900 Mg/a abgeschätzt [18]–[21]. Große Anteile dieser Emissionen resultieren aus Wiederfreisetzungsprozessen innerhalb des globalen Quecksilberkreislaufes. Dem gegenüber stehen Depositions- und Absorptionsprozesse, die zu einer Verringerung des Hg-Inventars der Atmosphäre führen. Dieser Hg-Massenstrom wird auf Werte zwischen 6900 und 8300 Mg/a beziffert. In der Summe lässt sich somit auf eine netto Zunahme des Hg-Inventars der Atmosphäre schließen. Diese Zunahme wird hauptsächlich durch menschliche Aktivitäten verursacht. Anthropogene Hg-Emissionen betragen zwischen 2000 bis 2200 Mg/a. Natürliche Emissionen stammen beispielsweise aus vulkanischer Aktivität, ihre Größenordnung entspricht Werten zwischen 80 und 900 Mg/a. Emissionen aus natürlichen Hg-Quellen führen aufgrund der Flüchtigkeit und der globalen Verteilung des Schwermetalls kaum zu hohen lokalen Konzentrationen. Anthropogene Quecksilberemissionen können jedoch aufgrund der teilweise sehr hohen Konzentration in den Stoffströmen zu örtlich starker Beeinträchtigung von Ökosystemen führen. In Abbildung 1.4 ist der globale Quecksilberkreislauf in Anlehnung an [21], [22] dargestellt. In [23] wird festgestellt, dass seit Beginn der Industrialisierung die Emission von Hg in die Atmosphäre um den Faktor drei angestiegen ist. Studien gehen davon aus, dass diese Emissionen im Zeitraum von 1950 - 1970 ihren Hochpunkt hatten und seither rückläufig sind. Der zukünftig erwartete Ausbau der kohlebasierten Energieversorgung legt jedoch nahe, dass für die nächsten Jahrzehnte wieder mit höheren Hg-Emissionen zu rechnen ist [24]. Als Konsequenz des Hg-Inventars der Atmosphäre

hat sich die Hg-Konzentration der Ozeane bis zu einer Tiefe von 100 m im Verlauf des letzten Jahrhunderts verdoppelt. Durch die Akkumulation von Hg in der Nahrungskette hat sich die Belastung von arktischen Säugetieren um den Faktor 10 im selben Zeitraum erhöht. Aufgrund des langsamen Transports von Hg in der Atmosphäre werden die in Vergangenheit ausgestoßenen Hg-Frachten selbst ohne den Beitrag aktueller Hg-Emissionen noch Jahrhunderte lang zu steigender Kontamination der Böden und Ozeane führen [25].

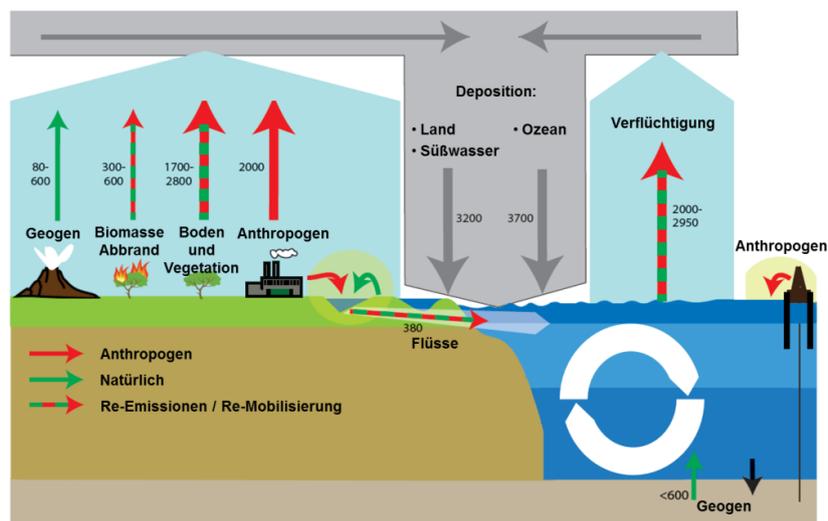


Abbildung 1.4: Globaler Quecksilberkreislauf für das Jahr 2020 mit Angabe der Hg-Massenströme in [Mg/a] (adaptiert nach [21])

Die hierfür verantwortlichen Prozesse lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Die erste Kategorie umfasst Aktivitäten und Prozesse, bei denen gezielt Quecksilber als Hilfs- oder Rohstoff eingesetzt wird. So wird beispielsweise im handwerklich geprägten Goldbergbau nach wie vor bewusst die hohe Flüchtigkeit dieses Schwermetalls ausgenutzt und dieses in großen Mengen (727 Mg/a) freigesetzt. Aber auch in großtechnischen Prozessen bei denen Quecksilber direkte Verwendung findet, kann es zu unkontrollierten oder unbemerkten Hg-Emissionen kommen. Die zweite Kategorie der anthropogenen Hg-Emissionen umfasst Prozesse, bei denen es zur Hg-Freisetzung bei der Verarbeitung von Rohstoffen, die Quecksilber als Verunreinigung enthalten kommt. Häufig handelt es sich um Verfahren, bei denen Rohstoffe einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden und das im Feststoff gebundene Hg auf diese Weise in die Gasphase emittiert wird. Somit kann die Freisetzung von Quecksilber durch die Verbrennung von Kohle für die Strom- und Wärmeerzeugung ebenfalls zu dieser Kategorie gezählt werden. Kohlebefeuerte Prozesse stoßen insgesamt

474 Mg Quecksilber pro Jahr aus, wobei allein durch Kohlekraftwerke 316 Mg/a an Quecksilber in die Atmosphäre emittiert werden. Vergleicht man die anthropogenen Emittenten der zweiten Kategorie untereinander, so fällt nach Abbildung 1.5 der größte Anteil mit 39 % auf kohlebefeuerte Anlagen.

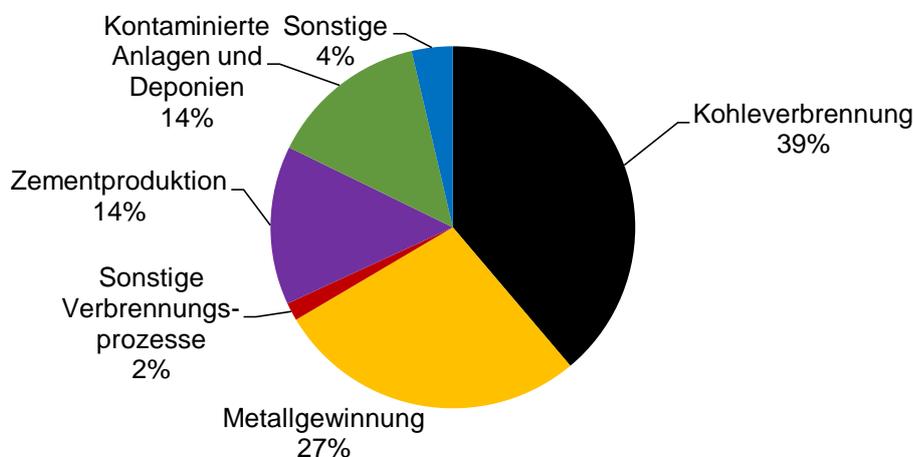


Abbildung 1.5: Anthropogene Hg-Emissionen der zweiten Kategorie (Daten aus [22])

Auf die zukünftige Entwicklung der Hg-Emissionen durch kohlebefeuerte technische Verbrennungsanlagen nehmen zwei gegenläufige Mechanismen Einfluss [26]. Vor dem Hintergrund verschärfter Emissionsrichtlinien wird die Hg-Abscheidung aus Rauchgasen durch die weltweit vorangetriebene Installation von Rauchgasreinigungsanlagen zunächst stetig verbessert [27]. Die Strategie, die zur Emissionsminderung von Kraftwerken verfolgt wird hängt von standortspezifischen Gegebenheiten ab [28]. Hierzu zählen der gültige Emissionsgrenzwert, die Konfiguration der bestehenden Rauchgasreinigung und die Zusammensetzung des verfeuerten Brennstoffes. Weiterhin sind Verwertungspfade und damit verbundene Anforderungen an die Qualität der Kraftwerksnebenprodukte für die Wahl der optimalen Minderungsstrategie entscheidend. Bei hoher geforderter Hg-Abscheideleistung reichen Synergieeffekte durch installierte Rauchgasreinigungsanlagen nicht mehr aus. Vor allem bei Anlagen, deren Rauchgasreinigung nicht dem Stand der Technik entsprechen, ist die Anwendung von spezifischen Reinigungsverfahren für Quecksilber erforderlich. Der Konzentrationsminderung in Abgasen stehen der global wachsende Energiebedarf und die damit verbundene Zunahme der installierten Leistung kohlebefeuerter Verbrennungsanlagen gegenüber. Aus dem großen relativen Beitrag von Kohlekraftwerken zu den anthropogenen Hg-Emissionen wird die Notwendigkeit von weiterführenden Maßnahmen zur Emissionsminderung dieser Hg-Punktquellen deutlich.

1.5 Zielstellung und Methodik der vorliegenden Arbeit

Im Zentrum dieser Arbeit steht die ganzheitliche Betrachtung der Abscheidung von SO_2 und Quecksilber durch das nasse Rauchgasentschwefelungsverfahren. Dabei wird durch experimentelle Forschungsarbeiten zunächst die Absorption dieser Schadstoffe in einer Versuchsanlage betrachtet. Weiterführende Untersuchungen der wässrigen und festen Phase ermöglichen die Identifikation der relevanten Redox- und Komplexbildungsreaktionen der resultierenden gelösten Spezies. Nach der Charakterisierung des Referenzbetriebes wird der Einfluss unterschiedlicher physikalischer und chemischer Parameter auf die Abscheidung der Schadstoffe aus der Gasphase beleuchtet. Die Untersuchungen zum Hg-Verhalten in der REA zielen vor allem auf die Identifikation von Mechanismen, die zur unerwünschten Wiederfreisetzung von zuvor abgeschiedenen Hg-Verbindungen führen. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend werden Maßnahmen zur Verbesserung der Abscheideleistung des Wäschers durch Modifikation der Betriebsparameter und durch Zusatz von chemischen Hilfsstoffen diskutiert. Neben der Betrachtung von stationären Betriebszuständen wird die Dynamik des Prozesses und der ablaufenden Reaktionen als Folge von Betriebszustandsänderungen untersucht. Für die Bilanzierung der ablaufenden Prozesse werden umfangreiche Konzentrationsmessungen in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase durchgeführt. Hierfür werden teilweise spezifische Mess- und Analyseverfahren entwickelt. Diese Instrumente erlauben die Konzentrationsbestimmung der relevanten chemischen Verbindungen und die Charakterisierung der ablaufenden Reaktionen.

2 Rauchgaskomponenten und Emissionsminderungsmaßnahmen

Rauchgase durchlaufen während ihrer Gesamtverweilzeit im Rauchgasweg ein breites Temperaturband sowie umfangreiche Konzentrationsänderungen ihrer Komponenten. Die Ausgangskonzentrationen im Kessel werden wesentlich vom verfeuerten Brennstoff und der Feuerungsart festgelegt. Während auf die NO_x -Konzentration durch die Verbrennungsparameter Einfluss genommen werden kann, wird die SO_x -Konzentration im Wesentlichen vom Schwefelgehalt des Brennstoffs vorgegeben. Der größte Anteil der durch den Brennstoff eingetragenen Schwefelfracht gelangt in Form von SO_2 in die Gasphase. In Abhängigkeit von der Feuerraumtemperatur wird ein geringerer Anteil zu SO_3 umgewandelt oder kondensiert in Form von Metallsulfaten auf den Aschepartikeln [29]. Für Staubfeuerungsanlagen kann aus diesem Grund aus der Elementaranalyse des Brennstoffes näherungsweise auf die zu erwartende SO_2 -Rohgaskonzentration geschlossen werden.

Eine erste Partitionierung der Spurenbestandteile der Kohle findet schon bei den hohen Temperaturen im Feuerraum statt. Für die Freisetzung von Schwermetallen ist vor allem die Prozesstemperatur von Bedeutung. Spurenelemente mit geringer Flüchtigkeit binden sich während der Verbrennung an mineralische Partikel und werden mit der Asche ausgetragen. Quecksilber wird aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit zunächst unabhängig von anderen Komponenten des Rauchgases im Kessel in elementarer Form (Hg^0) freigesetzt.

Der Hg-Gehalt von Kohlen hängt stark von der Kohlelagerstätte ab und umfasst üblicherweise Konzentrationen von 60 bis 600 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{waf}}$ [30], [31]. Hieraus resultieren Gasphasenkonzentrationen im unteren ein- bis oberen zweistelligen $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{STP}}$ Bereich. In [30], [32] wird berichtet, dass das Quecksilber sowohl unter oxidierenden als auch unter reduzierender Atmosphäre im Kessel als metallischer Hg^0 -Dampf vorliegt. Seine Ausgangskonzentration und -speziation können deshalb nicht durch die Brennerkonfiguration oder feuerungsseitige Maßnahmen beeinflusst werden. Vielmehr wird sein weiteres Verhalten und Partitionierung im Rauchgasweg entscheidend durch homogene Gasphasenreaktionen und heterogene Reaktionen mit Aschepartikeln bei der Abkühlung und in der Rauchgasreinigung bestimmt. Aufgrund der zunehmenden Verschiebung der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes während der Abkühlung des Rauchgases auf die Seite von oxidierten Hg-Spezies laufen

Reaktionen mit Beteiligung von Hg^0 als Reduktionsmittel ab. Sowohl thermodynamische Berechnungen [33], als auch Ergebnisse von umfangreichen Messkampagnen in verschiedenen großtechnischen Anlagen zeigen, dass Hg^0 und Quecksilber(II)Chlorid (HgCl_2) die dominierenden Verbindungen in kohlestämmigen Rauchgasen sind [34]–[36]. Der Umsatz der Oxidation von Hg^0 durch Chlorverbindungen hängt u.a. vom Chlorgehalt des Brennstoffes und die daraus resultierende maximale Chlorwasserstoffkonzentration im Rauchgas ab. Auch die Halogene Brom und Iod sind in der Lage Hg^0 zu den entsprechenden Quecksilber(II)Halogeniden (HgBr_2 , HgI_2) umzusetzen [37]–[40]. Die Hg^0 -Oxidation durch Bromverbindungen ist im Vergleich zu Chlor schon bei höheren Temperaturen thermodynamisch begünstigt, zudem ist die Kinetik dieser Reaktion schneller [41]. Der Gehalt von Kohlen an Brom und Iod ist typischerweise deutlich niedriger als der an Chlor. Die Bedeutung der anderen Halogene für das Hg-Verhalten wird demnach vor allem durch die künstliche Zugabe von Halogenidverbindungen zum Brennstoff signifikant. In [37] wird ein bromgestütztes Verfahren patentiert, das inzwischen in zahlreichen US-amerikanischen Kraftwerken zum Einsatz kommt [38]. In der Literatur werden verschiedene Reaktionswege von Chlorverbindungen mit Quecksilber beschrieben. Gemäß [42] verläuft der Hauptbildungsweg zu HgCl_2 bei hohen Temperaturen über die Reaktion mit HCl . Für niedrigere Temperaturen übernimmt zunehmend das nach dem Deacon-Gleichgewicht [43] gebildete molekulare Chlor die Rolle des dominanten Oxidationsmittels für Hg^0 .

Nach der Übertragung der für den Kraftwerksprozess nutzbaren Wärmeleistung wird das Rohgas in Abhängigkeit von lokalen Emissionsgrenzwerten und Rahmenbedingungen unterschiedlichen, komponentenspezifischen Rauchgasreinigungsverfahren unterzogen. Der Fokus der Minderungsmaßnahmen wird typischerweise auf die Rauchgaskomponenten Flugasche, Stickoxide und Schwefeldioxid gelegt. Hierfür wurden zahlreiche Technologien entwickelt, von denen einige im Folgenden beschrieben werden. Der Schwerpunkt der in dieser Arbeit vorgestellten Technologien wird auf spezifische Reinigungsverfahren für die Komponenten SO_2 und Quecksilber gelegt.

2.1 Rauchgasreinigungsverfahren fossil befeuerter Kraftwerke

Nach dem Stand der Technik erfolgt die Rauchgasreinigung steinkohlebefuerter Kraftwerke durch drei aufeinanderfolgende Prozessschritte. Die erste Stufe bildet in der typischen Konfiguration die heterogen katalysierte Entstickung durch die SCR-DeNO_x-Anlage. Anschließend erfolgt die Abscheidung von Flugaschepartikeln durch Gewebe- oder Elektrofilter (E-Filter). Zuletzt wird in der Rauchgasentschwefelungsanlage SO₂ aus dem Rauchgas entfernt [44]. Gleichzeitig werden im Wäscher auch andere wasserlösliche Rauchgaskomponenten abgeschieden. Die Behandlung der entstehenden Abwässer erfolgt in der REA-Abwasseraufbereitung. Die Anordnung der Rauchgasreinigungsstrecke nach dem Stand der Technik in steinkohlebefeuerten Kraftwerken wird in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

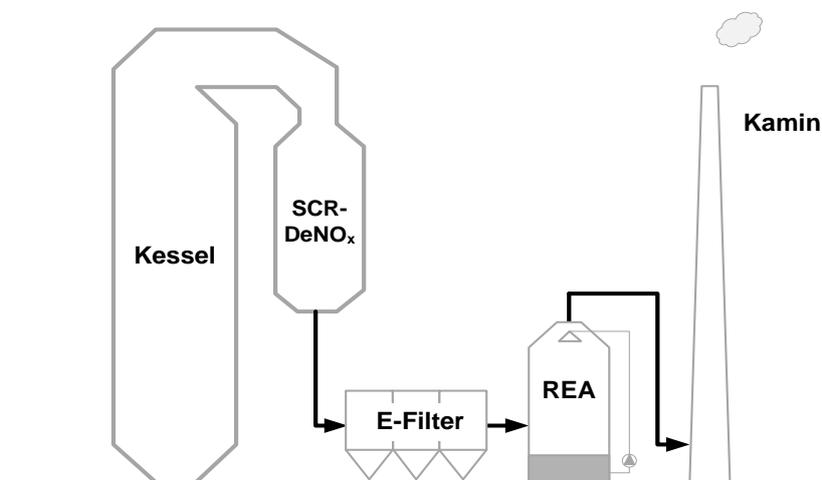


Abbildung 2.1: Konfiguration der Rauchgasreinigungsstrecke steinkohlebefuerter Kraftwerke nach dem Stand der Technik

Erfahrungen mit dem Betrieb von SCR-DeNO_x-Versuchsanlagen in Braunkohlekraftwerken gaben Hinweise auf starke Erosions- und Verschmutzungseffekte des Katalysators. Zudem enthalten Rauchgase aus Braunkohlefeuerungen brennstoffbedingt geringere NO_x-Konzentrationen, so dass sich für den Brennstoff Braunkohle feuerungsseitige NO_x-Minderungsmaßnahmen durchgesetzt haben. Demzufolge besteht die Rauchgasreinigungsstrecke in Braunkohlekraftwerken nach dem Stand der Technik lediglich aus Anlagen zur Entstaubung und Entschwefelung [45].

2.1.1 Rauchgasentstickung und Nebenreaktionen am SCR-DeNO_x-Katalysator

Auch bei konsequentem Einsatz sämtlicher primären Maßnahmen zur Vermeidung der Entstehung von Stickoxiden können die geltenden Emissionsgrenzwerte in Steinkohlekraftwerken häufig nicht eingehalten werden. Dies macht den Einsatz von sekundären Maßnahmen notwendig, die im Gegensatz zu den primären nicht darauf abzielen, die NO_x-Bildung zu minimieren, sondern die Funktion haben, im Rauchgas vorhandene Stickoxide in harmlose Verbindungen zu überführen. In Steinkohlekraftwerken hat sich hierfür das SCR-DeNO_x-Verfahren durchgesetzt. Bei diesem Verfahren werden durch Zugabe des Reduktionsmittels Ammoniak (NH₃) unter Einwirkung eines Katalysators Stickoxide im Rauchgas zu molekularem Stickstoff und Wasser umgesetzt. Primärmaßnahmen für die Minderung der Entstehung von Stickoxid und andere Verfahren zur Rauchgasentstickung stehen nicht im Fokus dieser Arbeit und werden nicht weiter ausgeführt.

In der Kraftwerkstechnik wird der DeNO_x-Katalysator als durchströmte Platten- oder Wabenkonstruktion ausgeführt. Durch die Kombination mehrerer Blöcke in einer Ebene, bzw. durch Reihenschaltung dieser Ebenen wird das Gesamtkatalysatorvolumen der SCR-DeNO_x-Anlage gebildet. Die Katalysatorausführungsvarianten sind mit spezifischen Vor- und Nachteilen verbunden. Ein großer Vorteil der Wabenausführung liegt in der höheren spezifischen Oberfläche der Katalysatorelemente, bedingt durch die Geometrie ihres Querschnitts. Hieraus resultiert aber gleichzeitig eine höhere Gefahr der Verstopfung der Kanäle durch Flugaschepartikel. Während für die mechanische Stabilität der Plattenkatalysatoren die Metallträgermatrix zuständig ist, besteht bei der Wabenausführung die gesamte Kanalwand aus Katalysatormaterial. Hieraus resultieren im Vergleich zu Plattenkatalysatoren höhere Wandstärken bei den Wabenelementen. Die Wandstärke, bzw. der Volumenanteil des katalytisch aktiven Materials ist für Umsatz und Selektivität bezüglich der möglichen katalysierten Reaktionen von entscheidender Bedeutung, da der Transport der beteiligten Stoffe durch das Katalysatormaterial mit unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeit erfolgt. Für bestimmte Geschwindigkeitsverhältnisse von Diffusion zu Konversion erfolgt die Katalyse nicht nur auf der Katalysatoroberfläche, sondern im gesamten Katalysatormaterial. Erste Kriterien für die Auswahl der Elemente sind Temperatur und Feststoffanteil des Rauchgases und somit die Position der SCR-DeNO_x-Anlage innerhalb der Rauchgasreinigungsstrecke.

Dabei unterscheidet man drei mögliche Varianten:

- High-Dust-Schaltung:
Die SCR-DeNO_x-Anlage ist die erste Reinigungsstufe, das staubbeladene Rauchgas enthält alle Verbrennungsprodukte
- Low-Dust-Schaltung:
Entstickung erfolgt nach dem Partikelfilter, aber vor der Entschwefelung
- Tail-End-Schaltung:
Die SCR-DeNO_x-Anlage ist die letzte Reinigungsstufe

Aufgrund des geringsten Energieaufwandes für den Betrieb, ist die in Kraftwerken vorherrschende Konfiguration die High-Dust-Schaltung. Die Rauchgastemperatur liegt bei dieser Variante ohnehin in dem für die SCR-DeNO_x-Reaktion erforderlichen Temperaturbereich von 300 bis 400 °C, somit muss das Rauchgas im Gegensatz zu den anderen Schaltungen nicht wiederaufgeheizt werden. Aufgrund der Beladung des Rauchgases mit Aschepartikeln müssen die eingesetzten Katalysatorelemente in der High-Dust-Schaltung einen hohen Widerstand gegen abrasiven Verschleiß bieten um möglichst lange Standzeiten zu erreichen. Gleichzeitig ist sicherzustellen, dass es zu keinen Ablagerungen oder Verstopfungen in den Strömungskanälen des Katalysators kommt, die die Funktionalität beeinträchtigen können. Als Katalysator eignen sich Metalloxidverbindungen, wobei V₂O₅ als katalytisch aktive Verbindung bezüglich der Aktivität und der Selektivität für die DeNO_x-Reaktion die günstigsten Eigenschaften besitzt. [46]. Häufig erfolgt zur Steigerung von Aktivität und Resistenz gegen Deaktivierung eine zusätzliche Dotierung des Katalysatorsystems mit Wolframoxid oder anderen Promotoren [47].

Die heterogen katalysierte Oxidation von SO₂ zu SO₃ (SO₂-Konversion) in der SCR-DeNO_x-Anlage durch den Rauchgasrestsauerstoff stellt eine unerwünschte Nebenreaktion bei der Reduktion der Stickoxide in der Rauchgasreinigung dar. Die Unterdrückung dieser Nebenreaktion unter Beibehaltung der Aktivität des Katalysators bezüglich der Stickoxidreduktion ist daher zentrale Aufgabe des Katalysatordesigns. Unverbrauchtes NH₃ kann mit dem gebildeten SO₃ zu Ammoniumsalzen reagieren, die sich in den Kanälen des Katalysators, bzw. auf den folgenden Komponenten des Rauchgasweges ablagern können. Diese Ablagerungen führen zu Korrosion, Beeinträchtigung der Funktion von Wärmetauschern und zu erhöhtem Druckverlust der

Anlage. Eine weitere Konsequenz von hohen SO_3 -Konzentrationen ist die Erhöhung des Schwefelsäuretaupunktes im Rauchgas. Bei Taupunktunterschreitung erfolgt die Kondensation von Schwefelsäure, die zu Korrosionseffekten an Anlagenkomponenten führt. Untersuchungen an $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysatorsystemen weisen einen linearen Zusammenhang zwischen SO_2 -Konversion und Vanadium-Gehalt des Katalysators nach [48]. Der Mechanismus der heterogen katalysierten SO_2 -Oxidation ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten und soll hier nicht weiter vertieft werden [49]–[52]. In der Literatur werden durchschnittliche SO_2 -Konversionsgrade zwischen 1 und 5 % der SO_2 -Fracht über die gesamte Rauchgasstrecke genannt, wobei die Oxidation am SCR-De NO_x -Katalysator hierzu einen entscheidenden Teil beitragen kann.

Im Zusammenhang mit dem Verhalten von Quecksilber in der SCR-De NO_x -Anlage wird in zahlreichen Veröffentlichungen von einer heterogen katalysierten Oxidation von Hg^0 am Katalysator berichtet [53]–[56]. Dabei wurde neben dem Einfluss des NH_3/NO -Verhältnisses eine Abhängigkeit von der Temperatur sowie von der Brennstoff- und Rauchgaszusammensetzung gezeigt [57]. Von wesentlicher Bedeutung für den Umsatz der heterogen katalysierten Oxidation sind der Vanadiumgehalt des Katalysators sowie die Konzentration des Oxidationsmittels HCl . Die Hauptreaktionswege der Hg^0 -Oxidation am SCR-De NO_x -Katalysator verlaufen nach Gl. (2.1) und Gl. (2.2), wobei dem Reaktionsweg nach Gl. (2.2) die Bildung von molekularem Chlor nach dem Deacon-Gleichgewicht vorausgeht.



Von [56] wurde eine Ad- und Desorption von Hg-Verbindungen an SCR-De NO_x Katalysatoren beobachtet. Die Richtung dieses Gleichgewichtsprozesses ist durch Änderungen in der Rauchgaszusammensetzung umkehrbar. Die Erhöhung der Ammoniakkonzentration führt zu einer Freisetzung von zuvor gespeichertem Quecksilber am Katalysator.

Eine Vielzahl von Studien an De NO_x -Anlagen in großtechnischen Kohlekraftwerken haben die zum Teil aus Laborexperimenten abgeleiteten Zusammenhänge bestätigt. So zeigt sich in der ersten Katalysatorlage, bei entsprechend hoher Konzentration des Reduktionsmittels Ammoniak, keine signifikante Hg^0 -Oxidation. Dies wird durch die Konkurrenz zwischen HCl und NH_3 bei der Adsorption an den aktiven Zentren

des Katalysators erklärt. In den folgenden Lagen, also für zunehmenden Verbrauch von NH_3 durch die De NO_x -Reaktion nimmt die Hg^0 -Oxidation stetig zu. In der letzten Katalysatorlage ist praktisch kein NH_3 mehr in der Gasphase vorhanden, so dass die Hg^0 -Oxidation mit maximaler Geschwindigkeit ablaufen kann [58]–[60].

Die Speziation des Quecksilbers im Rauchgas ist von wesentlicher Bedeutung für seine Abscheidung durch Rauchgasreinigungsanlagen. Oxidierte Hg-Verbindungen zeigen zum einen eine höhere Adsorptionsneigung auf Flugaschepartikeln, zum anderen können sie aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit durch Rauchgaswäscher aus der Gasphase absorbiert werden [61]. Die Hg^0 -Oxidation an SCR-De NO_x -Katalysatoren in High-Dust und Low-Dust-Schaltung trägt somit maßgeblich zur Co-Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen bei.

2.1.2 Staubabscheidung in kohlebefeuernden Kraftwerken

Zur Abscheidung der Flugasche aus kohlestämmigen Rauchgasen werden in Kraftwerken elektrische (E-Filter) oder mechanische Staubabscheider (Gewebefilter) eingesetzt. Bei elektrischen Staubabscheidern werden die Flugaschepartikel in einem elektrischen Feld aufgeladen. Das Feld wird zwischen der negativen Hochspannungssprühelektrode und der geerdeten Niederschlagselektrode durch Anlegen einer Gleichspannung von 40 - 100 kV gebildet. Die im Rauchgas vorhandenen Flugaschepartikel werden durch die freiwerdenden Elektronen elektrostatisch aufgeladen und wandern entlang der Feldlinien zu den Niederschlagselektroden. Die Niederschlagselektroden sind als Platten ausgeführt und werden durch regelmäßiges Abklopfen abgereinigt. Die Wahrscheinlichkeit der Aufladung durch Anlagerung von Elektronen steigt proportional zum Partikeldurchmesser. Aus diesem Grund sinkt die Abscheideeffizienz von Elektroabscheidern für abnehmende Partikelgrößen. Da die Platten parallel zur Rauchgasströmungsrichtung angeordnet sind, zeichnen sich Elektroabscheider durch einen sehr niedrigen Druckverlust aus [6].

Für die Entstaubung von Rauchgasen werden ebenfalls Gewebefilter in Form von Schlauchfiltern verwendet. Die Filtration findet bei diesem Verfahren in zylindrischen Schläuchen statt, deren Filtergewebe vom Rauchgas durchströmt werden. Dabei bleiben die Staubpartikel an der Anströmseite haften. Der entstehende Filterkuchen ermöglicht sehr hohe Abscheideleistungen auch für feine Flugaschefraktionen. Gleichzeitig wächst mit der Dicke des Filterkuchens auch der Druckverlust bei der

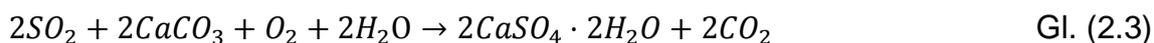
Durchströmung. Aus diesem Grund werden die Filterschläuche durch Druckluftimpulse regelmäßig abgereinigt.

Zusammen mit der Flugasche werden im Staubabscheider auch partikelgebundene Spurenbestandteile des Rauchgases abgeschieden. Diese Rauchgaskomponenten reichern sich bei Unterschreitung ihres Kondensationspunktes auf der Oberfläche von Feststoffen an. Die im Rauchgas mitgeführten Flugaschepartikel verfügen über eine von ihrem Durchmesser abhängige, in der Summe sehr große Oberfläche [62]. Neben der Kondensation spielen ebenfalls temperaturabhängige Adsorptionsprozesse eine wichtige Rolle für die Anreicherung der Flugaschepartikel mit Spurenelementen [63]. Studien zeigen, dass oxidierte Verbindungen des Hg bevorzugt adsorbiert werden. Teilweise wird Hg^0 auch in die partikelgebundene Form überführt, wobei der Adsorption eine durch die Partikeloberfläche heterogen katalysierte Oxidation vorausgeht [64]. Hierbei ist neben dem Partikeldurchmesser auch der Kohlenstoffgehalt und die Zusammensetzung des mineralischen Anteils der Flugasche von Bedeutung [65]. Der Temperaturbereich, bei dem die Entstaubung stattfindet, ist für die Sorption von Quecksilberverbindungen entscheidend. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C ist nahezu keine Quecksilbersorption zu erwarten, während für Temperaturen zwischen 130 °C und 170 °C von erhöhter Hg-Adsorption berichtet wird [44], [56], [66].

2.1.3 Verfahren zur Minderung von SO_2 -Emissionen

In der Kraftwerkstechnik wurden in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren zur Minderung von SO_2 -Emissionen entwickelt. Konzepte zur Entschwefelung von Kohlen vor der Verbrennung haben sich als ungeeignet erwiesen, da mit diesen Aufbereitungsverfahren nur anorganische Sulfide aus der Kohlematrix entfernt werden können [67]. Daher hat sich in der Kraftwerkstechnik die Entfernung der bei der Verbrennung gebildeten SO_x -Verbindungen durch spezifische Rauchgasreinigungsprozesse für die Emissionsminderung durchgesetzt. Hierbei wird zwischen trockenen, semi-trockenen und nassen Rauchgasentschwefelungsverfahren differenziert. Die Direktentschwefelung als trockenes Verfahren sowie die semi-trockene Sprühabsorption sind von untergeordneter Bedeutung und werden hier nicht weiter ausgeführt. Die am weitesten verbreitete Technologie in Deutschland ist die nasse Rauchgasentschwefelung nach dem Kalk- oder Kalksteinverfahren mit einem Anteil von 95 % [68]. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in seinen günstigen Betriebskosten sowie der stoff-

lichen Nutzung des abgeschiedenen SO_2 in Form von Gips, der in der Baustoffindustrie Verwendung findet [69]. Für die Erzeugung eines hochwertigen Gipsproduktes ist der Eintrag von Flugasche in den Wäscher weitestgehend zu vermeiden. Dies setzt eine entsprechende Effizienz des Partikelabscheiders voraus. Ein hoher Anteil an $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) im Feststoffprodukt erfordert eine möglichst vollständige Oxidation des absorbierten SO_2 und seiner gelösten Dissoziationsprodukte durch das Oxidationsmittel Sauerstoff. Der Restsauerstoffgehalt des Rauchgases reicht hierfür in der Regel nicht aus, daher wird die Konzentration von O_2 in der flüssigen Phase durch Belüftung der Suspension erhöht (Zwangsoxidation). Bis zum Beginn der 1980er Jahre wurden Kalkstein-REAs zwingend mit Rauchgaswiederaufheizung realisiert, um geforderte Mindesttemperaturen an der Kaminmündung einzuhalten. Hierfür wurden zumeist regenerative Gasvorwärmer (Regavo) eingesetzt. Mit dieser Technologie waren Nachteile wie erhöhter Druckverlust, Rohgasschlupf, Ablagerungen an den Wärmeübertragerflächen und Transport von Spurenstoffen durch Sorptionsprozesse verbunden. Seit der Einführung von Schaltungsvarianten mit Ableitung der gereinigten Rauchgase über den Nasskühlturm bzw. des nassen Kamins seit Ende der 1980er Jahre, wird bei Neubauprojekten keine Wiederaufheizung des Reingases mehr vorgenommen. Die Prozessvereinfachung vollzog sich auch auf weiteren Ebenen. Die ursprüngliche Vielfalt an verfahrenstechnischen Ausführungen der Wäscher mit sauren Vorwäschern, Zwei-Kreis-Verfahren, externen Oxidationsbehältern und unterschiedlichen Absorberkonfigurationen wurden konsequent in Richtung eines einfachen Einkreis-Sprühwäschers vereinfacht. Hierfür sind vor allem wirtschaftliche Argumente, verbesserte Zuverlässigkeit und geringerer Wartungsaufwand verantwortlich. Auch das zunächst verwendete Neutralisationsmittel Kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wurde vom kostengünstigen und verfügbaren Rohstoff Kalkstein (CaCO_3) abgelöst [68]. Die Bruttoreaktion des Verfahrens verläuft nach Gl. (2.3).



Die Zwischenschritte dieser Reaktion sowie weitere Nebenreaktionen und chemisch-physikalische Vorgänge in der nassen Rauchgasentschwefelung sind Kernbestandteil dieser Arbeit und werden in Kapitel 2.2 detailliert diskutiert. Das Verfahrensschema der nassen Rauchgasentschwefelung nach dem Kalksteinverfahren ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

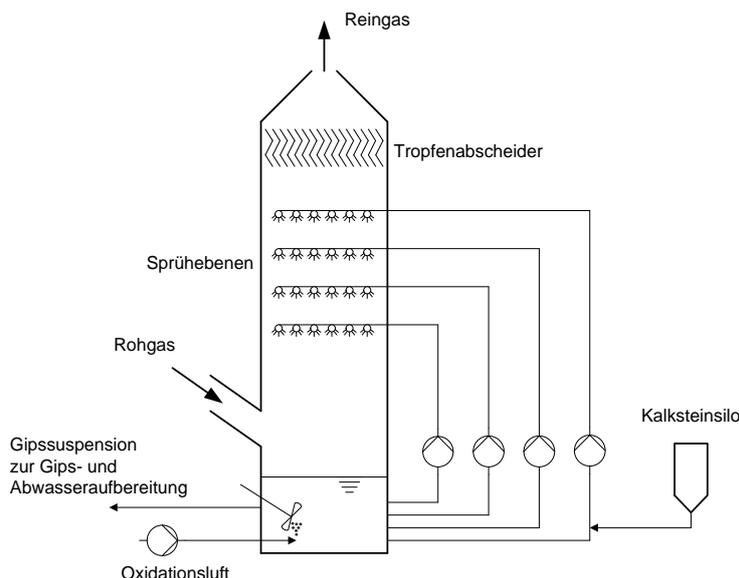


Abbildung 2.2: Sprühwäscher zur Rauchgasentschwefelung nach dem Kalksteinverfahren

Verfahrensbedingt entstehen bei der nassen Rauchgasentschwefelung Abwässer. Bei braunkohlebefeueten Kraftwerken resultiert aus dem geringen Halogengehalt des Brennstoffes eine niedrige Halogenidkonzentration des REA-Abwassers. Dieses kann somit teilweise zur Befeuchtung der Flugasche aus dem Partikelabscheider verwendet werden. Durch diese interne stoffliche Verwertung des Abwassers ist eine abwasserlose Fahrweise möglich. In steinkohlebefeueten Kraftwerken ist dieser Verwertungspfad aufgrund der im Vergleich höheren Chloridkonzentration des REA-Abwassers nicht realisierbar. Daraus resultiert ein weit größerer anfallender Abwasserstrom. Steinkohletrockenaschen werden zum größten Teil in der Baustoffindustrie bzw. im Straßenbau verwendet. Dieser stoffliche Verwertungspfad der Steinkohleflugasche schließt seine Befeuchtung mit REA-Abwasser aus. Die Ableitung der REA-Abwässer macht ihre Behandlung durch Abwasseraufbereitungsprozesse erforderlich. Abwässer aus Rauchgaswäschern enthalten eine Vielzahl an Komponenten. Hierzu zählen alle wasserlöslichen Rauchgaskomponenten und ihre Reaktionsprodukte in wässriger Lösung. Eine wichtige Rolle spielen in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffe HCl, HBr, HI und HF. Aufgrund der Wasserlöslichkeit von bestimmten flüchtigen Schwermetallen reichern sich diese ebenfalls in der Suspension an. Im Fokus dieser Arbeit steht vor allem die Abscheidung von Quecksilber(II)Halogeniden, die zu signifikanten Konzentrationen von gelösten Quecksilberverbindungen im REA-Abwasser führt. Weitere Spurenbestandteile des Brennstoffes

können durch den Eintrag und der Eluierung von Feinstäuben, die nicht vom Partikelabscheider zurückgehalten werden in das REA-Abwasser gelangen [70]. Die Aufbereitung dieser Abwässer erfolgt in ein- oder zweistufigen Verfahren. Die Prozesskette umfasst die Einzelschritte Alkalisierung, Fällung, Flockung und Sedimentation. Der aus dem Hydrozyklon abgezogene REA-Abwasserstrom gelangt zunächst in den Alkalisierungsbehälter. Dort erfolgt durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder NaOH eine pH-Wert Erhöhung. Als Folge fallen zahlreiche schwerlösliche Schwermetallhydroxide als Feststoff aus. Für die Erzielung von noch niedrigeren Metallkonzentrationen werden in einem zweiten Schritt Fällungsmittel auf sulfidischer Basis (Na_2S oder Organosulfide) zugesetzt. Das Löslichkeitsprodukt vieler Schwermetallsulfide (z.B. ZnS , NiS , PbS , CuS und HgS) ist um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als das der entsprechenden Hydroxide, so dass durch die sulfidische Fällung sehr niedrige Konzentrationen im abzuleitenden Abwasser erzielt werden können. Die Sedimentation der ausgefällten Partikel wird durch Flockungsmittel (z.B. FeCl_3) und Polyelektrolyte als Hilfsstoffe unterstützt [71]. Im Unterschied zum einstufigen Prozess erfolgt beim zweistufigen Aufbereitungsverfahren eine Zwischenausschleusung des bei der Alkalisierung entstehenden Schlammes vor dem sulfidischen Fällungsschritt. Dieses Konzept ermöglicht eine Fraktionierung der Schwermetalle und unterschiedliche Verwertungskonzepte für die anfallenden Schlämme. Bedingt durch den geringen Hg-Gehalt des festen Rückstandes aus der Hydroxidfällung kann dieser in die Feuerung zurückgeführt werden. Der Massenstrom des zu deponierenden Schlammes aus der sulfidischen Fällung wird hierdurch erheblich reduziert.

2.1.4 Überblick zur Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen

Insbesondere für Betreiber von Kohlekraftwerken, deren installierte Rauchgasreinigung nicht dem Stand der Technik entspricht, sind Adsorptionsverfahren für die Quecksilberabscheidung von Interesse. Hierbei werden dem Rauchgasstrom Additive in Partikelform zugesetzt. Die Adsorption von Hg erfolgt im Flugstrom. Insbesondere in den USA kommt diese Technologie zur Hg-Emissionsminderung zum Einsatz [61]. Adsorbierte Quecksilberfrachten werden in partikelgebundener Form zusammen mit der Flugasche abgeschieden. Hochporöse, kohlenstoffhaltige Sorbentien werden hierbei als Adsorptionsmittel genutzt [72]. Auf dem Markt ist eine Vielzahl kommerzieller Sorbentien verfügbar. Diese Sorbentien unterscheiden sich in ihrer spezifischen Oberfläche, ihrer Dotierung (z.B. Schwefelverbindungen, Halogenverbindungen) und

der Mischung mit Kalkhydraten [73]–[76]. Die zum Teil sehr hohe Gleichgewichtsbelastung der Sorbentien wird aufgrund der kurzen Kontaktzeit beim Flugstromadsorptionsverfahren kaum erreicht. Ist ein Gewebefilter zur Partikelabscheidung installiert, verbleiben die Sorbentien für längere Kontaktzeiten im Filterkuchen, wodurch ihre Kapazität besser genutzt werden kann. Grundsätzlich hat sich der Einsatz von aktivkohlebasierten und mineralischen Sorbentien als effektives Verfahren zur Quecksilberabscheidung bewährt. Ihre Anreicherung im Partikelabscheider kann jedoch die stoffliche Verwertbarkeit der Flugasche einschränken. Außerdem trägt die Zugabe von Additiven als Verbrauchsmittel zu erhöhten Betriebskosten bei. Die adsorptive Hg-Abscheidung im Flugstrom bietet sich als Retrofit-Technologie mit geringen Investitionskosten bei bestehenden Anlagen an und ist dynamisch zuschaltbar.

Ein anderes Retrofit-Verfahren für die Hg-Emissionsminderung ist die bromgestützte Verbesserung der Hg⁰-Oxidation und die damit verbundene optimierte Hg-Abscheidung an Partikeln und in Rauchgaswäschern. Dieser Ansatz wird vor allem bei der Verfeuerung chlorarmer Kohlen verfolgt. Bei diesem patentierten Verfahren erfolgt eine Zugabe einer bromidsalzhaltigen Lösung direkt zum Brennstoff [37]. Dadurch wird die Konzentration an Bromwasserstoff im Rauchgas erhöht. HBr ist ein sehr effektives Oxidationsmittel für Hg⁰ [41]. Dies gilt sowohl für die homogene Gasphasenreaktion, als auch für die heterogen katalysierte Hg⁰-Oxidation an SCR-DeNO_x-Katalysatoren [77]. Die ad- und absorptive Abtrennung von Hg wird durch den resultierenden hohen Anteil an HgBr₂ an der Gesamtquecksilberfracht im Rauchgas begünstigt. Es existieren zahlreiche positive Erfahrungen mit dieser Technologie [78]–[80]. Die erhöhte eingetragene Bromfracht wirft jedoch auch Fragen in Bezug auf den Bromid- und Quecksilbergehalt von Kraftwerksnebenprodukten, Emissionen von Bromverbindungen in die Luft und mit dem Abwasser, Bildung von Organohalogeniden im Abwasser und einer möglicherweise verstärkten Korrosion im Rauchgasweg auf [81].

Eine umfassende Hg⁰-Oxidation auch in Rauchgasen mit niedriger Halogenwasserstoffkonzentration wird durch den Einsatz von neuartigen SCR-DeNO_x-Katalysatoren, die spezifisch zu diesem Zweck optimiert wurden, ermöglicht [82], [83]. Auch die Erweiterung der SCR-DeNO_x-Anlage um eine zusätzliche Lage führt zu einer Erhöhung des oxidierten Hg-Anteils im Rauchgas.

