



Beatrice S. Eibl, BSc

# **Phänomenologie der Adsorption und Desorption von Quecksilber aus wässriger Lösung an Aktivkohle und thermodynamische Interpretations- und Modellansätze**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technische Universität Graz**

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, September 2014

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, .....

.....

(date)

(signature)

## Kurzfassung

Die Verbrennung von quecksilberhaltiger Kohle in Kraftwerken führt zur Freisetzung des giftigen Schwermetalls. Durch die Anwendung verschiedener Maßnahmen in den an Kohlekraftwerke angeschlossenen nassen Rauchgasentschwefelungsanlagen können Quecksilberemissionen reduziert werden. Eine dieser Maßnahmen stellt die Zudosierung von Aktivkohle in den Absorbersumpf der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) dar. Die bei Adsorption und Desorption von Quecksilber an Aktivkohle ablaufenden Mechanismen sind jedoch noch nicht ausreichend geklärt. Voraussetzung für eine adsorptive Hg-Abscheidung ist jedenfalls die Oxidation des Quecksilbers im Rauchgas zu wasserlöslichen Halogenverbindungen, um das Quecksilber im Absorber möglichst vollständig in die flüssige Phase überführen zu können.

Zur Auseinandersetzung mit der beschriebenen Thematik stehen für diese Arbeit theoretische Grundlagen, Informationen aus der Literatur und die Betriebserfahrungen des Auftraggebers zur Verfügung. Aus der Literatur und der thermodynamischen Analyse chemischer Reaktionen in Gas- und Flüssigphase geht hervor, dass eine fast vollständige Hg-Oxidation im Rauchgas durch Calciumbromid als Brennstoffzusatz sichergestellt werden kann. Quecksilber liegt außerdem hauptsächlich in Form von Halogenidkomplexen in der REA-Waschsuspension vor, da Halogenide dort in der Regel ausreichend vorhanden sind. Sulfit ist im Zusammenhang mit der Quecksilberabscheidung eine unangenehme Störgröße, weil es die Quecksilberverbindungen in der Waschlösung zu elementarem Hg reduzieren kann. In Folge wird das metallische Quecksilber in die Gasphase freigesetzt (Reemissionen).

Auf Basis der Literaturstudie und den thermodynamischen Untersuchungen wird als Adsorptionsmechanismus eine Kombination aus Chemisorption und Physisorption vorgeschlagen. Es erscheint plausibel, dass Quecksilberhalogenverbindungen in die Poren der Aktivkohle diffundieren, sich an der Oberfläche physikalisch anlagern und anschließend an der Adsorbensoberfläche reduziert werden.

## Abstract

The combustion of mercury-containing coal in power plants leads to a release of the toxic heavy metal. There are some processes to abate mercury emissions in the wet flue-gas desulphurization (FGD) units attached to coal-fired power plants. A possibility is the addition of activated carbon to the desulphurization plant. Unfortunately, the adsorption and desorption mechanisms of mercury on activated carbon have not yet been cleared up sufficiently. Anyhow, in order to remove mercury by adsorption, it is necessary to oxidize mercury by halogens in the flue gas. This way, the mercury is transformed into a water-soluble compound and it is possible to transfer almost the entire mercury into the liquid phase.

Theoretical principles, information from the literature and operating experience are available for the realization of this work. Based on literature data and the thermodynamic analysis of some gas and liquid phase chemical reactions it is evident that the addition of calcium bromide to the combustion leads to a nearly complete mercury oxidation in the flue gas. Due to a relatively high halide concentration in the FGD slurry the mercury exists mainly in the form of halide complexes. Sulfite is known to interfere with the mercury removal, because it is able to reduce mercury compounds to elemental mercury in the slurry. As a result, metallic mercury is discharged to the gas phase (re-emissions).