Die maximale Hg-Abscheidung durch die nasse REA wird vom oxidierten Hg-Anteil (Hg^{2+}) im Rauchgas vorgegeben. Insofern zielen Maßnahmen zur Optimierung der Hg-Abscheidung durch die REA auf die Vermeidung der chemischen Reduktion von Hg^{2+} in der wässrigen Phase. Durch diesen Mechanismus gebildetes Hg^0 desorbiert in den Reingasraum des Wäschers (Hg^0 -Reemission). Eine mögliche Strategie zur Vermeidung von Hg^0 -Reemissionen beruht auf der Komplexbildung von gelöstem Hg^{2+} durch geeignete Liganden [84], [85]. Bereits großtechnisch eingesetzt wird die Zudosierung von Bromidverbindungen zum Brennstoff oder in die Suspension [41], [78]. Aus der höheren HBr-Konzentration im Rauchgas stellen sich höhere stationäre Bromidkonzentrationen in der Suspension ein, wodurch die Rückhaltung von gelöstem Hg^{2+} verbessert wird. Ein weiteres Verfahren zur Senkung der Aktivität des Hg^{2+} in der Suspension beruht auf der Bildung von schwerlöslichem HgS , das als Feststoff ausfällt und folglich nicht mehr für Redoxreaktionen zur Verfügung steht [86], [87]. In [88] wird der positive Effekt der Dotierung der Suspension mit Na_2S , HI und einem kommerziellen Organosulfid auf die Hg-Rückhaltung der REA aufgezeigt. In [77] wird ein Verfahren untersucht, bei dem Aktivkohlepartikel der Suspension zugesetzt werden, die gelöstes Hg^{2+} adsorptiv binden können. Weiterhin ist die Konzentration von potentiellen Reduktionsmitteln in der Suspension für Hg^0 -Reemissionen von Bedeutung. Durch die kontinuierliche Absorption von SO_2 wird der Suspension ein stetiger Stoffstrom von Schwefelverbindungen, in denen Schwefel in der Oxidationsstufe +IV vorliegt (S(IV)), zugeführt. S(IV)-Verbindungen können unter bestimmten Umständen als Reduktionsmittel wirken und gelöste Hg^{2+} -Verbindungen zu Hg^0 reduzieren. Aufgrund der Komplexität der Reaktionen des Hg^{2+} mit S(IV)-Verbindungen nimmt die Gruppe dieser Verbindungen eine Schlüsselrolle für das Hg-Verhalten in REAs ein. Durch die Eluierung von partikelgebundenen Spurenbestandteilen aus der Flugasche oder aus dem Kalkstein gelangen weitere Reduktionsmittel in die wässrige Phase der Suspension [89]. Neben der Verringerung der Konzentrationen der Edukte kann auch durch die REA-Betriebsparameter pH-Wert, Temperatur und Belüftungsvolumenstrom Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hg^{2+} -Reduktion genommen werden [90]–[93].

2.2 Detaillierte Betrachtung der ablaufenden Prozesse bei der Rauchgasentschwefelung

2.2.1 Stoffübergang und Reaktionen im Sprühnebel

Die nasse Rauchgasentschwefelung ist ein Gegenstromabsorptionsprozess, bei dem das Rauchgas im Sprühabsorber in intensiven Kontakt mit einer feststoffhaltigen wässrigen Suspension gebracht wird. Die Suspension wird durch Sprühdüsen, die in mehreren Sprühebenen angeordnet sind, zerstäubt. Wasserlösliche Rauchgaskomponenten werden in den angeströmten Tropfen absorbiert.

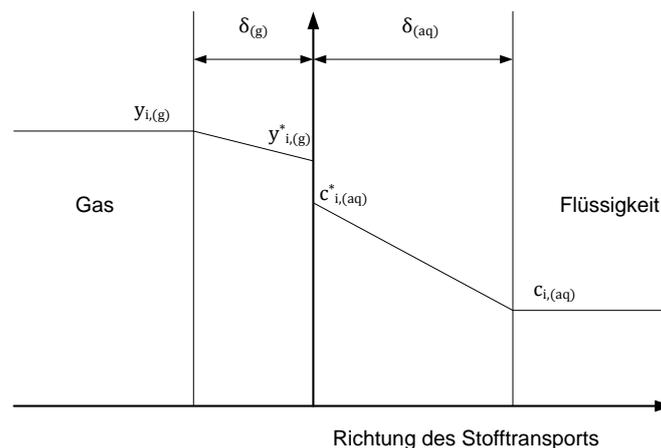


Abbildung 2.3: Konzentrationsverhältnisse entsprechend der Filmtheorie (nach [94])

Der Stoffübergang bei der Absorption kann vereinfachend mit der Filmtheorie beschrieben werden. Dabei wird von der Existenz dünner laminarer Grenzschichten auf beiden Seiten des in Abbildung 2.3 veranschaulichten Zweiphasensystems ausgegangen. Der Stofftransport in den Grenzschichten erfolgt durch Diffusion. Außerhalb der Grenzschicht besteht in beiden Phasen eine gleichverteilte Konzentration der betrachteten gasförmigen bzw. gelösten Komponente. Die physikalische Löslichkeit von Gasen in Wasser für verdünnte Lösungen wird vom Henry-Gesetz beschrieben. Jedem Partialdruck einer Komponente in der Gasphase über der wässrigen Phase kann eine proportionale Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit nach Gl. (2.4) zugeordnet werden.

$$c_{i,(aq)} = H_i(T) \cdot y_{i,(g)} \quad \text{Gl. (2.4)}$$

Die Proportionalität wird ausgedrückt durch den temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten. Die Temperaturabhängigkeit wird durch eine Exponentialfunktion nach Gl. (2.5) beschrieben.

$$H_i(T) = H_i(\theta) \cdot \exp\left(C_i \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right)\right) \quad \text{Gl. (2.5)}$$

Der Koeffizient H_i für die Referenztemperatur θ und die stoffabhängige Konstante C_i sind in der Literatur vielfach dokumentiert, z.B. in [95]. In Abbildung 2.4 wird die Gleichgewichtskonzentration in der flüssigen Phase von physikalisch gelöstem SO_2 als Funktion der Temperatur für unterschiedliche SO_2 -Konzentrationen in der Gasphase dargestellt.

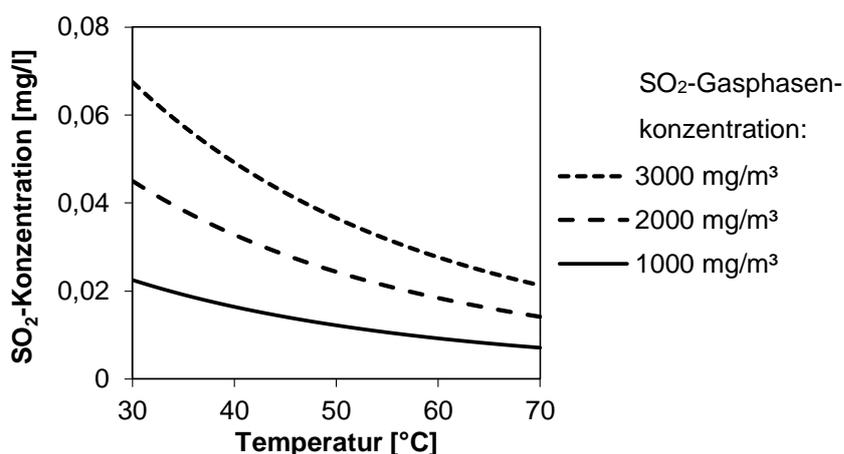


Abbildung 2.4: Gleichgewichtskonzentration von physikalisch gelöstem SO_2

Durch Anwendung des ersten Fickschen-Gesetzes auf den durch die Grenzschichten transportierten Stoffstrom ergibt sich unter der Voraussetzung linearer Konzentrationsgradienten die Beziehung nach Gl. (2.6).

$$\dot{n}_i = -D_{i,(aq)} a \frac{c_{i,(aq)}^* - c_{i,(aq)}}{\delta_{(aq)}} = -D_{i,(g)} a \frac{y_{i,(g)} - y_{i,(g)}^*}{\delta_{(g)}} \quad \text{Gl. (2.6)}$$

Die flüssigkeits- und gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten werden nach Gl. (2.7) aus dem Quotienten aus Diffusionskoeffizienten und Grenzschichtdicke erhalten.

$$\beta_{i,(aq)} = \frac{D_{i,(aq)}}{\delta_{(aq)}} \quad \text{bzw.} \quad \beta_{i,(g)} = \frac{D_{i,(g)}}{\delta_{(g)}} \quad \text{Gl. (2.7)}$$

Für den Gesamtstoffübergangskoeffizienten gilt die Beziehung nach Gl. (2.8). Gasseitige Diffusionskoeffizienten nehmen typischerweise Werte in der Größenordnung

von 10^{-4} m²/s an, während flüssigkeitsseitige Diffusionskoeffizienten in einer Größenordnung von 10^{-9} m²/s liegen [96].

$$\frac{1}{\beta_{i,ges}} = \frac{1}{\beta_{i,(aq)}} + \frac{H_i}{\beta_{i,(g)}} \quad \text{Gl. (2.8)}$$

Damit ist nach Gl. (2.7) der gasseitige Stoffübergangskoeffizient um mehrere Zehnerpotenzen größer als der flüssigkeitsseitige. Die Beziehung für den Gesamtstoffübergangskoeffizienten nach Gl. (2.8) vereinfacht sich dadurch zu:

$$\beta_{i,ges} \approx \beta_{i,(aq)} \quad \text{Gl. (2.9)}$$

Schließlich ergibt sich hieraus die vereinfachte Transportgleichung für die Absorption aus der gasförmigen in die flüssige Phase nach Gl. (2.10).

$$\dot{n}_i = \beta_{i,(aq)} a (H_i y_{i,(g)} - c_{i,(aq)}) \quad \text{Gl. (2.10)}$$

Der absorbierte Stoffstrom einer Gasphasenkomponente wächst demnach für:

- Vergrößerung der Phasengrenzfläche
- Große Werte des Henry-Koeffizienten
- Hohe Gasphasenkonzentration der Komponente
- Niedrige Konzentration in der flüssigen Phase

Die beiden erstgenannten Einflussgrößen werden bei nassen REAs u.a. durch die Art und Konfiguration der Zerstäuberdüsen und durch die Temperatur der REA-Suspension bestimmt. Die Gasphasenkonzentration der zu absorbierenden Komponenten wird wesentlich vom Brennstoff vorgegeben. Für die gezielte Maximierung des treibenden Konzentrationsgefälles bei bestehenden Anlagen ist demnach die Senkung der Konzentration der abzuscheidenden Komponente in der flüssigen Phase von entscheidender Bedeutung. Grundsätzlich erhöht jeder Mechanismus, der zu einer Verringerung der Konzentration der absorbierten Komponenten führt, den absorbierten Stoffstrom. Hierzu zählen Säure-Basen-, Redox-, Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen.

2.2.2 Reaktionen des gelösten SO₂ in der REA-Suspension

Absorbiertes SO₂ bildet in Folgereaktionen mit Wasser Schweflige Säure (H₂SO₃) und durch Dissoziation deren konjugierte Basen Hydrogensulfit- (HSO₃⁻) und Sulfitanionen (SO₃²⁻). Bei dieser zweistufigen Protolysereaktion agiert H₂SO₃ als zweiopro-

tonige Brønsted-Säure. Die Speziesverteilung ist folglich eine Funktion des pH-Wertes der Lösung und kann mithilfe der temperaturabhängigen Säurekonstanten (pK_s) von H_2SO_3 berechnet werden. In Abbildung 2.5 werden die Anteile der jeweiligen Spezies an der Gesamtkonzentration von Schwefelverbindungen mit der Oxidationsstufe +IV (S(IV)) als Funktion des pH-Wertes bei einer für Rauchgaswäscher relevanten Temperatur von $60^\circ C$ dargestellt. Die hierfür eingesetzten Säurekonstanten berechnen sich über die Gibbs-Energie aus thermodynamischen Stoffdaten der Reaktanten in Gl. (2.11) zu $pK_{s1} = 1,57$ und $pK_{s2} = 6,46$ [9].

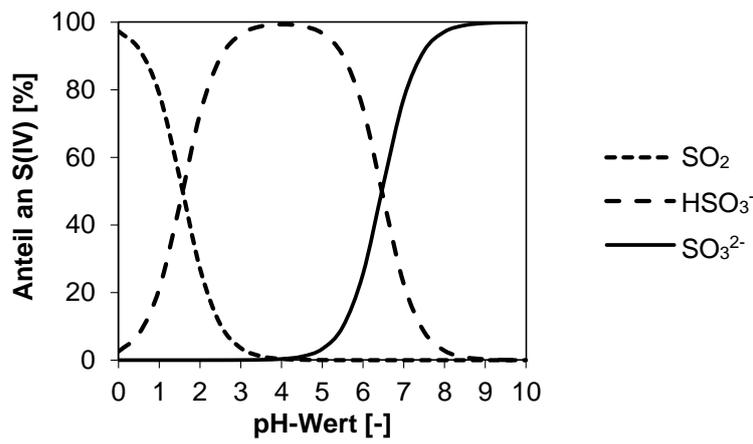


Abbildung 2.5: Speziesverteilungsdigramm einer wässrigen Lösung von H_2SO_3

Die zweistufige Protolysereaktion von H_2SO_3 erfolgt nach Gl. (2.11) unter Abgabe von bis zu zwei Protonen.

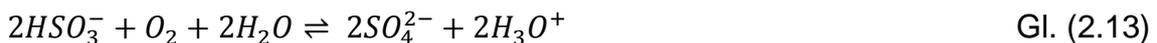


Bei üblichen Betriebs-pH-Werten von Einkreis-REAs ($4 < \text{pH} < 5,6$) liegt die Schweflige Säure in der wässrigen Phase folglich vorwiegend als Hydrogensulfit vor. Da die gebildeten Hydrogensulfit- und Sulfitanionen als geladene Moleküle nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase nach dem Henry-Gesetz stehen, ist die reale Gleichgewichtskonzentration von S(IV)-Verbindungen in Suspensionen von REAs zunächst direkt vom pH-Wert abhängig. Für übliche pH-Werte von REA-Suspensionen ist sie zudem um Größenordnungen höher als die in Abbildung 2.4 dargestellte Konzentration von rein physikalisch gelöstem SO_2 . Hierdurch erfolgt eine Erhöhung des treibenden Konzentrationsgefälles, wodurch der Stoffübergang bei der Absorption von SO_2 aus der Gasphase für ansteigende pH-Werte beschleunigt wird.

Die Absorption von SO_2 und anschließende Protolyse von H_2SO_3 führt zu einer pH-Wert Absenkung im Absorbersumpf. Durch die Dissoziation gebildete Oxoniumionen werden durch die Zudosierung von Kalksteinsuspension nach Gl. (2.12) neutralisiert, so dass der pH-Wert im Sumpf kontinuierlich auf einen definierten Wert geregelt wird.



Hierfür muss festes CaCO_3 zunächst in Lösung gehen, daher ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion stark abhängig von der Reaktivität des verwendeten Kalksteins. Diese wird vom pH-Wert und der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase, der Reinheit des verwendeten Kalksteins sowie von physikalischen Eigenschaften der Kalksteinpartikel wie Partikelgröße und Partikelporosität bestimmt [97]. Da die Absorption von SO_2 deutlich schneller abläuft als die Kalksteinauflösung, kommt es in den fallenden Tropfen im Gegenstromabsorber zu einem kontinuierlichen Abfall des pH-Wertes und zur Ausbildung eines pH-Wert-Gradienten über die Absorberhöhe. Dieser wirkt sich im unteren Bereich des Absorbers bei niedrigen pH-Werten nachteilig auf den Stoffübergang von SO_2 aus.



Das erwünschte Endprodukt des Gesamtprozesses ist Gips mit hoher Reinheit, d.h. mit einem möglichst hohen Gehalt an Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) im Feststoff. Dies setzt eine vollständige Oxidation der absorbierten S(IV)-Fracht mit gelöstem Sauerstoff nach Gl. (2.13) zu Sulfaten (S(VI)) voraus. Der für die Reaktion erforderliche Sauerstoffeintrag erfolgt teilweise aus dem Restsauerstoffgehalt des Rauchgases (natürliche Oxidation). Bei höheren S(IV)-Frachten ist die resultierende Gleichgewichtskonzentration von O_2 in der Suspension jedoch zu gering, so dass diese durch Einblasen von Oxidationsluft in den Sumpf der Anlage erhöht wird (Zwangsoxidation). Der Mechanismus der Sulfitoxidation ist eine metallkatalysierte radikalische Kettenreaktion. Demnach ist die Konzentration von gelösten mehrwertigen Metallen für die Reaktionskinetik von Bedeutung. In der Literatur wird von einer Inhibierung der Reaktion durch gelöstes Iodid (I^-) berichtet [98].

Die Oxidation zu SO_4^{2-} bildet die Senke für S(IV)-Verbindungen im REA-Prozess. Sie läuft grundsätzlich mit allen S(IV)-Spezies ab, in der Literatur wird jedoch von einer höheren Reaktionsrate des HSO_3^- berichtet [97]. Kinetik und Umsatz dieser Reaktion sind von essentieller Bedeutung für den REA-Prozess. Zunächst übt die $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -

Konzentration einen Einfluss auf das treibende Konzentrationsgefälle für die Absorption von SO_2 aus. Weiterhin ist sie entscheidend für den Anteil von festem Calciumsulfid im Gipsprodukt. Niedrige pH-Werte der Suspension begünstigen aufgrund der pH-Wert-Abhängigkeit von Gl. (2.12) und Gl. (2.13) die Gipsqualität durch geringere Gehalte an Kalkstein und Calciumsulfid im gebildeten Feststoff. Bei pH-Werten unter pH 5 ist der produzierte Gips größtenteils frei von ungelöstem Kalkstein [45]. Dies ist auch gleichzeitig der pH-Wert Bereich ($3 < \text{pH} < 5$) in dem S(IV) nahezu vollständig in Form von HSO_3^- vorliegt. Der Einfluss der $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration auf die Co-Abscheidung von Quecksilber durch die REA wird in Kapitel 2.2.6 ausführlich diskutiert.

Als Zwischenprodukt der S(IV)-Oxidationsreaktion existieren kurzlebige, hochreaktive S(IV)-Radikale in der Lösung. Diese Radikale sind starke Oxidationsmittel. Ihre Konzentration wird von der individuellen Zusammensetzung der Suspension und den Reaktionsbedingungen in REAs festgelegt. Hohe Konzentrationen dieser Radikale äußern sich in Form von hohen Redoxpotentialen. Unter solchen Bedingungen sind sie in der Lage, die gelösten Halogenide I^- und Br^- zu den molekularen Halogenen zu oxidieren. Hierdurch wird einerseits die S(VI)-Bildung inhibiert, andererseits ergeben sich weitere negative Auswirkungen für den REA-Betrieb. Hierzu zählen Emissionen der Halogene und unerwünschte Redoxreaktionen von Spurenbestandteilen der Suspension. Wird z.B. Mn^{2+} zu Mn^{4+} oxidiert, fällt festes MnO_2 (Braunstein) aus und verleiht dem Gipsprodukt eine dunkle Farbe. Auch eine mögliche Oxidation von Se(IV) ist unerwünscht, da dabei gebildete Se(VI)-Verbindungen bei der Behandlung der Abwässer wesentlich schwieriger zu entfernen sind [99].

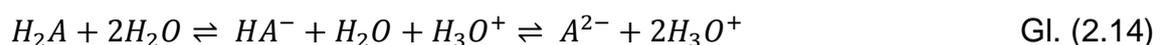
2.2.3 Verbesserung der SO_2 -Abscheidung durch Additive

Um die Absorption von SO_2 über die gesamte Höhe des Wäschers zu beschleunigen, werden der Suspension in großtechnischen REAs teilweise Additive zugesetzt [45], [97]. Diese Zusatzstoffe lassen sich in die zwei Hauptkategorien mineralische und organische Additive eingliedern.

Mineralische Additive sollen die Reaktivität des Neutralisationsmittels erhöhen, so dass die Nachlösung der festen Partikel und die Neutralisation der Suspension bereits im fallenden Tropfen ablaufen können. Hierfür wird dem Kalkstein gebrannter (CaO) bzw. gelöschter Kalk (Ca(OH)_2) zugesetzt. Diese Calciumverbindungen sind

wesentlich reaktiver als Kalkstein, zudem verfügen sie über eine bessere Löslichkeit auch bei höheren pH-Werten [100]. Industriell wird gebrannter Kalk in einem thermischen Prozess aus CaCO_3 gewonnen [101]. Damit ist die Verwendung von Calciumoxid im Vergleich zu Kalkstein als Absorptionsmittel im REA-Prozess teurer. Der Wartungsaufwand der REA bei CaO-Addition ist aufgrund verstärkter Neigung zu Ablagerungen aufwendiger. Diesen Nachteilen stehen höhere SO_2 -Abscheidegrade, niedrigere Investitionskosten durch kleinere erforderliche Volumina der Wäscher, hohe Flexibilität beim Einsatz verschiedener Kohlen und hoher Weißgrad des erzeugten Gipses gegenüber [102]. Der wesentliche Vorteil calciumbasierter Additive liegt darin begründet, dass kein Eingriff in die netto Reaktion der Gipsbildung erfolgt und keine zusätzlichen Verbindungen in den REA-Prozess eingebracht werden. Somit entstehen auch keine besonderen Anforderungen an die nachgelagerten Prozessschritte, wie z.B. die Abwasseraufbereitung der Rauchgasentschwefelungsanlage.

Im Gegensatz dazu verändern organische Additive die chemische Charakteristik der REA-Suspension. Hierbei handelt es sich um organische Säuren, die dem Prozess in geringen Konzentrationen kontinuierlich zugesetzt werden [45], [103]. Großtechnisch werden hierfür häufig Ameisensäure und Adipinsäure verwendet [104]. In den USA wird ebenfalls ein Gemisch aus mehreren Dicarbonsäuren mit dem Handelsnamen DBA eingesetzt [105], [106]. Der zugrunde liegende Mechanismus liegt in der pH-Pufferwirkung dieser schwachen Säuren begründet. In der wässrigen Phase der Suspension koexistieren die gelöste Säure und ihre konjugierten Basen. Werden als Folge der Absorption von SO_2 durch die Protolyse der Schwefligen Säure Protonen freigesetzt, erfolgt keine unmittelbare Absenkung des pH-Wertes, da die konjugierten Basen des Additivs die freiwerdenden Protonen gemäß Gl. (2.14) aufnehmen.



Die Pufferwirkung hängt dabei von den Säurekonstanten der organischen Säuren und dem tatsächlichen pH-Wert der Suspension ab. Aus der Henderson-Hasselbalch Gleichung lässt sich ableiten, dass die maximale Pufferwirkung dann vorliegt, wenn der pH-Wert der Suspension und der pK_s -Wert des Additivs nah beieinander liegen [107]. Die Aufnahme von Protonen durch deprotonierte Säuren in der Phasengrenzschicht der fallenden Tropfen führt zu einer Beschleunigung der SO_2 -Diffusion durch die Grenzschicht [108]. Gleichzeitig bildet sich kein ausgeprägter pH-Gradient über

die Höhe des Absorbers aus. Die Beschleunigung der SO_2 -Absorption durch die Umlagerung zu (Hydrogen-)Sulfit-Anionen findet also auch im unteren Absorbersegment bei hoher $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration in den Tropfen noch statt. Der beschleunigte Transport von Protonen durch die Phasengrenzschicht flüssig/fest wirkt sich ebenfalls positiv auf die Geschwindigkeit der Auflösung der Kalksteinpartikel aus [104].

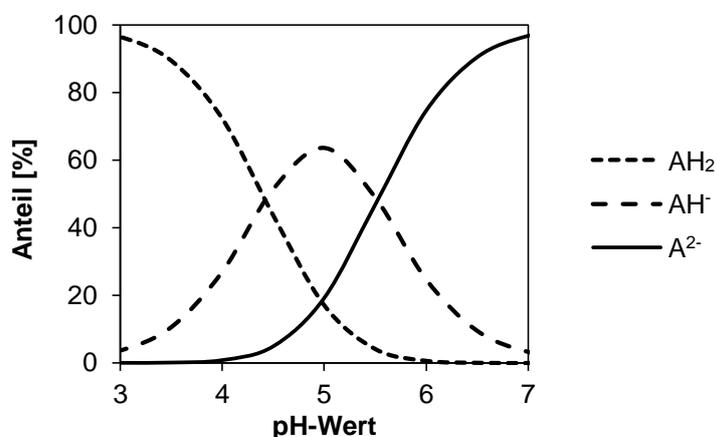


Abbildung 2.6: Speziesverteilungsdiagramm als Funktion des pH-Wertes in einer wässrigen Lösung von Adipinsäure

In Abbildung 2.6 werden die Anteile der jeweiligen Spezies an der Gesamtkonzentration des Additivs Adipinsäure als Funktion des pH-Wertes dargestellt ($\text{pK}_{\text{S1}} = 4,43$; $\text{pK}_{\text{S2}} = 5,52$ für $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [9]). Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass die größte Pufferwirkung dieses Additivs sich im für den REA-Prozess relevanten pH-Band einstellt. Die Verteilungskurven anderer organischer Säuren verhalten sich analog, wobei die Wendepunkte der Kurven und damit ihr optimaler Einsatzbereich jeweils zu den individuellen pK_s -Werten der Säuren verschoben werden. Einprotonige Säuren wie die Ameisensäure (pK_s -Wert: 3,77) verfügen entsprechend nur über einen Wendepunkt und damit über ein schmaleres Band für das pH-Optimum der Pufferwirkung. Neben dem pH-Wert wird die Pufferkapazität der Additive weiterhin durch ihre absolute Konzentration und die Temperatur der Lösung beeinflusst.

In Ergänzung zur indirekten Säure-Basen-Wechselwirkung der organischen Additive mit SO_2 und seinen Dissoziationsprodukten wird in [109] ein Mechanismus zur Bildung einer komplexen Verbindung zwischen HSO_3^- und deprotonierten organischen Säuren vorgeschlagen. Komplexbildungsmechanismen tragen zu einer zusätzlichen Beschleunigung der SO_2 -Absorption durch Vergrößerung des treibenden Konzentrationsgefälles bei. Dieser Aspekt wird in Kapitel 2.2.5 weiter ausgeführt.

2.2.4 Absorption von HgCl_2 im REA-Prozess

Die Quecksilberabscheidung in der REA hängt zunächst von der Rohgasseparation des Quecksilbers am Eintritt des Absorbers ab. In Tabelle 2.1 sind die Löslichkeiten verschiedener Hg-Verbindungen aufgelistet. Die wichtigsten Hg-Verbindungen in Rauchgasen sind Hg^0 und Dihalogenid-Verbindungen von Hg^{2+} , insbesondere HgCl_2 . Gasförmiges Hg^0 wird aufgrund seiner sehr geringen Wasserlöslichkeit kaum abgeschieden. Dagegen wird HgCl_2 bedingt durch seine um mehrere Größenordnungen höhere Löslichkeit durch die REA-Suspension absorbiert.

Tabelle 2.1: Löslichkeit einiger Hg-Verbindungen in Wasser bei 20-25 °C

Verbindung	Hg^0	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2	Hg_2I_2	Hg_2SO_4
Löslichkeit [g/l]	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-1}$
Quelle	[110]	[111]	[111]	[112]	[111]
Verbindung	HgCl_2	HgBr_2	HgI_2	HgS	HgO
Löslichkeit [g/l]	68,1	6,1	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-24}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Quelle	[111]	[113]	[113]	[112]	[111]

Das linear gebaute HgCl_2 -Molekül verfügt über ausgeprägt kovalente Bindungen, folglich dissoziiert HgCl_2 in Lösung kaum [9]. Die in Kapitel 2.2.1 beschriebene Transportgleichung der Absorption und ihre Abhängigkeiten gelten damit auch für HgCl_2 [33], [114], [115]. Die physikalischen Eigenschaften von Hg^0 werden maßgeblich von seiner hohen Flüchtigkeit bestimmt. Der Henry-Koeffizient des Hg^0 nach der Definition in Gl. (2.4) nimmt folglich sehr kleine Werte an. Mit Ausnahme von HgCl_2 sind in der Literatur nur wenige Henry-Koeffizienten von Reinstofflösungen anderer Hg^{2+} -Verbindungen angegeben. Zur Beschreibung des Hg-Verhaltens in der Atmosphäre wird der Henry-Koeffizient von HgBr_2 häufig per Definition auf den Wert des HgCl_2 festgelegt [116]. Diese Vereinfachung ist jedoch nur eine grobe Näherung, wie aus Ergebnissen experimenteller Untersuchungen von R. Kanefke [114] und Interpretationen von M. Bittig [115] hervorgeht. Zu einigen Hg^{2+} -Verbindungen sind keine Daten verfügbar.

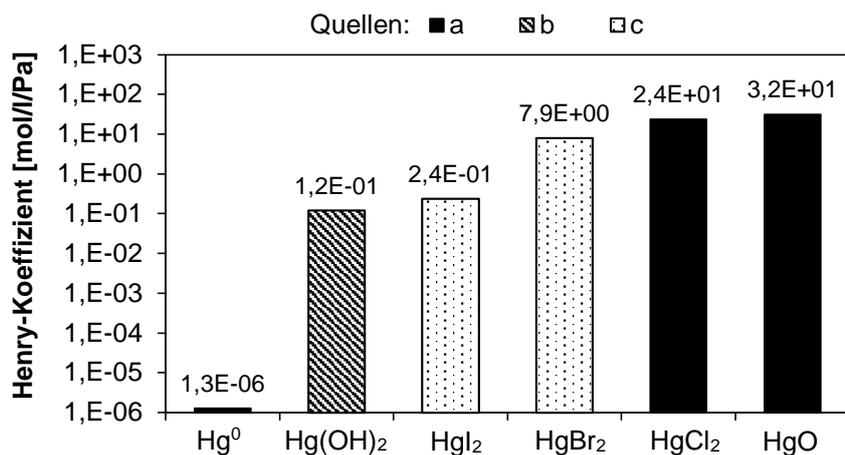


Abbildung 2.7: Henry-Koeffizienten von Hg-Verbindungen bei 25 °C (Zahlenwerte aus: a: [116], b: zitiert in [117], c: Wert aus [116] multipliziert mit Faktor aus [118] nach [115])

Die in Abbildung 2.7 aufgetragenen Henry-Koeffizienten wurden aus unterschiedlichen Quellen zusammengetragen und teilweise aus Proportionalitätsfaktoren berechnet. Die logarithmisch dargestellten Werte sollen vor allem zum qualitativen Vergleich der Flüchtigkeit verschiedener Hg-Spezies dienen. Es wird deutlich, dass sich die Henry-Koeffizienten der Hg²⁺-Verbindungen z.T. deutlich unterscheiden. Eine besondere Rolle unter den Hg²⁺-Verbindungen mit Halogeniden nimmt das HgI₂ ein. Seine Flüchtigkeit ist im Vergleich zu HgCl₂ um mehrere Zehnerpotenzen erhöht. Für Hg(OH)₂ wird in der Literatur ebenfalls ein hoher Wert des Henry-Koeffizienten angegeben. Diese Verbindung ist jedoch instabil und zerfällt zu HgO, das wiederum eine vergleichsweise geringe Flüchtigkeit aufweist.

Für das treibende Konzentrationsgefälle und die Konzentration der physikalisch gelösten Hg²⁺-Verbindungen sind Komplexbildungsreaktionen in der flüssigen Phase von entscheidender Bedeutung. Geladene komplexe Hg²⁺-Verbindungen in Lösung werden dem Phasengleichgewicht entzogen. Dadurch wird die Absorption ungeladener Hg²⁺-Verbindungen aus der Gasphase beschleunigt.

2.2.5 Komplexbildung in REA-Suspensionen

Die Untersuchung der Mechanismen von Komplexbildungsreaktionen ist für das Verständnis des Verhaltens von Quecksilber in REA-Suspensionen unerlässlich. Bei genauer Betrachtung der Wechselwirkung von weiteren gelösten Verbindungen in REA-Suspensionen zeigt sich, dass solche Mechanismen auch auf die Absorption von SO₂ Einfluss ausüben.

Die Konzentration der individuellen Hg^{2+} -Spezies hängt von den Bildungskonstanten möglicher Koordinationsverbindungen (Komplexe) und von der Aktivität in der Lösung vorhandener Liganden ab. Anstelle der Aktivitäten wird in der folgenden Diskussion vereinfachend die Konzentration der beteiligten Spezies verwendet. Für ideal verdünnte Reinstofflösungen kann die allgemeine Gleichgewichtsreaktion zur Bildung einer Koordinationsverbindung, die aus dem Zentralteilchen Hg^{2+} (Mercurat(II)) und dem Liganden L der Anzahl n mit der Ladung m aufgebaut sind nach Gl. (2.15) formuliert werden.



Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus dem Verhältnis der Konzentrationen der Produkte zu den Edukten in Gl. (2.16). Die Konstante K_n wird als Komplexbildungs- oder Komplexstabilitätskonstante bezeichnet. Ihr Wert ist individuell verschieden für jeden Liganden und die Anzahl der ausgebildeten koordinativen Bindungen. Für große Werte von K_n liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Koordinationsverbindung, entsprechend wird ein solcher Komplex als stabil bezeichnet.

$$K_n = \frac{[\text{Hg}L_n]^{2-nm}}{[\text{Hg}^{2+}][L^{m-}]^n} \quad \text{Gl. (2.16)}$$

Die relevanten physikalisch-chemischen Einflussgrößen und Mechanismen, die auf die Stabilität von Komplexen Einfluss ausüben, werden im Folgenden diskutiert.

Nach der Molekülorbitaltheorie liegt die Triebkraft für die Bildung der koordinativen Verbindung im Bestreben des Zentralteilchens zusammen mit den Elektronenpaaren der koordinativen Bindungen die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases zu erreichen (18-Elektronen-Regel) [8]. Das Hg^{2+} -Ion mit der Ordnungszahl 80 besitzt 78 Elektronen und erreicht mit $4 \cdot 2$ Elektronen aus koordinativen Bindungen zu seinen Liganden die Elektronenkonfiguration von Radon. Aus der d^{10} -Elektronenkonfiguration von Hg resultiert eine tetraedrische Geometrie der Hg^{2+} -Komplexe mit der Koordinationszahl von 4.

Eine qualitative Vorhersage zur Stabilität von Hg^{2+} -Komplexen in REA-Suspensionen kann mithilfe der Kriterien des HSAB-Prinzips nach R. G. Pearson (Hard and Soft Acids and Bases) erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein empirisches Konzept zum relativen Vergleich der Stabilität von Lewis-Säure-Basen-Addukten. Als Lewis-

Säuren werden elektrophile Elektronenpaarakzeptoren bezeichnet. Lewis-Basen sind dementsprechend Elektronenpaardonatoren. Für ihre Klassifizierung werden die Lewis-Säuren und -Basen in die Kategorien „hart“ und „weich“ eingeteilt. Grundsätzlich bilden Lewis-Säuren mit Lewis-Basen aus derselben Kategorie stabile Komplexe [119]. In [120] wird aufgezeigt, dass eine Korrelation zwischen Polarisierbarkeit, Atomgröße, Elektronegativität und Härte bzw. Weichheit von atomaren, molekularen und von Cluster-Systemen besteht. Große, leicht polarisierbare Verbindungen zeigen „weiche“ Eigenschaften, wohingegen schwerpolarisierbare Spezies mit geringen Abmessungen zur Gruppe der „harten“ Lewis-Säuren bzw. Basen gezählt werden. Ansteigende Elektronegativität erhöht die Härte von Lewis-Basen und verringert die Härte von Lewis-Säuren. In der Literatur findet sich eine umfangreiche Datensammlung zur Klassifizierung zahlreicher Lewis-Säuren und -Basen. Potentielle Liganden für komplexe Verbindungen des Hg^{2+} in REA-Suspensionen sind in Tabelle 2.2 qualitativ nach ihrer Härte aufgelistet. Der Ligand NH_3 besitzt die größte Härte, entsprechend ist das Iodid-Anion die weichste Lewis-Base.

Tabelle 2.2: Qualitative Härte-Reihe relevanter Lewis-Basen in REA-Suspensionen [119]

Hart	→	Weich
$\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{HS}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{I}^-$		

Grundsätzlich zeigen alle oxidierten Hg-Spezies aufgrund ihrer großen räumlichen Ausdehnung, ihrer geringen Ladungsdichte und ihrer leichten Polarisierbarkeit typisch weiche Eigenschaften. Die Wechselwirkung des ebenfalls sehr weichen organischen Methyl-Quecksilbers mit Lewis-Basen wird aus diesem Grund häufig als Referenzgröße zur Klassifizierung der Härte von Lewis-Basen herangezogen [121]. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Stabilität von Hg^{2+} -Komplexen mit den in Tabelle 2.2 geführten Liganden von links nach rechts zunimmt.

Bei der Vorhersage von Komplexbildungsreaktionen von S(IV)-Verbindungen muss nach der individuellen Spezies differenziert werden. Das SO_3^{2-} -Anion zeigt Eigenschaften einer typisch weichen Lewis-Base, während das SO_2 -Molekül zu den Lewis-Säuren im Übergangsbereich zwischen hart und weich gezählt wird. Damit können

S(IV)-Verbindungen in koordinativen Verbindungen sowohl die Rolle eines Elektronendonors, als auch die eines Elektronenakzeptors einnehmen [119].

Eine weiterführende systematische Untersuchung der Wechselwirkungen von Lewis-Säuren und -Basen erlaubt die quantitative Abschätzung von Reaktionsenthalpien und die Vorhersage von Komplexbildungskonstanten [122], [123]. Aus empirischen Daten wird von R. S. Drago et al. ein Modell abgeleitet, das das Bestreben von Lewis-Säuren und -Basen zur Ausbildung von ionischen und kovalenten Bindungen in Koordinationsverbindungen quantitativ vorhersagt. Hierdurch kann der Härte von Lewis-Säuren und -Basen ein absoluter Zahlenwert zugeordnet werden. Der Härteparameter $h_{A/B}$ ergibt sich aus dem Verhältnis der Bindungsstärke zwischen dem ionischen ($e_{A/B}$) und dem kovalenten ($\check{c}_{A/B}$) Anteil der koordinativen Bindung. Der Parameter $d_{A/B}$ stellt ein Maß für die räumliche Ausdehnung der an der koordinativen Bindung beteiligten Partner dar und beschreibt sterische Einflussfaktoren bei der Komplexbildung. Die sterische Hinderung bei der Ausbildung von koordinativen Bindungen ist zwischen Partnern mit ähnlicher Größe am geringsten. Die entgegengesetzte Schlussfolgerung ist, dass die Annäherung von stark unterschiedlich großen Teilchen ungünstig ist und dadurch die Stabilität des entsprechenden Komplexes sinkt. Für Lewis-Säuren nimmt mit wachsender Teilchengröße der Wert von $d_{A/B}$ ab. Für Lewis-Basen gilt entgegengesetzt, dass großen Liganden hohe Werte von $d_{A/B}$ zugeordnet werden. Aus den Wertepaaren der an der koordinativen Bindung beteiligten Spezies lässt sich nach Gl. (2.17) die Stabilitätskonstante einfacher Komplexe bestehend aus jeweils einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor rechnerisch vorhersagen.

$$\log K_1 = e_A e_B + \check{c}_A \check{c}_B - d_A d_B \quad \text{Gl. (2.17)}$$

In Tabelle 2.3 sind die für die Kalkulation erforderlichen charakteristischen Kennzahlen für Hg^{2+} und einigen Liganden, die in REA-Suspensionen in relevanter Konzentration vorhanden sind, aufgelistet. Das gelistete Acetatanion spielt selbst keine unmittelbare Rolle für den REA-Prozess. Es ist jedoch chemisch verwandt mit den teilweise in REA-Prozessen als Additiv eingesetzten Carbonsäuren. Des Weiteren kann es als Produkt der Degradation dieser Additive in Spuren in der Suspension enthalten sein. Seine Lewis-Basen-Härte ist sehr hoch, damit ist eine geringe Stabilität von Hg^{2+} -Komplexen mit Acetatliganden zu erwarten. Für die deprotonierten Carboxy-

Gruppen langkettiger Dicarbonsäuren wie Adipinsäure ist anzunehmen, dass ihre Härte analog zur Ladungsdichte an der Funktionellen Gruppe mit zunehmender Kettenlänge aufgrund des positiven induktiven Effektes von Alkylresten steigt [124]. Für zunehmende Härte der organischen Lewis-Base ist mit einer Abnahme der Stabilität von Komplexverbindungen mit den Lewis-Säuren SO_2 und Hg^{2+} zu rechnen.

Tabelle 2.3: Quantitative Härte der Lewis-Säure Hg^{2+} und Härte-Reihe relevanter Lewis-Basen in REA-Suspensionen [125]

Lewis-Base	Lewis-Säure	$h_{A/B}$	$e_{A/B}$	$\check{c}_{A/B}$	$d_{A/B}$
	Hg^{2+}	1,63	1,35	0,826	0
F^-		0	1	0	0
CH_3COO^-		0	0	4,8	0
OH^-		0	0	14,0	0
Cl^-		-0,100	-1,04	10,4	0,6
SO_3^{2-}		-0,107	-1,94	18,2	0,4
Br^-		-0,108	-1,54	14,2	1,0
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		-0,119	-3,15	26,5	1,1
I^-		-0,122	-2,43	20,0	1,7

Die Modellvorstellung zur Klassifizierung der Stärke von Wechselwirkungen anhand der Lewis-Härte kann das reale Komplexverhalten nicht immer vollständig beschreiben. Beispielsweise berücksichtigt sie nicht den Einfluss der eigenen Säure- bzw. Basen-Stärken der an der koordinativen Bindung beteiligten Partner. So können trotz unterschiedlicher Härtekategorien sehr starke, harte Lewis-Basen schwache, weiche Lewis-Basen von weichen Lewis-Säuren verdrängen [119]. Gleichwohl ermöglicht das Modell eine Erklärung für die große Bandbreite der experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten und hilft bei der Interpretation von Wechselwirkungen von Lewis-Säuren und -Basen in der REA-Suspension mit komplexer chemischer Zusammensetzung. In diesem Mehrkomponentensystem stehen stets alle vorhandenen Liganden in Lösung für die Ausbildung von Hg^{2+} -Komplexen zueinander in Konkurrenz. Im Gleichgewicht koexistieren zahlreiche unterschiedliche Hg^{2+} -Verbindungen. Ihr relativer Anteil an der gesamten gelösten Hg^{2+} -Stoffmenge hängt von der individuellen Konzentration der Liganden und der Komplexbildungskonstanten ab.

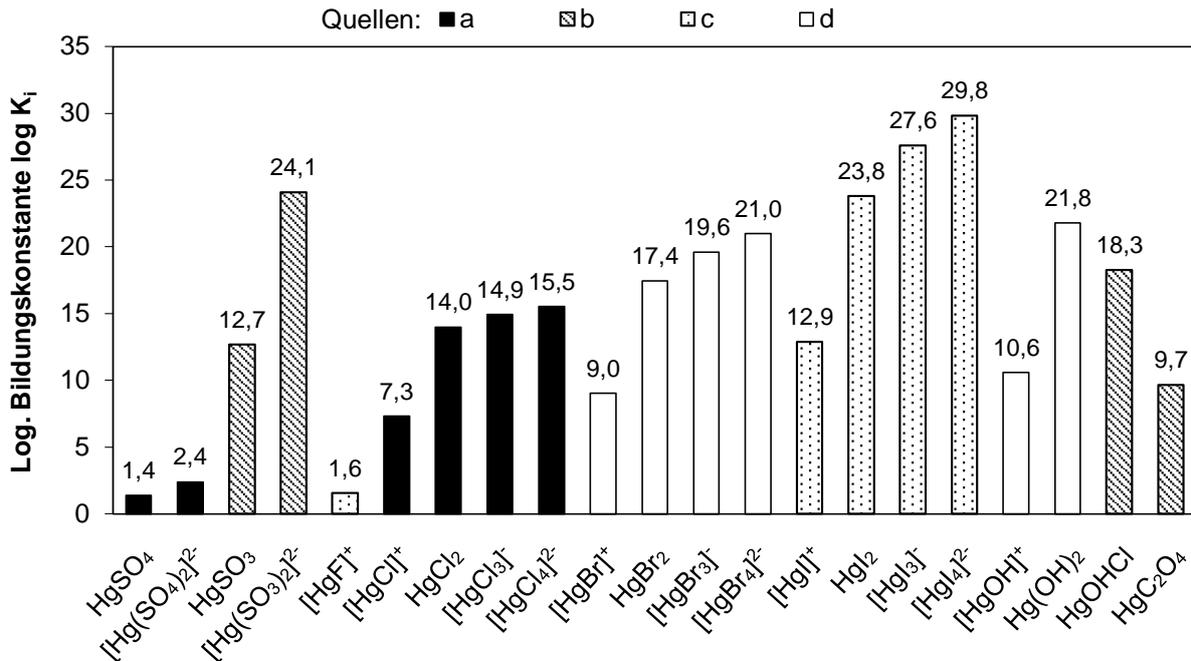


Abbildung 2.8: Logarithmische Bildungskonstanten von Hg²⁺-Komplexen mit verschiedenen Liganden bei 25 °C (Zahlenwerte aus: a: [126], b: zitiert in [127], c: zitiert in [115], d: zitiert in [116])

Die theoretische Interpretation der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen von Lewis-Säure-Basen-Addukten steht im Einklang mit den in Abbildung 2.8 aufgetragenen empirisch ermittelten Bildungskonstanten von Hg²⁺-Komplexen. Zunächst zeigt sich, dass aufgrund der 18 Elektronenregel für jeden individuellen Liganden der entsprechende vierfach koordinierte homoleptische Hg²⁺-Komplex (mit gleichartigen Liganden) die größte Bildungskonstante besitzt. Des Weiteren ordnen sich die meisten Bildungskonstanten entsprechend des HSAB-Prinzips nach abnehmender Härte der Liganden an. Dies kann insbesondere anhand der systematisch ansteigenden Bildungskonstanten der Halogenidomercurate(II) für Zunahme der Koordinationszahl und mit Abnahme der Härte in der Reihe der Halogene veranschaulicht werden. Als Vertreter der organischen Liganden ist das Oxalat-Anion aufgeführt. Der zugehörige Hg²⁺-Komplex weist eine Bildungskonstante im mittleren Bereich auf. Für deprotonierte längerkettige Dicarbonsäuren (z.B. das Adipat-Anion), die in signifikanter Konzentration in REA-Suspension vorkommen können, ist aufgrund des Elektronenschiebenden Effektes der Alkylkette mit niedrigeren Werten der Komplexbildungskonstanten zu rechnen.

Der Vergleich der Zahlenwerte zeigt aber auch die Grenzen des HSAB-Prinzips auf. So ist die Bildungskonstante von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ trotz der hohen Härte des OH^- -Anions aufgrund seiner gleichzeitig großen Basenstärke überproportional groß. Damit wird das OH^- -Anion insbesondere bei hohen pH-Werten zu einem wesentlichen Reaktionspartner für Hg^{2+} -Verbindungen.

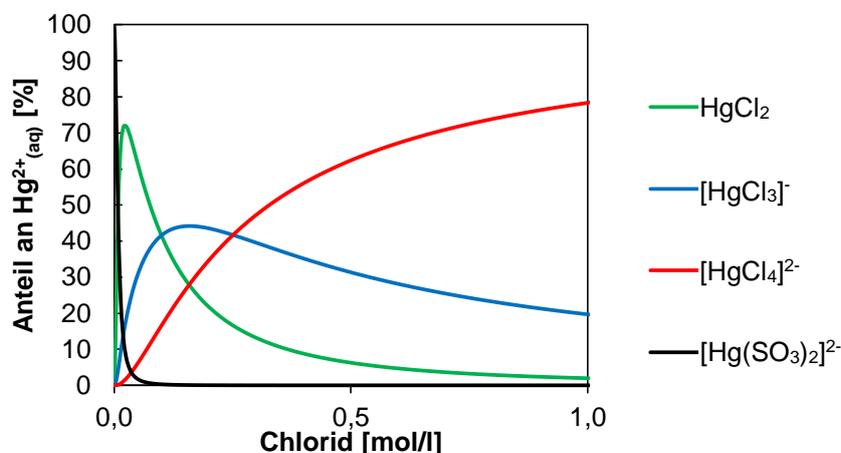
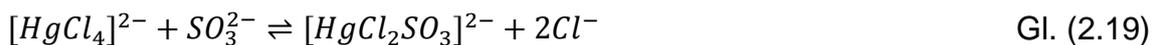
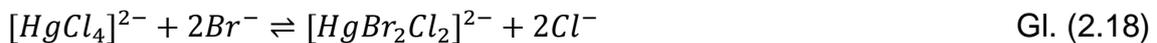


Abbildung 2.9: Speziesverteilungsdiagramm des Hg^{2+} -S(IV)- OH^- -Systems als Funktion der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration für Verbindungen mit mehr als 0,2 % Anteil (25 °C, pH 5,1, $[\text{S(IV)}]_{(\text{aq})}=10^{-5}$ mol/l, $[\text{Hg}^{2+}]_{(\text{aq})}=250\mu\text{g/l}$)

Bei Kenntnis der Konzentration von allen gelösten Hg^{2+} -Verbindungen ($\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$) und von den betrachteten Liganden kann die Hg^{2+} -Speziesverteilung in REA-Suspensionen mithilfe der Komplexbildungskonstanten berechnet werden. Hierfür wird Gl. (2.16) für jede betrachtete Komplexbildungsreaktion aufgestellt. Das resultierende Gleichungssystem kann mithilfe der bekannten $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration für jede individuelle Hg^{2+} -Spezies gelöst werden. In Abbildung 2.9 ist beispielhaft der Anteil der verschiedenen Hg^{2+} -Spezies in einer wässrigen Lösung der gelösten Komponenten HgCl_2 , S(IV) und Cl^- als Funktion des $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration dargestellt. Es wird deutlich, dass der Anteil des ungeladenen HgCl_2 für Chloridkonzentrationen über 0,1 mol/l (=3,5 g/l) weniger als die Hälfte an $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ beträgt. Für weiter ansteigende $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration wird der vierfach koordinierte Tetrachloridomercurat(II)-Komplex ($[\text{HgCl}_4]^{2-}$) die dominante Hg^{2+} -Verbindung. Der Disulfitomercurat(II)-Komplex ($[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$) ist für den gewählten Parametersatz nur für sehr geringe $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Gehalte relevant.

Aufgrund der typischen Verhältnisse der Halogene in Kohlen ist Cl^- das dominante Halogenid in REA-Suspensionen. Für höhere $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ - und $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen (z.B. bei Zugabe von Halogenidsalzen zum Brennstoff [41]) kann deren Einfluss auf Komplexbildungsreaktionen des Hg^{2+} aufgrund ihrer um mehrere Zehnerpotenzen höheren Bildungskonstanten nicht mehr vernachlässigt werden. Dasselbe gilt für höhere $\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen bei größerem absorbiertem SO_2 -Stoffstrom oder bei unzureichender Oxidation des gelösten $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Inventars.



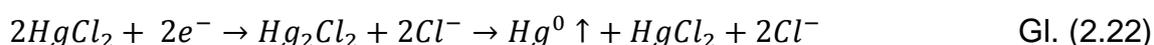
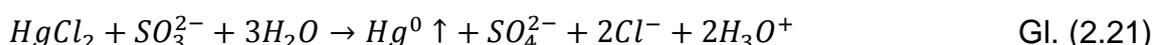
Zusätzlich zu den bisher betrachteten Verbindungen müssen in solchen Lösungen weitere heteroleptische Komplexe mit nicht gleichartigen Liganden berücksichtigt werden [128], [129]. In diesem Zusammenhang wird in [84], [115] die Hg^{2+} -Speziesverteilung durch umfangreiche Gleichgewichtsstudien detailliert diskutiert. Beispielhaft wird in den Gleichungen Gl. (2.18) und Gl. (2.19) die Substitution von zwei Cl^- -Liganden durch die weicheren Lewis-Basen Br^- bzw. SO_3^{2-} aufgeführt.

Der aus der Chemie stammende Begriff „Komplexstabilität“ kann im Zusammenhang mit dem Hg -Verhalten in REAs zu fehlerhaften Interpretationen führen. Eine hohe Stabilitätskonstante ist nicht mit inertem Charakter des gebildeten Komplexes, also mit geringer Reaktivität gleichzusetzen. Die Stabilitätskonstante sagt lediglich etwas über den Anteil der individuellen Hg^{2+} -Komplexe an der gesamten gelösten Hg^{2+} -Stoffmenge im Gleichgewicht aus. Handelt es sich dabei um reaktive Verbindungen, stellen diese nur einen Zwischenzustand dar und können Folgereaktionen eingehen.

2.2.6 Redoxreaktionen von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen in REA Suspensionen

Das Standardpotential der $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ - Halbzelle ($E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} = 0,8595 \text{ V}$) nimmt in der elektrochemischen Spannungsreihe einen vergleichsweise hohen Wert an und liegt damit zwischen den Potentialen der klassischen Edelmetalle Silber und Palladium [130]. Demzufolge ist Hg^{2+} ein starkes Oxidationsmittel, das bestrebt ist Elektronen von geeigneten Reduktionsmitteln aufzunehmen. Findet diese Redoxreaktion in wässriger Lösung statt, desorbiert das dabei gebildete Hg^0 aufgrund seiner geringen Löslichkeit in die Gasphase. Im REA-Prozess ist die chemische Reduktion von Hg^{2+} unerwünscht, da durch die Reemission von Hg^0 die effektive Co-Abscheidung von Quecksilber durch die REA vermindert wird.

Für die Standardpotentiale in der elektrochemischen Spannungsreihe gilt, dass starke Oxidationsmittel über hohe positive Potentiale verfügen, während starke Reduktionsmittel durch niedrige positive bzw. betragsmäßig hohe negative Potentiale charakterisiert werden. Die empirisch ermittelten Werte gelten für Standardbedingungen und bei einer Aktivität von 1 mol/l von jeder an der Reaktion beteiligten Verbindung. Als potentielle Reduktionsmittel in REA-Suspensionen kommen zunächst aus eingetragener Flugasche eluierte Metallkationen in mittlerer Oxidationsstufe nach Gl. (2.20) [131] und aus der Gasphase absorbiertes SO₂ bzw. gelöste S(IV)-Verbindungen nach Gl. (2.21) in Betracht. Als Zwischenstufe der Hg²⁺-Reduktion können durch die Aufnahme von jeweils nur einem Elektron pro beteiligtem Hg²⁺-Zentralteilchen weiterhin Hg⁺-Verbindungen entstehen. Diese bilden durch die Disproportionierung nach Gl. (2.22) in einer Folgereaktion ebenfalls Hg⁰. Redoxreaktionen von Hg²⁺-Komplexen können mithilfe eines Innersphären-Mechanismus beschrieben werden. Dabei erfolgt der Elektronentransfer innerhalb der koordinativen Verbindung zwischen zwei Komplexzentren, die während der Reaktion über einen Brückenliganden verbunden sind [119]. Im Fall einer intramolekularen bzw. intrakomplexen Redoxreaktion wird Hg²⁺ als Elektronenakzeptor durch Liganden, die als Elektronendonoren wirken können (z.B. SO₃²⁻) reduziert.



Im Zusammenhang mit der Zugabe von organischen Additiven zur Suspension für die Erhöhung des SO₂-Abscheidegrads muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass diese Verbindungen ebenfalls als Reduktionsmittel für Hg²⁺ in der Lösungsmatrix agieren können. Die chemische Reduktion von Hg²⁺-Verbindungen durch Ameisensäure nach Gl. (2.23) ist ein Beispiel für eine solche Reaktion. Auch diese Redoxreaktion ist stark pH-Wert abhängig, da Hydroxidionen zu den Edukten zählen. Langkettige organische Säuren (z.B. Adipinsäure) werden über mehrere Reaktionsschritte zu kurzkettigeren Säuren bis hin zur Ameisensäure oxidativ gespalten [132]. Damit wird dieser Mechanismus grundsätzlich für alle durch organische Additive gepufferten REA-Suspensionen relevant. Die effektive Konzentration des starken Redukti-

onsmittels Ameisensäure ist naturgemäß für REAs mit direkter Ameisensäurezugabe am höchsten.

Die Beantwortung der Frage, unter welchen Bedingungen Redoxreaktionen tatsächlich ablaufen können, erfordert die Betrachtung des realen Potentials E_i möglicher Halbzellenreaktionen. E_i kann mithilfe der Nernst-Gleichung für jede Halbzelle nach Gl. (2.24) aus dem Standardpotential E_i^0 , dem Produkt der Konzentrationen der reduzierten und der oxidierten Form der Reaktanten $[Red]_{(aq)}$ und $[Ox]_{(aq)}$, der Anzahl der übertragenen Elektronen z_e , der Temperatur T sowie der Faraday- und allgemeinen Gaskonstanten F und R berechnet werden.

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{[Ox]_{(aq)}}{[Red]_{(aq)}} \quad \text{Gl. (2.24)}$$

Aus dem Vergleich realer Halbzellenpotentiale von in Lösung vorhandenen Reduktions- und Oxidationsmitteln kann abgeleitet werden, ob unter den konkreten Bedingungen zwischen den Redoxsystemen eine Reaktion stattfinden kann. Für Halbzellenreaktionen mit direkter Beteiligung von H_3O^+ bzw. OH^- -Ionen als Edukte oder Produkte (z.B. Gl. (2.24)) lässt sich aus der Nernst-Gleichung ableiten, dass der pH-Wert der Lösung einen Einfluss auf die Richtung von Reaktionen ausübt bzw. darüber entscheiden kann, ob eine bestimmte Reaktion ablaufen kann oder nicht. Die Stärke von Reduktionsmitteln wird somit für zunehmenden pH-Wert größer, während die Stärke von Oxidationsmitteln in saurer Lösung steigt.

Die Beteiligung von OH^- -Ionen kann auch indirekt über die Konzentrationsänderung von Metallkationen aufgrund der Bildung von schwerlöslichen Metallhydroxiden oder Koordinationsverbindungen einen Einfluss auf das Halbzellenpotential ausüben [130]. Dabei nimmt das Bestreben des Hg^{2+} -Zentralteilchens in komplexen Hg^{2+} -Verbindungen Elektronen aufzunehmen mit zunehmenden Komplexbildungskonstanten der entsprechenden Koordinationsverbindungen ab. Somit bestimmt die aus der Molekülorbitaltheorie abgeleitete 18-Elektronen-Regel nicht nur die Bildung, sondern auch die chemische Reaktionsfreudigkeit von Koordinationsverbindungen (vgl. Kapitel 2.2.5) [130]. Aufgrund der höheren thermodynamischen Stabilität von Hg^{2+} -Koordinationsverbindungen mit einer Gesamtladungszahl von -2 (Elektronenkonfiguration von Radon) wirken diese als schwächere Oxidationsmittel als Hg^{2+} -Komplexe mit einer positiveren Gesamtladungszahl. Dieser Zusammenhang kann durch die

Darstellung der Potentiale der Hg^{2+} -Komplexe über ihre zugehörigen Bildungskonstanten in Abbildung 2.10 a) veranschaulicht werden. Für die $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ -Halbzelle wird die Bildungskonstante von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ verwendet, da diese Hg^{2+} -Verbindung stark ionischen Charakter hat und Hg^{2+} folglich vorwiegend dissoziiert in Lösung vorliegt. In beide aufgetragenen Größen fließt der Logarithmus der Konzentrationen ein, daher zeigt sich bei dieser Darstellung eine lineare Korrelation.

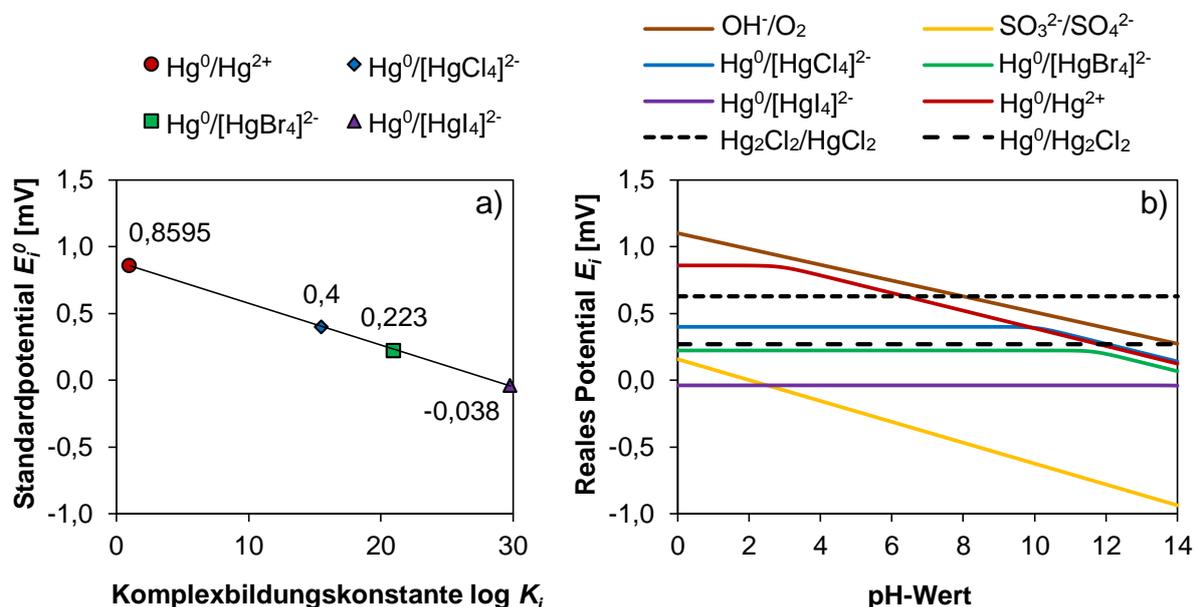


Abbildung 2.10: a): Standardpotentiale als Funktion der Komplexbildungskonstanten von Hg^{2+} -Halbzellen; b): Halbzellenpotentiale von Hg -Redoxpaaren und Reduktionsmitteln in REA-Suspensionen als Funktion des pH-Wertes (25 °C, Aktivitäten der Hg -Spezies bei pH 0 = 1 mol/l); (Zahlenwerte siehe Abbildung 2.8 und [130])

Weiterführende Aussagen zu möglichen Redoxreaktionen von Hg -Verbindungen können anhand von Abbildung 2.10 b) getroffen werden. Die dort dargestellten Kurven entsprechen den pH-Wert abhängigen, realen Potentialen verschiedener Hg^{2+} - und Hg^+ -Verbindungen sowie den Potentialverläufen der Reduktionsmittel SO_3^{2-} und H_2O . Die realen Potentiale der Hg^{2+} -Komplexe für pH 0 entsprechen den Literaturwerten aus Abbildung 2.10 a). Die Halbzellenpotentiale als Funktion des pH-Wertes werden mithilfe der Nernst-Gleichung und der Hg^{2+} -Komplexbildungskonstanten für Systeme bestehend aus Hg^{2+} , OH^- und jeweils einem weiteren Liganden berechnet. Die kalkulierten Kurven weisen einen charakteristischen Knickpunkt mit anschließend sinkendem Potential auf. Die Lage des Knickpunktes wird vom Betrag der Komplexbildungskonstanten vorgegeben und verschiebt sich für steigende Bildungskonstanten zu höheren pH-Werten. Die Ursache liegt in der Konzentrationsabsenkung der

Halogenidomercurat(II)-Komplexe aufgrund der Bildung von Hg^{2+} -Verbindungen mit OH^- -Liganden (z.B. $\text{Hg}(\text{OH})_2$) in alkalischer Lösung. Für Hg^+ -Verbindungen ist dieser Zusammenhang von geringerer Bedeutung, da ihr Verhalten in wässriger Lösung nicht von der Komplexbildung mit OH^- -Liganden, sondern vielmehr von ihrer Disproportionierung nach Gl. (2.22) gekennzeichnet wird [133].

Die Reduktion von Hg^{2+} wird möglich, wenn das Potential des Reduktionsmittels niedriger als das Potential des betrachteten $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^+$ -Redoxsystems ist. Damit wird deutlich, dass SO_3^{2-} für $\text{pH} > 2$ jede oxidierte Hg-Verbindung reduzieren kann. Die Stärke des Reduktionsmittels Wasser (bzw. OH^-) nimmt zwar für steigenden pH-Wert zu (fallendes Potential), liegt jedoch stets oberhalb der Potentiale der Hg^{2+} -Verbindungen. Damit kann eine direkte Oxidation von OH^- zu O_2 durch das Oxidationsmittel Hg^{2+} unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen werden. Für $\text{pH} > 8$ wird jedoch die Reduktion von HgCl_2 zu Hg_2Cl_2 durch Wasser möglich. Gebildetes Hg_2Cl_2 kann dann nach Gl. (2.22) zu Hg^0 weiterreagieren. Aufgrund des Massenwirkungsgesetzes liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion umso stärker auf der Produktseite, je niedriger die Konzentration von HgCl_2 wird. Damit wird die Bildung von Hg^0 mit steigender Konzentration des Liganden OH^- , also für hohe pH-Werte, aufgrund der zunehmenden Umlagerung von HgCl_2 zu $\text{Hg}(\text{OH})_2$ erleichtert. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen zeigen Ergebnisse von Schütze et al. deutlich ansteigende Hg^{T} - und Hg^0 -Reemissionen für pH-Werte über pH 8 [131]. Das $\text{Hg}(\text{OH})_2$ -Molekül ist in wässriger Lösung eine instabile Verbindung und kann nicht als Feststoff isoliert werden. Vielmehr fällt $\text{Hg}(\text{OH})_2$ bei höheren Konzentrationen in Form von HgO aus [134]. Die Zersetzung von festem HgO in die Produkte O_2 und Hg^0 bei höheren Temperaturen ist eine endotherme intramolekulare Redoxreaktion mit historischer Bedeutung für die Wiederlegung der Phlogiston-Theorie durch Antoine Laurent de Lavoisier.

2.2.7 Kinetik der Reaktionen von Hg^{2+} -Verbindungen in REA Suspensionen

Für das quantitative Hg-Verhalten im dynamischen Prozess der nassen Rauchgasentschwefelung spielt die Kinetik der oben beschriebenen Reaktionen eine wichtige Rolle. Dies gilt für die Beschleunigung des HgCl_2 -Stofftransports bei der Absorption durch Komplexbildung und Ligandensubstitutionsreaktionen, als auch für Redoxreaktionen von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen und dem daraus resultierenden reemittierten

Hg⁰-Stoffstrom. Für das Verständnis der Kinetik von Reaktionen ist es erforderlich, ergänzend zur Betrachtung der thermodynamischen Stabilität im Gleichgewicht die kinetischen Begriffe „labil“ und „inert“ einzuführen. Die Kinetik von Ligandenaustausch- und Redoxreaktionen wird wesentlich vom Reaktionsweg und vom Energieniveau des Übergangszustandes bestimmt [119]. So können Reaktionen, deren Produkte Verbindungen sind, die über sehr große Bildungskonstanten, also über eine sehr große Stabilität verfügen, trotzdem außerordentlich langsam ablaufen.

Aus dem Betrag der Komplexbildungskonstanten kann folglich nicht direkt auf die Geschwindigkeit von Ligandensubstitutionsreaktionen zurückgeschlossen werden. Die Geschwindigkeitskonstante des Austausches von koordinierten H₂O Molekülen im oktaedrischen Aquakomplex des Hg²⁺ ist mit einem Wert von 10¹⁰ s⁻¹ außerordentlich hoch. Der Ligand Cl⁻ wird mit einer Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von 10⁹ l/mol/s an [HgCl]⁺ angelagert [135]. Damit liegen diese Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung der diffusionskontrollierten maximalen Reaktionsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen von 10¹¹ 1/s [119]. Die Addition eines zweiten SO₃²⁻-Liganden an HgSO₃ verläuft ebenfalls mit einer sehr hohen Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von 10⁸ l/mol/s [136]. Diese hohen Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildungsreaktionen können durch die niedrige Ladungsdichte des Hg²⁺-Kations erklärt werden. Niedrigere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind lediglich für Hg²⁺-Komplexe mit größeren Liganden aufgrund sterischer Effekte zu erwarten. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Ligandenadditions- bzw. Ligandensubstitutionsreaktionen an Hg²⁺-Komplexen im Allgemeinen außerordentlich rasch ablaufen. Anders ausgedrückt stellen sich neue Gleichgewichtsverteilungen der verschiedenen Hg²⁺-Komplexe nach Konzentrationsänderung der Liganden sehr schnell ein.

Auch die elektrochemische Spannungsreihe liefert keine Aussagen zur Geschwindigkeit der vorhergesagten Reaktionen. Die Kinetik von Redoxreaktionen mit Beteiligung von Hg-Spezies wurde in verschiedenen Forschungsarbeiten empirisch ermittelt [84], [136], [137]. Wie aus Abbildung 2.10 b) hervorgeht zählen S(IV)-Verbindungen zu den stärksten Reduktionsmitteln, die in typischen REA-Suspensionen in hohen Konzentrationen vorkommen können. Die höchste Geschwindigkeitskonstante der Hg²⁺-Reduktion durch S(IV)-Verbindungen liegt in der Größenordnung von 10⁻¹ 1/s und wird für die intramolekulare Redoxreaktion des HgSO₃-Moleküls gemessen. Der Zer-

fall des $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Komplexes unter Hg^0 -Bildung läuft mit einer um zwei Zehnerpotenzen kleineren Geschwindigkeitskonstanten von $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$ ab [137]. Die Reduktion von Hg^{2+} durch HSO_3^- verläuft noch langsamer mit einer kinetischen Konstanten erster Ordnung von $4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/s}$ [136]. Damit ist das HgSO_3 -Molekül die labilste Verbindung von Hg^{2+} und S(IV) in REA-Suspensionen. Die Reduktion von Hg^{2+} zu Hg^0 durch OH^- unter Lichtausschluss verläuft nach [138] etwa viermal langsamer als der Zerfall von $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$. Läuft die Reaktion unter Lichteinwirkung ab, ist die Geschwindigkeit beider Reaktionen identisch. Die Disproportionierung von Hg_2Cl_2 verläuft im Vergleich zur Reduktion von Hg^{2+} vergleichsweise schnell mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 4 1/s . Zusammenfassend zeigt sich, dass alle betrachteten Redoxreaktionen um Größenordnungen langsamer als Komplexbildungsreaktionen ablaufen. Somit stellt die chemische Reduktion von Hg^{2+} -Verbindungen den langsamsten Schritt in der Reaktionskette und damit den limitierenden Faktor für die Reemission von Hg^0 aus REA-Suspensionen dar.

2.2.8 Adsorption von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen in REA Suspensionen

In die REA eingetragene Hg^{2+} -Verbindungen unterliegen einem temperaturabhängigen Adsorptionsgleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase. Messkampagnen in Kraftwerks-REAs zeigen, dass die Partitionierung von Hg -Verbindungen in Abhängigkeit der REA-Betriebsparameter und der Zusammensetzung der Suspension nahezu jedes beliebige Verhältnis annehmen kann [139].

Reines $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt eine vergleichsweise geringe spezifische Gleichgewichtsbeladungskapazität für Hg -Verbindungen. Für steigenden Anteil an metallischen Verunreinigungen (z.B. Fe, Al und Se) des REA-Gipses wird über eine Zunahme des partikelgebundenen Hg im Gips berichtet [140]. Die Adsorption von Hg -Verbindungen wird weiterhin von der $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration und der chemischen Zusammensetzung der Lösung beeinflusst. In [141] wird eine zunehmende Gleichgewichtsbeladung von Hg^{2+} an mineralischen Feststoffen für steigende pH-Werte und sinkende Ligandenkonzentrationen beschrieben. Diese Beobachtungen werden bestätigt durch Messungen in Kraftwerks-REAs. In Wäschern, die bei hohem pH-Wert und niedriger Chloridkonzentration betrieben werden, reichert sich Hg vorwiegend im Feststoff an. In REA-Suspensionen mit hoher Halogenidkonzentration, hohem Re-

doxpotential und niedrigem pH-Wert wird Hg vor allem in der flüssigen Phase gefunden [142], [143].

In [53], [144] wird eine Korrelation zwischen der $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration, dem Redoxpotential der Suspension und der Hg-Beladung der Partikel beobachtet. Aus der Unterversorgung der Suspension mit O_2 (z.B. bei natürlicher Oxidationsfahrweise) resultiert eine hohe stationäre $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration, die in Form eines niedrigen Redoxpotentials messbar ist. Unter reduzierenden Bedingungen wird die Verfügbarkeit von Adsorptionszentren auf Partikeloberflächen für die elektrophilen Hg^{2+} -Verbindungen erhöht. Weiterhin wird in [84] von einer Disproportionierungsreaktion von $S(IV)$ -Verbindungen bei hoher Konzentration berichtet, deren Reaktionsprodukt u.a. das Sulfid-Anion ist. Aufgrund der hohen Schwefelaffinität von Hg^{2+} und der außerordentlich niedrigen Löslichkeit von HgS wird unter diesen Betriebsbedingungen absorbiertes $HgCl_2$ in Form von HgS in die Gipspartikel eingebunden. In Gipsproben aus Kraftwerks-REAs werden unterschiedliche Hg-Verbindungen nachgewiesen, wobei HgS bei Wäschern ohne Additivzusatz als die dominante partikelgebundene Hg-Verbindung identifiziert wird [145].

3 Beschreibung der Messverfahren und Versuchsanlagen

Für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Versuchsanlagen sowie Mess- und Analyseverfahren entwickelt und eingesetzt. Die für das Verständnis der Ergebnisse und Interpretationen erforderliche Charakterisierung dieser Verfahren und Methoden erfolgt im folgenden Abschnitt.

3.1 Eingesetzte Mess- und Analyseverfahren

Die Rauchgaskomponenten O_2 , SO_2 und CO_2 werden mithilfe von on-line Gasanalytoren bestimmt (paramagnetisch und mittels NDIR). Die Bestimmung des Gesamtquecksilbers (Hg^T) in der Gasphase erfolgt ebenfalls kontinuierlich nach dem Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) mit Zeemann Hintergrundkorrektur und einer vorgeschalteten nasschemischen Reduktionseinheit auf $SnCl_2$ -Basis. Für die Speziationmessung von Hg wird der Messstrecke ein beheizter selektiver Adsorber für gasförmige Hg^{2+} -Verbindungen vorgeschaltet. Die Hg^{2+} -Bestimmung erfolgt somit aus der Differenz zwischen den gemessenen Hg^T und Hg^0 -Konzentrationen. Alle angegebenen Volumenströme und Gasphasenkonzentrationen sind auf Standardbedingungen ($0\text{ }^\circ\text{C}$, 1,013 bar) normiert.

In Suspensionen werden die pH-Werte, Redoxpotentiale und Temperaturen mit Hilfe von Messelektroden kontinuierlich gemessen. Das Redoxpotential wird mithilfe einer Silber-Silberchlorid-Elektrode bestimmt. Die angegebenen Potentiale lassen sich demnach durch Addition von 200 mV zum Messwert in Normalpotentiale bezogen auf das Wasserstoffelektrodenpotential umrechnen. Die Konzentrationsbestimmung der Anionen $F^-_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$, $Br^-_{(aq)}$ und $I^-_{(aq)}$ in der Suspension erfolgt mittels Ionenchromatographie. Gelöste Hg^{2+} -Verbindungen werden mittels Kaltdampf-AAS analysiert. Die Ermittlung des partikelgebundenen Hg-Anteils im Gleichgewicht für stationäre Betriebszustände der REA-Versuchsanlage erfolgt rechnerisch als Differenz aus dem gesamten und dem gelösten Hg-Inventar der Suspension.

Die Referenzmethode zur quantitativen Analyse von S(IV)-Verbindungen in Feststoffen und Lösungen ist die iodometrische Titration. Die für diese Arbeit angewandte Methode orientiert sich am VGB Merkblatt für die Analyse von REA-Gips [146]. Als indirektes Verfahren zur $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentrationsbestimmung in REA Suspensionen kann das kontinuierlich gemessene Redoxpotential ausgewertet werden. Das Re-

doxpotential ist jedoch eine komplexe Messgröße, die nicht nur von der $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration, sondern ebenfalls von der Konzentration anderer Redoxsysteme und der Temperatur der Suspension abhängig ist (vgl. Kapitel 2.2.6). Folglich gelten die Parameter der verwendeten logarithmischen Korrelation nach der Nernst-Gleichung nur für definierte Bedingungen und erfordern eine Kalibrierung mit identischer Suspensionsmatrix [147]. In einer großtechnischen REA eignet sich dieses Verfahren daher eher zur qualitativen Überwachung der Redox-Bedingungen. Für die bei definierten chemischen Randbedingungen durchgeführten Laboruntersuchungen lässt das Verfahren dagegen eine quantitative Auswertung zu. Aufbauend auf Arbeiten in [148]–[150], wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spektralfotometrische Methode für die Bestimmung der $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration entwickelt. Hierfür wird ein UV-VIS Spektralfotometer eingesetzt. Die detaillierte Beschreibung des fotometrischen Messverfahrens erfolgt in [147].

3.2 Beschreibung der verwendeten Versuchsanlagen

Für exakt definierbare Versuchsbedingungen wird eine kontinuierlich betriebene nasse REA im Mikromaßstab (Mikro-REA) betrieben. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, verfügt der Aufbau über eine Absorberkolonne, in der ein synthetisches Rauchgasgemisch im Gegenstrom in Kontakt mit der umgewälzten Suspension gebracht wird.

Die Komponenten der Versuchsanlage bestehen ausschließlich aus den Werkstoffen Laborglas und PTFE. Die Zusammensetzung des Traggasgemisches entspricht der typischen Rauchgaszusammensetzung einer Steinkohlefeuerung mit 15 Vol.-% CO_2 , 3,5 Vol.-% O_2 und Rest N_2 . Dem Traggas werden die Komponenten H_2O , SO_2 , HCl , Hg^0 und $HgCl_2$ in versuchsabhängigen Konzentrationen zudosiert. Die Massenströme der gasförmigen Komponenten werden durch Massendurchflussregler und Dosierventile eingestellt. $HgCl_2$ wird in einem vorgeschalteten Reaktor durch heterogen katalysierte Oxidation von Hg^0 durch HCl in-situ erzeugt. Das Verhältnis von $HgCl_2$ zu Hg^0 im Rohgas der Mikro-REA kann durch die Reaktionsbedingungen im Katalysator eingestellt werden. Das Rohgasgemisch tritt in den Absorber mit einer Temperatur von 150 °C ein. Die Absorberkolonne verfügt über fünf Messstutzen, die die Beobachtung der Änderung der Gas- und Suspensionszusammensetzung über die Absorberhöhe ermöglichen. Nachdem die umgewälzte Suspension im Absorber beladen wurde, erfolgt zunächst eine Messung von Temperatur, pH-Wert und Redoxpo-

tential im gerührten Absorberboden. Anschließend gelangt die beladene Suspension über einen Siphonüberlauf in den externen Reaktionsbehälter (Externer Sumpf). Der gerührte externe Sumpf ist mit einer Temperaturregelung und Messsonden für pH-Wert und Redoxpotential ausgestattet.

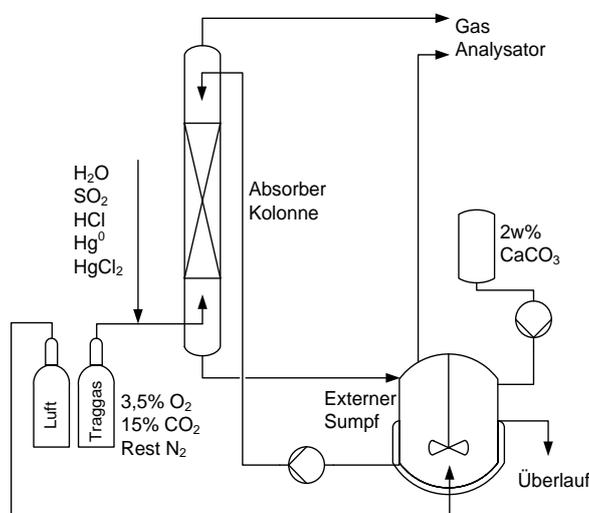


Abbildung 3.1: Verfahrensschema der Mikro-REA

Die nach dem pH-Wert des externen Sumpfes geregelte Nachdosierung von Frischkalksuspension erfolgt durch eine peristaltische Pumpe. Die Feststoffanteile der umgewälzten Gipssuspension und der Frischkalksuspension betragen 3,5 Gew.-% und 2 Gew.-%. Das Suspensionsprodukt wird über einen Überlauf aus dem externen Sumpf abgezogen. Zur Bereitstellung von O_2 für die S(IV)-Oxidation wird über einen Massendurchflussregler Luft in den externen Sumpf in eingeleitet. Die chemische Zusammensetzung der Suspension wird primär durch Zusatz von Reinstoffen eingestellt. Die Konzentration von Schwefelverbindungen resultiert aus der Abscheidung von SO_2 aus der Gasphase und den Folgereaktionen in der Suspension im laufenden Betrieb. Durch die simultane Beprobung der flüssigen und festen Phase kann die Massenbilanz aller ein- und austretender Stoffströme erstellt werden. Die räumliche Trennung des Absorbers vom Sumpf bietet zwei wesentliche Vorteile für die Beobachtung der ablaufenden Stofftransportprozesse und Reaktionen. Zum einen ist es möglich, durch die unabhängige Bestimmung von pH-Wert und Redoxpotential im externen Sumpf und im Absorberboden deren Änderung als Folge der Absorption von gasförmigen Komponenten auszuwerten. Der zweite Vorteil ergibt sich aus der örtlichen Trennung der Prozesse Absorption und Hg-Reemission. Während die Kon-

zentrationsänderung von Hg über den Absorber ein Maß für die Absorption ist, kann der mit der Abluft aus dem externen Sumpf austretende Hg-Massenstrom direkt als Reemission quantifiziert werden.

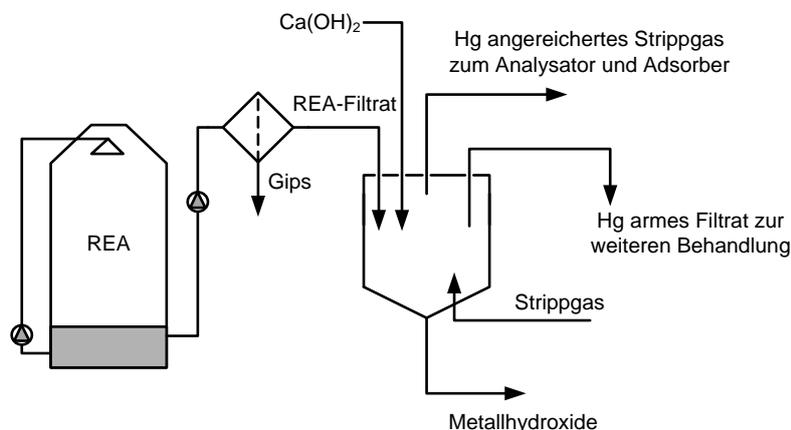


Abbildung 3.2: Verfahrensschema des Alkalisierungsreaktors

Die Abwasseraufbereitung erfolgt im Batchbetrieb. Ausgehend von einem stationären REA-Betrieb wird die Suspension aus der Mikro-REA vollständig entnommen und unmittelbar filtriert. Anschließend wird das Filtrat in den Alkalisierungsreaktor überführt. Die Prozesskette bestehend aus der Mikro-REA und dem Alkalisierungsreaktor ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Alkalisierungsreaktor wird gerührt und elektrisch beheizt, dabei werden pH-Wert, Redoxpotential und Temperatur der Lösung kontinuierlich erfasst. Durch Zudosierung einer gesättigten Lösung von Ca(OH)_2 wird der pH-Wert stufenweise erhöht. Als Stripppgas wird Luft über einen Massendurchflussregler durch die Lösung geleitet. Die Desorption von Hg wird durch das Strippen beschleunigt, wodurch sich das Stripppgas mit Hg anreichert. Die Hg-Konzentration im austretenden Stripppgas wird kontinuierlich mit einem Hg-Gasanalysator ermittelt.

3.3 Stoffbilanzen für die Auswertung der Versuche

Für die Auswertung der experimentellen Versuchsreihen wird zunächst der Abscheidegrad RR_i der Komponenten SO_2 und HgCl_2 in der Absorberkolonne aus der Gasphase nach Gl. (3.1) definiert. Sie berechnet sich aus der Konzentrationsänderung der Komponente i in der Gasphase bezogen auf ihre Eintrittskonzentration. Die Volumenstromverringerung des Gases aufgrund von Absorptionsprozessen ist sehr gering und wird daher vernachlässigt. Während Abscheidegrade von SO_2 und HgCl_2 stets positive Werte annehmen, wird aufgrund von Reemissionen eine Zunahme der

Konzentration von Hg^0 im synthetischen Rauchgas bzw. in der Abluft und damit ein negativer Hg^0 -Abscheidegrad beobachtet. Für die Bilanzierung der Komponente Hg^0 muss daher zusätzlich der aus dem Sumpf mit der Abluft ausgetragene Hg^0 -Stoffstrom berücksichtigt werden.

$$RR_i[\%] = \frac{y_{i,(g)}^{ein} - y_{i,(g)}^{aus}}{y_{i,(g)}^{ein}} \cdot 100 \quad \text{Gl. (3.1)}$$

$$RR_{\text{Hg}^0}[\%] = \frac{(y_{\text{Hg}^0,(g)}^{ein} - y_{\text{Hg}^0,(g)}^{aus}) \cdot \dot{V}_{RG} - y_{\text{Hg}^0,(g)}^{Abluft} \cdot \dot{V}^{Abluft}}{y_{\text{Hg}^0,(g)}^{ein} \cdot \dot{V}_{RG}} \cdot 100 \quad \text{Gl. (3.2)}$$

Die aus dem externen Sumpf reemittierten Hg^{2+} -, Hg^0 - und Hg^T -Massenströme berechnen sich in Form des Produktes aus den individuellen Massenkonzentrationen in der Gasphase und dem Belüftungsvolumenstrom nach Gl. (3.3).

$$\dot{m}_{\text{Hg}^n}^{Abluft} = y_{\text{Hg}^i,(g)}^{Abluft} \cdot \dot{V}^{Abluft} \quad \text{Gl. (3.3)}$$

Der maximale Hg^T -Abscheidegrad der REA ergibt sich aufgrund der physikalischen Eigenschaften von Hg^0 und HgCl_2 direkt aus dem HgCl_2 -Anteil des Rauchgases am Eintritt des Wäschers. Die Hg -Speziation im Rohgas ist jedoch von REA-Betriebsparametern vollkommen unabhängig. Dadurch erlaubt der Hg^T -Abscheidegrad von REAs keine eindeutigen Rückschlüsse auf das Hg -Verhalten in Wäschern.

Die Versuchsreihen beinhalten stationäre und dynamische Betriebszustände. Nach einer empirischen Formel für gerührte Rührkesselreaktoren beträgt die Zeit für die Einstellung des stationären Betriebszustandes der Mikro-REA etwa 7 Tage. Mit Laboraufbauten ist ein konstanter Betrieb über diesen Zeitraum kaum abbildbar. Weiterhin entspricht eine solche Fahrweise auch nicht der Realität im Kraftwerk. Aus diesem Grund gilt in dieser Arbeit ein Betriebszustand als stationär, wenn im Anschluss an den Übergangszustand nach Parameteränderung mindestens 30 Minuten lang ein konstanter Verlauf aller online bestimmten Messgrößen gemessen wird.

4 Experimentelle Untersuchung zum Verhalten von SO₂ und Hg-Verbindungen in der nassen Rauchgasentschwefelung

4.1 SO₂- und Hg-Abscheidung unter stationären Referenzbedingungen

Um den Einfluss von REA-Betriebsparametern auf die Abscheidung von SO₂ und HgCl₂ sowie auf Reemissionen von Hg⁰ abzubilden, wird zunächst ein Referenzbetriebszustand der Mikro-REA definiert. Diese Definition bildet einen Kompromiss zwischen der Vergleichbarkeit mit dem realen Prozess und Einschränkungen aufgrund des Labormaßstabes. Die Rohgaskonzentrationen werden auf Werte von 3000 mg/m³ SO₂ und 50 µg/m³ Hg^T festgelegt, bei einem Verhältnis von Hg⁰ zu HgCl₂ von 40:60. Die Referenzsuspension wird durch Metallchloride auf eine Konzentration von 15 g/l (= 0,423 mol/l) Cl⁻ eingestellt. Die Kationenkonzentrationen in der flüssigen Phase betragen 3,7 g/l Mg²⁺, 0,4 g/l K⁺, 2,5 g/l Na⁺ und 100 µg/l Hg²⁺. Die Suspension wird auf eine Temperatur von 60 °C und einen pH-Wert von pH 5,6 geregelt. Der synthetische Rauchgasvolumenstrom beträgt 3 l/min, der umgewälzte Suspensionsvolumenstrom 60 ml/min, so dass sich ein Verhältnis der Volumenströme (L/G-Verhältnis) von 20 l/m³ ergibt. Im Referenzzustand wird in den Sumpf ein Oxidationsluftvolumenstrom von 2 l/min eingedüst.

In Abbildung 4.1 a) sind die Konzentrationsprofile der Komponenten SO₂, HgCl₂, Hg⁰ und Hg^T als Funktion der gaseitigen Kontaktzeit im Absorber aufgetragen. Aus diesen Werten und der Hg⁰-Konzentration in der Sumpfabluft (= 0,4 µg/m³) können nach Gl. (3.1) und Gl. (3.2) die individuellen Abscheidegrade in Abbildung 4.1 b) für den Referenzbetrieb berechnet werden. Die Konzentration der wasserlöslichen Komponenten SO₂ und HgCl₂ nimmt für steigende Kontaktzeit stetig ab, ihr Abscheidegrad nimmt entsprechend zu. Die Änderung der Konzentrationen als Funktion der Kontaktzeit ist ein Maß für den absorbierten Stoffstrom und damit des Stoffüberganges. Das Konzentrationsprofil des SO₂ zeigt den typischen Verlauf für die Absorption einer gasförmigen Komponente bei der der Stoffübergang durch das treibende Konzentrationsgefälle auf der flüssigen Seite limitiert wird. Die Absorption von HgCl₂ erfolgt dagegen bereits nach sehr kurzer Kontaktzeit zu einem hohen Anteil. Für steigende Kontaktzeit bzw. Absorberhöhe findet nur noch eine geringfügige Erhöhung des Abscheidegrads statt. Die Limitierung des Stoffübergangs erfolgt für HgCl₂ durch die

Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasphase. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Abscheidung von HgCl_2 im Gegensatz zur SO_2 -Absorption für die Konzentrationsverhältnisse des Referenzversuchs nur geringfügig vom Volumenstrom und der Zusammensetzung der Suspension beeinflusst wird. Diese Schlussfolgerung wird im Rahmen der durchgeführten Parametervariationen weiterführend diskutiert.