Based on the literature study and the thermodynamic analysis, a combination of chemisorption and physisorption is suggested as adsorption mechanism. Diffusion of mercury compounds into the activated carbon pores followed by physical adsorption and reduction of the compounds on the adsorbing surface seems to be plausible.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Aufgabenstellung.....	3
1.2	Gewählte Methode.....	3
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Grundlagen der Thermodynamik.....	4
2.1.1	Die Hauptsätze der Thermodynamik.....	4
2.1.2	Die Fundamentalgleichungen.....	5
2.2	Thermodynamik chemischer Reaktionen.....	7
2.2.1	Reaktionsenthalpie.....	7
2.2.2	Freie Reaktionsenthalpie.....	8
2.2.3	Reaktionsgleichgewicht.....	10
2.3	Elektrochemie.....	13
2.3.1	Das Redoxpotential.....	13
2.3.2	Pourbaix-Diagramme.....	15
2.4	Grundlagen der Adsorption.....	19
2.4.1	Thermodynamik der Adsorption.....	20
2.4.2	Technische Adsorbentien.....	24
2.5	Das Element Quecksilber und seine Eigenschaften.....	27
2.5.1	Toxizität.....	28
2.5.2	Gesetzliche Regelungen und Grenzwerte für Hg-Emissionen der Industrie.....	28
2.5.3	Physikalische und chemische Eigenschaften.....	30
2.5.4	Allgemeines zu Quecksilberverbindungen.....	31
2.5.5	Quecksilber und seine Halogenverbindungen in wässriger Lösung.....	31
2.5.6	Adsorption von Quecksilber.....	34
2.6	Wechselwirkungen an Fest-Flüssig-Grenzflächen.....	36
3	Literaturstudie.....	39
3.1	Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen und Nebenprodukten in Entschwefelungsanlagen.....	39
3.1.1	Beschreibung des kombinierten Verfahrens aus Riethmann [18].....	40
3.1.2	Verhalten von Quecksilber im Rauchgasweg (Quecksilberpfad).....	44
3.1.3	Überblick über die wichtigsten Bestandteile der REA-Suspension.....	46
3.1.4	Verhalten von Quecksilber in der REA-Suspension.....	48
3.1.5	Adsorption von Quecksilber in wässrigen Lösungen.....	50
3.1.6	Quecksilber-Reemissionen in der REA-Waschsuspension und ihre Einflussfaktoren.....	51
3.1.7	Ergebnisse aus der Arbeit von Riethmann und Diskussion einiger Aspekte.....	53

3.2	Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber und Quecksilberverbindungen an Aktivkohle in wässriger Lösung .....	62
3.2.1	Einfluss der Oberflächenbehandlung von Aktivkohle auf die HgCl <sub>2</sub> -Adsorption .....	62
3.2.2	Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Quecksilber(II)-Verbindungen und Aktivkohleoberfläche .....	63
3.2.3	Einfluss der Oberflächenladung auf die Adsorption von Quecksilberchlorokomplexen .....	65
3.2.4	Zusammenfassung weiterer Untersuchungsergebnisse.....	66
3.3	Untersuchungen zu Quecksilber-Reemissionen im Labormaßstab .....	67
3.4	Betriebliche Erfahrungswerte des Auftraggebers .....	70
3.4.1	Messung des Zeta-Potentials von Aktivkohle in Salzlösungen .....	72
3.4.2	Waschlösung der Rauchgasentschwefelungsanlage .....	73
3.4.3	Hg-Desorption in der Abwasserreinigungsanlage .....	76
3.4.4	Identifikation primärer Einflussgrößen der Quecksilberadsorption .....	76
4	Strukturierte Analyse der Quecksilberchemie .....	77
4.1	Reaktionen und Wechselwirkungen in der Gasphase.....	77
4.1.1	Schlussfolgerungen.....	82
4.1.2	Gesamtübersicht der untersuchten Gasphasenreaktionen .....	84
4.2	Reaktionen und Wechselwirkungen in der wässrigen Phase .....	86
4.2.1	Einleitende Erläuterungen zum Redoxpotential .....	86
4.2.2	Quecksilberionen.....	89
4.2.3	Verbindungen des Quecksilbers mit Halogenen, Hydroxid und Sulfit.....	89
4.2.4	Schwefelverbindungen in REA-Suspensionen.....	94
4.2.5	Wechselwirkungen von Quecksilberverbindungen und Sulfit-Ionen .....	96
4.2.6	Wechselwirkungen von Quecksilber und Eisenhydroxid .....	98
4.2.7	Betrachtungen im Zusammenhang mit Quecksilber-Reemissionen.....	98
4.2.8	Wechselwirkungen mit Natriumhypochlorit (Quecksilber-Desorption) .....	99
4.2.9	Wechselwirkungen mit Additiven als Alternative zum Einsatz eines Adsorbens .....	101
4.2.10	Schlussfolgerungen.....	102
4.2.11	Gesamtübersicht der untersuchten Flüssigphasenreaktionen .....	103
4.3	Mechanismus der Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle .....	107
5	Zusammenfassung.....	112
6	Ausblick.....	115
7	Literaturverzeichnis.....	116
8	Symbolverzeichnis .....	122
9	Abbildungsverzeichnis .....	125
10	Tabellenverzeichnis.....	125

## 1 Einleitung

Im Zuge der thermischen Verwertung von Steinkohle kommt es zur Freisetzung von Quecksilber. Die vor allem in Europa und den USA stetig sinkenden Grenzwerte für Emissionen des toxischen Schwermetalls machen in Kohlekraftwerken zunehmend den Einsatz von Technologien speziell zur Abtrennung von Quecksilber erforderlich.