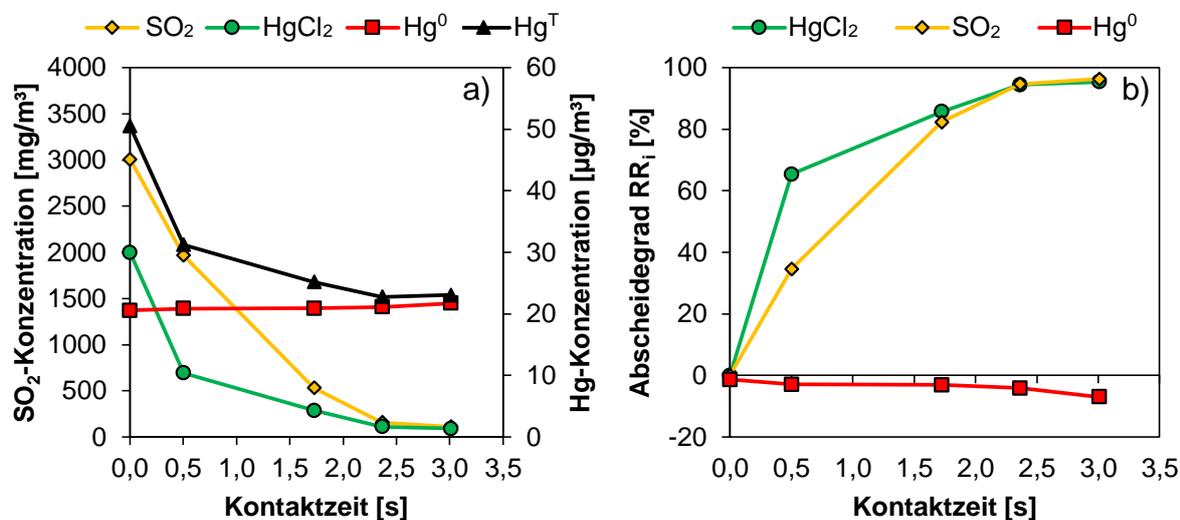


Abbildung 4.1: a): Konzentrationsprofile des Absorbers; b): Abscheidegrade der Mikro-REA unter Referenzbedingungen

Die Konzentration von Hg^0 im Rauchgas nimmt beim Durchströmen des Absorbers zwar nur geringfügig, aber stetig zu. In Kombination mit den simultanen Hg^0 -Reemissionen im Sumpf resultiert hieraus eine negative Hg^0 -Abscheiderate im einstelligen Prozentbereich am Austritt der Mikro-REA. Die Hg -Speziationsmessung in der Sumpfabluft zeigt, dass unter Referenzbedingungen ausschließlich Hg^0 aus der flüssigen Phase emittiert wird. Damit lässt sich festhalten, dass Hg^0 -Reemissionen sowohl im Absorber während der Absorption von HgCl_2 , als auch zeitlich versetzt im Sumpf des Wäschers ablaufen.

Aus Abbildung 4.2 a) wird die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Suspension als Folge der Absorption von wasserlöslichen Komponenten aus dem Rauchgas im Referenzbetrieb der Mikro-REA charakterisiert. Dargestellt sind die stationären pH-Werte und Redoxpotentiale sowie die iodometrisch bestimmten $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen. Der Zustand im Absorberkopf entspricht der Zusammensetzung der Suspension im externen Sumpf. Aufgrund der Absorption von SO_2 und der Protolyse der Schwefligen Säure reichert sich die Suspension im Absorber mit dissoziierten

S(IV)-Verbindungen an. Dies führt zu einer Zunahme der $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration sowie der Absenkung des pH-Wertes und des Redoxpotentials vom Zustand im Absorberkopf zum Zustand im Absorberboden. Umgekehrt resultieren die Messwerte des Absorberkopfes aus Prozessen, die im externen Sumpf ablaufen. Hierzu zählen die pH-Wert Anhebung durch Nachdosierung von Kalksteinsuspension, die Oxidation von S(IV)-Verbindungen durch die Belüftung sowie Lösungs- und Fällungsreaktionen von $CaCO_3$, S(IV)- und S(VI)-Verbindungen. Die Kinetik dieser Reaktionen ist von den Betriebsbedingungen und der Konzentration der Reaktanten abhängig. Der Umsatz der Reaktionen ergibt sich aus der Reaktionskinetik und der Reaktionszeit. Die Reaktionszeit entspricht der Verweilzeit der Suspension im externen Sumpf, also dem Verhältnis von Sumpfvolumen zum umgewälzten Suspensionsvolumenstrom. Das System ist in einem dynamischen Gleichgewicht, die Prozesse im Absorber und im externen Sumpf laufen unter stationären Bedingungen bei charakteristischen Konzentrationen mit identischer Geschwindigkeit ab. Die niedrige $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration nahe der Bestimmungsgrenze und der hohe Wert des Redoxpotentials belegen eine umfassende Oxidation von S(IV)-Verbindungen und damit ausreichende Versorgung des Sumpfes mit O_2 durch die Belüftung.

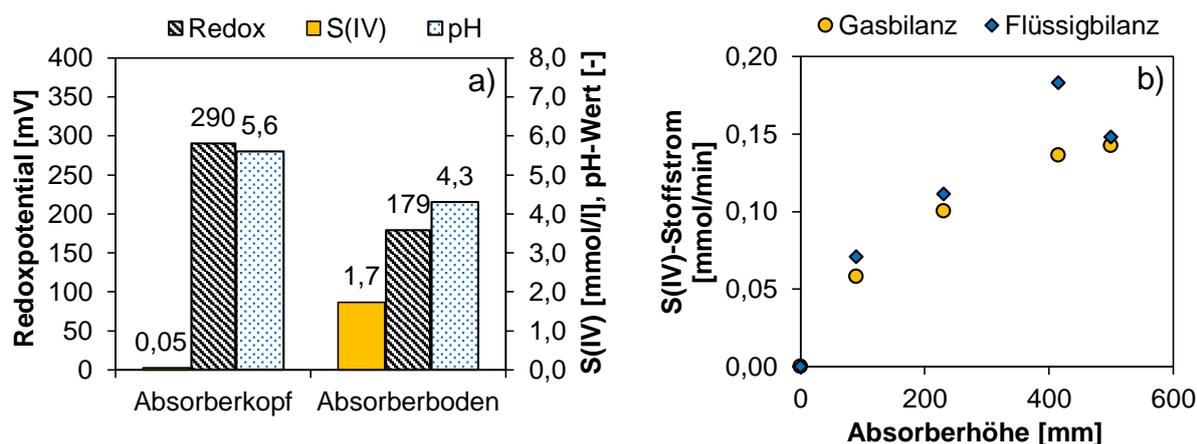


Abbildung 4.2: a): Absenkung des pH-Wertes und des Redoxpotentials durch die SO_2 -Absorption; b): S(IV)-Bilanz in der flüssigen und gasförmigen Phase der Mikro-REA unter Referenzbedingungen

Durch die fotometrische Analysenmethode kleinster Probenvolumen ist die Bestimmung der $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration auch über die Absorberhöhe der Mikro-REA möglich. Der von der flüssigen Phase absorbierte S(IV)-Stoffstrom wird aus der fotometrisch gemessenen Änderung der $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration der flüssigen Phase der

Suspension berechnet. Die S(IV)-Stoffbilanz wird parallel gasseitig über die Abnahme der SO₂-Konzentration des synthetischen Rauchgases gebildet. Die resultierenden Stoffströme sind in Abbildung 4.2 b) segmentweise über die Höhe des Absorbers dargestellt. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Massenströme. Daraus kann geschlossen werden, dass trotz kurzzeitig hoher S(IV)_(aq)-Konzentration der Lösung im Absorber keine Kristallisation von festem CaSO₃ erfolgt. Auch die Oxidation von absorbiertem S(IV) in relevantem Umfang im Absorber kann ausgeschlossen werden, da diese Prozesse S(IV)_(aq)-Minderbefunde zur Folge hätten.

4.2 Einfluss von Suspensions- und Betriebsparametern auf die SO₂- und Hg-Abscheidung

Aufgrund der komplexen Wechselwirkung von Hg²⁺- mit S(IV)-Verbindungen in REA-Suspensionen werden die wichtigsten REA-Parameter und ihr Effekt auf die Vorgänge in der Mikro-REA in den folgenden Unterabschnitten systematisch untersucht.

4.2.1 Einfluss der Temperatur auf den Absorptionsprozess und auf die Hg-Partitionierung

Aus der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten in Gl. (2.5) ist ersichtlich, dass die Gleichgewichtskonzentration von physikalisch gelöstem SO₂ bei konstantem Partialdruck für steigende Temperaturen exponentiell abnimmt. Somit verringert sich die treibende Konzentrationsdifferenz, was letztlich zu exponentiell sinkenden Abscheidegraden von SO₂ führt. Dieser Zusammenhang gilt grundsätzlich ebenfalls für das Phasengleichgewicht der Quecksilberspezies. Da die Hg²⁺_(aq)-Konzentration der Suspension bei allen durchgeführten Versuchen (wie auch in realen Rauchgaswäschern) signifikant niedriger als die Gleichgewichtskonzentration in Lösung ist, spielt die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten von HgCl₂ bei seiner Absorption eine untergeordnete Rolle. Abbildung 4.3 a) veranschaulicht die Abscheidegrade von Hg⁰, HgCl₂ und SO₂ unter Referenzbedingungen bei drei ansteigenden Temperaturebenen. Die SO₂-Reingaskonzentration für eine Suspensionstemperatur von 80 °C ist um Faktor 3,5 höher als bei 40 °C. Die Absorption von HgCl₂ ist im gesamten Temperaturbereich auf einem konstant hohen Wert. Die Zunahme der Hg⁰-Konzentration ist das Resultat von Redoxreaktionen des gelösten HgCl₂ Anteils in der Suspension, die letztlich zur Desorption von gasförmigem Hg⁰ führen. Die angegebenen Werte sind nach der Definition des Abscheidegrades auf die Hg⁰-

Rohgaskonzentration bezogen, folglich können Hg^0 -Abscheidegrade nur bei identischer Rohgaszusammensetzung quantitativ verglichen werden. Die Kinetik der Redoxreaktionen, die zu Hg^0 -Reemissionen führen (z.B. Gl. (2.21)) wird durch die Temperaturerhöhung beschleunigt, dadurch wird ein größerer Hg^0 -Massenstrom aus der Suspension reemittiert. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Umsatzes der chemischen Reduktion von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen wird aus der Darstellung der Hg^0 -Reemissionen des externen Sumpfes über der Suspensionstemperatur in Abbildung 4.3 b) deutlich. Aus diesen Zahlen resultieren sinkende Hg^{T} -Abscheidegrade der Mikro-REA für Erhöhung der Suspensionstemperatur. Diese werden jedoch nicht durch verminderte HgCl_2 -Abscheidegrade, sondern durch verstärkte Hg^0 -Reemissionen verursacht.

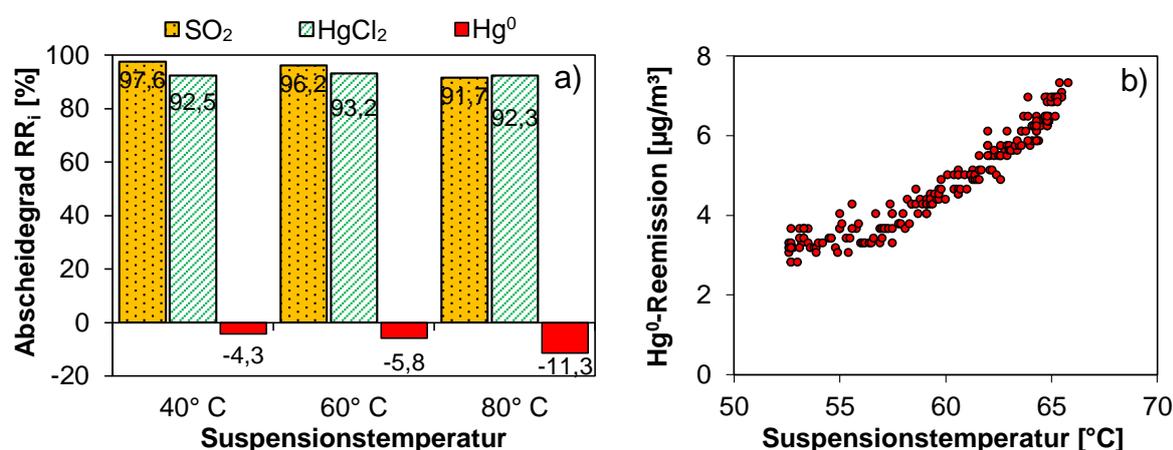


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit des Prozesses: a): Abscheidung von SO_2 , HgCl_2 und Hg^0 im stationären Betrieb; b): Hg^0 -Reemission im externen Sumpf; (Versuche mit Referenzsuspension)

Der Einfluss der Temperatur auf die Partitionierung des Hg^{2+} -Inventars der Suspension wird aus Abbildung 4.4 deutlich. Dargestellt sind der partikelgebundene Anteil des Hg^{2+} -Inventars und der aus der Suspension emittierte Hg^0 -Massenstrom. Das Hg^{2+} -Inventar der Suspension wird für diese Versuche auf einen konstanten Wert von $500 \mu\text{g}/\text{l}$ eingestellt. Hiervon liegt für 30 °C ein Anteil von ca. 30 % in partikelgebundener Form vor. Dieser Wert entspricht einer Hg^{2+} -Beladung der Gipspartikel in Höhe von $4,3 \text{ mg}_{\text{Hg}}/\text{kg}_{\text{Gips}}$. Aufgrund des exothermen Charakters der Adsorption von Hg^{2+} -Verbindungen an der Oberfläche der Gipspartikel sinkt der Anteil des partikelgebundenen Hg^{2+} auf 24 %, entsprechend einer Hg^{2+} -Beladung der Gipspartikel von $3,5 \text{ mg}_{\text{Hg}}/\text{kg}_{\text{Gips}}$ für eine Suspensionstemperatur von 60 °C . Das Adsorptionsgleich-

gewicht stellt sich nach einer Änderung der Suspensionstemperatur mit sehr hoher Kinetik ein. Die Bindung der adsorbierten Hg^{2+} -Spezies an der Partikeloberfläche ist für diese experimentellen Bedingungen nur schwach und reversibel. Der reemittierte Hg^0 -Massenstrom steigt demnach bei Temperaturerhöhung einerseits aufgrund der beschleunigten Reaktionskinetik, andererseits aufgrund des höheren Anteils von gelöstem $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ am gesamten Hg^{2+} -Inventar der Suspension.

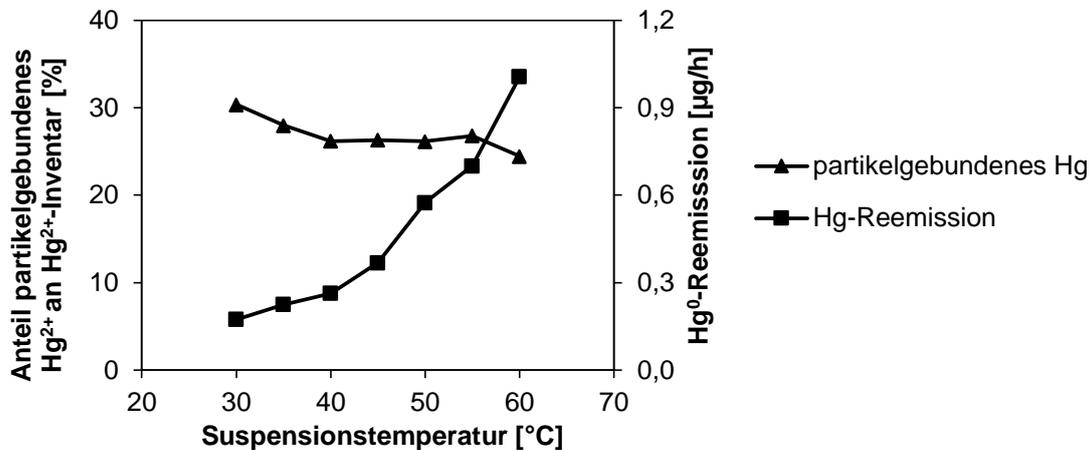


Abbildung 4.4: Partitionierung von Quecksilber in der Mikro-REA im dynamischen Gleichgewicht ($[\text{Hg}^{2+}_{(\text{ges})}] = 500 \mu\text{g}/\text{l}$, $[\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}] = 5 \text{g}/\text{l}$, pH 5,1)

Das stationäre Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen Phase in ausgeschleusten Proben ist nicht mit dem dynamischen Gleichgewicht des Betriebszustandes identisch. Bei längerem Stillstand der Anlage, insbesondere bei höheren $\text{S}(\text{IV})_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen, hat sich gezeigt, dass sich zunehmend irreversibel gebundene Hg^{2+} -Spezies bilden, die durch eine Temperaturänderung der Suspension nicht wieder in Lösung gehen. Werden entnommene Gipsproben getrocknet, führt dies aufgrund von Desorptionsprozessen in die Gasphase zu einer Verringerung der Hg-Beladung der Partikel. Damit ist es wichtig zu betonen, dass die in Abbildung 4.4 gezeigten Beladungen nur für Partikel im dynamischen Gleichgewicht beim stationären Betrieb der Mikro-REA gültig sind und nicht die Hg-Beladung des Gipsproduktes darstellen. Die Prozessschritte bei der Gipsaufbereitung in realen Anlagen führen zwangsweise zu Gleichgewichtsverschiebungen, die Einfluss auf die Hg^{2+} -Partitionierung ausüben.

4.2.2 Einfluss des L/G-Verhältnisses auf die Absorption von SO_2 und HgCl_2

Das Produkt von Gleichgewichtskonzentration in der flüssigen Phase und Suspensionsvolumenstrom bestimmt den maximalen Stofftransport bei der Absorption der gasförmigen Komponenten. Bei einer L/G-Erhöhung wird dem gasförmigen SO_2 -Stoffstrom ein größerer Suspensionsvolumenstrom gegenübergestellt. Das treibende Konzentrationsgefälle wird somit während der Kontaktzeit zwischen den Phasen länger aufrechterhalten. Dies führt bei konstantem SO_2 -Partialdruck im Rohgasstrom zur Verbesserung des Abscheidegrades oder ermöglicht die Unterschreitung einer festgelegten SO_2 -Konzentration im Reingas auch bei SO_2 -reicherem Rohgas.

In Abbildung 4.5 a) werden die Ergebnisse einer Versuchsserie veranschaulicht, bei der für ansteigende SO_2 -Rohgaskonzentrationen die erforderlichen L/G Verhältnisse ermittelt werden, die zu Reingaskonzentrationen von 50 mg/m^3 führen. Es wird dabei im SO_2 -Konzentrationsintervall bis 6000 mg/m^3 ein linearer Zusammenhang beobachtet, für höhere Rohgaskonzentrationen nimmt das erforderliche L/G-Verhältnis überproportional zu. Die Ursache liegt in der geometrischen Bauhöhe des Absorbers und der daraus resultierenden konstanten Kontaktzeit zwischen den Phasen begründet. Die Abweichung von der Linearität ist demnach eine Folge der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten S(IV)-Verbindungen durch die Grenzschicht, die für ansteigende SO_2 -Stoffströme zunehmend den Stofftransport limitiert.

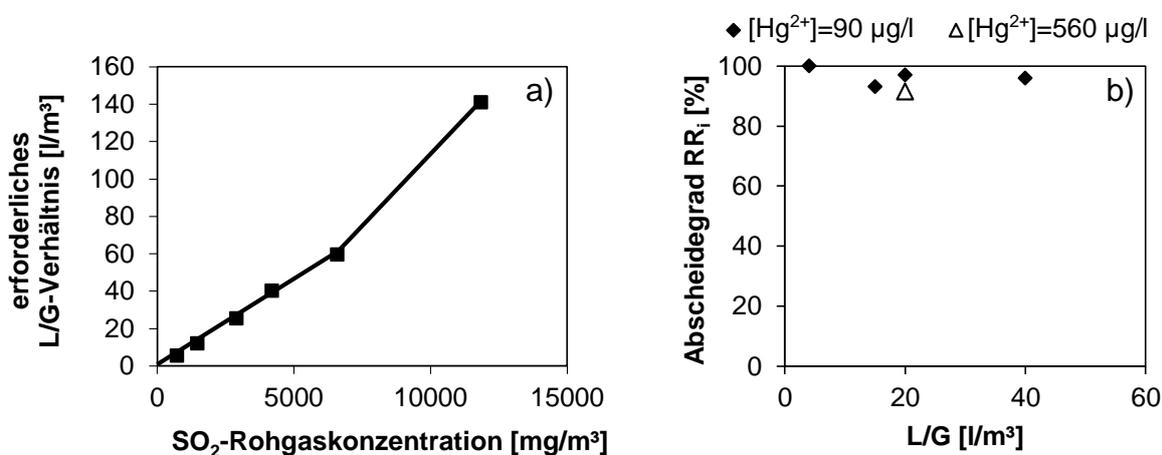


Abbildung 4.5: a): Für 50 mg/m^3 SO_2 -Reingaskonzentration erforderliches L/G-Verhältnis bei ansteigender Rohgaskonzentration; b) Vom L/G-Verhältnis unabhängiger HgCl_2 -Abscheidegrad; (60 °C , $\text{pH } 5,6$)

Wie in Abbildung 4.5 b) erkennbar ist, unterliegt der Abscheidegrad von HgCl_2 keiner Abhängigkeit vom L/G-Verhältnis. Die Absorption von HgCl_2 erfolgt selbst bei kleins-

ten L/G-Verhältnissen nahezu quantitativ. Die $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension der Versuche mit rautenförmig dargestelltem Ergebnis beträgt $90 \mu\text{g/l}$, eine vergleichbare Absorptionsrate von HgCl_2 wurde aber auch bei der sechsfachen Menge an gelöstem Hg^{2+} in der Suspension gemessen (dreieckiger Datenpunkt in Abbildung 4.5 b)). Dies resultiert zum einen aus der hohen Gleichgewichtskonzentration von HgCl_2 , zum anderen aus dem im Vergleich zu SO_2 sehr kleinen Stoffstrom dieser Verbindung. Dadurch entsteht kein signifikanter Konzentrationsgradient in der flüssigen Phase über die Höhe des Absorbers. Aufgrund des konstant hohen treibenden Konzentrationsgefälles spielt die Diffusionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht eine untergeordnete Rolle. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, dass selbst wenn im laufenden Betrieb der Mikro-REA die Umwälzung der Suspension ausgeschaltet wird, die im Absorber anhaftende Restsuspension ausreicht, um über Minuten die HgCl_2 -Fracht des Rauchgases unverändert nahezu quantitativ abzuscheiden.

4.2.3 Absorption von elementarem Quecksilber

Die Löslichkeit von elementarem Quecksilber in wässriger Lösung ist gering, trotzdem ergibt sich in Abhängigkeit vom Hg^0 -Partialdruck in der Gasphase eine $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ -Gleichgewichtskonzentration in Lösung in der Größenordnung von $\mu\text{g/l}$. Damit sollte eine Konzentrationsabnahme von Hg^0 über den Absorber für sehr geringe Vorbelaugung der Suspension in einer messbaren Größenordnung erfolgen. Für die isolierte Betrachtung der Hg^0 -Absorption wird in den folgenden Versuchsreihen dem synthetischen Rauchgas elementares Quecksilber in einer Konzentration von $50 \mu\text{g/m}^3$ als einzige Hg-Verbindung beigemischt. Die Suspension ist zu Beginn der Versuchsreihe quecksilberfrei.

In Abbildung 4.6 a) sind Hg^0 -Abscheidegrade der Mikro-REA für zwei unterschiedliche $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen in der Suspension dargestellt. Im Gegensatz zum Referenzbetrieb werden für beide Suspensionen positive Hg^0 -Abscheidegrade ermittelt. Die absolute Hg^0 -Konzentrationsminderung in der Gasphase beträgt bis zu $10 \mu\text{g/m}^3$. Die Suspension mit höherem $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Gehalt absorbiert vor allem im unteren L/G-Bereich einen größeren Anteil des Hg^0 -Massenstroms. Der Hg^0 -Abscheidegrad beim Referenz-L/G-Verhältnis von 20 l/m^3 liegt bei 5 % für 15 g/l $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Gehalt bzw. 8 % für die Suspension mit dem höheren $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Gehalt von 23 g/l . In Relation zum Referenzabscheidegrad von -6 % ist die Hg^0 -Bilanz der Mikro-REA für quecksilberarme Sus-

pensionen damit signifikant verbessert. Analog zur SO_2 -Absorption ist der Hg^0 -Abscheidegrad linear vom L/G Verhältnis abhängig.

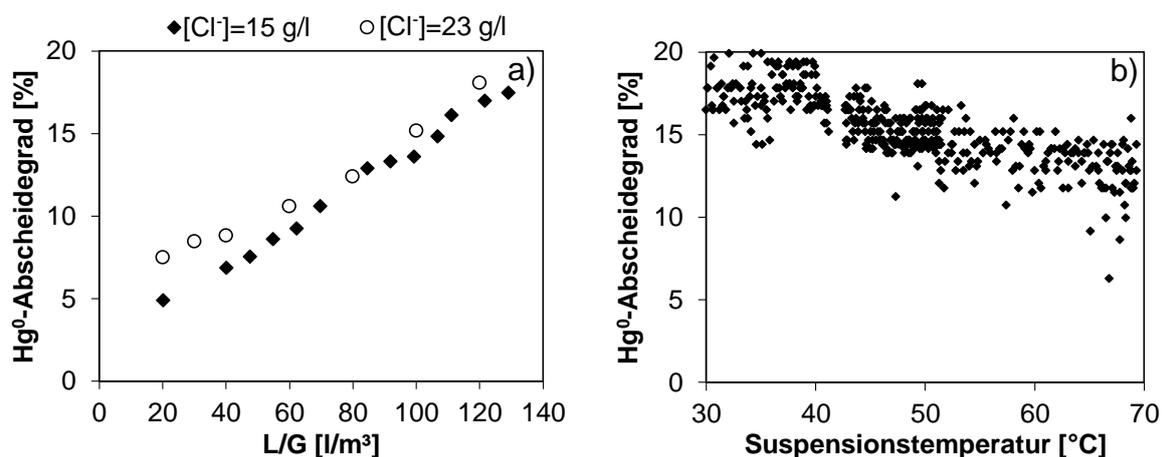


Abbildung 4.6: a): Absorption von Hg^0 als Funktion des L/G-verhältnisses und der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration; b): Hg^0 -Abscheidung in Abhängigkeit von der Suspensionstemperatur für $[\text{Cl}^-]=15 \text{ g/l}$, $\text{L/G}=120 \text{ l/m}^3$; (Für alle Versuche gilt: $[\text{Hg}^{2+}]<5 \text{ }\mu\text{g/l}$)

Auch die in Abbildung 4.6 b) dargestellte Temperaturabhängigkeit der Hg^0 -Absorption ist mit der des SO_2 qualitativ vergleichbar. Die etwas größere Streuung der Hg^0 -Konzentrationsmessung beim L/G-Verhältnis von 120 l/m^3 in Abbildung 4.6 b) ergibt sich aus Druckschwankungen im synthetischen Rauchgas im Absorber bei sehr hohen Suspensionsvolumenströmen. Die zuvor bei der SO_2 -Absorption beschriebenen Mechanismen lassen sich also auch auf Hg^0 übertragen, auch wenn die absoluten absorbierten Stoffströme und Abscheidegrade aufgrund der hydrophoben Eigenschaft des Hg^0 niedrigere Werte annehmen.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Ergebnissen in [151], [152]. Dort wird ebenfalls von einer Hg^0 -Abscheidung im REA-Prozess berichtet. Die effektive Konzentration von Hg^0 in der Grenzschicht wird durch die Bildung der komplexen Verbindung $[\text{Hg}^0\text{-SO}_2]$ gesenkt [137]. Die Löslichkeit dieser komplexen Verbindung ist im Vergleich zu der des Hg^0 dreimal höher. Die parallel zu den Absorptionsversuchen durchgeführte Analyse der $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der flüssigen Phase der Suspension zeigt, dass es entsprechend der Hg^0 -Massenbilanz zu einer Anreicherung von gelösten Hg-Verbindungen in der flüssigen Phase kommt. Diese Beobachtung legt nahe, dass physikalisch gelöste Hg^0 -Verbindungen durch in der Suspension vorhandene Oxidationsmittel zu Hg^{2+} -Verbindungen oxidiert werden können. Bei diesem Vorgang läuft die Reaktion nach Gl. (2.22) in umgekehrte Richtung ab. Vorausset-

zung für die Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Hg^{2+} -Seite ist demnach eine niedrige $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration und ein hohes Ligandenangebot. Hierdurch kann auch der höhere Hg^0 -Abscheidegrad der Suspension mit höherem Chloridgehalt in Abbildung 4.6 a) erklärt werden. Konsequenterweise nimmt der Hg^0 -Abscheidegrad mit zunehmender $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration immer geringere Werte an.

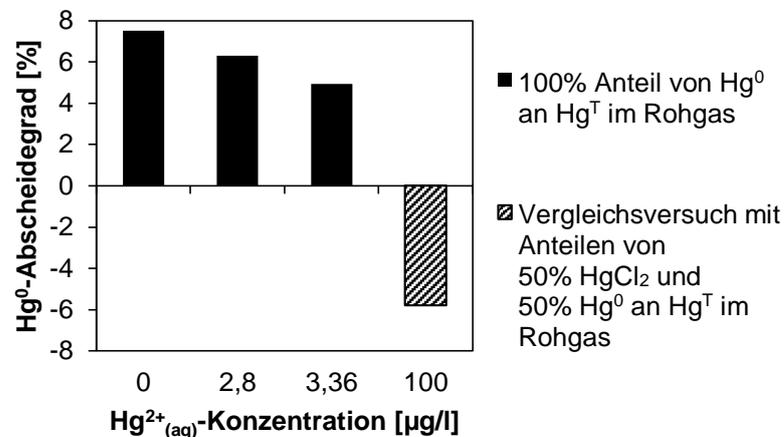


Abbildung 4.7: Absorption von Hg^0 für Suspensionen mit unterschiedlicher $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration in der flüssigen Phase ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^T -Rohgaskonzentration, $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Wie aus Abbildung 4.7 entnommen werden kann, ist bereits bei einer Anreicherung der Suspension um wenige $\mu\text{g/l}$ $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ ein Rückgang der Abscheidung von Hg^0 zu beobachten. Für noch höhere $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen kehrt sich die Richtung des Stofftransports entsprechend um. Die Mechanismen, die zu Hg^0 -Reemissionen führen, werden in den folgenden Abschnitten detailliert untersucht. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter realitätsnahen Bedingungen in Kraftwerks-REAs nicht mit einer signifikanten Abscheidung von Hg^0 gerechnet werden kann.

4.2.4 Einfluss des pH-Wertes auf das Verhalten von SO_2 und Hg in der REA

Für die Untersuchung des Einflusses vom pH-Wert auf die Abscheidung von SO_2 und Hg -Verbindungen werden in einer zusammenhängenden Versuchsserie unterschiedliche stationäre pH-Werte der Suspension eingestellt. Die Anhebung des pH-Wertes wird durch eine höhere Frequenz der CaCO_3 -Dosierung erzielt. Für steigende pH-Werte ergibt sich für die Absorption von SO_2 nach Gl. (2.11) aus der Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des SO_3^{2-} eine Beschleunigung des Stofftransports durch Erhöhung des treibenden Konzentrationsgefälles. Entsprechend geht aus Abbildung 4.8 a) eine Verbesserung des SO_2 -Abscheidegrads für zunehmende pH-

Werte hervor. Auf der horizontalen Achse ist der geregelte pH-Wert der Suspension für diese Versuche aufgetragen. Der abgebildete pH-Wert des Absorberbodens ergibt sich aufgrund der SO_2 -Absorption im Absorber. Die Differenz dieser pH-Werte stellt den pH-Wert-Abfall der Suspension im Absorber der Mikro-REA dar. Der ebenfalls in Abbildung 4.8 a) aufgetragene Abscheidegrad von HgCl_2 ist im gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich sehr hoch und geht für ansteigende pH-Werte geringfügig zurück. Im isolierten System HgCl_2 in Wasser steigt zwar der Anteil des $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ und damit das treibende Konzentrationsgefälle des HgCl_2 in der Grenzschicht mit sinkendem pH-Wert, für die hier diskutierten Versuche bei hohem $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Überschuss in der REA-Suspension sollte dieser Effekt jedoch von untergeordneter Bedeutung sein. Aussagekräftige Rückschlüsse auf eine Verbesserung der HgCl_2 -Absorption für niedrige pH-Werte sollten aufgrund des minimalen Unterschieds der entsprechenden HgCl_2 -Reingaskonzentrationen aber nicht hergestellt werden. In erster Linie kann aus diesen Ergebnissen ein untergeordneter Einfluss des pH-Wertes auf die HgCl_2 -Absorption abgeleitet werden. Damit zeigt sich, dass aufgrund des konstant hohen HgCl_2 -Abscheidegrads vor allem Mechanismen, die zur Reemission von Hg^0 führen von entscheidender Bedeutung für die Hg-Bilanz der REA sind.

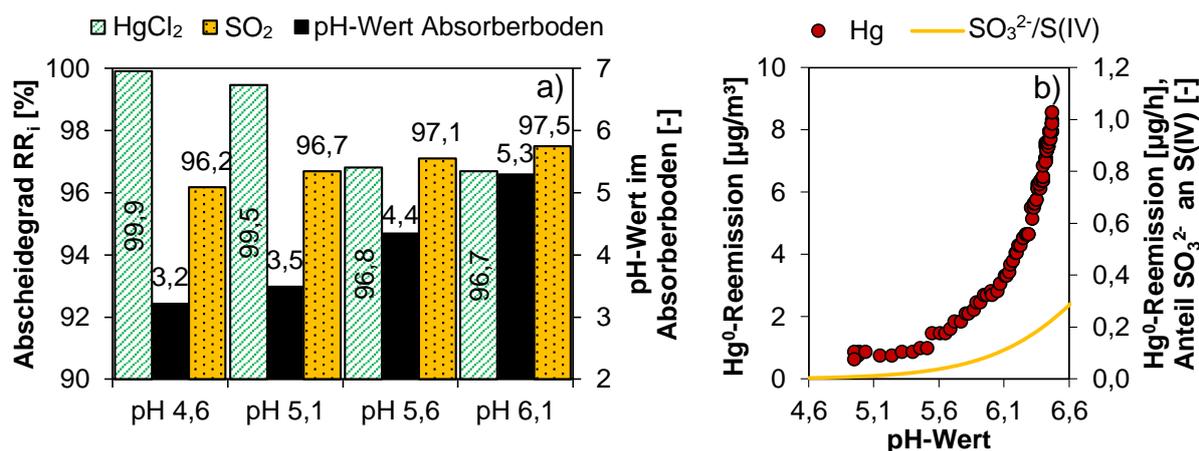


Abbildung 4.8: a): pH-Wert Einfluss auf die Absorption von HgCl_2 und SO_2 ; b): Hg^0 -Reemission in der Sumpfabluft und SO_3^{2-} -Anteil in Abhängigkeit vom pH-Wert der Suspension; (Alle Versuche bei 60 °C)

Für eine vollständige Bilanzierung des Hg-Verhaltens in der Mikro-REA sind in Abbildung 4.8 b) die Hg^0 -Konzentration sowie -Massenstrom in der Sumpfabluft und der Anteil von SO_3^{2-} an der gesamten gelösten S(IV) -Stoffmenge für ansteigende pH-Werte aufgetragen. Während für pH-Werte unter pH 5,6 sehr geringe Hg^0 -

Reemissionen gemessen werden, steigt die Hg^0 -Konzentration in der Sumpfabluft für $\text{pH} > 5,6$ überproportional an. Die Protolyse von HSO_3^- erfolgt im selben pH-Wert-Bereich. Aus Abbildung 4.8 b) lässt sich damit eine Korrelation zwischen $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ -Konzentration und Umsatz der chemischen Reduktion von Hg^{2+} -Verbindungen herstellen. Diese Beobachtung liefert einen Hinweis darauf, dass die zugrundeliegende Redoxreaktion zwischen HgCl_2 und dem Reduktionsmittel SO_3^{2-} abläuft. Die $\text{S(IV)}(\text{aq})$ -Konzentration ist für die diskutierten Versuche aufgrund der intensiven Belüftung des Sumpfes sehr gering. Bedingt durch die hohe Bildungskonstante des $[\text{Hg}(\text{SO}_3)]$ -Komplexes substituieren durch Protolyse entstehende SO_3^{2-} -Moleküle die Chlorid-Liganden bestehender Hg^{2+} -Komplexe. Die Reduktionsstärke des S(IV) -Systems nimmt mit steigendem pH-Wert zu, so dass die intrakomplexe Redoxreaktion des $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Komplexes und die anschließende Desorption von Hg^0 thermodynamisch begünstigt werden.

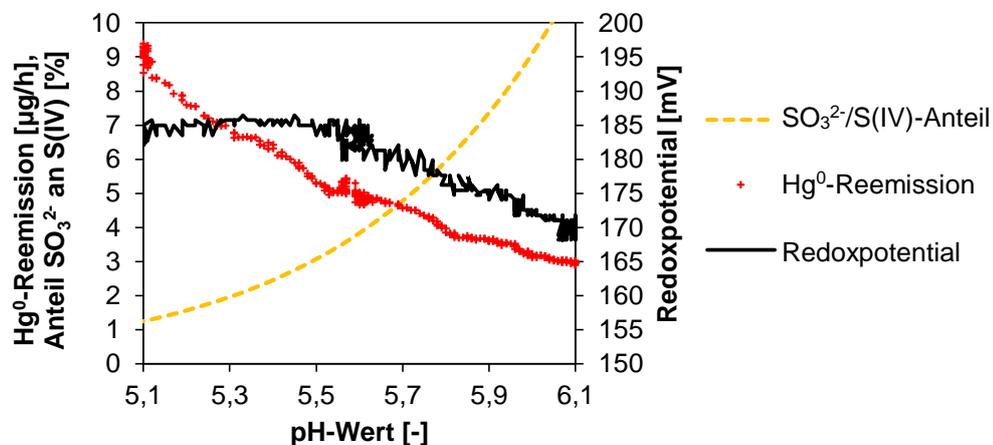


Abbildung 4.9: Hg^0 -Reemissionen und $\text{SO}_3^{2-}/\text{S(IV)}$ -Verhältnis in S(IV) -haltiger Suspension in Abwesenheit von Cl^- ($60\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Hg}^{2+}]_{(\text{aq})} = 119\text{ }\mu\text{g/l}$)

Um die Rolle von SO_3^{2-} im pH-Wert abhängigen Mechanismus der Hg^0 -Reemission isoliert zu betrachten, wird der pH-Wert einer Suspension erhöht, die keine gelösten Chloride enthält. In Abbildung 4.9 sind der Verlauf des Redoxpotentials sowie des $\text{SO}_3^{2-}/\text{S(IV)}$ -Verhältnisses und der Anstieg des aus dem Sumpf reemittierten Hg^0 -Massenstromes für diesen Versuch dargestellt. Zunächst kann festgestellt werden, dass die Hg^0 -Konzentration der Sumpfabluft mit der chloridfreien Suspension um ein vielfaches höhere Werte annimmt, als in Anwesenheit von gelöstem Cl^- . Mit Ausnahme des SO_3^{2-} sind alle in der Suspension vorhandenen Anionen typische harte Lewis-Basen, so dass gelöstes Hg^{2+} vor allem durch SO_3^{2-} -Liganden komplexiert

wird. Die in Abbildung 4.8 b) beobachtete intrakomplexe Redoxreaktion zwischen Hg^{2+} und SO_3^{2-} läuft im gesamten untersuchten pH-Bereich mit hoher Reaktionsrate ab, so dass die Hg^0 -Reemission stets höher ausfällt, als im chloridhaltigen Vergleichssystem. Bei weiterer Erhöhung der SO_3^{2-} -Anteils bildet sich zunehmend der zweifach negativ geladene Hg^{2+} -Komplex mit zwei SO_3^{2-} -Liganden (vgl. Kapitel 2.2.5). Die intrakomplexe Redoxreaktion des $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ läuft mit einer deutlich kleineren Geschwindigkeit ab, so dass die pH-Wert Erhöhung zu einem geringeren aus der Suspension reemittierten Hg^0 -Massenstrom führt.

Ein weiterer signifikanter Unterschied der beiden betrachteten Suspensionen ist der Wert des Redoxpotentials. Das Potential der chloridhaltigen Suspension ist im betrachteten pH-Wert Intervall um ca. 100 mV in positive Richtung verschoben. Für steigende pH-Werte nimmt das ohnehin niedrigere Potential der chloridfreien Suspension weiter ab. Hierdurch kommt es zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage von Adsorptionsprozessen der Hg^{2+} -Verbindungen. Dadurch steigt der Anteil des an den Gipspartikeln gebundenen Quecksilbers, während die Konzentration der gelösten Hg^{2+} -Fraktion hierzu proportional sinkt. Der Faktor, mit der sich die Konzentration des Eduktes Hg^{2+} verringert, ist größer als der, mit der sich die Konzentration des Reduktionsmittels SO_3^{2-} im betrachteten pH-Wert Bereich erhöht. Eine pH-Wert Anhebung führt somit im Unterschied zur chloridhaltigen Suspension zu keiner Erhöhung der Hg^0 -Reemission, sondern zu einer verstärkten Einbindung von Hg-Verbindungen in den Gips [142]. In Übereinstimmung mit den Schlussfolgerungen aus den Gleichgewichtsbetrachtungen zur Komplexbildung und Redox-Chemie des Hg^{2+} wird hierdurch die Bedeutung der S(IV)- und Halogenidkonzentration für das Hg-Verhalten in REAs bestätigt.

4.2.5 Einfluss der $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration auf Hg^0 -Reemissionen

Aus dem Einfluss des Redoxpotentials auf Hg^0 -Reemissionen konnten bereits erste Schlussfolgerungen über die Bedeutung der $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension gezogen werden. Im Folgenden wird der direkte Effekt des Hg^{2+} -Inventars der Suspension auf den Umsatz der chemischen Reduktionsreaktion von Hg^{2+} -Verbindungen betrachtet. Die Suspension der Mikro-REA im Referenzbetrieb ist gekennzeichnet durch ein hohes Angebot an Cl^- -Ionen (15 g/l), sowie einer geringen $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration von 0,05 mmol/l. Aufgrund der kontinuierlichen Absorption von HCl

und HgCl_2 ist die $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ - und $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension bei genauer Betrachtung nicht konstant. Nach Berücksichtigung der kleinen absorbierten Stoffströme im Verhältnis zur großen gelösten Stoffmenge dieser Verbindungen in der Suspension kann ihre Konzentration für Versuchsdauern im Bereich von Stunden trotzdem als gleichbleibend angenommen werden. Unter stationären Betriebsbedingungen ist die Verteilung des Anteils der Hg^{2+} -Komplexe in Lösung damit in guter Näherung konstant.

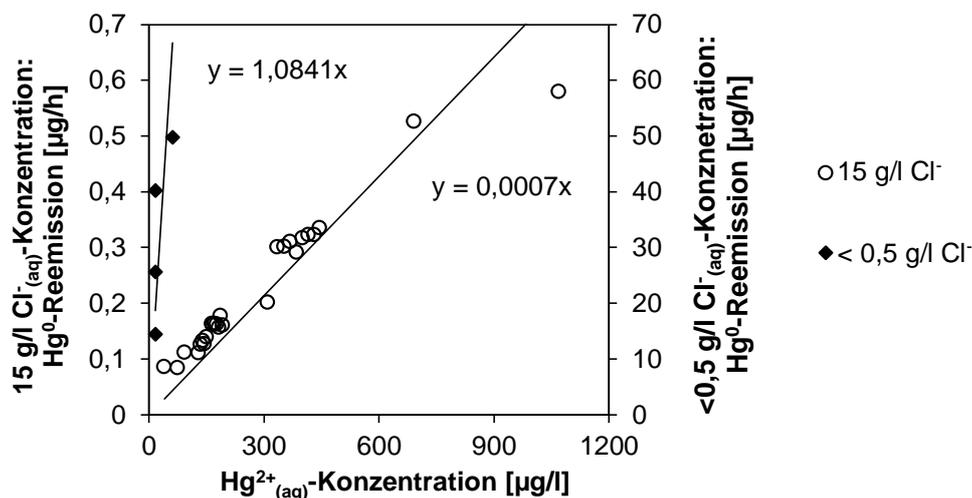


Abbildung 4.10: Hg^0 -Reemissionen in Abhängigkeit von der $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration für Suspensionen mit geringer $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration und unterschiedlichem Chloridgehalt (pH 5,6, 60 °C)

Die absoluten Gleichgewichtskonzentrationen der individuellen Hg^{2+} -Spezies sind durch ihre Bildungskonstanten mit der Konzentration des gesamten Hg^{2+} -Inventars der Suspension verknüpft. Die Darstellung des aus dem Sumpf desorbierten Hg^0 -Massenstromes der Mikro-REA unter Referenzbedingungen für unterschiedliche Gesamtkonzentrationen von $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ nach Abbildung 4.10 zeigt über einen weiten Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang (15 g/l $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration). Lediglich der Datenpunkt bei der höchsten untersuchten $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration von 1069 $\mu\text{g/l}$ weicht von der Linearität ab. Hieraus lässt sich für $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen kleiner 700 $\mu\text{g/l}$ das Geschwindigkeitsgesetz der Hg^{2+} -Reduktion durch S(IV) mit einer Abhängigkeit erster Ordnung von der $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration ableiten. Die Geschwindigkeitsgleichung der Hg^{2+} -Reduktion wird in Kapitel 4.4 auf Seite 103 ff. ausformuliert. Für höhere $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen limitieren zunehmend andere Parameter die Reaktionsgeschwindigkeit. Hierbei kann es sich beispielsweise um die

Konzentration des Reduktionsmittels S(IV) oder um die Geschwindigkeit der Diffusion bzw. des Phasenüberganges von Hg^0 bei der Reemission handeln. Diese Aspekte werden in den Folgekapiteln betrachtet.