Die ANDRITZ Energy & Environment GmbH ist als Anbieter von Rauchgasreinigungsanlagen für Kraftwerke mit der Technologie der Quecksilberabscheidung konfrontiert.

Quecksilber ist das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall. Es siedet bei atmosphärischem Druck bereits bei einer Temperatur von 356,6°C. Das Edelmetall hat eine relativ hohe Flüchtigkeit. [1] Aufgrund dieser Eigenschaften finden Quecksilberemissionen aus Großfeuerungsanlagen ohne weitere Maßnahmen beinahe ausschließlich über den Rauchgasweg statt.

Moderne Rauchgasreinigungsanlagen in Kohlekraftwerken sind häufig mit Elektro- oder Schlauchfilter, DeNO<sub>x</sub>-Katalysator und nasser Entschwefelungsanlage zur Entfernung von Staub, Stickstoffoxiden und Schwefeloxiden ausgestattet. Bereits der Einsatz dieser Verfahren ohne weitere technologische Maßnahmen führt in der Regel zu einer deutlichen Minderung der aus dem Brennstoff freigesetzten Quecksilberemissionen, die im Bereich von ungefähr 10 bis 60 µg/Nm<sup>3</sup> [2] im trockenen Rauchgas liegen.

In Europa setzen moderne Abgasreinigungssysteme für Kohlekraftwerke zur Abtrennung partikulärer Stoffe (Entstaubung) neben elektrostatischen Abscheideverfahren filternde Verfahren (Grundoperation Filtration), und für gasförmige Stoffe die Grundoperationen Absorption, Adsorption und Kondensation ein.

Mit der Abscheidung partikulärer Stoffe kann die Abscheidung adsorptiv gebundener gasförmiger Stoffe einhergehen.

In den Abgasen der Kohleverbrennung sind neben elementarem Quecksilber auch Quecksilberverbindungen enthalten, dazu zählen insbesondere Quecksilberhalogenide wie HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub> und HgI<sub>2</sub>. Diese Spezies unterscheiden sich signifikant in ihren

Abscheideeigenschaften wie Adsorbierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser. Daher ist je nach vorliegender Quecksilberspezies ein angepasstes Abscheideverfahren erforderlich.

Das in Rauchgasen von Kohlekraftwerken aus dem Brennraum austretende Quecksilber liegt aufgrund der hohen Temperaturen zunächst elementar vor. Im nachfolgenden Rauchgasweg entstehen Quecksilberverbindungen, die weitgehend wasserlöslich sind. Diese werden vorwiegend im Absorber abgeschieden und akkumulieren im Sumpf des Absorbers, wo eine Aktivkohledosierung zur adsorptiven Bindung der Quecksilberspezies führt. Das Schadstoffhandling ist mit der Adsorption des Quecksilbers jedoch noch nicht abgeschlossen. Es ist in weiterer Folge eine Abtrennung der quecksilberbeladenen Aktivkohlepartikel aus der flüssigen Phase erforderlich, um in der Abwasseraufbereitungsanlage eine Aufkonzentrierung und gezielte Entsorgung des kontaminierten Schlammes zu ermöglichen.

In den letzten 50 Jahren wurden in diesem Bereich sehr komplexe Gesamtsysteme entwickelt, die auf die Natur der einzelnen Schadstoffe eingehen und zu ihrer Abscheidung eine Kombination thermischer, mechanischer und chemischer Grundoperationen einsetzen.

## 1.1 Aufgabenstellung

Das Element Quecksilber erfährt in dieser Arbeit besondere Beachtung. Die Auseinandersetzung mit seiner Chemie und der damit verbundenen chemischen Thermodynamik stellt die zentrale Aufgabenstellung der vorliegenden Masterarbeit dar. Der Fokus liegt auf dem Verhalten des Quecksilbers am Rauchgasweg und in der Waschsuspension einer Rauchgasentschwefelungsanlage (REA). Die Untersuchungen sollen insbesondere Aussagen zur Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle in REA-Waschlösungen ermöglichen.

## 1.2 Gewählte Methode

Um diese Thematik umfassend und strukturiert zu bearbeiten, bietet sich folgende Strategie an:

Einführend sind die Grundlagen zu den unterschiedlichen Themengebieten, die für die Durchführung dieser Arbeit wesentlich sind, zusammengefasst.

Der erste zentrale Themenblock beinhaltet den Stand der Technik der Rauchgasreinigung mit besonderer Berücksichtigung von Quecksilber. Es werden die Quecksilber-Austragspfade und die Stabilität der Produkte betrachtet. Eine Literaturstudie zur Quecksilberadsorption an Aktivkohle in wässriger Lösung soll einen Überblick über den Stand des Wissens bieten.

Die Chemie des Quecksilbers bildet den Kern des zweiten Teils der Arbeit. Es wird mit Hilfe der Thermodynamik analysiert, unter welchen Bedingungen das Quecksilber in Gas- und Flüssigphase elementar vorliegt und wann es mit Halogeniden und anderen Reaktionspartnern stabile Verbindungen eingeht. Abschließend erfolgt als zentrale Aufgabenstellung dieser Masterarbeit die Diskussion und Gegenüberstellung von praktischen Erfahrungen und thermodynamischen Grundlagen. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse werden Mechanismen der Quecksilberadsorption an Aktivkohle in wässriger Lösung vorgeschlagen und diskutiert.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Thermodynamik

#### 2.1.1 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Auf Basis des (P,V,T)-Variablenraums mit Druck, Volumen und Temperatur als Systemeigenschaften und Arbeit und Wärme als Übertragungsformen von Energie über die Systemgrenzen lassen sich die Hauptsätze der Thermodynamik formulieren [3]:

1. Hauptsatz (Energieerhaltungssatz):

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

Mit dem ersten Hauptsatz ist die innere Energie  $U$  als der Energieinhalt eines Systems definiert, der als Wärme  $Q$  und Arbeit  $W$  mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Er legt fest, dass verschiedene Energieformen ineinander übergeführt werden können. Die Maßeinheit der angeführten Energieformen ist Joule (J) bzw. Newtonmeter (Nm). [3,4]

In der Thermodynamik ist vor allem die Volumenarbeit bedeutend. Wird beispielsweise durch die Änderung der Lage eines Kolbens ein Medium komprimiert oder expandiert, errechnet sich die verrichtete Arbeit des reversiblen Prozesses aus dem Druck  $P$  und der Volumenänderung  $dV$  [4]:

$$dW = -P \cdot dV \quad (2.2)$$

Das Minuszeichen ergibt sich durch die Festlegung, dass jede dem System zugeführte Arbeit positiv und jede vom System geleistete Arbeit negativ sein soll. Wird das Medium also durch den Kolben komprimiert, ist die Volumenänderung negativ und  $dW$  wird positiv, da Arbeit zugeführt wurde. [4]

Die Entropie  $S$  mit der Maßeinheit J/K ist eine weitere Zustandsgröße, die es ermöglicht, den Anteil der inneren Energie zu berechnen, der auch bei reversibler Führung eines Prozesses nicht in Arbeit umgewandelt werden kann [4]:

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} \quad (2.3)$$

Damit kann der 2. Hauptsatz (Entropiesatz) formuliert werden:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV \quad (2.4)$$

Manche Prozesse können nur in eine Richtung ablaufen, man spricht hier von der Qualität verschiedener Energieformen. Prozesse sind nur möglich, wenn die Änderung der Gesamtentropie  $dS$  größer als Null ist. [3]

### 2.1.2 Die Fundamentalgleichungen

Die Formulierung der Hauptsätze der Thermodynamik in den Gleichungen (2.1) und (2.4) beschreibt primär Austauschvorgänge zwischen System und Umgebung. Die Erweiterung des zweiten Hauptsatzes um die Stoffmenge  $N$  durch Gibbs ermöglicht die Berücksichtigung von Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen. Die so erhaltene Gleichung ist die Gibbssche Fundamentalgleichung [3]:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dN_i \quad (2.5)$$

Die mit dieser Gleichung eingeführte Größe  $\mu_i$  mit der Maßeinheit J/mol wird als chemisches Potential bezeichnet und kann als treibende Kraft für die Stoffmengenänderungen interpretiert werden. [3]

Die Gibbssche Fundamentalgleichung kann auch in integraler Form dargestellt werden:

$$U = T \cdot S - P \cdot V + \sum \mu_i \cdot N_i \quad (2.6)$$

Die dargestellte Formulierung enthält die gesamte thermodynamische Information über Gleichgewichtszustände. Sie wird in dieser Form jedoch nur selten angewandt, da die Werte der nicht direkt messbaren Zustandsgrößen Entropie und innere Energie bekannt sein müssen. Aus diesem Grund wurden mit den Gibbs-Helmholtz-Gleichungen (Gleichungen (2.7) bis (2.9)) weitere thermodynamische Funktionen definiert. [4]

$$H \equiv U + P \cdot V \quad (2.7)$$

$$A \equiv U - T \cdot S \quad (2.8)$$

$$G \equiv H - T \cdot S \quad (2.9)$$

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichungen verknüpfen die sogenannten thermodynamischen Potentiale innere Energie  $U$ , Enthalpie  $H$ , Helmholtzsche Energie  $A$  und Gibbssche Enthalpie  $G$ . [4]