Die Steigungen der ermittelten Regressionsgeraden sind ein Maß für den reaktiven Hg^{2+} -Anteil in Lösung, da nur dieser für Reduktionsreaktionen zugänglich ist. Dies wird durch den Vergleich der Datenreihe der Referenzsuspension mit dem ebenfalls in Abbildung 4.10 dargestellten reemittierten Hg^0 -Massenstrom aus einer Suspension mit einer geringeren $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration deutlich. Aus der niedrigeren Chloridkonzentration resultiert ein größerer Anteil von reaktiven Hg^{2+} -Verbindungen und ein um den Faktor 10^3 höherer Reaktionsumsatz der Hg^{2+} -Reduktion. Wie aus den unterschiedlichen Standardpotentialen der verschiedenen Hg^{2+} -Verbindungen (vgl. Abbildung 2.10, S. 45) hervorgeht, übt das Ligandenangebot in der Suspension einen großen Einfluss auf den reaktiven Hg^{2+} -Anteil und damit auf die Steigung der linearen Regression in Abbildung 4.10 aus. Im Einklang mit den Standardpotentialen führt ein hoher Anteil von geladenen Hg^{2+} -Komplexen mit Halogeniden zu geringeren Umsatzraten der Hg^{2+} -Reduktion, während für hohe Anteile von HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{SO}_3)$ bzw. $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ verstärkte Hg^0 -Reemissionen beobachtet werden.

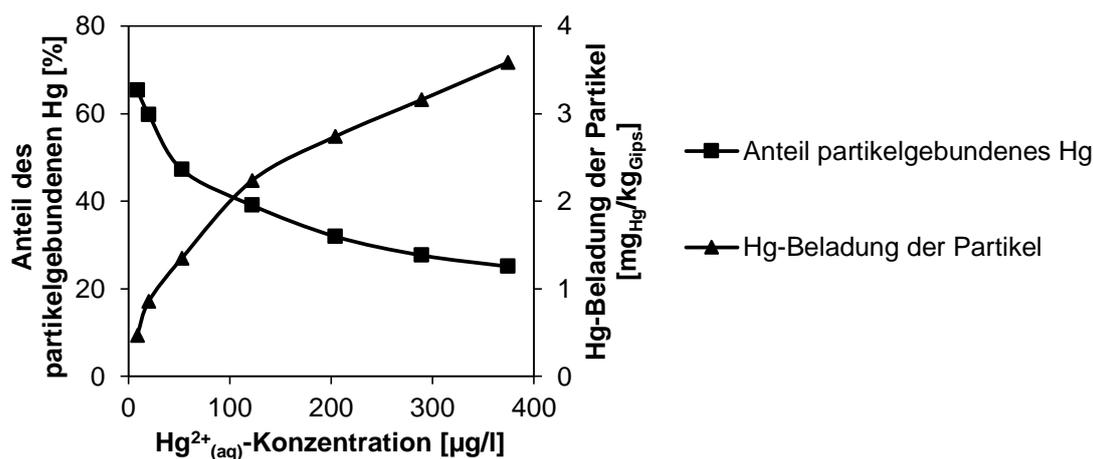


Abbildung 4.11: Anteil der partikelgebundenen Hg^{2+} -Fraktion und Hg-Beladung der Gipspartikel in Abhängigkeit vom gesamten Hg^{2+} -Inventar der Suspension ($60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 5,1$, $[\text{Cl}^-]=5\text{ g/l}$)

Es ist wichtig festzuhalten, dass die gelöste Stoffmenge des $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ nicht mit dem Hg^{2+} -Inventar der Suspension identisch ist. Aufgrund von Adsorptionsprozessen können signifikante Anteile des Hg^{2+} in partikelgebundener Form vorliegen. Die in Abbildung 4.11 gezeigte Adsorptionsisotherme von Hg^{2+} an Gipspartikeln in der Sus-

pension für stationäre REA-Betriebszustände belegt, dass insbesondere für Suspensionen mit geringem Hg^{2+} -Inventar partikelgebundenes Hg^{2+} die dominante Hg^{2+} -Verbindung darstellt. Die Adsorptionsisotherme zeigt einen typischen Verlauf mit stetig sinkender Steigung für wachsende $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen aufgrund der zunehmenden Belegung von Adsorptionszentren. Folglich nähert sich die Hg-Beladung asymptotisch einem Maximalwert an. Dies ist gleichbedeutend mit einer stetigen Verringerung des partikelgebundenen Hg^{2+} -Anteils für zunehmende $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration.

Partikelgebundenes Hg^{2+} ist ein Summenparameter und umfasst eine Vielzahl von Hg^{2+} -Verbindungen sowie ihre Reaktionsprodukte. Zum Teil handelt es sich bei diesen Adsorptionsvorgängen um empfindliche, sehr schnell ablaufende und reversible Gleichgewichtsprozesse. Damit können Ereignisse, die auf das Adsorptionsgleichgewicht Einfluss ausüben, große Mengen an partikelgebundenem Hg^{2+} in Lösung bringen und damit die $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration spontan erhöhen. Hierdurch erfolgt eine umfassende Mobilisierung des Hg^{2+} -Inventars der Suspension, wodurch Hg^0 -Reemissionsereignisse ausgelöst werden können. Werden dagegen Bedingungen geschaffen, die die Adsorption von Hg^{2+} -Verbindungen begünstigen, erfolgt eine Absenkung der Konzentration von reaktiven $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Verbindungen und damit verbundenen Hg^0 -Reemissionen. Dieser Aspekt ist insbesondere für Wechselwirkungen mit S(IV)-Verbindungen bei Betriebszustandsänderungen der REA relevant, auf die im Folgenden eingegangen wird.

4.2.6 Untersuchungen zur Wechselwirkung von S(IV)- und Hg^{2+} -Verbindungen

Aus der theoretischen Betrachtung der Wechselwirkung von S(IV)- mit Hg^{2+} -Verbindungen kann ein ambivalenter Effekt der $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration auf die Rückhaltung von Quecksilber im REA-Prozess abgeleitet werden. Möglichkeiten der Interaktionen umfassen Adsorptionsprozesse an Partikeloberflächen sowie die Bildung von $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ und intrakomplexe Redoxreaktionen aufgrund der Lewis-Baseneigenschaft von S(IV)-Verbindungen.

4.2.6.1 Einfluss niedriger $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen auf das Hg-Verhalten

Als erster Schritt der systematischen Untersuchung der Wechselwirkung von S(IV)- und Hg^{2+} -Verbindungen erfolgt die Beschreibung der Vorgänge beim An- und Abfahren der Mikro-REA. Für jeden stationären Betriebszustand der REA existiert in der

festen Phase der Suspension eine von den individuellen Prozessparametern abhängige Menge an unverbrauchtem CaCO_3 . Wird die Rauchgasversorgung der Mikro-REA vollständig abgestellt, geht der Restkalksteingehalt bis zur Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes unter Anhebung des pH-Wertes in Lösung. Der geregelte stationäre pH-Wert der Suspension im laufenden Betrieb der REA ist folglich stets niedriger als der korrespondierende pH-Wert der Suspension im Gleichgewicht nach dem Abfahren der Anlage. In Abbildung 4.12 wird das Anfahren der Anlage aus dem Stillstand veranschaulicht. Zu Beginn der Versuche wird zunächst die Belüftung des Sumpfes eingeschaltet, anschließend wird die Mikro-REA auf Volllast angefahren. Die pH-Regelung ist auf einen Sollwert von pH 5,6 eingestellt, die $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension beträgt $467 \mu\text{g/l}$. Auf der primären Ordinatenachse sind der aus dem Sumpf reemittierte Hg^0 -Massenstrom und der Verlauf des pH-Wertes aufgetragen. Auf der sekundären Ordinatenachse ist das Redoxpotential der Suspension über die Versuchsdauer dargestellt. Während der ersten 5 Minuten des Versuchs ohne SO_2 -Absorption, also in vollständiger Abwesenheit von S(IV)-Verbindungen in Lösung, wird aufgrund des hohen pH-Wertes ein konstant hoher Hg^0 -Massenstrom aus dem Sumpf emittiert. Diese Beobachtung belegt, dass die chemische Reduktion von Hg^{2+} -Verbindungen nicht nur durch S(IV) erfolgt, sondern auch durch andere in der Suspension vorhandener Reduktionsmittel bei hohen pH-Werten abläuft. Diese Schlussfolgerung ist insbesondere für das Verhalten von Hg bei der Alkalisierung der REA-Abwässer in der Abwasseraufbereitung relevant und wird in Kapitel 4.4 ausführlich betrachtet.

Nach 5 Minuten Versuchsdauer wird die Rauchgasversorgung zugeschaltet, der schnelle Abfall des Redoxpotentials in Abbildung 4.12 signalisiert den Eintrag des Reduktionsmittels S(IV) in das System. Als Reaktion wird eine gleichzeitige sprunghafte Abnahme der Hg^0 -Konzentration in der Sumpfabluft gemessen. Dieser Zusammenhang ist zunächst erstaunlich, da chemische Reduktionsreaktionen im Allgemeinen bei niedrigen Redoxpotentialen leichter ablaufen. Als mögliche Ursachen kommen zwei Mechanismen in Betracht. Zum einen ist die Bildung von inerten Hg^{2+} -Komplexen mit SO_3^{2-} -Liganden denkbar, wodurch die Kinetik der Hg^{2+} -Reduktion verlangsamt wird. Solche Ligandensubstitutionsreaktionen kommen jedoch nach Berücksichtigung der aus Abbildung 4.10 abgeleiteten schnellen Kinetik der Hg^{2+} -Reduktion in chloridarmen Suspensionen nicht als Hauptursache für den Rückgang

der Hg^0 -Reemissionen in Frage. Der bedeutendere Mechanismus ergibt sich aus der in Kapitel 4.2.4 beobachteten verstärkten Adsorption des Hg^{2+} -Inventars auf Gipspartikeln für niedrige Redoxpotentiale. Hierdurch sinkt die Konzentration reaktiver $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Verbindungen in der flüssigen Phase der Suspension und als Konsequenz der reemittierte Hg^0 -Massenstrom.

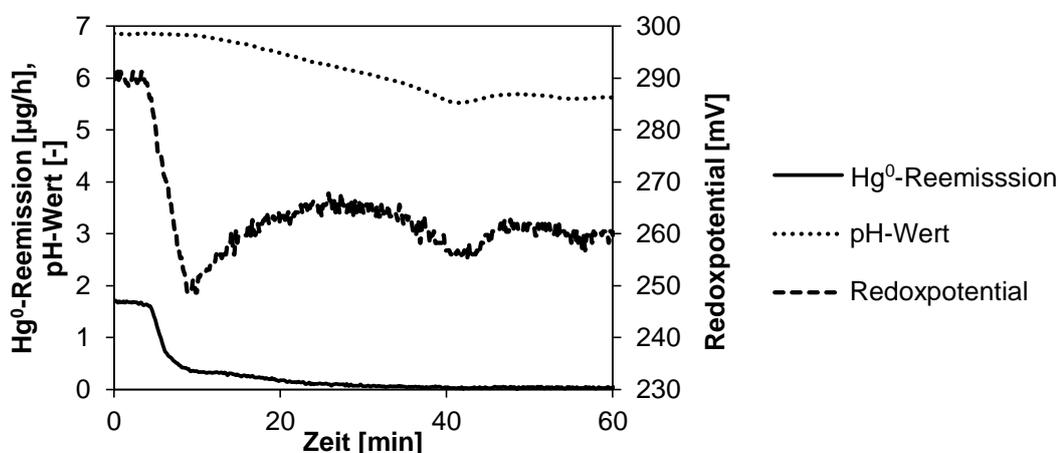


Abbildung 4.12: Hg^0 -Reemissionen sowie Verlauf von pH-Wert und Redoxpotential beim Anfahren der Mikro-REA (60 °C, $[\text{Cl}^-]=15 \text{ g/l}$, $[\text{Hg}^{2+}]_{(\text{aq})}=467 \text{ µg/l}$)

Der Abfall des Potentials beim Anfahren der Mikro-REA ist direkt auf den Eintrag von S(IV) zurückzuführen, daher handelt es sich beim Adsorptionsmechanismus um einen indirekten Effekt von S(IV) auf Hg^0 -Reemissionen. Die pH-Wert-Änderung der Suspension in den ersten Minuten nach dem Anfahren der Mikro-REA kann als Ursache für den Rückgang der Hg^0 -Reemissionen dagegen ausgeschlossen werden, da aufgrund der pH-Pufferwirkung des Restkalksteingehaltes die Abnahme des pH-Wertes mit deutlicher zeitlicher Verzögerung erfolgt. Nach ca. 10 Versuchsminuten wird der Restkalksteingehalt der Suspension vollständig abgebaut. Erst im Anschluss daran beginnt der pH-Wert aufgrund der kontinuierlichen SO_2 -Absorption zu sinken. Für die nachfolgende Versuchsdauer zeigt sich der in Kapitel 4.2.4 beschriebene, überlagerte Einfluss des pH-Wertes auf die Hg^{2+} -Reduktion durch S(IV) für Suspensionen mit hoher $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ - und geringer $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration. Nach ca. 60 Versuchsminuten hat sich der stationäre Betriebszustand der Mikro-REA beim Soll-pH-Wert von 5,6 eingestellt. Damit belegen diese Beobachtungen den positiven Einfluss von niedrigen $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen im Vergleich zu $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -freien Suspensionen auf die Hg-Rückhaltung der REA.

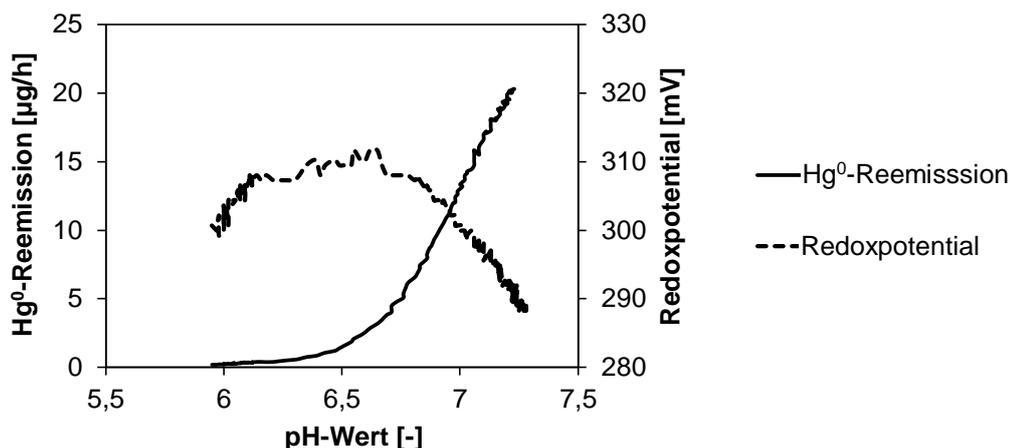


Abbildung 4.13: Hg⁰-Reemissionen und Verlauf des Redoxpotentials beim Abfahren der Mikro-REA (60 °C, [Cl⁻]=15 g/l, [Hg²⁺]=467 µg/l)

Das Redoxpotential unterliegt im betrachteten System hauptsächlich dem Einfluss der Halbzellen S(IV)/S(VI) und OH⁻/O₂. Das Potential beider Redoxsysteme ist von der OH⁻_(aq)-Konzentration und damit vom pH-Wert abhängig. Das Potential der S(IV)/S(VI)-Halbzelle hängt weiterhin von der S(IV)-Konzentration ab. Beim Abfahren der Mikro-REA lassen sich diese Abhängigkeiten am Verlauf des Redoxpotentials veranschaulichen. Ausgehend vom stationären Betriebszustand bei einer S(IV)_(aq)-Konzentration unter 0,1 mmol/l und einer Hg²⁺_(aq)-Konzentration von 467 µg/l wird die Rauchgasversorgung der Mikro-REA abgestellt. Als Folge steigt der pH-Wert der Suspension während der langsamen Nachlösung des Restkalksteingehaltes. Die Belüftung des Sumpfes wird nicht abgestellt um vorhandenes S(IV) in der Lösung vollständig zu oxidieren und um die messtechnische Erfassung der Hg⁰-Reemissionen aus dem Sumpf weiterhin zu ermöglichen. In Abbildung 4.13 ist der Verlauf des Redoxpotentials und des aus der Suspension emittierten Hg⁰-Massenstroms nach dem Abfahren der Mikro-REA als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Zunächst steigt das Redoxpotential aufgrund der sinkenden S(IV)_(aq)-Konzentration an. Dadurch verschiebt sich das Adsorptionsgleichgewicht auf die Seite von gelösten Hg²⁺-Verbindungen, wodurch der Umsatz der Hg²⁺-Reduktion zunimmt. Nachdem das S(IV)-Inventar der Suspension für pH > 6,5 weitestgehend abgebaut wurde, wird das Redoxpotential ausschließlich von der OH⁻_(aq)-Konzentration bestimmt. Während der anschließenden pH-Wert Erhöhung steigt die Hg⁰-Reemission überproportional an. Die zuvor beobachteten Mechanismen der Hg⁰-Reemissionen beim Anfahren der REA behalten damit auch beim Abfahren ihre Gültigkeit.

Die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes des Restkalksteingehaltes der Suspension vollzieht sich über einer Versuchsdauer von 90 Minuten. Dabei erhöht sich die Hg^0 -Konzentration über dem Sumpf für $\text{pH} > 7$ auf bis zu $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Damit wird unter diesen Bedingungen ein signifikanter Anteil (ca. 3 %) des $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Inventars der Suspension pro Stunde reemittiert. Um zu überprüfen, ob es sich bei diesem Hg^0 -Massenstrom um den maximalen Reaktionsumsatz der Hg^{2+} -Reduktion handelt, wird am Ende des Versuchs der Belüftungsvolumenstrom halbiert (nicht abgebildet). Hierbei erhöht sich die Hg^0 -Konzentration in der Sumpfabluft auf über $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$, gleichbedeutend mit einer lediglich geringfügigen Verringerung des emittierten Hg^0 -Massenstromes. Daraus lassen sich zwei unterschiedliche Schlussfolgerungen ziehen. Zum einen zeigt sich, dass die Kinetik der chemischen Reduktion den limitierenden Schritt bei der Hg^0 -Reemission darstellt. Zum anderen ist der Effekt der Stripung weniger für den desorbierten Hg^0 -Massenstrom, sondern vielmehr lediglich für die Hg^0 -Gasphasenkonzentration ausschlaggebend. Demzufolge können sich bei geringem Gasaustausch über der Phasengrenzfläche deutlich höhere gasförmige Hg^0 -Konzentrationen einstellen. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 4.4 weiter ausgeführt.

4.2.6.2 Hg-Verhalten bei erhöhten $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen

Im stationären Betrieb der REA ist der absorbierte SO_2 -Stoffstrom identisch zum durch Oxidation abgebauten S(IV) -Stoffstrom. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der abgeschiedenen SO_2 -Fracht resultiert hieraus eine individuelle stationäre S(IV) -Konzentration der Suspension im dynamischen Gleichgewicht. Je höher die SO_2 -Fracht bzw. je langsamer die Kinetik der S(IV) -Oxidationsreaktion, umso höhere stationäre S(IV) -Konzentrationen sind erforderlich, um identische Reaktionsumsätze zu erreichen. Die im Folgenden beschriebenen experimentellen Untersuchungen verfolgen das Ziel, die Wechselwirkung von Hg^{2+} und S(IV) bei hohen $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen im stationären Betrieb und während Betriebszustandsänderungen abzubilden.

Die Betrachtung stationärer Betriebszustände erfolgt durch den Langzeitbetrieb der Mikro-REA bei verschiedenen SO_2 -Rohgaskonzentrationen bei ansonsten konstanten Referenzbedingungen. Bei erhöhter SO_2 -Konzentration im Rauchgas wird bedingt durch das höhere treibende Konzentrationsgefälle ein größerer SO_2 -Stoffstrom

von der Suspension absorbiert. Die resultierenden iodometrisch bestimmten $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentrationen und ihr Einfluss auf das Redoxpotential und die Hg^0 -Konzentration der Sumpfabluft sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Für den Datenpunkt bei 0 mg/m^3 SO_2 -Rohgaskonzentration wird die Mikro-REA mit SO_2 -freiem Rauchgas betrieben und für die pH-Regelung eine verdünnte Schwefelsäurelösung kontinuierlich zur Suspension dosiert.

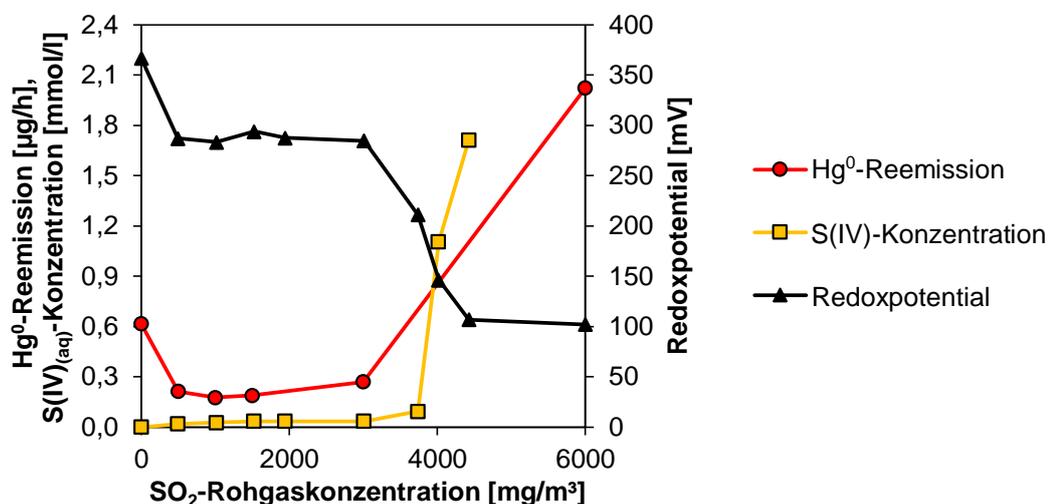


Abbildung 4.14: Hg^0 -Reemissionen und stationäre $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration in Abhängigkeit von der SO_2 -Rohgaskonzentration (60 °C, pH 5,6, $[Cl^-]=15$ g/l, $[Hg^{2+}]=94$ $\mu g/l$)

Unter diesen experimentellen Bedingungen steigt die $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration bis zu einer SO_2 -Konzentration im Rohgas von 3000 $\mu g/m^3$ nur geringfügig an. Das Redoxpotential der Suspension verbleibt entsprechend auf einem konstant hohen Wert. Die Oxidation der größeren absorbierten $S(IV)$ -Stoffströme für höhere SO_2 -Konzentrationen erfolgt erst bei höheren stationären $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentrationen mit identischer Geschwindigkeit zur Absorption. Die Erhöhung der $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration für große absorbierte SO_2 -Stoffströme wird auch durch die Absenkung des Redoxpotentials sichtbar. Der reemittierte Hg^0 -Massenstrom nimmt für Betriebspunkte bei geringer $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration den kleinsten Wert an. Der positive Effekt von $S(IV)$ in niedriger Konzentration auf die Rückhaltung von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen zeigt sich durch den Vergleich der Hg^0 -Reemission bei den SO_2 -Rohgaskonzentrationen von 0 und 1000 mg/m^3 . Dagegen wirkt $S(IV)$ bei höherer Konzentration vor allem als Reduktionsmittel für Hg^{2+} und begünstigt damit die Hg^0 -Reemission.

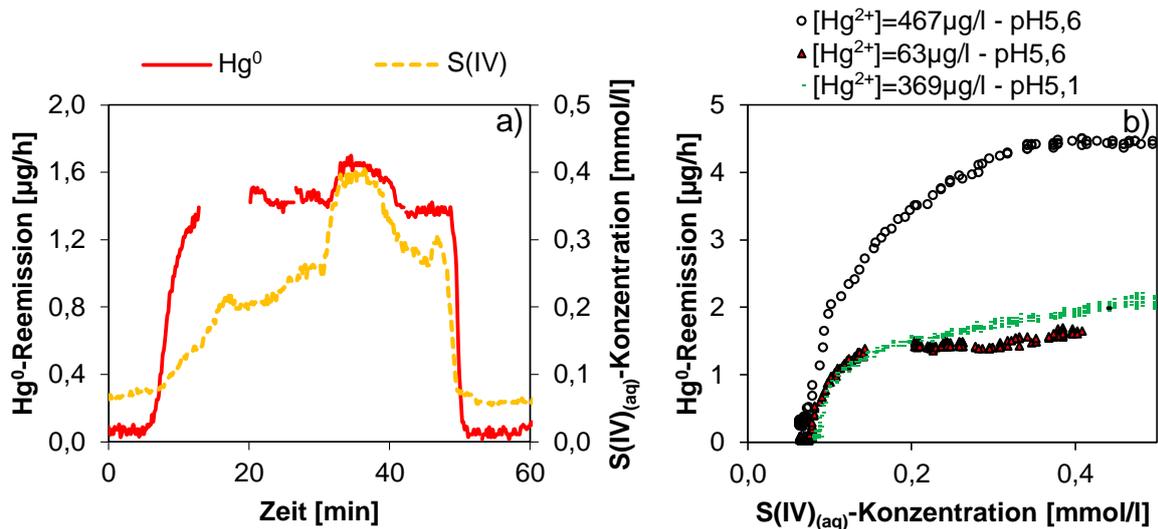


Abbildung 4.15: Chemische Reduktion von Hg^{2+} durch S(IV) : a): bei Betriebszustandsänderungen; b): für hohe $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen; ($60\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Cl}^-]=15\text{ g/l}$)

Im Unterschied zur Betrachtung stationärer Betriebszustände erlaubt die Auswertung einer in Abbildung 4.15 dargestellten dynamischen Versuchsfahrt Aussagen zur Kinetik der Hg^{2+} -Reduktion bei Betriebszustandswechseln. Bei diesem Versuch wird die $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension durch systematische Änderung der SO_2 -Rohgaskonzentration und des Belüftungsvolumenstromes variiert. Eine detaillierte Versuchsbeschreibung erfolgt in [153]. In Abbildung 4.15 a) ist die aus dem Redoxpotential über eine Korrelationsfunktion berechnete $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration sowie der aus dem Sumpf reemittierte Hg^0 -Massenstrom über die Versuchszeit dargestellt. In den ersten Minuten im Referenzbetrieb erfolgt eine nahezu vollständige Oxidation des absorbierten S(IV) -Stoffstroms. Unter diesen Bedingungen ist der Umsatz der Hg^{2+} -Reduktion und Hg^0 -Reemission minimal. Durch die Steigerung der SO_2 -Rohgaskonzentration in mehreren Stufen wird die $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration erhöht. Der reemittierte Hg^0 -Massenstrom steigt parallel zur $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration ohne zeitliche Verzögerung, demnach ist die Kinetik der Redoxreaktion zwischen S(IV) und Hg^{2+} schneller als die Änderungsrate der $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension. Die Geschwindigkeit der chemischen Reduktion der Hg^{2+} -Verbindungen steigt proportional zur $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration im abgebildeten Konzentrationsbereich. Durch die Erhöhung des Belüftungsvolumenstromes nach 50 Versuchsminuten stellt sich der ursprüngliche Betriebszustand bei niedriger $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration und korrespondierender geringer Hg^0 -Reemission sehr schnell wieder ein. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass der Umsatz der S(IV) -Oxidation im betrachteten System ausschließlich

von der $O_{2(aq)}$ -Konzentration limitiert wird. Damit können durch Optimierung der Sauerstoffversorgung der Suspension die beobachteten Hg^0 -Reemissionsereignisse auch bei hohen absorbierten SO_2 -Stoffströmen vermieden werden.

Um die Reaktionskinetik der Hg^{2+} -Reduktion für unterschiedliche pH-Werte und $Hg^{2+(aq)}$ -Konzentrationen bei hohen $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentrationen zu untersuchen wurden weitere Versuche durchgeführt, deren Auswertung in Abbildung 4.15 b) erfolgt. Dargestellt ist der reemittierte Hg^0 -Massenstrom als Maß für den Reaktionsumsatz unter diesen Bedingungen. Bei den untersuchten Parameterkombinationen wird für $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentrationen bis 0,1 mmol/l ein linearer Zusammenhang zwischen Hg^0 -Reemission und $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentration beobachtet. Für höhere $S(IV)_{(aq)}$ -Konzentrationen nähert sich der Reaktionsumsatz der Hg^{2+} -Reduktion asymptotisch einem Maximalwert an. Die Steigung der Kurven im linearen Bereich sowie der Betrag des maximalen Umsatzes verringern sich für niedrigere pH-Werte, sowie geringere $Hg^{2+(aq)}$ -Konzentrationen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.4 und der Reaktionsgleichung der Hg^{2+} -Reduktion nach Gleichung Gl. (2.21), in der Hg^{2+} als Edukt und H_3O^+ als Produkt auftauchen. Die Geschwindigkeitsgleichung der Hg^{2+} -Reduktion wird in Kapitel 4.4 auf Seite 103 ff. formuliert.

4.2.7 Effekt der Halogenidkonzentration der Suspension

Aus der theoretischen Betrachtung der Komplexbildungs- und Redoxreaktionen von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen in Kapitel 2.2 geht hervor, dass das Verhalten von Quecksilber in der REA maßgeblich vom Ligandenangebot der Suspension bestimmt wird. Durch die Bildung von Hg^{2+} -Komplexen wird grundsätzlich die Aktivität des freien $HgCl_2$ (bzw. Hg^{2+}) in der Lösung gesenkt. Die Redox-Reaktivität der dabei gebildeten Komplexe kann von sehr unterschiedlicher Natur sein. So verfügen Hg^{2+} -Komplexe mit SO_3^{2-} -Liganden zwar über sehr hohe Bildungskonstanten, diese sind jedoch labil und zerfallen als Folge von intrakomplexem Elektronenaustausch unter Hg^0 -Freisetzung. Die Standardpotentiale der jeweiligen Hg^{2+} -Verbindungen (Abbildung 2.10, S. 45) können nur einen qualitativen Hinweis auf die zu erwartende Reaktivität der komplexen Verbindungen liefern. Die Dynamik der Konzentrationsänderungen im REA-Betrieb und die Vielfalt der Komponenten und der möglichen Reaktionen erfordern eine experimentelle Untersuchung.

Der direkte Vergleich des Hg^0 -Reemissionsverhaltens für Suspensionen mit hoher bzw. niedriger $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration (Abbildung 4.10, S. 68) bestätigt den positiven Effekt von hohem $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Anteil auf die Rückhaltung von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen im REA-Prozess. Eine systematische Auswertung des Effektes des Halogenids Chlorid, das in typischen REA-Suspensionen das Halogenid mit der höchsten Konzentration darstellt, erfolgt durch Abbildung 4.16 a). Dargestellt sind Ergebnisse von Messreihen bei kontinuierlicher Erhöhung der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration durch Zugabe von KCl zur Suspension im laufenden Betrieb der Mikro-REA für drei unterschiedliche Suspensionstemperaturen. Für jedes Temperaturniveau sinkt die Reemission von Hg^0 für ansteigende $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration aufgrund des wachsenden Anteils des inerten $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Komplexes. Die Hg^0 -Reemissionskurven lassen sich bei Darstellung als Funktion des negativen Logarithmus der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration zu Geraden mit identischer Steigung linearisieren (nicht abgebildet). Anschaulich bedeutet dies, dass die Erhöhung der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension von 0,1 g/l auf 1 g/l sowie von 1 g/l auf 10 g/l die Hg^0 -Konzentration der Sumpfabluft um denselben Wert verringern.

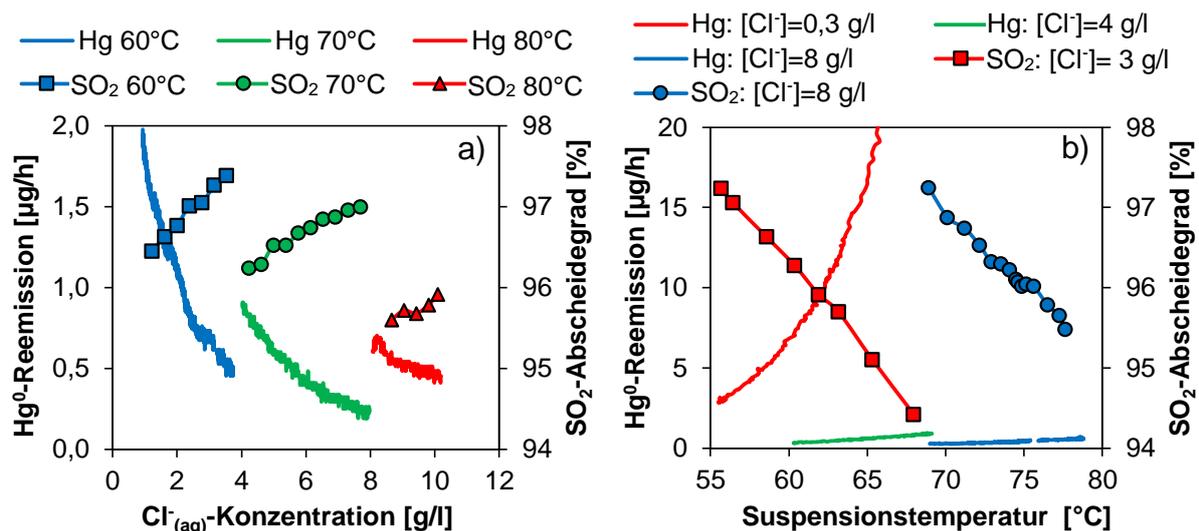


Abbildung 4.16: a): SO_2 -Abscheidegrad - ; b): Hg^0 -Reemissionen bei 3000 mg/m^3 SO_2 -Rohgaskonzentration in Abhängigkeit von der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration und der Suspensionstemperatur; (pH 5,6, $[\text{Hg}^{2+}] = 38 \text{ µg/l}$)

Interessanterweise übt die Erhöhung der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration auch auf die Absorption von SO_2 einen positiven Einfluss aus. Um diese Beobachtung zu erklären, kommen zwei aus der Literatur bekannte Mechanismen in Frage. In [154] wird eine katalytische Wirkung von Cl^- auf die S(IV)-Oxidation nachgewiesen. Die katalysierte Ab-

baureaktion von S(IV) in der Grenzschicht könnte den Phasenübergang des SO_2 beschleunigen. Aufgrund des geringen Umsatzes der S(IV)-Oxidation während der kurzen Verweilzeit der Suspension im Absorber (vgl. Kapitel 4.1) wird der Beitrag dieses Mechanismus zur Verbesserung des SO_2 -Abscheidegrades der Mikro-REA jedoch als gering eingeschätzt. Von wesentlicherer Bedeutung ist die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit von HSO_3^- bei hohem $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Überschuss, die zu einer beschleunigten SO_2 -Absorption führt [155]. In [156] wird weiterhin die Bildung eines komplexen Anions der Form $[\text{SO}_2\text{Cl}]^-$ beschrieben. Hierdurch wird physikalisch gelöstes SO_2 aus dem Phasengleichgewicht entzogen und als Konsequenz der Stoffübergang bei der SO_2 -Absorption beschleunigt.

Es ist zu erwarten, dass $[\text{SO}_2\text{Cl}]^-$ zum einen über weiche Lewis-Basen-Eigenschaften verfügt, zum anderen als Reduktionsmittel wirken kann. Demnach kommt es als Ligand für Multiligandenkomplexe und als Elektronendonator für die Reduktion des Hg^{2+} in Frage. In der Literatur wurden Wechselwirkungen zwischen $[\text{SO}_2\text{Cl}]^-$ und Hg^{2+} bislang nicht beschrieben. Die Konzentration von physikalisch gelöstem SO_2 und damit auch von $[\text{SO}_2\text{Cl}]^-$ außerhalb der Grenzschicht nimmt aufgrund der ersten Säurekonstanten von H_2SO_3 ($\text{pK}_{\text{S}1}=1,81$) nur für saure Lösungen relevante Werte an. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung belegen Untersuchungen zu Hg^0 -Reemissionen im sauren Quencherkreis von Zweikreis-REAs einen erhöhten Umsatz der Hg^{2+} -Reduktion für pH-Werte unter pH 2,5 [157]. Analog zum Zerfall des $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Komplexes nach intrakomplexen Elektronenaustausch bei hohen pH-Werten könnte die Bildung und anschließende Zersetzung von $[\text{Hg}(\text{SO}_2\text{Cl})_4]^{2-}$ für die Entstehung von Hg^0 -Reemissionen bei niedrigen pH-Werten bzw. bei hohen $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentrationen in der Grenzschicht verantwortlich sein.

Der Einfluss der Temperatur als Scharparameter auf die Absorption von SO_2 und die Reemission von Hg in Abbildung 4.16 a) ergibt sich aus der verringerten physikalischen Löslichkeit von SO_2 bzw. der beschleunigten Kinetik der chemischen Reduktion von Hg^{2+} für steigende Temperaturen. Eine detailliertere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Hg^0 -Reemission und der SO_2 -Absorption für Suspensionen mit drei unterschiedlichen $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen ermöglicht Abbildung 4.16 b). Für jede Suspension werden exponentiell wachsende Hg^0 -Reemissionen für ansteigende Temperaturen beobachtet. Der absolut emittierte Hg^0 -Massenstrom ist dabei umso höher, je niedriger die $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen und damit der Anteil des $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ in der

Suspension ausfällt. Auch aus dieser Abbildung werden die verringerte physikalische Löslichkeit von SO_2 bei Temperaturerhöhung und die Beschleunigung der SO_2 -Absorption durch den $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Überschuss deutlich.

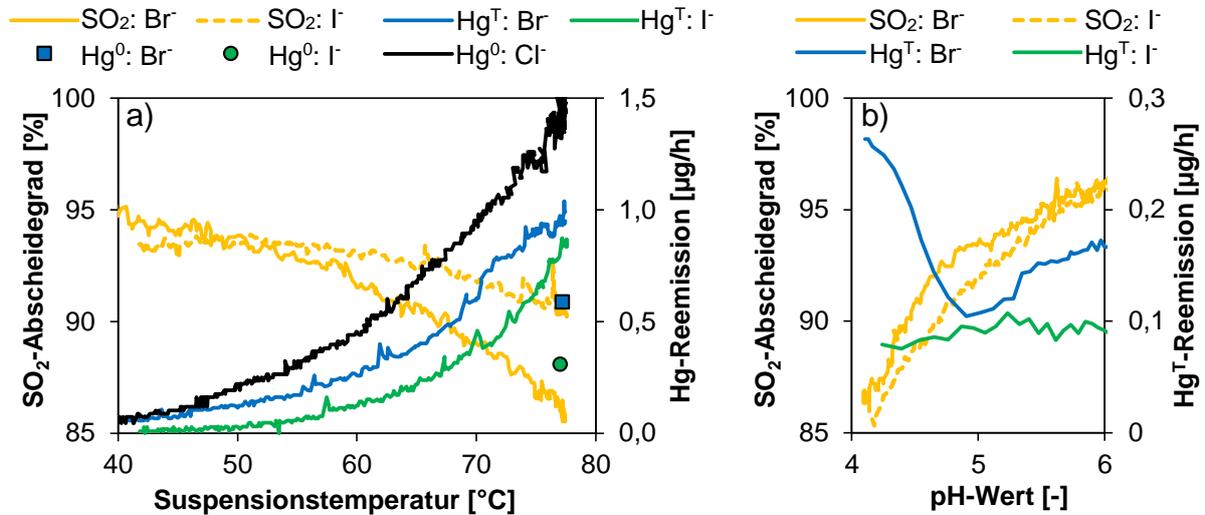


Abbildung 4.17: Isolierte Auswirkung gelöster Halogenide auf SO_2 -Abscheidegrad und Hg-Reemissionen bei $2000 \text{ mg}/\text{m}^3$ SO_2 -Rohgaskonzentration: a): in Abhängigkeit von der Temperatur für pH 4,1; b): in Abhängigkeit des pH-Wertes für $60 \text{ }^\circ\text{C}$; (Cl^- -Suspension: $[\text{Hg}^{2+}] = 10 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$, $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ g}/\text{l}$; Br^- - und I^- -Suspension: $[\text{Hg}^{2+}] = 250 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$, $[\text{Br}^-] = [\text{I}^-] = 1 \text{ g}/\text{l}$)

Je nach der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes können auch weitere Halogenide in zu berücksichtigender Konzentration in die REA-Suspension gelangen. Vor dem Hintergrund des Einsatzes von Bromidsalzen zur Verbesserung der Hg-Abscheidung aus Rauchgasen ist der Effekt von gelöstem Br^- auf das Hg-Verhalten von besonderer Bedeutung [37]. Nach den Kriterien für die Bildung von Hg^{2+} -Komplexen und den empirisch ermittelten Komplexbildungskonstanten (Abbildung 2.8, S. 40) ist für die weichen Lewis-Basen Bromid und Iodid im Vergleich zu Chlorid bereits bei geringeren Konzentrationen ein dämpfender Effekt auf Hg^0 -Reemissionen zu erwarten. Diese Überlegung wird durch die in Abbildung 4.17 a) und b) dargestellten experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die abgebildeten Hg-Reemissionen und SO_2 -Abscheidegrade wurden beim kontinuierlichen Betrieb der Mikro-REA mit Suspensionen ermittelt, die jeweils ausschließlich ein Halogenid enthalten. Die Messwerte der identisch konzentrierten Br^- - und I^- -haltigen Suspensionen können direkt verglichen werden.

Für einen qualitativen Vergleich wird in Abbildung 4.17 a) zusätzlich die Hg^0 -Reemissionskurve einer Cl^- -haltigen Suspension dargestellt. Es ist zu beachten, dass aus Gründen der Darstellbarkeit (also vergleichbare Hg -Massenströme) ein Cl^- -Versuch abgebildet wird, bei der die $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration wesentlich geringer ist als die der Versuche mit Br^- - und I^- -Zusatz. Zudem ist die $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration dreimal höher als die des Br^- - bzw. I^- . Für niedrige Suspensionstemperaturen ($40\text{ }^\circ\text{C}$) werden für alle Halogenide zunächst sehr niedrige Hg^{T} -Reemissionen ermittelt. Bei Temperaturerhöhung werden jeweils exponentiell steigende reemittierte Hg^{T} -Massenströme beobachtet. Die Reemissionen staffeln sich entsprechend der unterschiedlichen Anteile der jeweiligen Hg^{2+} -Komplexe mit vier Halogenidliganden und ihrer Halbzellenpotentiale (vgl. Abbildung 4.19, S. 85). Aufgrund der größten Bildungskonstanten und des niedrigsten Standardpotentials der $\text{Hg}^0/[\text{HgI}_4]^{2-}$ -Halbzelle im Vergleich zu den anderen Halogenidokomplexen des Hg^{2+} wird aus der I^- -haltigen Suspension der geringste Hg^{T} -Massenstrom reemittiert. Die Bestimmung der Speziation des Quecksilbers in der Sumpfabluft belegt weiterhin, dass im Unterschied zur Cl^- -haltigen Suspension, der reemittierte Hg^{T} -Massenstrom bei den Br^- - und I^- -haltigen Suspensionen signifikante Anteile von gasförmigen Hg^{2+} -Verbindungen enthält. Bei $77\text{ }^\circ\text{C}$ Suspensionstemperatur werden unter diesen Versuchsbedingungen Anteile von 38 % HgBr_2 bzw. 65 % HgI_2 an Hg^{T} ermittelt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Staffelung der Henry-Koeffizienten und dem individuellen Anteil der ungeladenen Hg^{2+} -Verbindungen HgCl_2 , HgBr_2 und HgI_2 , die über einen Dampfdruck verfügen (vgl. Abbildung 2.7, S. 35 und Abbildung 4.19, S. 85). Beim Versuch mit der Cl^- -haltigen Suspension wird kein HgCl_2 in der Sumpfabluft nachgewiesen. Diese Beobachtung resultiert zunächst aus der niedrigeren Flüchtigkeit des HgCl_2 im Vergleich zu HgBr_2 und HgI_2 . Eine wesentliche Rolle spielt weiterhin die geringere $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der für diesen Vergleich herangezogenen Cl^- -haltigen Suspension. Für vergleichbare $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen sollte der Anteil an gasförmigen HgCl_2 an den Hg^{T} -Reemissionen aufgrund der Staffelung der Henry-Koeffizienten der Quecksilberhalogenide trotzdem kleinere Werte als die des HgBr_2 bzw. HgI_2 annehmen.