Der Gibbsschen oder auch freien Enthalpie soll hier besondere Beachtung zukommen, da sie die Grundlage der Gleichgewichtsberechnung bei Phasen- und Reaktionsgleichgewichten bildet. [4]

Gleichung (2.9) veranschaulicht, dass die Gibbssche Enthalpie – als Ergebnis der Enthalpie  $H$  als Maß für den Energieinhalt eines thermodynamischen Systems abzüglich des Energieanteils  $T \cdot S$ , der auch bei reversibler Prozessführung nicht in Energie umgewandelt werden kann (siehe auch Gl. (2.3)) – der tatsächlich nutzbaren Energiemenge und somit der Arbeitsfähigkeit entspricht. [4]

Das totale Differential von Gleichung (2.9) in Kombination mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung in differentieller Form (Gl. (2.5)) zeigt, dass die Gibbssche Enthalpie eine Funktion des Drucks, der Temperatur und der Molmengen ist. [4]

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum \mu_i \cdot dN_i \quad (2.10)$$

Die so erhaltene Gleichung wird ebenfalls Fundamentalgleichung genannt, da (nach der Transformation des Variablenraums) die gesamte thermodynamische Information der Gibbsschen Fundamentalgleichung nach wie vor erhalten ist. Aus Gleichung (2.10) ergeben sich folgende wichtige Zusammenhänge [4]:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (2.11)$$

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (2.12)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (2.13)$$

Aus Gleichung (2.13) folgt, dass für Reinstoffe das chemische Potential der molaren freien Enthalpie entspricht [4]:

$$\mu = g \quad (2.14)$$

## 2.2 Thermodynamik chemischer Reaktionen

### 2.2.1 Reaktionsenthalpie

Die Wärmetönung einer Reaktion ergibt sich aufgrund unterschiedlicher Enthalpien der Produkte und Edukte und hängt von Temperatur und Druck ab. [4]

Für eine bei konstantem Druck ablaufende Reaktion in einem offenen System kann die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  aus den Bildungsenthalpien der Reaktionspartner berechnet werden. Die Reaktionsenthalpie ist jene Enthalpieänderung, die bei der Durchführung einer Reaktion von Einsatzprodukten unter Bildung der gewünschten Endprodukte auftritt. Sie ist aber unabhängig vom Reaktionsweg, die Reaktionsenthalpie ist lediglich von Ausgangszustand und Endzustand abhängig (Satz von Hess). [5]

Die Bildungsenthalpie einer Verbindung entspricht der Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion aus den Elementen. Um Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wird die Bildungsenthalpie unter Standardbedingungen für die stabilste Modifikation der Verbindung und bei Lösungen für die Aktivität von 1 mol/l als Standardbildungsenthalpie angegeben. Der Standardzustand ist bei einer Temperatur von 298,15 K und einem Druck von 1,013 bar definiert. [4,5]

Die Standardbildungsenthalpie ist für eine Vielzahl von Verbindungen bei unterschiedlichen Aggregatzuständen in Tabellenwerken und Stoffdatenbanken aufgelistet. Den Standardbildungsenthalpien der Elemente in ihrer stabilen Form wird willkürlich der Wert Null zugewiesen, da ein Element nicht durch chemische Reaktion in ein anderes Element umgewandelt werden kann. [4,5]

Aus der Standardbildungsenthalpie kann eine Aussage über die Stabilität einer Verbindung abgeleitet werden: je negativer die Standardbildungsenthalpie einer Verbindung, desto stabiler ist die Verbindung. [5]

Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^0$  [J/mol] ergibt sich aus der Summe der Standardbildungsenthalpien  $\Delta_F H_i^0$  [J/mol] der beteiligten Verbindungen multipliziert mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  aus der Reaktionsgleichung [4]:

$$\Delta_R H^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta_F H_i^0 \quad (2.15)$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten sind dabei vorzeichenbehaftet in die Gleichung einzusetzen, die Koeffizienten der Einsatzprodukte besitzen ein negatives und jene der Endprodukte ein positives Vorzeichen. [4,5]

Die Reaktionsenthalpie kann auch aus den Standardbildungsenthalpien berechnet werden, wenn die Reaktion nicht unter Standardbedingungen abläuft, da die temperaturbedingten Abweichungen sich ähnlich verhalten. Man bedient sich dabei der 1. Ullichschen Näherung, die besagt, dass die Reaktionsenthalpie näherungsweise keine Funktion der Temperatur ist. [5]

Die Reaktionsenthalpie ist für exotherme Reaktionen (Reaktion läuft unter Freisetzung von Wärme ab) negativ und für endotherme Reaktionen (Reaktion läuft nur unter Zufuhr von Wärme ab) positiv. [5]

### 2.2.2 Freie Reaktionsenthalpie

Die maximale Arbeit, die ein System verrichten kann, nennt man Arbeitsfähigkeit des Systems. Bei chemischen Reaktionen wird die Arbeitsfähigkeit mit der freien Reaktionsenthalpie bzw. Gibbsschen Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  beschrieben (analog zur freien Enthalpie  $G$  – siehe Gleichung (2.9) und dazugehörige Ausführungen). Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ist demnach gleich der Differenz der Arbeitsfähigkeit des Endzustandes und des Ausgangszustandes. [5]

Grundsätzlich sollte die Arbeitsfähigkeit eines Systems gleich groß sein wie die Reaktionsenthalpie, wenn der gleiche Ausgangs- und Endzustand gegeben ist. Tatsächlich ist das Ausmaß an Energie, das übertragen werden kann, von der Art der Übertragungsform abhängig. Wie bereits oben beschrieben ist nur ein Teil der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme zur Arbeitsverrichtung nutzbar. [5]

Die Reaktionsenthalpie setzt sich also zusammen aus der freien Reaktionsenthalpie, die in Arbeit umgewandelt werden kann und der gebundenen Enthalpie, die nicht in Arbeit umgewandelt werden kann. Wie die Reaktionsenthalpie ist auch die freie Reaktionsenthalpie stoffmengenbezogen und hat die Maßeinheit J/mol. [5]

Die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  lässt sich in analoger Weise wie die Standardreaktionsenthalpie über die freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta_F G_i^0$  berechnen (Gl. (2.16)). [4]

$$\Delta_R G^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta_F G_i^0 \quad (2.16)$$

Der Standardzustand ist hier gleich wie zuvor gewählt und die freie Standardbildungsenthalpie der Elemente in ihrer stabilen Form wird ebenfalls willkürlich Null gesetzt. Die freien Standardbildungsenthalpien für Verbindungen in unterschiedlichen Aggregatzuständen sind ebenfalls in Tabellenwerken zu finden. [4]

Ist die Änderung der freien Reaktionsenthalpie negativ, kann eine Reaktion grundsätzlich freiwillig bzw. spontan ablaufen (exergonische Reaktion). Bei positiver freier Reaktionsenthalpie (endergonische Reaktion) ist  $\Delta_R G$  ein Maß für das Minimum an Arbeit, das für das Ablaufen der Reaktion verrichtet werden muss. Hat die freie Reaktionsenthalpie den Wert Null, liegt ein Gleichgewichtszustand vor. [5,6]

Die freie Reaktionsenthalpie liefert also Informationen über die Spontaneität von Prozessen und sagt daher auch etwas über die Stabilität von Verbindungen im Zusammenhang mit einer chemischen Reaktion aus. Sie gibt aber keine Auskunft über die Geschwindigkeit, mit welcher eine Reaktion abläuft. Bei allen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ablaufenden spontanen Prozessen nimmt die freie Reaktionsenthalpie immer ab. [6]

Die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie wird durch die Gibbs-Helmholz-Gleichung (entsprechend Gl. (2.9)) beschrieben [4,5]:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (2.17)$$

Wenn der betrachtete Temperaturbereich nicht zu groß ist, kann die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie vernachlässigt werden. [4]

Die Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S^0$  kann aus den Standardentropien  $S_i^0$  der beteiligten Einsatz- und Endprodukte mithilfe ihrer vorzeichenbehafteten stöchiometrischen Koeffizienten ermittelt werden (Gl. (2.18)). [5]

$$\Delta_R S^0 = \sum \nu_i \cdot S_i^0 \quad (2.18)$$

Bei einer freiwillig ablaufenden Reaktion nimmt die Entropie zu und die Entropieänderung besitzt ein positives Vorzeichen. Die Standardreaktionsentropie ist wie die Standardreaktionsenthalpie in einem weiten Bereich temperaturunabhängig. [5]

Es ist zu beachten, dass bei den thermodynamischen Größen Enthalpie, freie Enthalpie und Entropie in Zusammenhang mit chemischen Reaktionen stets Differenzen betrachtet werden und keine absoluten Werte. Spricht man also beispielsweise von der freien Reaktionsenthalpie einer Reaktion, ist damit die Änderung der freien Enthalpie des Systems zwischen Ausgangs- und Endzustand gemeint.