Die Feststellung, dass mit steigendem inerten Charakter des dominanten Hg^{2+} -Komplexes der Umsatz der chemischen Reduktion von Hg^{2+} und damit der reemittierte Hg^{T} -Massenstrom sinkt, wird von Abbildung 4.17 b) bestätigt. Die ermittelten Hg^{T} -Konzentrationen in der Sumpfabluft der Br^- - und I^- -haltigen Suspensionen neh-

men im Vergleich zur Cl⁻-haltigen Suspensionen unter vergleichbaren Bedingungen deutlich niedrigere Werte an. Dies gilt insbesondere für den oberen pH-Wert-Bereich. Während für die I⁻-haltige Suspension unabhängig vom pH-Wert nahezu konstant niedrige Hg^T-Konzentrationen in der Sumpfabluft gemessen werden, weist die Kurve der Br⁻-haltigen Suspension ein Minimum bei pH 5 auf. Eine Gleichgewichtsverschiebung in der Hg²⁺-Speziesverteilung zugunsten von HgSO₃ in Abhängigkeit des pH-Wertes kann als Ursache hierfür aufgrund des konstant dominanten Anteils von Bromidomercurat(II)-Komplexen (z.B. [HgBr₄]²⁻) ausgeschlossen werden. Vielmehr handelt es sich um einen indirekten Effekt auf die Hg⁰-Reemission durch den Einfluss des pH-Wertes auf die Redox-Bedingungen in der Suspension. Für pH 5 durchläuft das Redoxpotential ein Maximum, während die Hg^T-Reemissionen simultan den kleinsten Wert annehmen. Hieraus kann zunächst geschlossen werden, dass für diese Versuchsbedingungen Quecksilber hauptsächlich als Folge von Redoxreaktionen in Form von Hg⁰ reemittiert wird. Die Reemission von HgBr₂ erfolgt demnach erst für höhere Suspensionstemperaturen in relevantem Umfang. Die zweite Schlussfolgerung ist, dass für diese Versuchsbedingungen nicht der pH-Wert selbst, sondern das resultierende Redoxpotential den Umsatz der chemischen Reduktion von HgBr₂ und damit die Hg^T-Reemissionen bestimmt. Dieser Zusammenhang wird durch die lineare Korrelation der Hg^T-Reemissionen mit dem Redoxpotential beim diskutierten Versuch in Abbildung 4.18 a) verdeutlicht. Bei der I⁻-haltigen Suspension kann dieser Mechanismus ebenfalls herangezogen werden, denn auch in diesem Fall sinken die Hg^T-Reemissionen mit ansteigendem Redoxpotential. Aus der großen Bildungskonstanten des HgI₄²⁻ und seines inerten Charakters resultieren im gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich die niedrigsten Hg^T-Reemissionen der Vergleichsversuche. Damit zeigt sich, dass sowohl die chemische Reduktion von HgI₂ bzw. [HgI₄]²⁻ als auch die Desorption von HgI₂ in die Gasphase unterhalb von 60 °C keine bedeutende Rolle spielen. Beide Mechanismen der Hg^T-Reemission aus Suspensionen mit hoher I⁻_(aq)-Konzentration laufen erst bei höheren Temperaturen in signifikantem Umfang ab.

Der SO₂-Abscheidegrad wird von den Halogeniden auf unterschiedliche Weise beeinflusst. Die Erhöhung der Cl⁻_(aq)-Konzentration führt bei allen durchgeführten Versuchen stets zu einer Verbesserung des SO₂-Abscheidegrades. Die Halogenide Br⁻ und I⁻ wurden aufgrund der Praxisrelevanz bewusst nur bis zu einer Konzentration von 1 g/l eingesetzt, daher kann kein direkter Vergleich zu den höher konzentrierten Cl⁻-

haltigen Suspension angestellt werden. Für alle betrachteten Suspensionen gilt jedoch, dass im Vergleich zur halogenidfreien Suspension, die SO_2 -Abscheidung stets von der Anwesenheit gelöster Halogenide profitiert. Die Br^- und I^- -haltigen Suspensionen in Abbildung 4.17 a) und b) zeigen über den gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich und für niedrige Temperaturen ähnliche Abscheidegrade. Bei höheren Suspensionstemperaturen wird für die I^- -haltige Suspension ein geringerer Rückgang des SO_2 -Abscheidegrades beobachtet. Gleichzeitig nimmt das Redoxpotential der I^- -haltigen Suspension den niedrigsten Wert in diesem Vergleich an (vgl. Abbildung 4.18 b)). Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Inhibierung der S(IV) -Oxidation durch Iodid [98] ist für diese Suspension jedoch eine höhere stationäre $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration und ggf. auch eine höhere Verunreinigung des Gipsproduktes durch festes CaSO_3 zu erwarten.

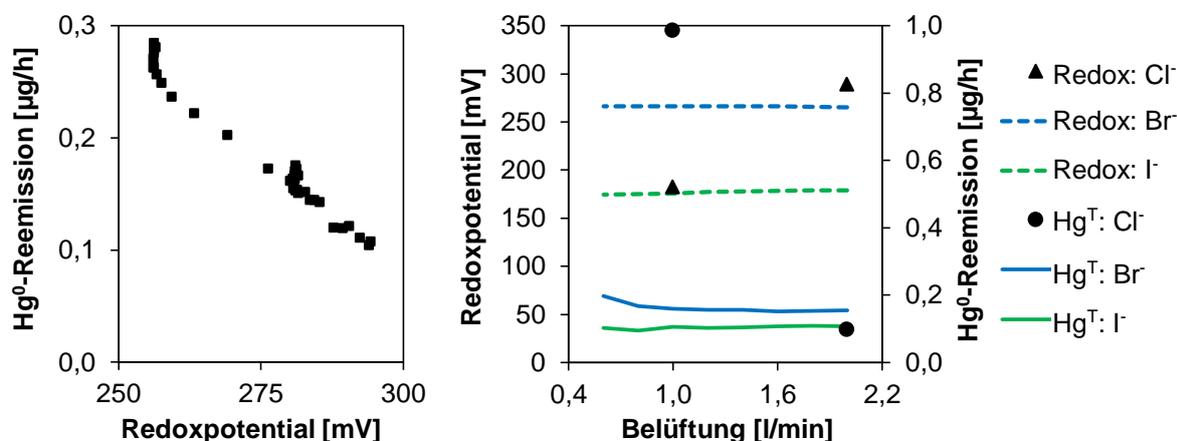


Abbildung 4.18: a): Einfluss des Redoxpotentials auf die chemische Reduktion von HgBr_2 bei Erhöhung des pH-Wertes bei pH 4,1; b): Einfluss der Belüftung auf das Redoxpotential der Suspension und auf Hg-Reemissionen bei pH 5,1; (2000 mg/m^3 SO_2 -Rohgaskonzentration, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Hg}^{2+}] = 250 \text{ } \mu\text{g/l}$, Suspensionen enthalten jeweils nur ein Halogenid zu $[\text{Cl}^-] = 15 \text{ g/l}$, $[\text{Br}^-] = 1 \text{ g/l}$ und $[\text{I}^-] = 1 \text{ g/l}$)

Die reduzierende Wirkung der Halogenide und damit die stationären $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen ordnen sich nach der Reihenfolge $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. In Abbildung 4.18 b) sind Versuche ausgewertet, bei denen durch Verringerung der Versorgung der Suspension mit O_2 gezielt die S(IV) -Oxidation inhibiert wird. Eine Quantifizierung der resultierenden $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen kann an dieser Stelle aufgrund von Querempfindlichkeiten der eingesetzten S(IV) -Analyseverfahren in Matrices mit hoher $\text{Br}_{(\text{aq})}$ - und $\text{I}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen nicht erfolgen. Die Reduzierung der Belüftung der Cl^- -haltigen Suspension von 2 l/min auf 1 l/min führt zu einer deutlichen Erhöhung der

S(IV)_(aq)-Konzentration von 0,1 mmol/l auf 1,1 mmol/l, begleitet von einer Absenkung des Redoxpotentials von 290 mV auf 180 mV. Aus der zehnfach höheren Konzentration des Reduktionsmittels S(IV) resultieren ebenfalls um eine Zehnerpotenz erhöhte Hg⁰-Reemissionen. Trotz fehlender Messwerte kann aus dem stärker reduzierenden Charakter von Br⁻ und I⁻ im Vergleich zu Cl⁻ und der bekannten inhibierenden Wirkung von I⁻ auf die S(IV)-Oxidation abgeleitet werden, dass die S(IV)_(aq)-Konzentrationen der Br⁻- und I⁻-haltigen Suspension bei verringerter Sumpfbelüftung ebenfalls ansteigen.

Im Gegensatz zu Suspensionen, in denen Chloridomercurat(II)-Komplexe den dominanten Anteil des gelösten Hg²⁺-Inventars ausmachen, resultiert aus der Erhöhung der S(IV)_(aq)-Konzentration für Bromido- und Iodidomercurat(II)-Komplexe nur eine geringfügige bzw. überhaupt keine Zunahme der Hg^T-Reemission. Der konstante Verlauf des Redoxpotentials der Br⁻- und I⁻-haltigen Suspension belegt, dass bei der untersuchten Konzentration von jeweils 1 g/l, diese Halogenide die Redoxbedingungen in der Suspension maßgeblich bestimmen. Damit spielt die S(IV)_(aq)-Konzentration sowohl für das gemessene Potential, als auch für Redoxreaktionen von Hg²⁺-Verbindungen nur noch eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der großen Komplexbildungskonstanten und der inerten Eigenschaften von [HgBr₄]²⁻ und [HgI₄]²⁻ ist der Anteil von HgSO₃ bzw. [Hg(SO₃)₂]²⁻ selbst für die erhöhte S(IV)_(aq)-Konzentration klein. Die Reduktionsstärke von Br⁻ und I⁻ ist andererseits für eine direkte Reduktion von Hg²⁺ zu gering. Daher verringert sich die Möglichkeit für intrakomplexe Redoxreaktion zur Bildung von Hg⁰ in Suspensionen mit hoher Br_(aq)⁻ und I_(aq)⁻-Konzentration.

Die aus den Komplexbildungskonstanten berechneten relativen Anteile der individuellen Hg²⁺-Verbindungen in den diskutierten Versuchsreihen sind in Abbildung 4.19 gegenübergestellt. Aufgrund der Absenkung des Energieniveaus durch die Anlagerung von Lewis-Basen und entsprechend der Standardpotentiale ihrer Halbzellen (vgl. Abbildung 2.10, S. 45), ist die Reaktivität von Hg²⁺-Komplexen mit vier Halogenidliganden am geringsten und nimmt in der Reihenfolge [HgCl₄]²⁻ > [HgBr₄]²⁻ > [HgI₄]²⁻ ab. Damit sind Redoxreaktionen des Hg²⁺ in der I⁻-haltigen Suspension aus zwei Gründen erschwert. Zum einen ist der relative Anteil und damit die absolute Konzentration von negativ geladenen Hg²⁺-Komplexen schon bei geringen I_(aq)⁻-Konzentrationen sehr hoch. Zum anderen weist [HgI₄]²⁻ ausgesprochen inertes Ver-

halten auf. In der Kombination bewirken diese Zusammenhänge für Temperaturen unter 60 °C die zuvor beschriebenen, sehr niedrigen Hg^0 - und Hg^0 -Reemissionen. Für die Halogenide Br^- und Cl^- gelten diese Mechanismen grundsätzlich auch, wobei sich vergleichbare Anteile der koordinativen Verbindung mit vier Halogenidliganden erst für höhere Halogenidkonzentrationen ausbilden. Die dazu erforderliche Halogenidkonzentration ist dabei für Cl^- entsprechend der niedrigsten Komplexbildungskonstanten des $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ in diesem Vergleich am höchsten. Aufgrund der unterschiedlichen Energieniveaus (oder Halbzellenpotentiale) der Hg^{2+} -Komplexe sind selbst bei hochkonzentrierten Cl^- -haltigen Suspensionen, in denen ausschließlich $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ existiert, höhere Hg^0 -Reemissionen zu erwarten, als es für Suspensionen mit 100 % Anteil des $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ der Fall ist. Dies gilt natürlich ebenso für den Vergleich zwischen Br^- und I^- .

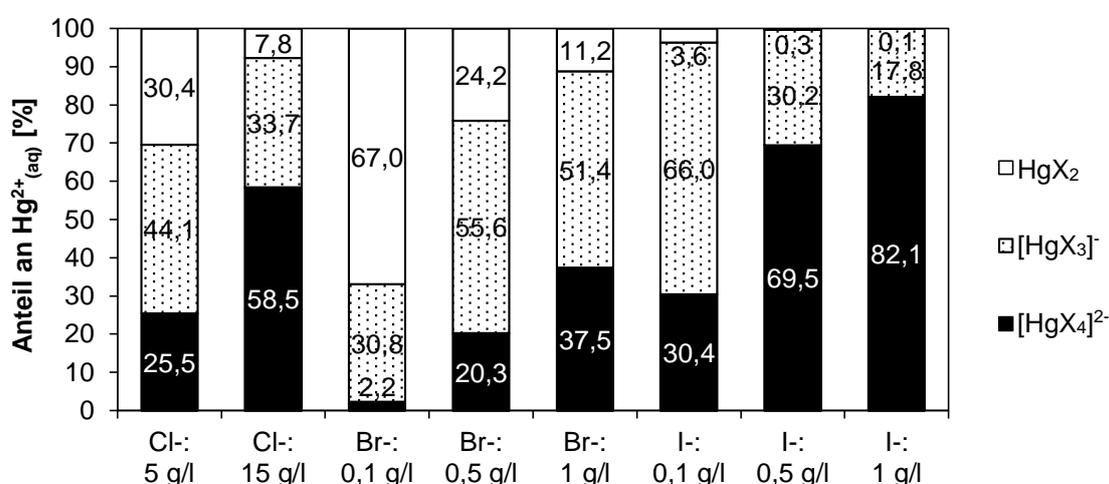


Abbildung 4.19: Relativer Anteil der individuellen Hg^{2+} -Komplexe in Suspensionen mit unterschiedlichem Halogenidgehalt im Gleichgewicht (25 °C, pH 5,1, $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{aq}} = 250 \mu\text{g/l}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Die Bedeutung der individuellen Liganden und deren Konzentration für Reemissionen von Hg^0 und ungeladenen Hg^{2+} -Verbindungen wird durch den Vergleich der experimentell ermittelten Werte in Abbildung 4.20 deutlich. Die Reemission von Hg^0 , also der Umsatz der chemischen Reduktion von Hg^{2+} sinkt für alle Suspensionen mit der Konzentration der individuellen Halogenide analog zum wachsenden Anteil inerten geladener Komplexe (vgl. Abbildung 4.19). Aufgrund der größeren Bildungskonstanten und des inerten Charakters des $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ im Vergleich zu $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ sind die Hg^0 -Reemissionen bereits ab einer Br^-_{aq} -Konzentration von 0,5 g/l niedriger als

die aus einer Suspension mit einem $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Gehalt von 15 g/l (vgl. z.B. Abbildung 4.17). Noch deutlicher zeigt sich dieser Effekt bei den I-haltigen Suspensionen. Für diese ist die Hg^0 -Reemission bereits bei einer $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration von 0,1 g/l auf einem sehr niedrigen Niveau. Bei Vorhandensein von mehreren Halogeniden entsteht eine Konkurrenzsituation zwischen den Liganden. Die Hg^0 -Reemissionen resultieren in solchen Multiligandensystemen wiederum aus den Eigenschaften und den Anteilen der individuellen Hg^{2+} -Komplexe. Konsequenterweise werden die geringsten Hg^0 -Reemissionen für das System mit der höchsten Ligandenkonzentration aller Halogenide beobachtet.

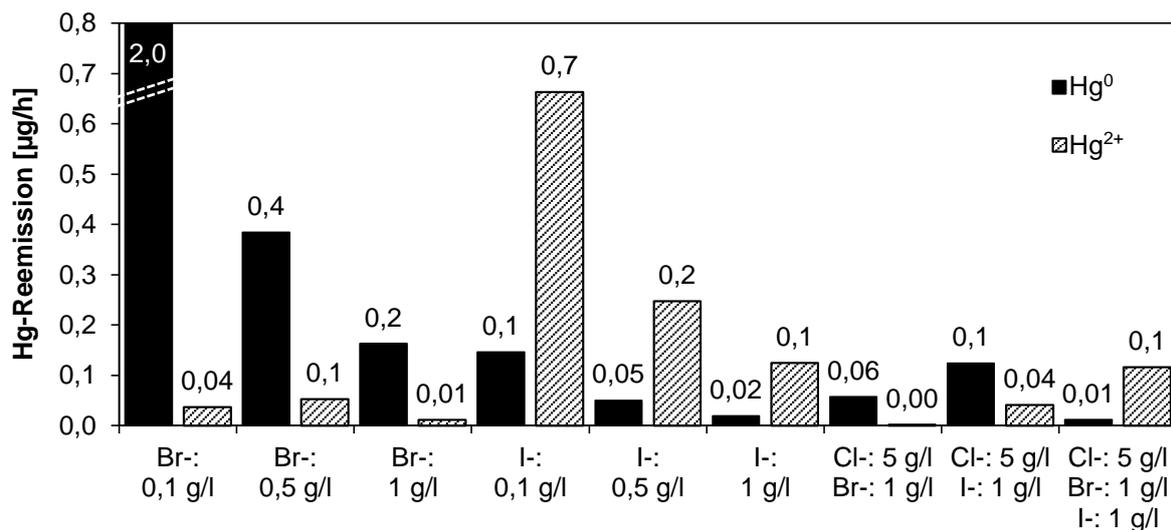


Abbildung 4.20: Einfluss gelöster Halogenide auf Hg^0 - und HgX_2 -Reemissionen (2000 mg/m³ SO₂-Rohgaskonzentration, 60 °C, pH 5,1, [Hg^{2+}]=250 µg/l, X=Cl,Br,I)

Reemissionen von ungeladenen Hg^{2+} -Spezies unterliegen einer Abhängigkeit der jeweiligen $\text{HgX}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration und des zugehörigen Dampfdruckes. Für jedes Halogenid X steigt der Anteil der negativ geladenen Hg^{2+} -Komplexe für die Erhöhung der Halogenidkonzentration, analog sinkt die Konzentration der ungeladenen HgX_2 -Verbindung und damit die Hg^{2+} -Reemission. Den größten Dampfdruck der betrachteten Hg^{2+} -Spezies besitzt das HgI_2 -Molekül. Seine Konzentration ist bei der niedrigsten $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration maximal, daher wird für diese Suspension die höchste Hg^{2+} -Reemission in dieser Versuchsreihe gemessen. Aufgrund der großen Bildungskonstanten der Iodidomercurat(II)-Komplexe existiert HgI_2 auch in Suspensionen mit hoher $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ - und $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration. In Anhängigkeit der Konzentration und Bil-

dungskonstanten anderer Komplexe nehmen der Anteil und damit der reemittierte HgI₂-Massenstrom unterschiedliche Werte an.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen ableiten, dass für Suspensionen in denen das Cl⁻-Anion die Rolle des dominanten Liganden für Hg²⁺ übernimmt, Hg^T-Reemissionen vor allem die Folge von intrakomplexen Redoxreaktionen und der Freisetzung von Hg⁰ sind. Daraus ergibt sich eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des Reduktionsmittels S(IV). Aufgrund der im Vergleich zu den anderen Halogenidomercurat(II)-Komplexen kleinsten Bildungskonstanten des [HgCl₄]²⁻ sind für niedrige Hg⁰-Reemissionen hohe Cl⁻_(aq)-Konzentrationen erforderlich. Für Suspensionen, in denen das I⁻-Anion in relevanten Konzentrationen enthalten ist, sind Redoxreaktionen des Hg²⁺ von untergeordneter Bedeutung für Hg^T-Reemissionen. Dort ist vor allem die Konzentration von HgI₂ in der Suspension entscheidend, da diese Verbindung einen hohen Dampfdruck besitzt und in die Gasphase reemittiert werden kann. Bei höheren I⁻_(aq)- und damit [HgI₄]²⁻_(aq)-Konzentrationen sinkt der Massenstrom von HgI₂-Reemissionen. Aufgrund der Wirkung von I⁻ als Inhibitor der S(IV)-Oxidation besteht jedoch in solchen Suspensionen die Gefahr von erhöhtem Gehalt der Feststoffpartikel an festen Sulfitverbindungen. Bildungskonstanten, inerte Charakter und Dampfdruck von Bromidomercurat(II)-Komplexen sind jeweils stärker ausgeprägt als die der Chlorido-, aber geringer als die von Iodidomercurat(II)-Komplexen. Damit nimmt Bromid eine Mittelstellung in diesem Vergleich an. Die geringsten Hg^T-Reemissionen in den durchgeführten Versuchsreihen werden bei der Suspension mit hoher Cl⁻_(aq)- und Br⁻_(aq)-Konzentration und in Abwesenheit von Iodid ermittelt.

4.2.8 Validierung der Ergebnisse durch Versuche mit realer REA-Suspension

Für die Validierung der Ergebnisse zum SO₂- und Hg-Verhalten in der Mikro-REA unter synthetischen Bedingungen werden Versuche bei realitätsnaher Suspensionszusammensetzung durchgeführt. Hierfür wird die Mikro-REA mit einer Suspensionsprobe aus einer REA-Versuchsanlage, die das kohlenstämmige Rauchgas einer Kohlestaubfeuerungsanlage behandelt, befüllt. Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zum Referenzbetrieb mit synthetischen Suspensionen. Aufgrund des Eintrages von einer Vielzahl an wasserlöslichen Rauchgaskomponenten sowie von Flugaschepartikeln ist die chemische Zusammensetzung der realen Suspensionsprobe sehr komplex. Zu den wesentlichen Komponenten zählen gelöste Halogenide und Hg²⁺-

Verbindungen. Die $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension beträgt $225 \mu\text{g/l}$. Der Halogenidgehalt der flüssigen Phase der Suspension setzt sich aus $44,5 \text{ mg/l } \text{F}^{-}_{(\text{aq})}$, $1675 \text{ mg/l } \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$, $10,8 \text{ mg/l } \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$ und $0,92 \text{ mg/l } \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ zusammen. Diese Konzentrationen resultieren aus der Verfeuerung einer Steinkohle mit sehr niedrigem Halogengehalt. Die Halogenidkonzentration in realen Suspensionen nimmt typischerweise um eine Zehnerpotenz höhere Werte an. Trotz der größeren Bildungskonstanten der Bromido- und Iodidomercurat(II)-Komplexe ist aufgrund der sehr geringen Bromid- und Iodidkonzentration davon auszugehen, dass für diese reale Suspensionsprobe Chloridomercurat(II)-Komplexe maßgeblich das Hg-Verhalten bestimmen. Bei den dynamischen Versuchen wird die Hg^{T} -Konzentration der Sumpfabluft kontinuierlich gemessen und für die Auswertung verwendet. Die zusätzlich durchgeführte Hg-Speziationsbestimmung während stationärer Betriebszustände zeigt jedoch, dass der Anteil an Hg^{2+} -Verbindungen in der Sumpfabluft für diese Suspension vernachlässigbar klein ist. Daher sind die abgebildeten Hg^{T} -Reemissionen mit Hg^0 -Reemissionen gleichzusetzen und direkte Folge von Redoxreaktionen gelöster Hg^{2+} -Verbindungen.

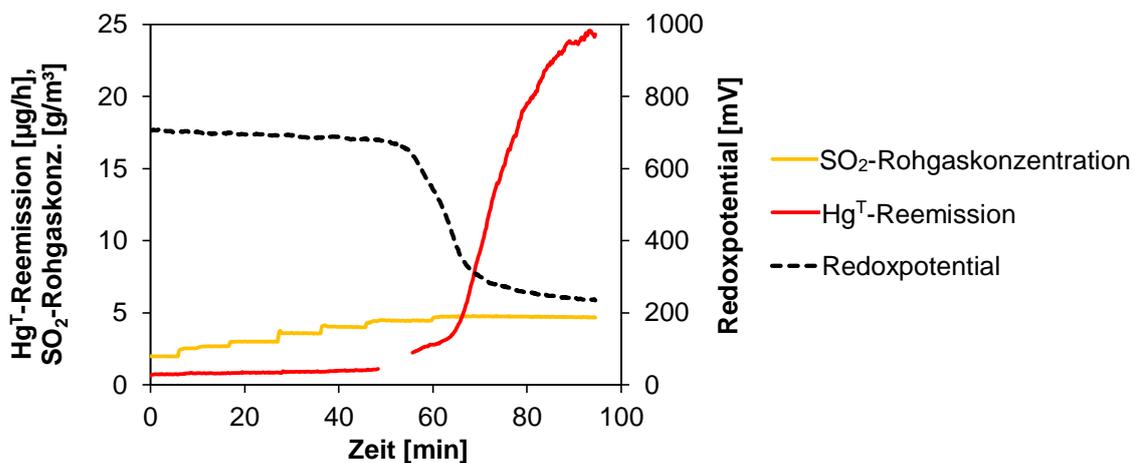


Abbildung 4.21: Einfluss der $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration auf die chemische Reduktion von Hg^{2+} in realer Suspension ($[\text{Hg}^{2+}] = 225 \mu\text{g/l}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 5,1$)

In Abbildung 4.21 sind Messwerte einer dynamischen Versuchsfahrt dargestellt, bei der die SO_2 -Rohgaskonzentration bei konstantem Belüftungsvolumenstrom schrittweise von 2000 mg/m^3 auf 4750 mg/m^3 erhöht wird. Interessanterweise nimmt das Redoxpotential zu Beginn des Versuchs bei niedriger $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration mit ca. 700 mV einen deutlich höheren Wert als bei vergleichbaren Versuchen mit synthetischen Suspensionen an. Einige der in [98] gelisteten Redoxpotentiale in Suspensionen realer Kraftwerks-REAs liegen in einer vergleichbaren Größenordnung. Dort wird

von den Autoren eine hohe Konzentration von radikalischen Zwischenprodukten der S(IV)-Oxidationsreaktion bei Vorhandensein von katalytisch aktiven Metallkationen als Ursache für den hohen Wert des Redoxpotentials abgeleitet.

Bis zu einer SO₂-Konzentration von 4500 mg/m³ reichen sowohl Reaktionsgeschwindigkeit der S(IV)-Oxidation, als auch die Versorgung der Suspension mit O₂ aus, um den absorbierten S(IV)-Stoffstrom nahezu vollständig zu oxidieren. Dies wird aus der lediglich geringfügigen Absenkung des Redoxpotentials deutlich. Hg^T-Reemissionen als Folge der chemischen Reduktion von Hg²⁺ durch S(IV) verbleiben ebenfalls auf einem konstant niedrigen Wert. Bei weiterer Erhöhung der SO₂-Rohgaskonzentration reichert sich die Suspension rasch mit S(IV)-Verbindungen an, angezeigt durch den steilen Abfall des Redoxpotentials um ca. 350 mV. Der Vergleich der kritischen SO₂-Konzentration im Rohgas (synthetische Suspension: 3000 mg/m³ in Abbildung 4.14 auf S. 75 und reale Suspension: 4500 mg/m³ in Abbildung 4.21), für die es noch zu keiner Anreicherung der Suspension mit S(IV)-Verbindungen kommt, belegt die katalytische Wirkung gelöster Übergangsmetallkationen in der realen Suspension auf die Kinetik der S(IV)-Oxidation.

Der sich für SO₂-Rohgaskonzentrationen über 4500 mg/m³ einstellende Zustand in Abbildung 4.21 wird demnach charakterisiert durch einen hohen Anteil an labilen Sulfitomercurat(II)-Komplexen unter reduzierenden Bedingungen. In Übereinstimmung mit den theoretischen Gleichgewichtsbetrachtungen und der experimentellen Untersuchungen mit synthetischen Suspensionen steigt als Folge der Umsatz der intrakomplexen chemischen Reduktion von Hg²⁺ und damit der reemittierte Hg⁰-Massenstrom auch bei Verwendung der realen Suspension.

Der Einfluss der Suspensionstemperatur auf Hg^T-Reemissionen wird in Abbildung 4.22 a) veranschaulicht. Analog zur synthetischen Suspension wird die Kinetik der Hg²⁺-Reduktion bei Temperaturerhöhung exponentiell beschleunigt. Der absolut reemittierte Hg^T-Massenstrom nimmt dabei aufgrund der geringen Halogenidkonzentration der realen Suspension hohe Werte an.

In Abbildung 4.22 b) wird der Verlauf der Hg^T-Reemissionen und des Redoxpotentials im instationären Betrieb beim Übergang von einem niedrigen auf einen hohen pH-Wert als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Beide Messgrößen zeigen für pH-Werte über pH 5,6 qualitativ dieselben Abhängigkeiten wie sie bei Cl⁻-haltigen syn-

thetischen Suspension beobachtet wurden (vgl. Abbildung 4.8, S. 65). Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen der realen und synthetischen Suspensionen nehmen in der realen Matrix beide Messgrößen höhere absolute Werte an. Während jedoch für die Cl⁻-haltigen synthetischen Suspensionen für eine weitere Absenkung des pH-Wertes stets steigende Redoxpotentiale und verringerte Hg⁰-Reemissionen beobachtet wurden, bildet das Redoxpotential in Abbildung 4.22 b) bei pH 5 ein Maximum und nimmt für weitere Absenkung des pH-Wertes ab.

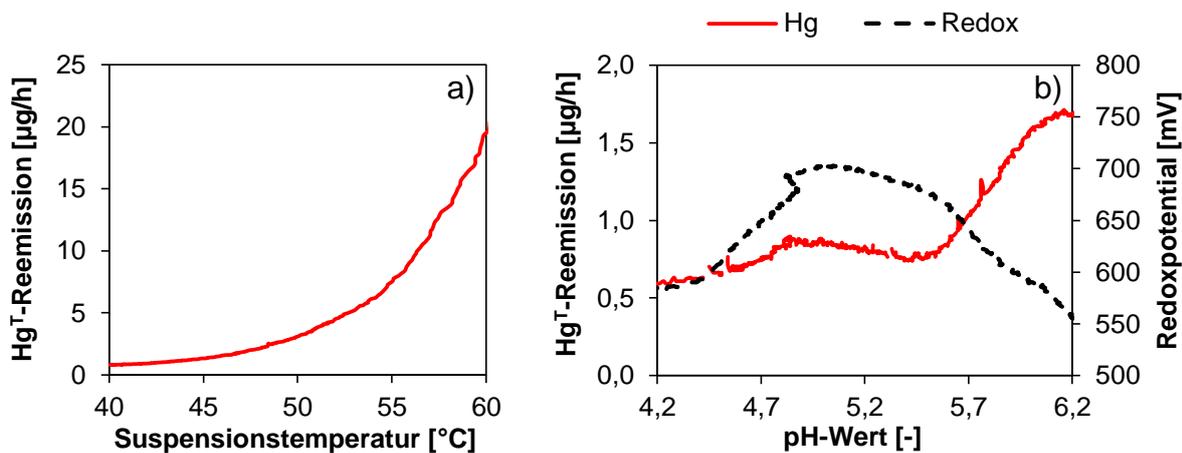


Abbildung 4.22: Chemische Reduktion von Hg²⁺ durch S(IV) in der realen Suspensionsprobe im instationären Betrieb: a): Erhöhung der Suspensionstemperatur bei pH 5,1; b): Erhöhung des geregelten pH-Wertes bei 40 °C; (2000 mg/m³ SO₂-Rohgaskonzentration, [Hg²⁺]=236 µg/l)

Ein ähnlicher Verlauf des Potentials bei pH-Wert Änderung wird auch bei Verwendung der synthetischen Br⁻-haltigen Suspension beobachtet (Abbildung 4.17, S. 80). Daher können Reaktionen mit Beteiligung von Br⁻ in der realen Suspension als Ursache für das Verhalten des Redoxpotentials vermutet werden. Analog zu den synthetischen Versuchen bei geringer Cl⁻_(aq)-Konzentration sind die Hg^T-Reemissionen insgesamt auf einem hohen Niveau, wobei die niedrigste Hg^T-Konzentration in der Sumpfabluft beim kleinsten pH-Wert gemessen wird.

4.3 Einsatz von Additiven zur Verbesserung der SO₂-Abscheidung

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Zugabe des mineralischen Additivs CaO und von organischen Säuren auf die Abscheidung von SO₂ und Hg durch die Mikro-REA vorgestellt. Die Betriebsparameter der Mikro-REA (sofern nicht explizit angegeben) entsprechen der Referenzeinstellung aus Kapitel 4.1, S. 55.

4.3.1 Verbesserung der SO₂-Abscheidung durch Calciumoxid

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen zur SO₂-Abscheidung wird das Absorptionsmittel CaCO₃ zu verschiedenen Anteilen durch CaO ersetzt. Der zugegebene molare Stoffstrom von Ca²⁺ wird dabei konstant gehalten, so dass die Nettoreaktion der Gipsbildung unverändert bleibt. Im Referenzfall werden die Versuche mit reinem CaCO₃ durchgeführt. Bei weiteren Versuchsreihen wird zunächst 50 % des molaren Ca²⁺-Stoffstroms durch CaO ersetzt. Anschließend wird die Mikro-REA ausschließlich mit CaO betrieben. Die in diesem Abschnitt diskutierten Interpretationen bauen teilweise auf Ergebnisse einer studentischen Arbeit auf [158].

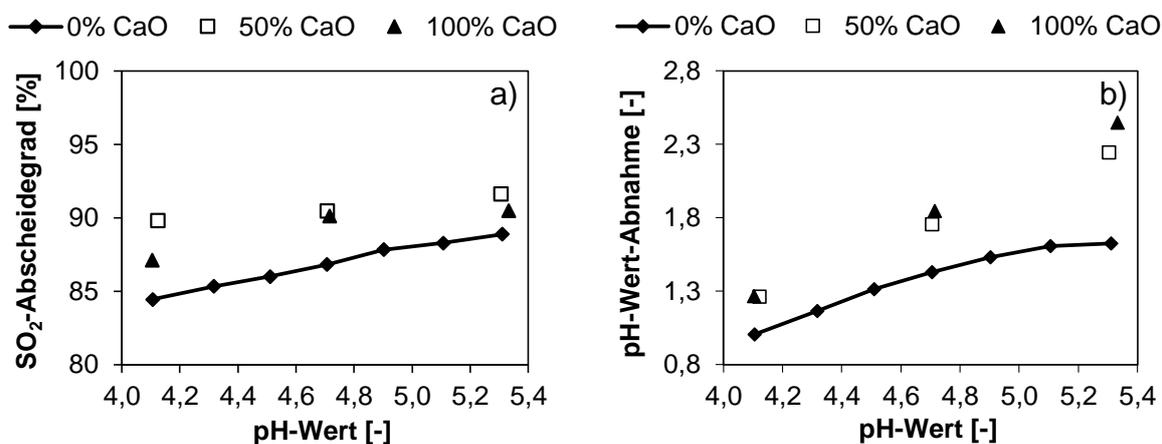


Abbildung 4.23: Effekt des CaO/CaCO₃-Verhältnisses auf a): SO₂-Abscheidegrad; und b): pH-Wert-Abnahme [158]

In Abbildung 4.23 a) ist der SO₂-Abscheidegrad als Funktion des pH-Wertes für unterschiedliche CaO-Anteile im Absorptionsmittel dargestellt. Für alle Versuche fällt die SO₂-Abscheidung für sinkende pH-Werte annähernd linear ab. Bei den Versuchen mit CaO-Zugabe werden höhere SO₂-Abscheidegrade als bei den Experimenten, bei denen nur CaCO₃ zum Einsatz kommt, erreicht. Die höchsten SO₂-Abscheidegrade werden bei der CaCO₃/CaO-Mischung gemessen. Beim niedrigsten untersuchten pH-Wert zeigt das Gemisch die höchste relative Verbesserung des

SO₂-Abscheidegrades. Für das Gemisch nimmt die SO₂-Reingaskonzentration beim kleinsten untersuchten pH-Wert immer noch niedrigere Werte an, als bei der Verwendung von reinem CaCO₃ beim höchsten pH-Wert.

In Abbildung 4.23 b) ist die pH-Wert-Abnahme der Suspension im Absorber über die pH-Werte des Sumpfes aufgetragen. Es wird deutlich, dass die pH-Wert-Abnahmen mit steigender Konzentration von CaO größer werden. Dies wird zum einen von der höheren abgeschiedenen SO₂-Fracht verursacht. Zum anderen werden der Anteil an ungelöstem Absorptionsmittel und damit die Pufferung des pH-Wertes bei CaO-Zugabe aufgrund der höheren Löslichkeit und Reaktivität von CaO geringerer. Diese Beobachtung lässt eine weitere Schlussfolgerung zu, die erklären kann, warum das Gemisch die höchsten SO₂-Abscheidegrade ermöglicht. Für CaCO₃ als Reinstoff ist die Nachlösung des Absorptionsmittels in der Absorptionszone aufgrund der geringeren Reaktivität der limitierende Faktor. Aus diesem Grund ist der Restkalkgehalt dieser Suspension insbesondere bei höheren pH-Werten größer als bei Suspensionen mit CaO-Zugabe. Umgekehrt ist der Restkalkgehalt bei reinem CaO in der Suspension im betrachteten pH-Bereich nahezu null. Beim Gemisch beider Calciumverbindungen bewirkt im oberen Segment des Absorbers die hohe Reaktivität von CaO in der Suspension eine Beschleunigung des SO₂-Stoffüberganges. Nachdem dieses verbraucht wurde, können nach längerer Kontaktzeit bis zum unteren Absorbersegment CaCO₃-Partikel ebenfalls in Lösung gehen. Auf diese Weise wird die Absorberhöhe insgesamt besser für die SO₂-Absorption ausgenutzt. Sichtbar wird diese verzögerte Pufferwirkung auf den pH-Wert von CaCO₃ durch die zu seinem Anteil proportional sinkende pH-Wert-Abnahme der Suspension im Absorber.

Die hohe Reaktivität des CaO und die puffernde Wirkung des CaCO₃ äußern sich auch in Form des zeitlichen Verlaufes des geregelten pH-Wertes der Suspension. Bei den Versuchen mit CaCO₃ als Reinstoff ist der Verlauf des pH-Wertes sehr konstant. Dagegen werden beim Einsatz des reaktiveren CaO für jede Nachdosierung Fluktuationen des pH-Wertes gemessen, wobei die Höhe der pH-Wert-Sprünge mit dem CaO-Gehalt korreliert. Das Ausmaß der Schwankung des pH-Wertes hängt von der Konfiguration und vom Regelkonzept der Absorptionsmitteldosierung ab, trotzdem ist dieser Effekt auch für Großanlagen zumindest am Ort der CaO-Zugabe zur Suspension relevant. Aus der pH-Wert Abhängigkeit der Hg²⁺-Reduktion entsteht demnach in der Mischungszone von zirkulierender und nachdosierter Suspension

das Risiko von erhöhten lokalen Hg^0 -Reemissionen. Die Redoxpotentiale der Suspensionen der Mikro-REA bei Zugabe von CaO sind stets höher als das der Referenzsuspension (+100 mV bei pH 4,1). Hieraus lassen sich weitere Vorteile der Zugabe von CaO ableiten. Zum einen wird der Restkalksteingehalt im Gipsprodukt auch bei höheren pH-Werten durch die höhere Reaktivität des Absorptionsmittels verringert. Zum anderen könnte durch die besseren Bedingungen für Oxidationsreaktionen gleichzeitig auch der CaSO_3 -Anteil im Feststoff gesenkt werden. Ein experimenteller Nachweis dieser Überlegung kann an dieser Stelle nicht erfolgen, weil die Verunreinigungen im Gipsprodukt der Mikro-REA bei allen hier diskutierten Versuchen unterhalb der Bestimmungsgrenzen der jeweiligen Verbindungen lagen. Aufgrund der Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes von Hg^{2+} -Verbindungen auf die Seite des gelösten Anteils bei hohen Redoxpotentialen ist weiterhin eine geringere Hg-Kontamination des Gipsproduktes zu erwarten.

4.3.2 Verbesserung der SO_2 -Abscheidung durch organische Additive

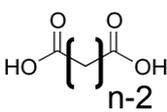
Zur Untersuchung der Effizienzsteigerung der Mikro-REA durch den Zusatz organischer Additive zur Suspension werden insgesamt neun organische Säuren in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Die SO_2 -Abscheidung wird für stationäre Betriebszustände im pH-Wert Bereich von pH 4,1 bis pH 5,3 und Temperaturen zwischen 40 °C und 80 °C bilanziert. Die in technischen Anlagen häufig eingesetzten Additive Ameisensäure und Adipinsäure werden als Referenzsubstanzen herangezogen.

Die Experimente unter Verwendung der Additive Ameisen-, Ascorbin- und Adipinsäure wurden im Rahmen einer studentischen Arbeit [158] durchgeführt. Zusätzlich wird ein breites Spektrum von chemisch verwandten Substanzen untersucht. Bei der Auswahl der zusätzlichen Additive werden die Aspekte Marktverfügbarkeit, Löslichkeit ihrer Calciumsalze sowie die Lage der Säurekonstanten im für den REA Prozess relevanten pH-Wert Bereich berücksichtigt. Die maximale Konzentration von Ameisensäure wird auf 800 mg/l festgelegt. Die weiteren Additive werden für die direkte Vergleichbarkeit mit identischer molarer Konzentration angesetzt. Der Einfluss der Additivkonzentration wird weiterführend durch Versuche mit in zwei Stufen verringerten molaren Konzentrationen von 0,0036 mol/l, 0,009 mol/l und 0,015 mol/l betrachtet. Alle weiteren Versuchsparameter entsprechen den Referenzparametern aus Ka-

pitel 4.1. Die Auflistung der eingesetzten Dicarbonsäuren erfolgt in Tabelle 2.1. Diese Verbindungen unterscheiden sich lediglich in der Länge der Kohlenwasserstoffkette zwischen den beiden funktionellen Säuregruppen.

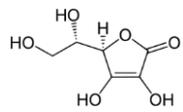
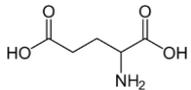
Tabelle 4.1: Säurekonstanten und Strukturformel der verwendeten Dicarbonsäuren [124]

Säure:	Malon-	Bernstein-	Glutar-	Adipin-	Pimelin-	Azelain-
n	3	4	5	6	7	9
pK ₁	2.83	4.16	4.33	4.43	4,47	4.53
pK ₂	5.69	5.61	5.57	5.41	5.52	5.4



Die Säurekonstanten weiterer untersuchter Säuren sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Ameisensäure ist eine Monocarbonsäure. Ascorbin- und Glutaminsäure besitzen ebenfalls nur eine Säuregruppe, deren Säurekonstante im üblichen Bereich des Betriebs-pH-Wertes von REAs liegt. Ameisensäure wird in Form von Natriumformiat eingesetzt.

Tabelle 4.2: pK_s-Werte und Strukturformeln von Ameisen-, Ascorbin und Glutaminsäure [124]

Säure:	Ameisen-	Ascorbin-	Glutamin-
pK ₁	3,77	4,1	2,16
pK ₂		11,6	4,32
Struktur			

In Abbildung 4.24 bis Abbildung 4.26 werden die unter diesen Bedingungen ermittelten SO_2 -Abscheidegrade als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Zum Vergleich wird die SO_2 -Abscheidung ohne Additivzusatz veranschaulicht. Für eine bessere Auflösung werden nur Versuche mit Abscheidegraden über 80 % gezeigt. Grundsätzlich verbessert sich die SO_2 -Abscheidung mit zunehmendem pH-Wert für alle Suspensionszusammensetzungen. Beim additivfreien Prozess wird eine näherungsweise lineare Zunahme des SO_2 -Abscheidegrades für steigende pH-Werte beobachtet. Dagegen steigt die SO_2 -Absorption in allen gepufferten Systemen im unteren pH-Bereich bei Erhöhung des pH-Wertes überproportional stark an. Für die Mehrheit der verwendeten Additive lässt sich ableiten, dass der SO_2 -Abscheidegrad in Systemen mit Additiv umso höher ausfällt, je höher die Additivkonzentration gewählt wird. Hiervon abweichend verhalten sich die Suspensionen mit Zusatz von Glutamin-, Bernstein- und Glutarsäure. Glutaminsäure nimmt in diesem Vergleich ohnehin eine Sonderrolle ein, da sie als einziges Additiv über eine Amino-Gruppe verfügt. Diese könnte bei höherer Konzentration als Ursache für den Rückgang des SO_2 -Abscheidegrades vermutet werden. Für Glutar- und Bernsteinsäure ist der SO_2 -Abscheidegrad selbst bei der kleinsten untersuchten Additivkonzentration und für niedrige pH-Werte im Vergleich zur Referenzsuspension ohne Additiv sehr hoch. Sie verbleibt im Unterschied zu den anderen Additiven auch bei höheren Konzentrationen auf einem annähernd konstanten Niveau. Aufgrund der insgesamt sehr geringen SO_2 -Reingaskonzentrationen bei diesen Versuchen wird von einer weiteren Untersuchung dieser Beobachtung jedoch abgesehen.