### 2.2.3 Reaktionsgleichgewicht

Die chemische Thermodynamik beschreibt das Gleichgewicht mehrerer Komponenten (Index  $i$ ) zwischen den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  mit den Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2.19)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (2.20)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.21)$$

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist also dadurch charakterisiert, dass Drücke, Temperaturen und chemische Potentiale der Komponenten in den verschiedenen Phasen die gleichen Werte aufweisen. [4]

Das Reaktionsgleichgewicht legt nun den Schwerpunkt auf das chemische Potential, also die Stoffumwandlung der Komponenten. Haben die in einem geschlossenen System vorhandenen Reaktionspartner den Gleichgewichtszustand erreicht, liegen sie in gleichbleibenden Konzentrationen (Aktivitäten) vor. Der Zustand ist charakteristisch für das betrachtete System. [5]

Das Verhalten von Reaktionssystemen gegenüber Konzentrations-, Temperatur- und Druckänderungen gehorcht dem Prinzip des kleinsten Zwanges (Prinzip von Le Châtelier). Jedes System strebt einen Zustand minimaler freier Reaktionsenthalpie (Gleichgewichtszustand) an. Die Lage des Minimums ist systemspezifisch und liegt für irreversible Reaktionen entweder auf der Eduktseite oder auf der Produktseite und für reversible Reaktionen zwischen diesen Extremwerten. [5]

Aus der freien Standardreaktionsenthalpie kann eine wesentliche Größe im Zusammenhang mit dem Reaktionsgleichgewicht berechnet werden: die Gleichgewichts- bzw. Massenwirkungskonstante  $K$ . Diese Konstante setzt die Konzentrationen der im chemischen Gleichgewicht stehenden Spezies ins Verhältnis und dient auch zur Bestimmung des maximal erreichbaren Umsatzes. [4,5]

Die freie Reaktionsenthalpie kann für andere Bedingungen als den Standardzustand mithilfe der freien Standardreaktionsenthalpie und der Konzentrationen und stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionspartner ermittelt werden (Gleichung (2.22)). In dieser Gleichung entspricht  $R$  der allgemeinen Gaskonstante (8,314 J/(mol K)) und  $c$  der Konzentration (Maßeinheit mol/l). Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, gilt im Gleichgewichtszustand  $\Delta_R G = 0$ . [6]

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod (c_i)^{\nu_i} \quad (2.22)$$

Gleichung (2.22) ist genau genommen über das Produkt der Aktivitäten definiert. Hier wurde das Produkt der Konzentrationen eingesetzt, da in sehr verdünnten Systemen und bei Reinstoffen die Aktivität der Konzentration gleichgesetzt werden kann.

Die Gleichgewichtskonstante ist mit der thermodynamischen Größe  $\Delta_R G^0$  folgendermaßen verknüpft [5]:

$$\Delta_R G^0 = -R \cdot T_0 \cdot \ln K(T_0) \quad (2.23)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist temperaturabhängig und wird als das Produkt der Konzentrationen  $c$  der an der Reaktion beteiligten Stoffe potenziert mit ihren (vorzeichenbehafteten) stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$  formuliert [5]:

$$K = \prod (c_i)^{\nu_i} \quad (2.24)$$

Somit lässt sich Gleichung (2.23) aus Gleichung (2.22) für den Gleichgewichtszustand ( $\Delta_R G = 0$ ) und unter Berücksichtigung von Gleichung (2.24) ableiten. Es ist zu beachten, dass Gleichung (2.23) nur im Gleichgewichtszustand gültig ist. Gleichung (2.22) hingegen ist allgemein gültig, also auch wenn Ausgangsstoffe und Produkte der chemischen Reaktion nicht im Gleichgewicht stehen.