Die absolute Effizienzsteigerung der SO_2 -Abscheidung durch die verschiedenen Additive fällt sehr unterschiedlich aus. Die Gruppe der Dicarbonsäuren zeigt durchweg einen positiveren Effekt auf die SO_2 -Abscheidung als die der Monocarbonsäuren. Die höchsten Abscheidegrade bei allen Versuchsbedingungen werden vom Additiv Pimelinsäure erzielt. Die Ergebnisse des Referenzadditivs Adipinsäure liegen im durchschnittlichen Bereich der Dicarbonsäuren, mit überproportionaler Abnahme der Verbesserung der SO_2 -Abscheidung für niedrige pH-Werte.

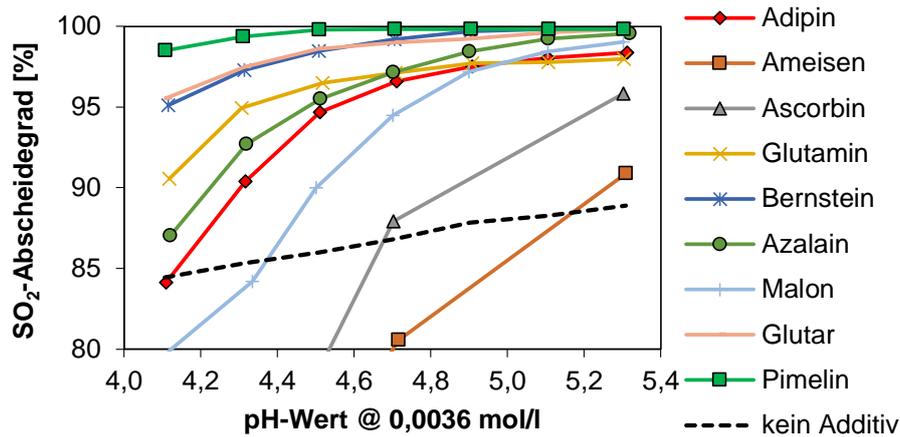


Abbildung 4.24: SO₂-Abscheidung bei niedriger Konzentration organischer Additive

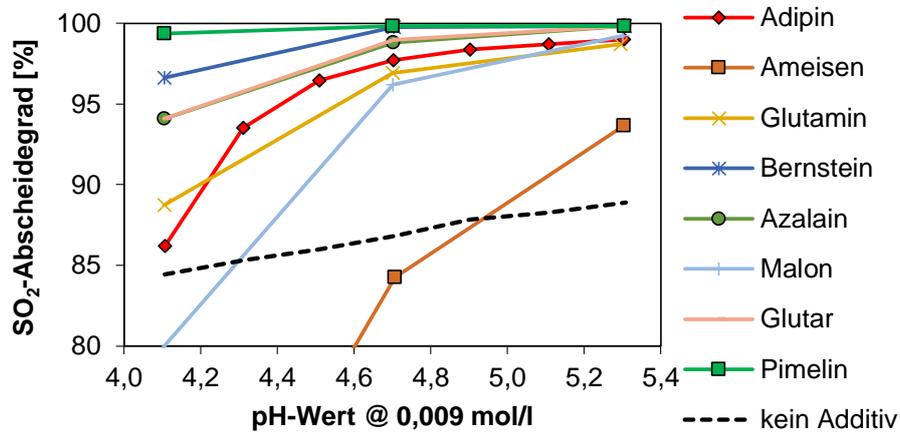


Abbildung 4.25: SO₂-Abscheidung bei mittlerer Konzentration organischer Additive

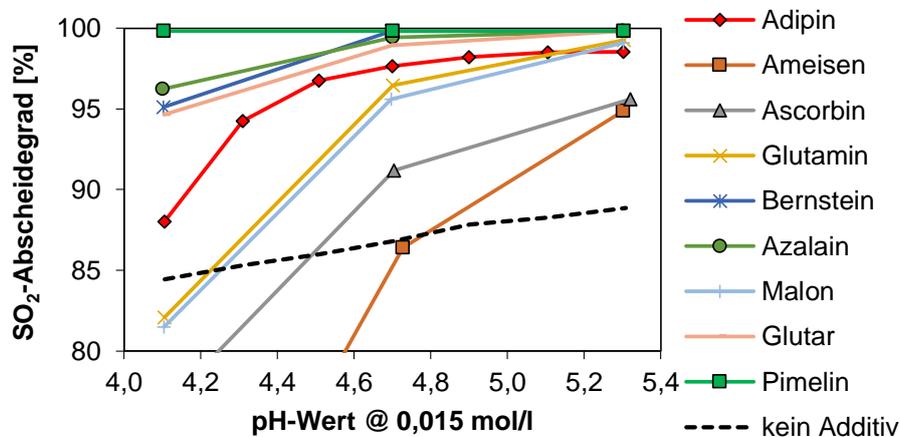


Abbildung 4.26: SO₂-Abscheidung bei hoher Konzentration organischer Additive

Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung, dass im unteren pH-Wert Bereich und bei niedrigen Konzentrationen der Additive Ameisensäure und Ascorbinsäure der SO_2 -Abscheidegrad im Vergleich zum additivfreien System vermindert wird. Der Zusatz von Ameisensäure bewirkt erst für pH-Werte über 4,7 und bei hohen Konzentrationen eine Effizienzsteigerung der Mikro-REA. Beim höchsten untersuchten pH-Wert wird durch alle Additive in jeder Konzentration eine Verbesserung des SO_2 -Abscheidegrads ermittelt. Hervorzuheben ist, dass für Suspensionen mit Pimelinsäurezusatz in der niedrigsten Konzentration bereits ab einem pH-Wert von 4,5 kein SO_2 im Reingas mehr messbar ist. Der deutliche Unterschied der Abscheidegrade trotz ähnlicher chemischer Struktur und Säurekonstanten der Additive ist bemerkenswert. Der in der Literatur herangezogene Mechanismus zur Effizienzsteigerung über die Pufferung des pH-Wertes wird daher durch weiterführende Analyse der Daten überprüft.

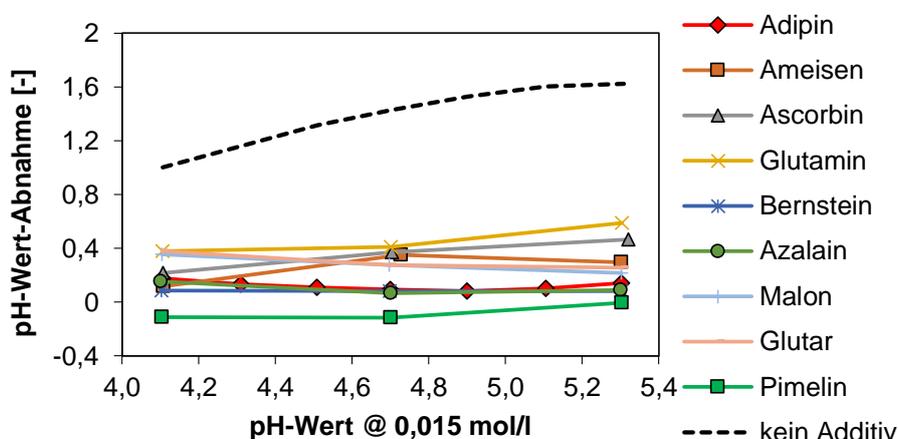


Abbildung 4.27: Abnahme des pH-Wertes in gepufferten Systemen

In Abbildung 4.27 ist die Abnahme des pH-Wertes im Absorber durch die Absorption von SO_2 für alle Additive in der höchsten untersuchten Konzentration über den geregelten pH-Wert der Suspension im externen Sumpf dargestellt. Je niedriger der Betrag der pH-Abnahme ist, umso besser ist die Pufferwirkung des jeweiligen Additivs. Im ebenfalls dargestellten ungepufferten System sinkt der pH-Wert in der Größenordnung von 1,0 bis 1,5 Punkten. Generell ist die Pufferwirkung der Additive wie zu erwarten in der Nähe ihrer pK_s -Werte maximal. Interessanterweise liegt die Pufferwirkung der Monocarbonsäuren trotz der deutlich schlechteren SO_2 -Abscheidegrade in einer vergleichbaren Größenordnung. Diese Beobachtung lässt die Schlussfolgerung zu, dass neben der pH-Wert-Pufferung weitere Effekte eine Rolle spielen, die

einen negativen Einfluss auf die Absorption von SO_2 ausüben. Diese Mechanismen spielen bei den durchgeführten Experimenten insbesondere für Monocarbonsäuren in geringer Konzentration eine wichtige Rolle.

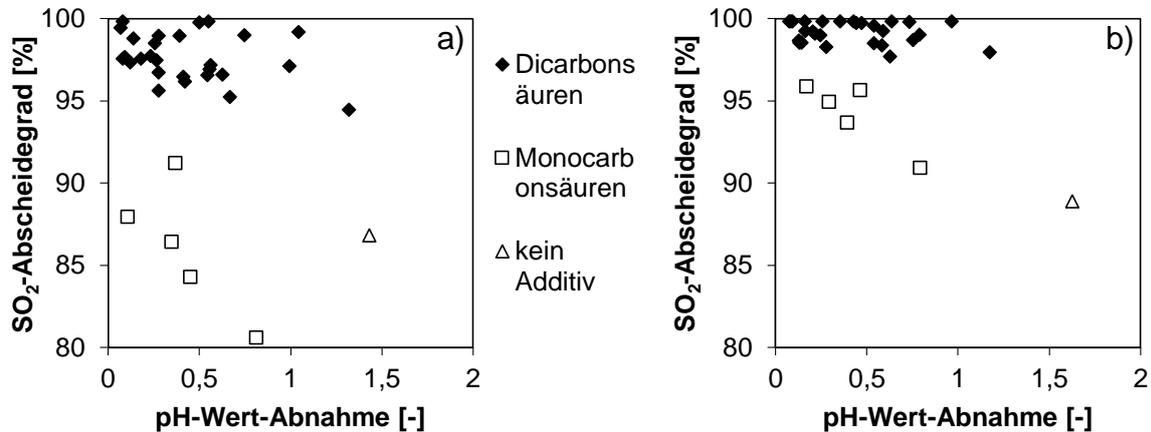


Abbildung 4.28: Korrelation zwischen pH-Wert-Pufferung und SO_2 -Abscheidung bei unterschiedlichen Betriebs-pH-Werten: a): pH 4,7 und b): pH 5,3

Untermauert wird diese Überlegung durch die Darstellung der SO_2 -Abscheidung als Funktion der pH-Wert-Abnahme in Abbildung 4.28. Es zeigt sich, dass für beide Stoffgruppen ein genereller Trend von maximaler SO_2 -Abscheidung bei minimaler pH-Abnahme gemessen wird. Die Korrelation der beiden Stoffgruppen unterscheidet sich jedoch deutlich. Für Monocarbonsäuren kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass für den Betriebs-pH-Wert von pH 4,7 (Abbildung 4.28 a)) erst bei pH-Abnahmen von weniger als 0,5 Punkten die SO_2 Abscheidung im Vergleich zum System ohne Additiv eine Verbesserung erfährt. Beim höheren Betriebs-pH-Wert können die Datenpunkte der Gruppe der Dicarbonsäuren aufgrund der von der Kettenlänge unabhängig hohen SO_2 -Abscheidegrade nicht weiter differenziert werden, sie liegen jedoch allesamt über den Werten der Monocarbonsäuren. Für die Monocarbonsäuren Ameisen- und Ascorbinsäure wird eine annähernd lineare Abnahme der SO_2 -Abscheidung für steigende pH-Wert-Abnahmen beobachtet. Beim pH-Wert von 5,3 (Abbildung 4.28 b)) wird die SO_2 -Abscheidung für alle untersuchten Additive in jeder betrachteten Konzentration im Vergleich zum ungepufferten System verbessert.

Die im Vergleich zum ungepufferten System verringerten SO_2 -Abscheidegrade trotz geringer pH-Wert-Abnahmen der Suspensionen mit gelösten Monocarbonsäuren über die Absorberhöhe weisen darauf hin, dass diese Additive zusätzliche Effekte auf die chemischen oder physikalischen Vorgänge bei der SO_2 -Absorption in der Mikro-

REA ausüben. Die Darstellung der individuellen SO_2 -Abscheidegrade als Funktion des Redoxpotentials der Suspensionen vor und nach dem Kontakt mit dem Rauchgas in Abbildung 4.29 liefert einen Hinweis auf einen chemischen Mechanismus. Der Vergleich der Potentiale der additivhaltigen Suspensionen mit dem der additivfreien Suspension zeigt, dass der potentialabsenkende Einfluss der betrachteten organischen Säuren unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Für die Gruppe der Dicarbonsäuren gilt, dass der SO_2 -Abscheidegrad mit dem reduzierenden Charakter der Additive annähernd linear abfällt. Die Redoxpotentiale der Suspensionen mit zugesetzten Monocarbonsäuren nehmen die niedrigsten Werte in diesem Vergleich an, gleichzeitig haben diese Additive auch den geringsten Effekt auf die SO_2 -Abscheidegrad. Für stark reduzierende Bedingungen ist damit zu rechnen, dass die Oxidation des absorbierten S(IV) -Stoffstroms inhibiert wird. Hieraus resultieren höhere stationäre $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen und damit eine Absenkung des treibenden Konzentrationsgefälles bei der SO_2 -Absorption.

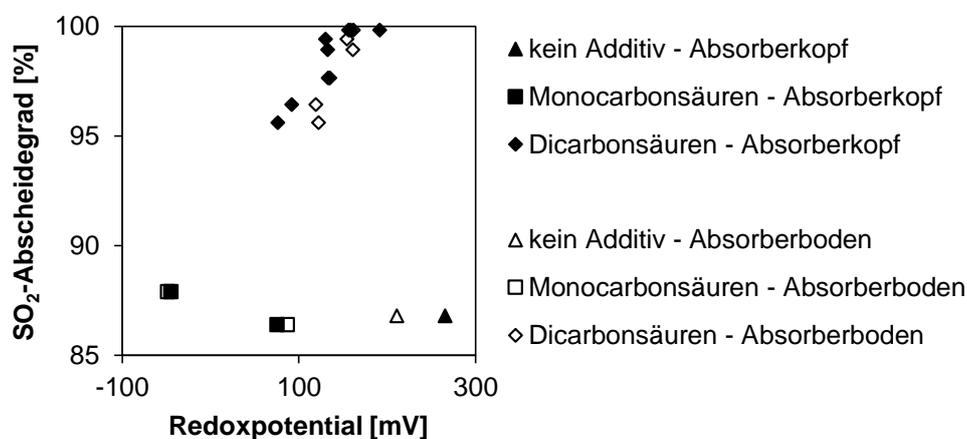


Abbildung 4.29: Korrelation zwischen dem Redoxpotential von Suspensionen und der SO_2 -Abscheidung (60 °C, pH 4,7)

Denkbar ist weiterhin ein Einfluss der Additive auf den Stofftransport des SO_2 über die Änderung der Stoffdaten Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität der Suspension. Eine Auswertung dieses Aspekts erfolgt jedoch nicht, da die Mikro-REA als Fallfilmabsorber sich in strömungsmechanischer Hinsicht von großtechnischen REA-Sprühwäschern unterscheidet und die direkte Übertragbarkeit von fluiddynamischen Effekten nicht ohne weiteres gegeben ist.

4.3.3 Einfluss organischer Additive auf das Verhalten von Quecksilber

Neben der Abscheidung von SO_2 steht die parallele Co-Abscheidung von Quecksilberverbindungen durch die REA im Fokus der Untersuchungen. Aus diesem Grund wurden für die beiden Referenzadditive Ameisen- und Adipinsäure weiterführende Experimente an der Mikro-REA durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind vergleichbar mit den zuvor ausgeführten Untersuchungen zur SO_2 -Abscheidung bei einer Additivkonzentration von 0,017 mol/l (= 800 mg/l Ameisensäure). Die Suspensionen wurden mithilfe von Reinstofflösungen von KCl und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ auf wässrige Konzentrationen von 3 g/l $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ und 100 $\mu\text{g/l}$ $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ eingestellt.

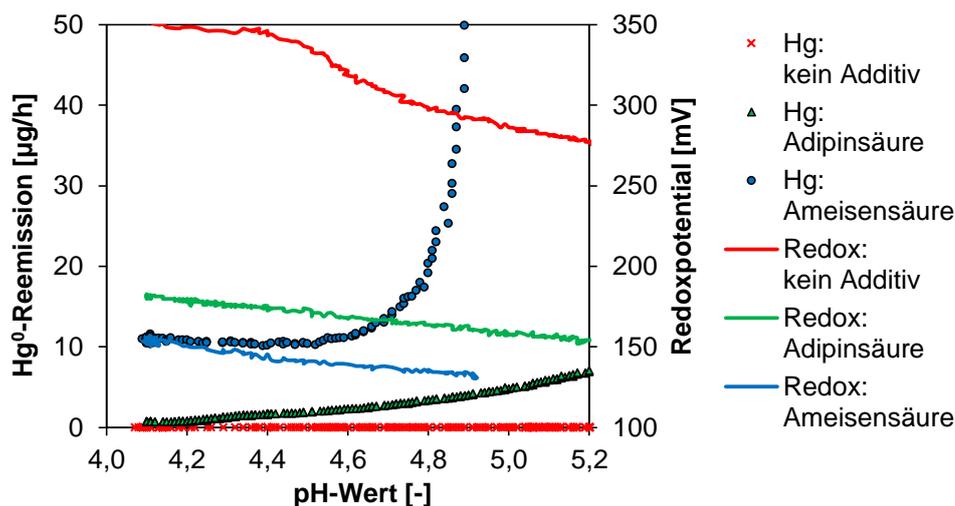


Abbildung 4.30: Einfluss organischer Additive auf das Redoxpotential der Suspension und Hg^0 -Reemissionen (40 °C, $[\text{Cl}^-]=3$ g/l, $[\text{Hg}^{2+}]=100$ $\mu\text{g/l}$)

In Abbildung 4.30 ist der Verlauf des Redoxpotentials und der korrespondierenden Hg^0 -Reemissionen für Suspensionen mit Ameisen- und Adipinsäurezusatz im Vergleich zur Messung im additivfreien System als Funktion des pH-Wertes bei einer Suspensionstemperatur von 40 °C dargestellt. Die $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentration in diesen Suspensionen kann nicht als Funktion des Redoxpotentials ausgewertet werden, da alle organischen Additive selbst als Reduktionsmittel wirken können. Die Belüftung des Sumpfes bei diesen Versuchen beträgt 2 l/min. Die reduzierende Eigenschaft der organischen Säuren wird in Form des um ca. 100 mV für Adipinsäure bzw. 200 mV für Ameisensäure verringerten Redoxpotentials deutlich. Die wichtigste Schlussfolgerung aus dem Verlauf der Hg^0 -Reemissionskurven ist, dass beide organische Additive die Reduktion von Hg^{2+} -Verbindungen begünstigen.

Für alle Suspensionen gilt, dass für ansteigende pH-Werte zunehmende Hg^0 -Reemissionen gemessen werden. Die entsprechenden Hg^0 -Konzentrationen in der Abluft des Sumpfes ohne Additivzugabe liegen jedoch im gesamten untersuchten pH-Wert Bereich im einstelligen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Bereich (vgl. Kapitel 4.2.4). In der Anwesenheit von Adipinsäure sind die Hg^0 -Reemissionen um den Faktor 10 erhöht, der qualitative Einfluss des pH-Wertes ist vergleichbar. Die Hg^0 -Reemissionen sind für das Ameisensäuresystem mindestens zwei Zehnerpotenzen erhöht und lassen sich in zwei Bereiche gliedern. Im unteren pH-Wert-Bereich bis pH 4,7 liegt die Hg^0 -Konzentration in der Abluft auf einem annähernd konstanten Wert von $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ab diesem Schwellenwert wächst sie für geringfügige pH-Wert Erhöhung auf Konzentrationen außerhalb des Messbereichs des Quecksilberanalysators von $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für pH-Werte über pH 4,9 an.

In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der verbesserten SO_2 -Abscheidung, additivgestützte Wäscher auf niedrigeren pH-Werten betrieben werden können. Die SO_2 -Abscheidung für die adipinsäurehaltige Suspension ist bei einem pH-Wert von 4,3 (94 %) immer noch höher als das additivfreie Vergleichssystem bei einem pH-Wert von 5,3 (88 %). Die entsprechenden Hg^0 -Konzentrationen in der Sumpfabluft liegen für beide Systeme im einstelligen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Bereich. Dies gilt nicht für das Additiv Ameisensäure, d.h. bei Vorhandensein von diesem Additiv ist in jedem Betriebszustand mit höheren Hg^0 -Reemissionen zu rechnen als beim additivfreien System. Aus diesen Beobachtungen kann abgeleitet werden, dass die Reduktion von gelösten Hg^{2+} -Verbindungen durch Adipinsäure zwar begünstigt wird, die Nettoreaktion jedoch trotzdem zwischen S(IV) und Hg^{2+} verläuft. Dagegen ist aufgrund der wesentlichen Unterschiede bei Vorhandensein von Ameisensäure anzunehmen, dass dieses Additiv selbst als Elektronendonator an der Reaktion teilnimmt.

Auch die Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der ablaufenden Reaktionen legen diese Schlussfolgerung nahe. Hierfür ist in Abbildung 4.31 die Hg^0 -Konzentration der Sumpfabluft als Funktion der Suspensionstemperatur abgebildet. Für alle drei untersuchten Suspensionen ist eine exponentielle Zunahme der Reemissionen mit steigender Temperatur messbar. Die thermodynamische Auswertung der Daten in [85] liefert den Hinweis, dass die zugrundeliegenden Reaktionen für die Systeme ohne Additiv und mit Adipinsäure vergleichbare Werte für Aktivierungsenthalpie und -entropie besitzen. Im Gegensatz dazu sind diese Größen für die

Suspension mit Ameisensäurezusatz hiervon deutlich verschieden, so dass ein abweichender Reaktionsweg wahrscheinlich erscheint.

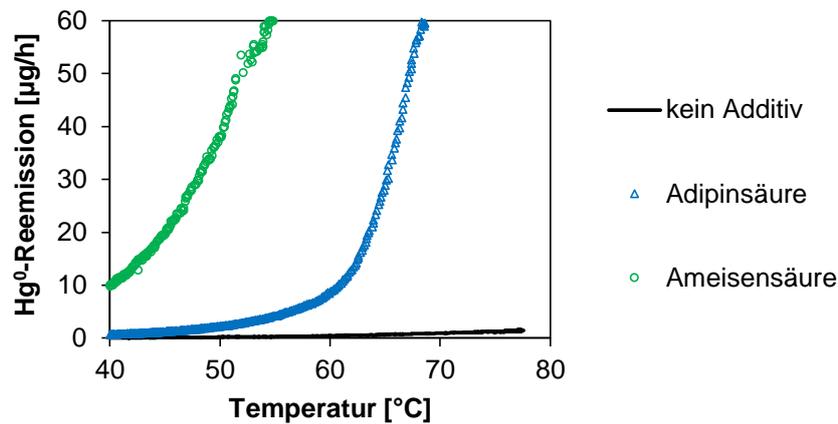


Abbildung 4.31: Einfluss der Temperatur auf Hg^0 -Reemissionen in additivhaltigen Suspensionen ($\text{pH } 4,1$, $[\text{Cl}^-]=3 \text{ g/l}$, $[\text{Hg}^{2+}]=100 \text{ µg/l}$)

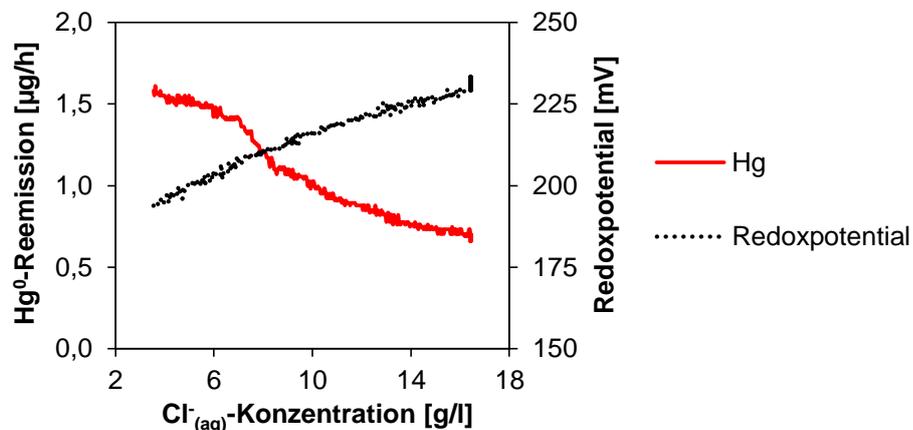


Abbildung 4.32: Einfluss der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration auf Hg^0 Reemissionen für adipinsäurehaltige Suspension (40 °C , $\text{pH } 5,1$, $[\text{Hg}^{2+}]=100 \text{ µg/l}$)

Der Einfluss der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration auf das Verhalten von Hg^{2+} -Verbindungen und auf das Redoxpotential der adipinsäurehaltigen Suspension wird in Abbildung 4.32 veranschaulicht. Steigendes Redoxpotential und wachsender Anteil von inertem $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ für steigende $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration führt zu einem sinkenden Reaktionsumsatz der chemischen Reduktion von Hg^{2+} . Als Konsequenz sinkt die Hg^0 -Konzentration in der Sumpfabluft auf Werte um 5 µg/m^3 bei einer $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration der Suspension von 15 g/l bei ansonsten zu den vorangegangenen Experimenten identischen Versuchsbedingungen.

4.4 Hg⁰-Reemissionen bei der Alkalisierung von REA-Abwässern

Für die Erzeugung von REA-Abwässern wird zunächst die Mikro-REA bis zur Einstellung eines stationären Zustandes betrieben. Die SO₂-Konzentration des behandelten synthetischen Rauchgases beträgt 2000 mg/m³, die Suspension wird auf eine Temperatur von 60 °C bei einem pH-Wert von pH 5,1 geregelt. Die Betriebsparameter der Mikro-REA sind derart gewählt, dass das resultierende Gipsprodukt sehr hohe Reinheit aufweist. Die S(IV)_(aq)-Konzentration der Suspension ist sehr gering und liegt in der Größenordnung von 0,05 mmol/l. Dies wird durch das Redoxpotential der Suspension von ca. 300 mV bestätigt. Nach Erreichen des stationären Betriebszustandes werden der Kontakt der Suspension mit dem synthetischen Rauchgas und die Belüftung des Sumpfes abgestellt. Das vollständige Suspensionsinventar wird entnommen, filtriert und das Filtrat in den Alkalisierungsreaktor überführt. Die Temperatur des Filtrats wird auf dem konstanten Wert des vorangegangenen REA-Betriebes gehalten. Schrittweise wird eine gesättigte Lösung von Ca(OH)₂ zudosiert, gleichzeitig wird die Lösung mit einem konstanten Luftvolumenstrom von 1,2 l/min gestrippt.

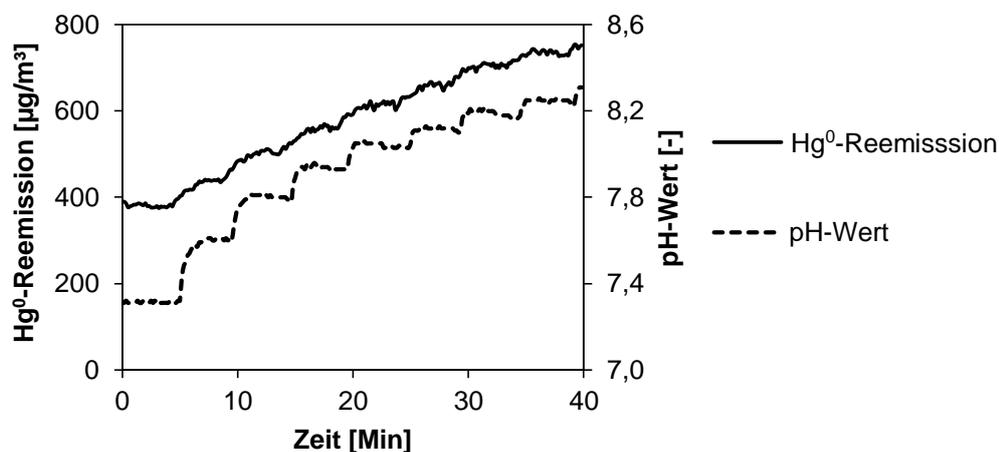


Abbildung 33: Hg⁰-Reemission während der Alkalisierung des REA-Abwassers

In Abbildung 33 ist der zeitliche Verlauf des pH-Wertes während der Alkalisierung des Filtrats beispielhaft für ein Filtrat mit einer Cl_(aq)⁻-Konzentration von 1 g/l dargestellt. Auf der primären Ordinate ist die resultierende Hg⁰-Konzentration des aus dem Reaktor austretenden Strippgastromes abgebildet. Die beiden Kurven zeigen ein gleichsinniges Verhalten, für steigende pH-Werte nimmt der desorbierte Hg^T-Stoffstrom zu. Dieser qualitative Zusammenhang wird bei allen durchgeführten Versuchen, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Filtra-

te beobachtet und ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Schuetze et al. [131]. Die Bestimmung der Hg-Speziation in der Strippluft zeigt für alle durchgeführten Versuche übereinstimmend, dass der desorbierte Hg^{T} -Stoffstrom ausschließlich aus Hg^0 besteht. Gasförmige Hg^{2+} -Verbindungen wurden bei keiner Einstellung in relevanten Konzentrationen nachgewiesen. Die Schlussfolgerung hieraus ist, dass für die hier untersuchten Abwässer der Desorption stets eine chemische Reduktion von Hg^{2+} in der flüssigen Phase vorausgeht.

Um den Einfluss der Komplexierung von Hg^{2+} durch Cl^- auf Hg^0 -Reemissionen beim Alkalisierungsprozess zu untersuchen, werden Suspensionen mit verschiedenen $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen eingesetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zum oben beschriebenen Ablauf. Die grafische Darstellung der Ergebnisse dieser Versuchsreihen erfolgt in Abbildung 34 a). Die Hg^0 -Konzentration des aus dem Reaktor austretenden Strippgases wird als Funktion des gemessenen pH-Wertes für Abwässer mit unterschiedlicher $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration ausgewertet. Der qualitative Verlauf der Kurven ist für alle Filtrate vergleichbar. Die absoluten Hg^0 -Konzentrationen unterschieden sich jedoch in Abhängigkeit der variierten Parameter. Für pH-Werte unter pH 8 ist der desorbierte Hg^0 -Massenstrom für $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen bis 5 g/l nahezu identisch. Die verminderte Reaktivität von $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ wird durch die niedrigste Hg^0 -Konzentration im Strippgas für das Filtrat mit der höchsten $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration bestätigt.

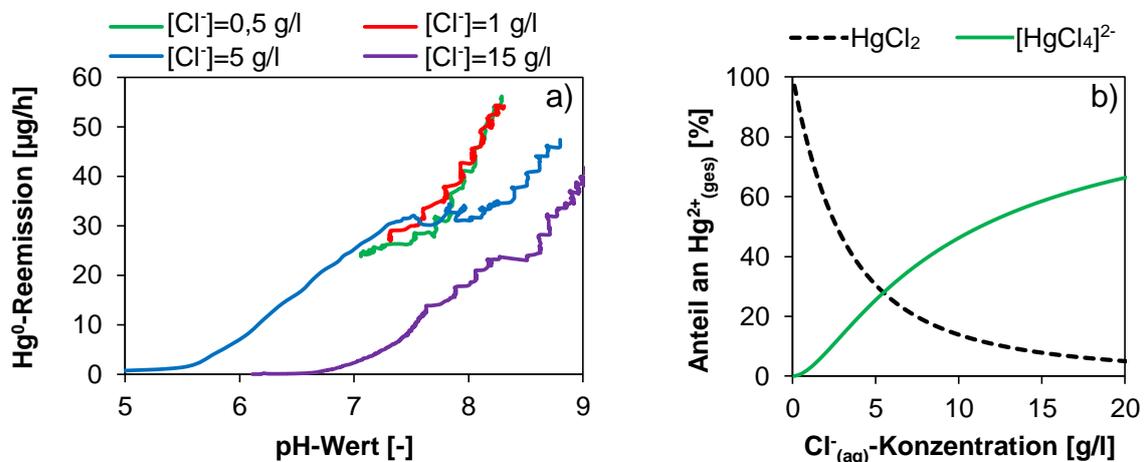


Abbildung 34: a): Hg^0 Desorption bei der Alkalisierung; b): Verteilung der Hg^{2+} -Spezies als Funktion der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration; ($[\text{Hg}^{2+}] = 250 \mu\text{g/l}$, 60°C)

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den aus den Komplexstabilitätskonstanten berechneten relativen Anteilen von HgCl_2 und $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ an der gesamten Hg^{2+} -

Stoffmenge in der Lösung. Diese sind als Funktion der $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration in Abbildung 34 b) dargestellt. Für pH-Werte über pH 8 erhöht sich der Umsatz der Hg^{2+} -Reduktionsreaktion für alle untersuchten Filtrate überproportional. Der desorbierte Hg^0 -Massenstrom staffelt sich auch hier entgegengesetzt zur $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration. Im oberen pH-Wert-Bereich wird der Einfluss der Komplexbildung bereits bei geringeren $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen sichtbar. Dies wird aus dem Vergleich der Hg^0 -Reemissionen für die Filtrate mit 1,0 und 5 g/l $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration deutlich.

Die weiterführende Auswertung dieser Versuche über das dargestellte pH-Intervall legt eine zusätzliche Schlussfolgerung nahe. So lassen sich zwei pH-Wert-Bereiche identifizieren, in denen unterschiedliche Mechanismen der Hg^{2+} -Reduktion zum Tragen kommen. Der erste Mechanismus bestimmt den Reaktionsumsatz für pH-Werte unter pH 8. Das in diesem Bereich dominante Reduktionsmittel ist SO_3^{2-} . Aus Abbildung 35 b) wird deutlich, dass der aus dem pH-Wert berechnete Anteil an SO_3^{2-} an der gesamten S(IV)-Stoffmenge eine lineare Korrelation mit der Hg^0 -Reemission zeigt. Somit kann der zugrundeliegende Mechanismus nach Gl. (2.21) angenommen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich mit einer Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der $\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ -Konzentration. Die Lage des ersten Wendepunktes der Kurven in Abbildung 34 a) wird demnach vom K_{S_2} -Wert von H_2SO_3 bestimmt. Bei den hinsichtlich dieses Aspektes auswertbaren Versuchen mit 5 g/l und 15 g/l Chloridgehalt im Filtrat liegen die abgelesenen Wendepunkte bei ca. pH 6,6 und pH 7,6 und damit sehr nahe am $\text{p}K_{\text{S}_2}$ -Wert der Schwefligen Säure von 6,99.

Für pH-Werte über pH 8, also rechts des zweiten Wendepunktes in Abbildung 34 a) wird hingegen ein anderer Mechanismus vorgeschlagen. In diesem Bereich beträgt der relative Anteil von SO_3^{2-} an der gesamten S(IV) Stoffmenge nahezu 100 %, d.h. es erfolgt keine weitere Konzentrationsänderung dieser S(IV)-Verbindung durch die Alkalisierung. Vielmehr ist zu diesem Zeitpunkt nach etwa 60 Minuten Luftstrippung davon auszugehen, dass große Anteile der gelösten S(IV)-Stoffmenge bereits aufgrund der Oxidation durch O_2 zu S(VI)-Verbindungen nicht mehr als Reduktionsmittel zur Verfügung stehen. Bei Darstellung des gestrippten Hg^0 -Massenstromes als Funktion der $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration für pH > 8 in Abbildung 35 a), wird für alle durchgeführten Versuche ein linearer Zusammenhang beobachtet. Ein möglicher Mechanismus, der die Bildung von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ bzw. Hydroxomercurat(II)-Komplexen voraussetzt und diese Beobachtungen erklären kann, wird im Folgenden beschrieben:

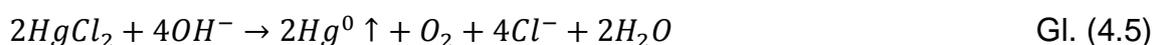
Trotz der großen Bildungskontanten von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (vgl. Abbildung 2.8, S. 40) spielen diese für das Hg-Verhalten im REA-Betrieb nur eine untergeordnete Rolle. Dies liegt im niedrigen Betriebs-pH-Wert und damit sehr geringen $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen von REA-Suspensionen bei gleichzeitig hoher Halogenidkonzentration begründet. Im Gegensatz dazu wird bei der Alkalisierung die $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration des REA-Abwassers um mehrere Zehnerpotenzen erhöht. Mit dem pH-Wert nimmt die Konzentration von Hg^{2+} -Verbindungen mit OH^- -Liganden nach Gl. (4.1) und Gl. (4.2) zu. Für hohe pH-Werte und niedrige Halogenidkonzentration im Abwasser bildet sich bevorzugt $\text{Hg}(\text{OH})_2$ nach Gl. (4.2).



Wie aus dem Vergleich der Halbzellenpotentiale in Abbildung 2.10, S. 45 hervorgeht, reicht die Stärke des Reduktionsmittels OH^- für $\text{pH} > 8$ aus, um Hg^{2+} zu Hg_2^{2+} zu reduzieren. Damit kann die Redoxreaktion zur Bildung von $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ aus $\text{Hg}(\text{OH})_2$ nach Gl. (4.3) ablaufen.



Schließlich disproportioniert das Hg_2^{2+} -Kation nach Gl. (4.4) durch eine intramolekulare Redoxreaktion unter Hg^0 -Freisetzung.



Damit lässt sich die ablaufende Netto-Reaktion als Oxidation von Wasser durch Hg^{2+} im alkalischen Medium in Form von Gl. (4.5) formulieren. Die Kinetik dieser Reaktion ist aufgrund der Linearität der Kurven in Abbildung 35 a) von einer Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration. Die unterschiedlichen Steigungen der Regressionsgeraden können auf den Anteil reaktiver Hg^{2+} -Verbindungen an der gesamten gelösten Hg^{2+} -Stoffmenge zurückgeführt werden. Die unterschiedliche Konzentration des unkomplexierten HgCl_2 liefert somit die Erklärung für die abweichenden Steigungen der Geraden in Abbildung 35 a).

In Abbildung 35 b) werden die Steigungen der Geraden aus Abbildung 35 a) als Funktion der (mithilfe von Komplexbildungskonstanten) berechneten $\text{HgCl}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration dargestellt. Die lineare Abhängigkeit liefert einen weiteren Hinweis auf

die Kinetik der Hg^{2+} -Reduktion durch OH^- . Diese zeigt eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der $\text{HgCl}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration. Dieser von S(IV) unabhängige Reaktionsweg ist von besonderer Bedeutung für alkalische Abwässer und kann auch als Erklärung des in Kapitel 4.2.6.1 beobachteten Hg^0 -Reemissionsverhalten für ansteigende pH-Werte nach dem Abfahren der Mikro-REA herangezogen werden.

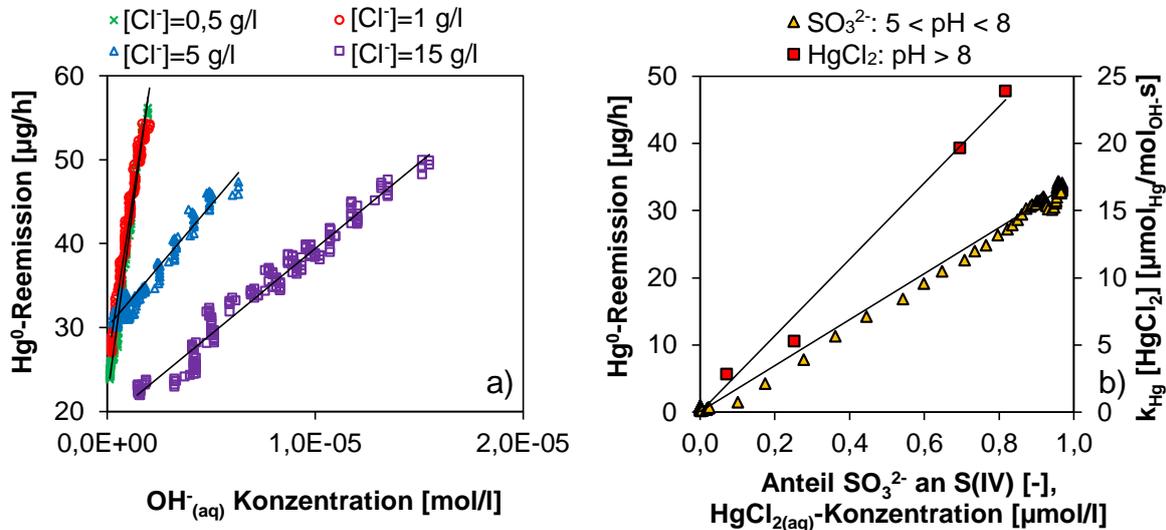


Abbildung 35: Hg^0 -Reemission als lineare Funktionen der: a) $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration und b): der $\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ - und HgCl_2 -Konzentration; ($[\text{Hg}^{2+}] = 250 \mu\text{g/l}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Basierend auf diese Schlussfolgerungen kann das Geschwindigkeitsgesetz zur Bildung des reemittierten Hg^0 -Stoffstromes als Summe der Umsätze der zwei diskutierten Redoxreaktionen in Form von Gl. (4.6) formuliert werden.

$$\frac{\dot{n}_{\text{Hg}^0}}{V_{(\text{aq})}} = -\frac{d[\text{HgCl}_2]}{dt} = \{[\text{HgCl}_2]\}^1 \left(k_{\text{SO}_3^{2-}} [\text{SO}_3^{2-}]^1 + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]^1 \right) \quad \text{Gl. (4.6)}$$

In Gl. (4.6) gehen das Volumen der flüssigen Phase der Suspension als $V_{(\text{aq})}$ und die individuellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i der Reduktion von Hg^{2+} durch SO_3^{2-} bzw. OH^- ein. Es ist wichtig festzuhalten, dass die Konzentrationen aller Edukte in Gl. (4.6) selbst einer Abhängigkeit vom pH-Wert unterliegen. Die zentrale Bedeutung des pH-Wertes für Hg^0 -Reemissionen wird hierdurch erneut hervorgehoben. Gl. (4.6) beschreibt sowohl die Entstehung von Hg^0 -Reemissionen im laufenden REA-Betrieb im sauren Medium, als auch in alkalischer Lösung bei der REA-Abwasseraufbereitung. Aus den experimentellen Daten können weiterhin Werte der individuellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abgeleitet werden. Diese absoluten Werte wären jedoch zunächst nur für die konkreten Versuchsbedingungen an der

Mikro-REA gültig. Die Überprüfung der Übertragbarkeit der Laborergebnisse bedarf Messungen an realen Anlagen.

Für die Validierung der Ergebnisse mit synthetischen Abwässern wird ein Versuch mit dem realen Abwasser eines Rauchgaswäschers einer Kohlestaubfeuerungsanlage durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgt identisch zu den Experimenten mit synthetischen Abwässern. Die chemische Zusammensetzung dieses Abwassers ist sehr komplex, da der Wäscher eine Vielzahl von Rauchgaskomponenten absorbiert und teilweise auch partikelgebundenen Spurenelemente in die Suspension gelangen. Die Bildungskonstanten der Bromido- und Iodidomercurat(II)-Komplexe (vgl. Abbildung 2.8 auf Seite 40) um Größenordnungen höher als die der Chloridomercurate(II). Aufgrund der sehr geringen $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ - und $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration des realen Abwassers ist jedoch davon auszugehen, dass Chloridomercurat(II)-Komplexe maßgeblich das Hg-Verhalten beeinflussen.

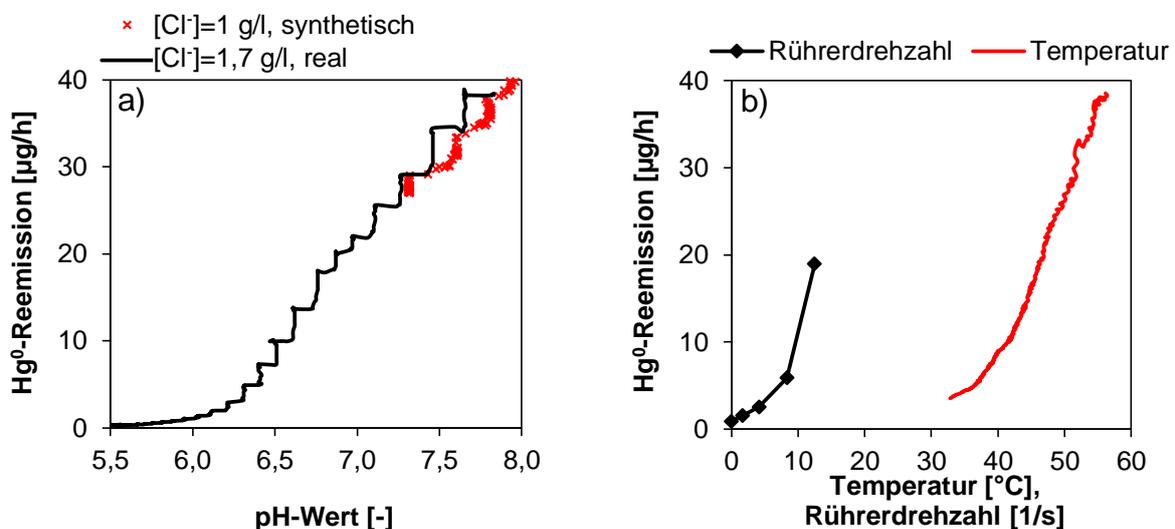


Abbildung 36: a): Einfluss des pH-Werts auf die die Hg⁰-Reemission im realen Abwasser (60 °C, [F⁻]=44,5 mg/l, [Cl⁻]=1675 mg/l, [Br⁻]=10,8 mg/l, [I⁻]=0,92 mg/l); b): Temperatureinfluss mit Strippung (pH 9, [Cl⁻]=15 g/l) und Rührerdrehzahleinfluss ohne Strippung auf Hg⁰-Reemission (pH 6, 60 °C, [Cl⁻]=0,5 g/l); (Alle Versuche bei [Hg²⁺]=250 µg/l)

In Abbildung 36 a) wird der während der Alkalisierung des realen Abwassers desorbierte Hg⁰-Massenstrom mit den Ergebnissen des synthetischen Abwassers mit vergleichbarer $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration verglichen. Die Datensätze kommen im Überschneidungsbereich zur Deckung und bestärken die Schlussfolgerungen aus den synthetischen Experimenten.

Der Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Hg^{2+} -Reduktion wird in Abbildung 36 b) veranschaulicht. Es wird eine exponentielle Zunahme der Hg^0 -Reemission für Temperaturerhöhung bei konstantem pH-Wert beobachtet. Dies belegt das Arrhenius-Verhalten der Redoxreaktion, gleichzeitig wird die Hg^0 -Desorption auch aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten von Hg^0 beschleunigt.

Für die isolierte Betrachtung des Effektes der Rührintensität während der Alkalisierung in Abbildung 36 b) wird das Abwasser für diese Versuche nicht gestrippt. Um trotzdem den desorbierten Hg^0 -Massenstrom quantifizieren zu können, wird ein zu den anderen Versuchen identischer Luftstrom in den Gasraum über der Phasengrenzfläche geleitet und die Hg^0 -Konzentration der Abluft gemessen. Die Ergebnisse zeigen einen überproportionalen Anstieg der Hg^{2+} -Reduktion mit steigender Rührerdrehzahl und unterstreichen die Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der konkreten Versuchsdurchführung.

Zusammenfassend folgt, dass insbesondere bei pH-Werten über pH 8 bei allen untersuchten Abwässern ein signifikanter Anteil der gelösten $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Stoffmenge während der Alkalisierung mobilisiert wird. Dieser liegt in der Größenordnung von bis zu 25 % des gelösten $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Inventars des Abwassers pro Stunde Strippungsdauer. Die Hg^{T} -Konzentration über der Phasengrenzfläche des Abwassers nimmt bei diesen Versuchen hohe dreistellige Werte bis zu $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an. Erweitert man die Bilanzgrenze für die Berechnung des Hg^{T} -Abscheidegrades der REA um die Abwasseraufbereitung, wird dieser also entsprechend vermindert. Die geringsten Hg^0 -Reemissionen werden für hohe $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ -Konzentration, niedrige Temperatur und geringe Rührleistung ermittelt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die thermische Verwertung fossiler Energieträger erfordert effiziente und flexible Rauchgasreinigungsverfahren um die Emission von Schadstoffen zu reduzieren. Die nasse Rauchgasentschwefelung ist die am weitesten ausgereifte Technologie für die Minderung von SO₂-Emissionen fossil befeuerter Kraftwerke. Gleichzeitig ermöglicht das Verfahren die Co-Abscheidung von Quecksilber(II)Halogeniden aus Rauchgasen. Diese Arbeit stellt die Abscheidung von SO₂ und HgCl₂ und ihre Folgereaktionen in der wässrigen Phase der Suspension in den Fokus. Hierfür werden experimentelle Untersuchungen an einer kontinuierlich betriebenen Rauchgasentschwefelungsanlage im Labormaßstab durchgeführt.

Die Absorption von SO₂ wird wesentlich vom treibenden Konzentrationsgefälle in der Phasengrenzschicht und die für den Stoffübergang zur Verfügung stehende Kontaktzeit zwischen den Phasen bestimmt. Das treibende Konzentrationsgefälle und damit der absorbierte SO₂-Stoffstrom steigen für sinkende Temperaturen aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten. Die Erhöhung der Chloridkonzentration der Suspension begünstigt die SO₂-Absorption aufgrund der beschleunigten Diffusionsgeschwindigkeit von S(IV)-Spezies. Weiterhin trägt die Bildung des komplexen Anions [SO₂Cl]⁻ zur Herabsetzung der Konzentration von physikalisch gelöstem SO₂ in der Grenzschicht bei. Aufgrund der Protolyse der Schwefligen Säure nimmt das treibende Konzentrationsgefälle für steigende pH-Werte ebenfalls zu. Durch die Zugabe von organischen Additiven erfolgt im Unterschied zu ungepufferten Systemen nur eine geringfügige Absenkung des pH-Wertes aufgrund der SO₂-Absorption. Der kleinere pH-Wert-Gradient über die Höhe des Absorbers führt zu einer Verbesserung des SO₂-Abscheidegrades. Die Effizienzsteigerung der REA ist für die Gruppe der Dicarbonsäuren am größten. Durch alle eingesetzten Carbonsäuren wird das Redoxpotential der Suspension gesenkt. Für Suspensionen mit Zusatz von Carbonsäuren wird eine Korrelation zwischen der Absenkung des Redoxpotentials und der SO₂-Absorption beobachtet. Die geringste Potentialabsenkung und größte Verbesserung des SO₂-Abscheidegrades erzielt das organische Additiv Pimelinsäure. Die Erhöhung der Konzentration der Carbonsäuren führt stets zu einer Verbesserung der SO₂-Abscheidung. Anzumerken ist, dass die Gruppe der Monocar-

bonsäuren erst bei höheren Konzentrationen einen positiven Effekt auf den SO₂-Abscheidegrad ausüben.

Neben organischen Additiven wird der Zusatz von mineralischem CaO zum Absorptionmittel CaCO₃ für die Effizienzsteigerung der REA untersucht. Dabei zeigt sich, dass aufgrund unterschiedlicher Reaktivitäten und Lösungsverhalten die Mischung aus beiden Calcium-Verbindungen den höchsten SO₂-Abscheidegrad erzielt.

Untersuchungen zur Absorption von HgCl₂ zeigen, dass dessen Abscheidegrad weniger von der HgCl₂-Konzentration in der Grenzschicht, sondern viel mehr von der Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasphase bestimmt wird. Für Betriebsparameter, die einen hohen SO₂-Abscheidegrad erlauben, wird HgCl₂ ebenfalls nahezu quantitativ aus der Gasphase abgeschieden. Hg⁰ wird bedingt durch seine geringe Wasserlöslichkeit nur bei für die technische Anwendung unrealistisch hohen L/G-Verhältnissen und geringer Hg²⁺_(aq)-Konzentration aus dem Rauchgas absorbiert. Für realistische REA-Betriebsparameter wird vielmehr eine Zunahme der Hg⁰-Konzentration in der Gasphase als Folge von Redoxreaktionen in der flüssigen Phase beobachtet. Hieraus kann abgeleitet werden, dass der maximal erreichbare Hg^T-Abscheidegrad der REA mit dem Anteil wasserlöslicher Hg²⁺-Verbindungen im Rohgas der REA identisch ist. Der tatsächliche Hg^T-Abscheidegrad wird um den reemittierten Hg^T-Stoffstrom vermindert. Für typische Suspensionszusammensetzungen und REA-Betriebsparameter setzt sich der reemittierte Hg^T-Stoffstrom hauptsächlich aus Hg⁰ zusammen. Maßnahmen zur Verbesserung der Co-Abscheidung von Quecksilber durch die REA sollten somit das Ziel verfolgen, Reaktionen in der flüssigen Phase zu unterdrücken, die zur Freisetzung von Hg⁰ führen.

Das Verhalten von gelösten Hg²⁺-Verbindungen wird von ihrer Wechselwirkung mit weiteren gelösten Komponenten der Suspension geprägt. In Abhängigkeit von der Konzentration und der Lewis-Basen-Härte potentieller Liganden bilden absorbierte Hg²⁺-Spezies Komplexverbindungen mit stark abweichenden Eigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Wechselwirkung von Hg²⁺ mit den Liganden SO₃²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ und OH⁻ detailliert untersucht. Mithilfe des Ligandenangebotes und den jeweiligen Komplexbildungskonstanten kann auf den Anteil individueller Hg²⁺-Verbindungen im Gleichgewicht geschlossen werden. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit von Ligandenaustauschreaktionen am Hg²⁺-Zentralteilchen stellen sich diese Gleichge-

wichtsanteile bei Konzentrationsänderungen sehr rasch ein. Dies gilt auch für reversible Adsorptionsprozesse von Hg^{2+} -Verbindungen an Gipspartikeln.

Es ist wichtig festzuhalten, dass die Bedeutung des Begriffes „Stabilität“ in der chemischen Terminologie (großer Wert der Bildungskonstanten bedeutet hohe Stabilität) nicht mit inertem Verhalten gelöster Hg^{2+} -Verbindungen gleichzusetzen ist. Der Vergleich von Komplexbildungskonstanten sagt lediglich Konzentrationsverhältnisse voraus und erlaubt keine Aussage über die Reaktivität gebildeter Hg^{2+} -Verbindungen. Dies wird erst durch die Berücksichtigung von Folgeprozessen mit Beteiligung der verschiedenen Hg^{2+} -Spezies möglich. Redoxreaktionen, die Hg^0 -Reemissionen zur Folge haben können, lassen sich durch die Betrachtung der Halbzellenpotentiale möglicher Redoxsysteme voraussagen. Sulfitomercurat(II)-Komplexe und $\text{Hg}(\text{OH})_2$ verfügen über sehr hohe Bildungskonstanten. Gleichzeitig handelt es sich um labile Verbindungen, die als Folge von intrakomplexen Redoxreaktionen Hg^0 freisetzen können. Für homoleptische Halogenidomercurat(II)-Komplexe ist keine intrakomplexe Redoxreaktion möglich. Die Bildungskonstanten und der inerte Redox-Charakter der Halogenidomercurat(II)-Komplexe nimmt in der Reihenfolge $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zu. Die Flüchtigkeit ungeladener Quecksilber(II)Dihalogenid-Moleküle ordnet sich nach derselben Reihenfolge an. Demnach wird bei hoher $\text{HgI}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration kaum Hg^0 reemittiert, vielmehr wird aus solchen Suspensionen gasförmiges $\text{HgI}_{2(\text{g})}$ freigesetzt. Das Halogenid Br^- nimmt eine mittlere Position in diesem Vergleich ein. Einerseits ist der Dampfdruck des HgBr_2 niedriger als der des HgI_2 , andererseits erfordert die chemische Reduktion des Hg^{2+} -Zentralteilchens im $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ -Komplex stärkere Reduktionsmittel als es für $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ der Fall ist. Für alle Halogenide gilt, dass für steigenden Anteil des Tetrahalogenidomercurat(II)-Komplexes die Hg^{T} -Reemissionen zurückgehen.

S(IV)-Verbindungen können auf vielfältige Art mit Hg^{2+} wechselwirken. Für sehr geringe $\text{S(IV)}_{(\text{aq})}$ -Konzentrationen senken sie die Konzentration von reaktivem HgCl_2 und damit die Hg^0 -Reemission durch die Bildung von Sulfitomercurat(II)-Komplexen und der Verschiebung des Hg^{2+} -Adsorptionsgleichgewichtes auf die Seite des partikelgebundenen Hg^{2+} . Das SO_3^{2-} -Anion ist andererseits ein effektives Reduktionsmittel und bewirkt bei höheren Konzentrationen signifikante Hg^0 -Reemissionen. Die Konzentration von SO_3^{2-} und sein Bestreben Elektronen abzugeben, nehmen mit dem pH-Wert zu. Ähnliches gilt für das Hydroxid-Anion, das für pH-Werte über pH 8

die Rolle des dominanten Reduktionsmittels für Hg^{2+} übernimmt. Diese Beobachtung ist insbesondere für die Alkalisierung von REA-Abwässern relevant.

Organische Additive für die Verbesserung der SO_2 -Abscheidung sind ebenfalls in der Lage Hg^{2+} -Verbindungen zu reduzieren und dadurch Hg^0 -Reemissionen auszulösen. Adipinsäure ist im Vergleich zu Ameisensäure ein schwächeres Reduktionsmittel und verursacht um Größenordnungen geringere Hg^0 -Reemissionen. Alle in dieser Arbeit betrachteten Redoxreaktionen von Hg^{2+} -Verbindungen zeigen Arrhenius-Verhalten, d.h. der reemittierte Hg^0 -Stoffstrom steigt exponentiell mit der Suspensionstemperatur an. Aus den experimentellen Ergebnissen mit Cl⁻-haltigen Suspensionen wird eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Hg^{2+} -Reduktion von den Konzentrationen der Edukte $\text{HgCl}_{2(\text{aq})}$, $\text{SO}_{3^{2-}(\text{aq})}$ und $\text{OH}^{-(\text{aq})}$ zu jeweils erster Ordnung abgeleitet und mögliche Reaktionspfade sowie Zwischenprodukte beschrieben. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass jede Modifikation der Suspensionschemie aufgrund des komplexen Zusammenspiels von Hg^{2+} - und S(IV)-Verbindungen im REA-Prozess sorgfältig überprüft werden sollte.

Ergebnisse von Vergleichsversuchen mit einer realen Suspension stützen die Resultate der Experimente mit synthetischen Suspensionen. Die untersuchten Parameter und chemischen Komponenten decken aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung von REA-Suspensionen trotzdem nur Teilaspekte des realen Systems ab. Weiterhin ergeben sich aus den Dimensionen der Mikro-REA Einschränkungen für die quantitative Übertragbarkeit der Ergebnisse. Aufgrund strömungsmechanischer Unterschiede zu Sprühwäschern sollten die versuchsabhängig ermittelten Abscheidegrade sowie reaktionskinetische Größen vor allem für die Abschätzung des qualitativen Effekts von Betriebsparameteränderungen verwendet werden. Es sollte eine Validierung der Ergebnisse im Pilot- und Großmaßstab erfolgen. Die entscheidende Bedeutung der S(IV)_(aq)-Konzentration für SO_2 -Abscheidung, Hg-Rückhaltung und Gipsqualität wird durch die experimentellen Ergebnisse hervorgehoben. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte kontinuierliche S(IV)-Analyseverfahren eröffnet die Möglichkeit die Sumpfbelüftung nach diesem Messwert zu regeln. Die Praxistauglichkeit dieses Regelkonzeptes steht jedoch noch aus. Für eine vollständige Hg-Bilanz der REA sind weiterhin detaillierte Untersuchungen bezüglich der Hg-Partitionierung zwischen flüssiger und fester Phase der Suspension erforderlich.

6 Literaturverzeichnis

- [1] IEA, "World energy outlook", Paris, 2012.
- [2] S. Ansolabehere, "The future of coal", 2006.
- [3] Statistik der Kohlenwirtschaft e.V, "Der Kohlenbergbau in der Energiewirtschaft der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 2012", Herne und Köln 2013.
- [4] ALSTOM, "Positionspapier: Zukunftsfähiger Marktrahmen für eine erfolgreiche Energiewende – Chancen für Wachstum und Innovationen in Deutschland und Europa", 2014.
- [5] VDI, "VDI Report: Fossil befeuerte Grosskraftwerke in Deutschland", 2013.
- [6] K. Strauß, "Kraftwerkstechnik: zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen", Springer-Verlag, 2009.
- [7] L. Clarke and L. Sloss, "Trace elements-emissions from coal combustion and gasification", IEA Clean Coal Center, London, 1992.
- [8] G. Jander, E. Blasius, J. Strähle, E. Schweda, and R. Rossi, "Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie", S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1985.
- [9] C. Mortimer and U. Müller, "Das Basiswissen der Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- [10] G. Jim, D. Katskov, and P. Tittarelli, "Sulfur determination in coal using molecular absorption in graphite filter vaporizer.," *Talanta*, vol. 83.5, pp. 1687–94, Feb. 2011.
- [11] C. A. Pope, D. L. Rodermund, and M. M. Gee, "Mortality effects of a copper smelter strike and reduced ambient sulfate particulate matter air pollution.," *Environmental health perspectives*, vol. 115.5, pp. 679–683, May 2007.
- [12] OECD, "OECD-Umweltausblick bis 2050: Die Konsequenzen des Nichthandelns", OECD Publishing, 2012.
- [13] Z. Klimont, S. Smith, and J. Cofala, "The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions - supplementary data", *Environmental Research Letters*, pp. 1–9, 2013.
- [14] J. Nriagu, "Encyclopedia of environmental health", pp. 774–780, Elsevier Science, 2011.
- [15] D. Mergler, H. A. Anderson, L. H. Man, K. R. Mahaffey, M. Murray, and A. H. Stern, "AMBIO : A Journal of the Human Environment Methylmercury Exposure and Health Effects in Humans : A Worldwide Concern", *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, vol. 36.1, pp. 3–11, 2007.
- [16] W. Platz, "Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU) BVT-Merkblatt über beste verfügbare Techniken der Abfallverbrennung", 2005.

- [17] E. G. Pacyna, J. M. Pacyna, K. Sundseth, J. Munthe, K. Kindbom, S. Wilson, F. Steenhuisen, and P. Maxson, "Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020", *Atmospheric Environment*, vol. 44.20, pp. 2487–2499, Jun. 2010.
- [18] N. Selin and E. Sunderland, "Sources of mercury exposure for US seafood consumers: implications for policy", *Environmental health perspectives*, pp. 137–143, 2010.
- [19] A. L. Soerensen, E. M. Sunderland, C. D. Holmes, D. J. Jacob, R. M. Yantosca, H. Skov, J. H. Christensen, S. a Strode, and R. P. Mason, "An improved global model for air-sea exchange of mercury: high concentrations over the North Atlantic", *Environmental science & technology*, vol. 44.22, pp. 8574–8580, Nov. 2010.
- [20] C. D. Holmes, D. J. Jacob, E. S. Corbitt, J. Mao, X. Yang, R. Talbot, and F. Slemr, "Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms", *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10.24, pp. 12037–12057, 2010.
- [21] R. Mason and A. Choi, "Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications", *Environmental research*, vol. 119, pp. 101–117, 2012.
- [22] UNEP, "Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013", Geneva, 2013.
- [23] E. M. Sunderland, "Mercury exposure from domestic and imported estuarine and marine fish in the U.S. seafood market", *Environmental health perspectives*, vol. 115.2, pp. 235–42, Feb. 2007.
- [24] M. Rallo, M. A. Lopez-Anton, M. L. Contreras, and M. M. Maroto-Valer, "Mercury policy and regulations for coal-fired power plants", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19.4, pp. 1084–1096, May 2012.
- [25] UNEP, "Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport", UNEP Chemicals Branch, Geneva, 2013.
- [26] M. Rallo, A. Fuente-Cuesta, M. A. Lopez-Anton, M. Díaz-Somoano, M. R. Martínez-Tarazona, and M. M. Maroto-Valer, "Speciation of Hg retained in gasification biomass chars by temperature-programmed decomposition," *Fuel Processing Technology*, vol. 126, pp. 1–4, Oct. 2014.
- [27] D. Bailey, "Summary of Recent Mercury Emission Limits for Power Plants in the United States", Natural Resources Defense Council, 2012.
- [28] L. Sloss, "Legislation , standards and methods for mercury emissions control", IEA Clean Coal Center, London, 2012.
- [29] No II, Work Assignment, "EMISSION FACTOR DOCUMENTATION FOR AP-42 SECTION 1.1 BITUMINOUS AND SUBBITUMINOUS COAL COMBUSTION", 1993.
- [30] C. Martel and O. Rentz, "Analyse der Schwermetallströme in Steinkohlefeuerungen-Einfluß der Kohlesorte und des Lastzustandes", Essen: VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Verlag Techn.-Wiss. Schr., 1998.
- [31] X. Feng and Y. Hong, "Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China", *Fuel*, vol. 78.10, pp. 1181–1188, Oct. 1999.

- [32] F. Zinti, "Zur Abscheidung von elementarem Quecksilber aus inerten oder reduzierenden Gasgemischen", *VGB Kraftwerkstechnik*, vol. 73, pp. 822–831, Sept. 1993.
- [33] C. Acuña-Caro, "Chemical Behaviour of Mercury in Wet Flue Gas Desulphurisation Systems", Dissertation, Universität Stuttgart, 2013.
- [34] J. Fahlke, "Spurenelementbilanzierungen bei Steinkohlefeuerungen am Beispiel einer Trocken- und einer Schmelzfeuerung unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen", Dissertation, Universität Stuttgart, 1994.
- [35] C. Wu, Y. Cao, Z. Dong, C. Cheng, H. Li, and W. Pan, "Evaluation of mercury speciation and removal through air pollution control devices of a 190 MW boiler", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22.2, pp. 277–282, Jan. 2010.
- [36] P. Amar, C. Senior, R. Afonso, and J. Staudt, "Technologies for control and measurement of mercury emissions from coal-fired power plants in the United States: A 2010 status report", *Northeast States for Coordinated Air Use Management Report*, July 2010.
- [37] B. Vosteen, "Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen", EP 1 386 655 B1, 2004.
- [38] S. Niksa, C. V. Naik, M. S. Berry, and L. Monroe, "Interpreting enhanced Hg oxidation with Br addition at Plant Miller", *Fuel Processing Technology*, vol. 90.11, pp. 1372–1377, Nov. 2009.
- [39] Z. Qu, N. Yan, P. Liu, J. Jia, and S. Yang, "The role of iodine monochloride for the oxidation of elemental mercury", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 183.1, pp. 132–137, Nov. 2010.
- [40] Y. Chi, N. Yan, Z. Qu, S. Qiao, and J. Jia, "The performance of iodine on the removal of elemental mercury from the simulated coal-fired flue gas", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166.2, pp. 776–781, Jul. 2009.
- [41] B. Vosteen and R. Kanefke, "Bromgestützte Quecksilber-Abscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen", *VDI Wissensforum Quecksilber-Emissionen, Mess- und Minderungstechniken*, Vol. 431803. April 2004.
- [42] H. Agarwal, C. E. Romero, and H. G. Stenger, "Comparing and interpreting laboratory results of Hg oxidation by a chlorine species", *Fuel Processing Technology*, vol. 88.7, pp. 723–730, Jul. 2007.
- [43] H. Deacon, "Improvements in Manufacture of Chlorine", U.S. Patent 165,802, 1875.
- [44] European Commission, "IPPC Reference Document on Best Available Techniques Reference Document for Large Combustion plants", 2006.
- [45] VGB, "VGB-Standard-S-014-2011-DE: Bauart, Betrieb und Wartung von Rauchgasentstickungsanlagen (DeNOx)", Essen: VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Verlag Techn.-Wiss. Schr., 2011.
- [46] P. Forzatti, "Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis", *Applied catalysis A: general*, vol. 222.1, pp. 221–236, 2001.

- [47] T. Schwaemmle, B. Heidel, K. Brechtel, and G. Scheffknecht, "Study of the effect of newly developed mercury oxidation catalysts on the DeNO_x-activity and SO₂-SO₃-conversion", *Fuel*, vol. 101, pp. 179–186, Nov. 2012.
- [48] H. Kamata, H. Ohara, K. Takahashi, A. Yukimura, and Y. Seo, "SO₂ oxidation over the V₂O₅/TiO₂ SCR catalyst", *Catalysis Letters*, vol. 73.14, pp. 79–83, 2001.
- [49] T. Schwämmle, F. Bertsche, a. Hartung, J. Brandenstein, B. Heidel, and G. Scheffknecht, "Influence of geometrical parameters of honeycomb commercial SCR-DeNO_x-catalysts on DeNO_x-activity, mercury oxidation and SO₂/SO₃-conversion", *Chemical Engineering Journal*, vol. 222, pp. 274–281, Apr. 2013.
- [50] J. Svachula and L. Alemany, "Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over honeycomb DeNO_xing catalysts", *Industrial & engineering chemistry research*, vol 32.5, pp. 826–834, 1993.
- [51] J. P. Dunn, H. G. Stenger, and I. E. Wachs, "Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: molecular structure – reactivity relationships and reaction kinetics", *Catalysis Today*, vol. 51.2, pp. 301–318, Jun. 1999.
- [52] A. Ivanov and B. Balzhinimaev, "New data on kinetics and reaction mechanism for SO₂ oxidation over vanadium catalysts", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 35.1, pp. 413–424, 1987.
- [53] H. Gutberlet and A. Spiesberger, "Zum Verhalten des Spurenelementes Quecksilber in Seinkohlefeuerungen mit Rauchgasreinigungsanlagen", *VGB Kraftwerkstechnik*, vol. 72.7, pp. 636–641, 1992.
- [54] C. Miller, T. Feeley, and W. Aljoe, "Mercury capture and fate using wet FGD at coal-fired power plants", *DOE/NETL Mercury and Wet FGD R&D*, no. August, pp. 1–37, 2006.
- [55] H. Kamata, S. Ueno, N. Sato, and T. Naito, "Mercury oxidation by hydrochloric acid over TiO₂ supported metal oxide catalysts in coal combustion flue gas", *Fuel Processing Technology*, vol. 90.7, pp. 947–951, Jul. 2009.
- [56] H. Thorwarth, "Trace Element Behaviour in Pulverised Fuel Fired Power Plants: Impact of Fuels and Emission Control Technologies", Dissertation, Universität Stuttgart, 2007.
- [57] M. Rallo, B. Heidel, K. Brechtel, and M. M. Maroto-Valer, "Effect of SCR operation variables on mercury speciation", *Chemical Engineering Journal*, vol. 198, pp. 87–94, Aug. 2012.
- [58] C. Wu, Y. Cao, Z. Dong, C. Cheng, H. Li, and W. Pan, "Mercury speciation and removal across full-scale wet FGD systems at coal-fired power plants", *Journal of Coal Science and Engineering (China)*, vol. 16.1, pp. 82–87, 2010.
- [59] H. Yang and W. Pan, "Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plants", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 19.2, pp. 181–184, 2007.
- [60] R. Srivastava and N. Hutson, "Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers", *Environmental science & technology*, vol. 40.5, pp. 1385–1393, 2006.

- [61] J. H. Pavlish, E. a Sondreal, M. D. Mann, E. S. Olson, K. C. Galbreath, D. L. Laudal, and S. a Benson, "Status review of mercury control options for coal-fired power plants", *Fuel Processing Technology*, vol. 82.2, pp. 89–165, Aug. 2003.
- [62] U. Jäger et al., "Verhalten von Quecksilber und seinen Verbindungen in staubhaltigen Rauchgasen", Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13 534 N, 2007.
- [63] Y. Huang, B. Jin, Z. Zhong, and R. Xiao, "Occurrence and volatility of several trace elements in pulverized coal boiler", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 16.2, pp. 242-246, 2004.
- [64] M. M. Wiatros-Motyka, C. Sun, L. a. Stevens, and C. E. Snape, "High capacity co-precipitated manganese oxides sorbents for oxidative mercury capture", *Fuel*, vol. 109, pp. 559–562, Jul. 2013.
- [65] G. E. Dunham, R. a. DeWall, and C. L. Senior, "Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash", *Fuel Processing Technology*, vol. 82, pp. 197–213, Aug. 2003.
- [66] R. Afonso and C. Senior, "Assessment of mercury removal by existing air pollution control devices in full scale power plants", in *A&WMA Specialty Conference on Mercury Emissions*, 2001.
- [67] B. Forck and G. Lange, "Systemanalyse Entschwefelungsverfahren", Essen: Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber, 1974.
- [68] VGB PowerTech e.V., "VGB M 419: Merkblatt Fuer Bauart, Betrieb Und Wartung Von Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA)", VGB Powertech Service GmbH Verlag Techn.-Wiss. Schr., Essen, 2009.
- [69] VGB PowerTech e.V., "VGB-TW 710: Vom Rauchgasentschwefelungsrückstand zum Qualitätsrohstoff REA-Gips", VGB Powertech Service GmbH Verlag Techn.-Wiss. Schr., Essen, 2005.
- [70] H. Heitmann, "Praxis der Kraftwerk-Chemie", Vulkan-Verlag, Essen, 1997.
- [71] DWA. e.V., "DWA-Merkblatt 706-4: Kraftwerke und Energieversorgungsbetriebe - Teil 4 : Abwasser, das bei der Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen entsteht", Hennef: DWA e.V., 2010.
- [72] E. . Olson, S. . Miller, R. . Sharma, G. . Dunham, and S. . Benson, "Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture", *Journal of hazardous materials*, vol. 74.1, pp. 61–79, May 2000.
- [73] E. C. Rupp and J. Wilcox, "Mercury chemistry of brominated activated carbons – Packed-bed breakthrough experiments", *Fuel*, vol. 117, pp. 351–353, Jan. 2014.
- [74] Z. Shen, J. Ma, Z. Mei, and J. Zhang, "Metal chlorides loaded on activated carbon to capture elemental mercury", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22.11, pp. 1814–1819, Nov. 2010.

- [75] N. Asasian, T. Kaghazchi, A. Faramarzi, A. Hakimi-Siboni, R. Asadi-Kesheh, M. Kavand, and S.-A. Mohtashami, "Enhanced mercury adsorption capacity by sulfurization of activated carbon with SO₂ in a bubbling fluidized bed reactor", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45.4, pp. 1588–1596, Jul. 2014.
- [76] J. O. L. Wendt and S. J. Lee, "High-temperature sorbents for Hg, Cd, Pb, and other trace metals: Mechanisms and applications", *Fuel*, vol. 89.4, pp. 894–903, Apr. 2010.
- [77] T. Riethmann, "Untersuchungen zur Sorption von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen und Nebenprodukten in Entschwefelungsanlagen", Dissertation, Universität Stuttgart, Shaker Verlag, Aachen, 2013.
- [78] M. Berry, "Full scale calcium bromide injection with subsequent mercury oxidation and removal within wet flue gas desulphurization system: Experience at a 700 MW coal-fired power facility", Dissertation, Diss. The University of Alabama at Birmingham, 2012.
- [79] J. Richards, "Capabilities and Limitations of Available Control Techniques for Mercury Emissions from Cement Kilns", *R&D Serial*, no. 2748, 2005.
- [80] P. Elliott, H. Hartenstein, and T. Riethmann, "Novel Mercury Control Strategy Utilizing Wet FGD in Power Plants Burning Low Chlorine Coal", *vosteen-consulting.de*, pp. 1–15.
- [81] B. H. te Winkel, "Possibilities and disadvantages of bromide addition to reduce mercury emissions at coal-fired power stations", Abschlussbericht VGB Forschungsprojekt Nr. 357, 2014.
- [82] A. Presto and E. Granite, "Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas", *Environmental science & technology*, vol. 40.18, pp. 5601–5609, 2006.
- [83] Y. Nagai, Y. Kato, K. Kai, H. Kikkawa, I. Morita, and K. Yashiro, "Commercialization of Mercury Oxidation Catalyst (TRAC®) for Coal-Fired Power Plants", *The 11th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry*, 2011.
- [84] G. M. Blythe, J. Currie, and D. W. Deberry, "Bench-scale kinetics study of mercury reactions in FGD liquors," Final Report, Austin, Texas, 2008.
- [85] B. Heidel, M. Hilber, and G. Scheffknecht, "Impact of additives for enhanced sulfur dioxide removal on re-emissions of mercury in wet flue gas desulfurization", *Applied Energy*, vol. 114, pp. 485-491, 2014.
- [86] P. S. Nolan, K. E. Redinger, G. T. Amrhein, and G. a. Kudlac, "Demonstration of additive use for enhanced mercury emissions control in wet FGD systems", *Fuel Processing Technology*, vol. 85.6, pp. 587–600, Jun. 2004.
- [87] S. Ghorishi and S. Renninger, "Effects of SCR catalyst and wet FGD Additive on the speciation and removal of mercury within a forced-oxidized limestone scrubber", *Proceedings of ICAC Forum*, Baltimore, 2005.
- [88] W. Pan and B. Chen, "Full scale evaluation of mercury re-emission in wet flue gas desulfurization systems", *Report ICSET, West. Kentucky Univ.*, pp. 1–35, 2009.

- [89] C. Wu, Y. Cao, Z. Dong, and W. Pan, "Impacting Factors of Elemental Mercury Re-emission across a Lab-scale Simulated Scrubber", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 18.3, pp. 523–528, Jan. 2010.
- [90] J. C. S. Chang and S. B. Ghorishi, "Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber", *Environmental science & technology*, vol. 37.24, pp. 5763–5766, 2003.
- [91] Y. Wang, Y. Wang, Y. Liu, Z. Wu, J. Mo, and B. Cheng, "Experimental study on the absorption behaviors of gas phase bivalent mercury in Ca-based wet flue gas desulfurization slurry system", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 183.1, pp. 902–907, Nov. 2010.
- [92] M. Díaz-Somoano, S. Unterberger, and K. R. G. Hein, "Mercury emission control in coal-fired plants: The role of wet scrubbers", *Fuel Processing Technology*, vol. 88.3, pp. 259–263, Mar. 2007.
- [93] B. Heidel, S. Farr, and K. Brechtel, "Influencing factors on the emission of mercury from wet flue gas desulphurisation slurries," *VGB Powertech*, vol.3, 2012.
- [94] K. Hertwig and L. Martens, "Chemische Verfahrenstechnik", Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2012.
- [95] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry", 1999.
- [96] A. de Haan and H. Bosch, "Industrial Separation Processes", Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2013.
- [97] D. Henzel, "Limestone FGD Scrubbers: User's Handbook," 1981.
- [98] H. Gutberlet, S. Neuhaus, and A. Lutat, "Einfluß der Brennstoffqualität und verfahrenstechnischer Parameter auf Nebenreaktionen der Sulfioxidation in Rauchgasentschwefelungsanlagen", *VGB Kraftwerkstechnik*, vol. 80.8, pp. 75–80, 2000.
- [99] F. Van Dijen, "The wet limestone FGD gypsum and the value of the ORP", *VGB PowerTech*, vol. 11, pp. 79–81, 2014.
- [100] Rheinkalk, "Produkt-Sicherheitsdatenblatt: Calciumoxid", 2010.
- [101] P. Maina and M. Mbarawa, "Enhancement of lime reactivity by addition of diatomite", *Fuel Processing Technology*, vol. 92.10, pp. 1910–1919, Oct. 2011.
- [102] N. Peschen, "Umstellung einer Rauchgas-entschwefelungsanlage nach dem Nassverfahren von Branntkalk (CaO) auf Kreide (CaCO₃)", *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 73.10, pp. 1330–1333, 2001.
- [103] C. Buchardt, J. Johnsson, and S. Kiil, "Experimental investigation of the degradation rate of adipic acid in wet flue gas desulphurisation plants", *Fuel*, vol. 85.5, pp. 725–735, Mar. 2006.
- [104] J. Frandsen, S. Kiil, and J. Johnsson, "Optimisation of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids", *Chemical Engineering Science*, vol. 56.10, pp. 3275–3287, 2001.

- [105] J. D. Mobley and J. C. Dickerman, "Recent Advances in Commercial Organic-Acid-Enhanced FGD Systems", Report for September 1983-July 1984. No. PB-84-224443; EPA-600/D-84-195. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (USA). Industrial Environmental Research Lab., 1984.
- [106] L. Zhai, Q. Zhong, and C. He, "Experimental Research on Effect of Acids as Additives on Wet Flue Gas Desulfurization with Ethylenediamine", *Energy and Environment Technology*, vol. 3, pp. 327–331, 2009.
- [107] R. Mukhopadhyay and S. Datta, "Engineering chemistry", New Age International Publishers, 2007.
- [108] G. Rochelle and C. King, "The effect of additives on mass transfer in CaCO₃ or CaO slurry scrubbing of SO₂ from waste gases", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 16.1, pp. 67-75, 1977.
- [109] R. Deng, L. Jia, Q. Song, S. Su, and Z. Tian, "Reversible absorption of SO₂ by amino acid aqueous solutions", *Journal of hazardous materials*, vol. 229, pp. 398–403, Aug. 2012.
- [110] H. Clever, S. Johnson, and M. Derrick, "The solubility of mercury and some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions", *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 14.3, pp. 631-680, 1985.
- [111] Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Institut für Arbeitsschutz, "GESTIS - Stoffdatenbank", 2014.
- [112] P. W. Atkins and J. De Paula, "Kurzlehrbuch physikalische Chemie", 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [113] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", Internet Version, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [114] R. Kanefke, "Durch Quecksilberbromierung verbesserte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen" Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, Shaker Verlag, Aachen, 2008.
- [115] M. Bittig, "Zum Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Quecksilberabscheidung in absorptiven Abgasreinigungsstufen", Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Shaker Verlag, Aachen 2010.
- [116] Z.-Q. Xie, R. Sander, U. Pöschl, and F. Slemr, "Simulation of atmospheric mercury depletion events (AMDEs) during polar springtime using the MECCA box model", *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8.23, pp. 7165–7180, Jul. 2008.
- [117] C. Lin and S. Pehkonen, "The chemistry of atmospheric mercury: a review", *Atmospheric Environment*, vol. 33.13, pp. 2067–2079, May 1999.
- [118] R. Kanefke, "Vollständige Einbindung von oxidiertem Hg ins Wäscherwasser mittels gleichartiger und/oder ungleichartiger Halogenwasserstoffe bzw. ihrer Halogenidsalze" *VDI-Wissensforum*, September 2003.
- [119] J. Huheey, E. Keiter, and R. Keiter, "Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität", Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2014.

- [120] T. K. Ghanty and S. K. Ghosh, "Correlation between Hardness , Polarizability , and Size of Atoms , Molecules , and Clusters", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 26, pp. 4951–4953, 1993.
- [121] G. Schwarzenbach and M. Schellenberg, "Die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations", *Helvetica chimica acta*, vol. 48.1, pp. 28–46, 1965.
- [122] R. Drago and B. Wayland, "A double-scale equation for correlating enthalpies of Lewis acid-base interactions", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 87.16, pp. 3571–3577, 1965.
- [123] R. Drago, G. Vogel, and T. Needham, "Four-parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 93.23, pp. 6014–6026, 1971.
- [124] H. P. Latscha, U. Kazmaier, and H. A. Klein, "Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II", Sechste Ausgabe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [125] R. Hancock and F. Marsicano, "Parametric correlation of formation constants in aqueous solution. 1. Ligands with small donor atoms", *Inorganic Chemistry*, vol.17.3, pp. 560–564, 1978.
- [126] K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, and H. Wanner, "Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg₂⁺–Cl[–], OH[–], CO₃^{2–}, SO₄^{2–}, and PO₄^{3–} aqueous systems (IUPAC Technical Report)", *Pure Applied Chemistry*, vol. 77.4, pp. 739–800, 2005.
- [127] C. Lin and S. Pehkonen, "Aqueous phase reactions of mercury with free radicals and chlorine: implications for atmospheric mercury chemistry", *Chemosphere*, vol. 38.6, pp. 1253–1263, 1999.
- [128] T. Griffiths and R. Anderson, "The electronic spectra of the mixed mercury dihalides. Part 1. Computational procedures for calculating spectra, for a new route to equilibrium and formation constants", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, vol. 2, pp. 205-208, 1980.
- [129] T. Griffiths and R. Anderson, "The electronic spectra of the mixed mercury dihalides. Part 2. Identification, equilibrium and formation constants, and assignment of transitions", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, vol. 2, pp. 209-215, 1980.
- [130] A. Holleman and N. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- [131] J. Schuetze and D. Kunth, "Mercury Vapor Pressure of Flue Gas Desulfurization Scrubber Suspensions: Effects of pH Level, Gypsum, and Iron", *Environmental science & technology*, vol. 46.5, pp. 3008-3013, 2012.
- [132] L. Si and P. a. Ariya, "Reduction of Oxidized Mercury Species by Dicarboxylic Acids (C₂–C₄): Kinetic and Product Studies", *Environmental science & technology*, vol. 42.14, pp. 5150–5155, Jul. 2008.
- [133] L. Kolditz, "Anorganikum - Teil 1", 9. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981.
- [134] X. Wang and L. Andrews, "Infrared spectrum of Hg(OH)₂ in solid neon and argon", *Inorganic chemistry*, vol. 44.1, pp. 108–113, 2005.

- [135] M. Eigen and E. Eyring, "Second Wien Effect in Aqueous Mercuric Chloride Solution", *Inorganic Chemistry*, vol. 2.3, pp. 636–638, 1963.
- [136] J. Munthe, Z. Xiao, and O. Lindqvist, "The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite," *Water Air & Soil Pollution*, vol. 56.1, pp. 621–630, 1991.
- [137] L. L. Van Loon, E. a. Mader, and S. L. Scott, "Sulfite Stabilization and Reduction of the Aqueous Mercuric Ion: Kinetic Determination of Sequential Formation Constants", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105.13, pp. 3190–3195, Apr. 2001.
- [138] J. Munthe and W. McElroy, "Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury", *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 26.4, pp. 553-557, 1992.
- [139] M. Richardson and G. Blythe, "Field Study of Mercury Partitioning in Wet FGD Byproducts", Paper No. 151. URS Corporation, Austin, Texas, 2010.
- [140] M. Sun, J. Hou, G. Cheng, S. A. Baig, L. Tan, and X. Xu, "The relationship between speciation and release ability of mercury in flue gas desulfurization (FGD) gypsum", *Fuel*, vol. 125, pp. 66–72, Jun. 2014.
- [141] H. A. Elliott and C. P. Huang, "The effect of complex formation on the adsorption characteristics of heavy metals," *Environment International*, vol. 2.3, pp. 145–155, Jan. 1979.
- [142] G. Blythe, "Mercury Control", pp. 261–275, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015.
- [143] D. Kunth and H. Köser, "Minderung der Quecksilberemissionen der REA-Gips verarbeitenden Industrie", Abschlussbericht an die Max-Buchner-Forschungsstiftung Kennziffer 2897, Universität Halle-Wittenberg, 2012.
- [144] G. M. Blythe, "Investigation of mercury control by wet FGD systems", *Proceedings of Air Quality VIII*, Arlington, 2011.
- [145] M. Rumayor, M. Diaz-Somoano, M. A. Lopez-Anton, and R. Ochoa-González, "Mercury speciation in solids by thermal desorption", *Fuel*, in press, 2015.
- [146] VGB PowerTech e.V., "VGB Merkblatt M701: Analyse von REA-Gips", VGB Powertech Service GmbH Verlag Techn.-Wiss. Schr., Essen, 2008.
- [147] B. Heidel, G. Scheffknecht, and H. Thorwarth, "Spektralfotometrische Bestimmung der Sulfitkonzentration in Suspensionen von nassen Rauchgasentschwefelungsanlagen", *Proceedings of VGB conference Chemistry in Power Plants 2012*, Hamburg, 2012.
- [148] M. L. Singla, M. Singh, M. S. Walia, S. Singla, and P. K. Mahapatra, "An optoelectronic instrument for the determination of sulphite in beverages", *Food Chemistry*, vol. 97.4, pp. 737–741, Aug. 2006.
- [149] R. Golding, "Ultraviolet absorption studies of the bisulphite–pyrosulphite equilibrium", *Journal of the Chemical Society*, pp. 3711–3716, 1960.
- [150] M. Kordač, M. Opletal, and V. Linek, "Measurement of mass transfer characteristics of gas/liquid reactors by sulphite system using on-line monitoring UV absorption", *Chemical Engineering Journal*, vol. 167.1, pp. 314–321, Feb. 2011.

- [151] C. Acuña-Caro, K. Brechtel, G. Scheffknecht, and M. Braß, "The effect of chlorine and oxygen concentrations on the removal of mercury at an FGD-batch reactor", *Fuel*, vol. 88.12, pp. 2489–2494, Dec. 2009.
- [152] A. Stergaršek, M. Horvat, P. Frkal, and J. Stergaršek, "Removal of Hg⁰ from flue gases in wet FGD by catalytic oxidation with air – An experimental study", *Fuel*, vol. 89.11, pp. 3167–3177, Nov. 2010.
- [153] B. Heidel, S. Farr, K. Brechtel, G. Scheffknecht, and H. Thorwarth, "Auswirkung von Betriebszustandsänderungen auf das Verhalten von Quecksilber in nassen Rauchgasentschwefelungsanlagen," Proceedings of *VGB Conference Chemistry in Power Plants 2011*, Munich, 2011.
- [154] A. Clarke and M. Radojevic, "Chloride ion effects on the aqueous oxidation of SO₂", *Atmospheric Environment*, vol. 17.3, pp. 617-624, 1983.
- [155] W. Broeke and J. Lefers, "Absorption and Desorption of SO₂ into/from Aqueous Solutions", *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 56.10, pp. 792–793, 1984.
- [156] K. Zimmermann, C. Pasel, M. Luckas, and J. -D. Herbell, "Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässrigen Systemen bei höheren Elektrolytkonzentrationen – I. Chloridhaltige Systeme", *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 80.7, pp. 987–995, Jul. 2008.
- [157] B. Heidel, S. Farr, M. Hilber, and G. Scheffknecht, "The Behaviour Of Mercury In Dual-Loop Flue-Gas Desulphurization Systems," Proceedings of *VGB Workshop: Flue Gas Cleaning*, Marseille, 2014.
- [158] T. Rogge, "Effizienzsteigerung der nassen Rauchgasentschwefelung durch den Einsatz von Additiven", Bachelor-Thesis, IFK, Universität Stuttgart, 2013.