Für eine reversible Reaktion  $|v_A| A + |v_B| B \rightleftharpoons |v_C| C + |v_D| D$  mit den Einsatzprodukten A und B und den Endprodukten C und D lautet die Gleichgewichtskonstante somit:

$$K = \frac{(c_C)^{\nu_C} \cdot (c_D)^{\nu_D}}{(c_A)^{\nu_A} \cdot (c_B)^{\nu_B}} \quad (2.25)$$

Damit wird sichtbar, dass die Gleichung das Massenwirkungsgesetz beschreibt, welches besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen der Endprodukte zu den Ausgangsstoffen im Gleichgewichtszustand konstant ist. [5]

Aus der tabellierten molaren freien Standardreaktionsenthalpie kann entsprechend Gleichung (2.23) der Wert der Gleichgewichtskonstante bei 298,15 K bzw. 25°C (Standardtemperatur  $T_0$ ) ermittelt werden. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für eine andere Temperatur kann mithilfe der van't Hoff-Gleichung durchgeführt werden [4]:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{R \cdot T^2} \quad (2.26)$$

Aus Gleichung (2.26) ist erkennbar, dass die Gleichgewichtskonstante im Falle exothermer Reaktionen (negative Reaktionsenthalpie) mit steigender Temperatur kleinere Werte annimmt. Das bedeutet, dass der maximal erreichbare Umsatz (Gleichgewichtsumsatz) bei exotherm reversiblen Reaktionen mit steigender Temperatur sinkt. Im Falle endotherm reversibler Reaktionen verhält es sich umgekehrt. Bei sehr hohen bzw. sehr niedrigen Temperaturen liegt das Gleichgewicht in diesen Fällen stark auf einer Seite der Reaktionsgleichung, so dass man von nahezu vollständigem Umsatz bzw. keinem Umsatz sprechen kann. [4]

Ist die Standardreaktionsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich konstant oder ist die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R H^0$  vernachlässigbar, lässt sich Gleichung (2.26) sofort integrieren und man erhält [4]:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) - \frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.27)$$

Ist jedoch die Standardreaktionsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich nicht konstant, so kann die Temperaturabhängigkeit mit der Kirchhoffschen Gleichung beschrieben werden, worauf hier nicht näher eingegangen wird.

Über die freie Standardreaktionsenthalpie oder die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion bei Standardtemperatur ist man in der Lage das Ausmaß des Ablaufes einer Reaktion zu beurteilen. Ist die Gleichgewichtskonstante größer als 1 bzw. die freie Reaktionsenthalpie kleiner als 0, dann ist die Lage des chemischen Gleichgewichts auf

der Seite der Produkte, im umgekehrten Fall überwiegen die Edukte im Gleichgewicht. Bei einer freien Reaktionsenthalpie, deren Wert kleiner als  $-60 \text{ kJ}$  pro Formelumsatz (FU) ist ( $K > 10^{10}$ ), läuft die Reaktion nahezu vollständig ab; ist der Wert größer als  $60 \text{ kJ/FU}$  ( $K < 10^{-10}$ ), findet praktisch keine Reaktion statt, die Reaktion ist also in beiden Fällen irreversibel. Zwischen diesen Extremwerten liegen Produkte und Edukte im Gleichgewicht vor, bei positivem Vorzeichen von  $\Delta_R G^0$  überwiegen die Ausgangsstoffe, bei negativem die Endprodukte. [5]

## 2.3 Elektrochemie

### 2.3.1 Das Redoxpotential

Reduktions-Oxidations-Reaktionen bzw. Redoxreaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen sich die Oxidationsstufen von Atomen ändern. Nimmt die Oxidationsstufe einer Substanz zu, wird sie oxidiert (Elektronenabgabe), bei einer Abnahme der Oxidationsstufe wird die Substanz reduziert (Elektronenaufnahme). [6]

Das Redoxpotential mit der Maßeinheit Volt ist ein Maß für die treibende Kraft beim Ablauf einer Redoxreaktion und gibt an, ob eine Reaktion spontan abläuft. Die Oxidations- oder Reduktionswirkung eines Redoxpaares ist über das Redoxpotential quantifizierbar. Ein positives Redoxpotential indiziert oxidierende Wirkung, während negative Potentialwerte reduzierende Eigenschaften beschreiben. [6,7]

Das Redoxpotential kann auch als Arbeitsfähigkeit in Form einer Spannung betrachtet werden. Dass die freie Reaktionsenthalpie ein Maß für die Arbeitsfähigkeit eines Systems ist, wurde bereits festgestellt. Es muss also eine Beziehung zwischen diesen beiden Größen existieren.

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (2.28)$$

Gleichung (2.28) verknüpft die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  mit dem Redoxpotential  $\Delta E$  über die Faradaykonstante  $F$  und die Anzahl  $z$  der in der Reaktion übertragenen Elektronen. Die Faradaykonstante entspricht der elektrischen Ladungsmenge von einem Mol Elektronen und beträgt  $96485 \text{ A s/mol}$ . [6,7]

Da die Anzahl der übertragenen Elektronen und die Faradaykonstante positive Werte darstellen, bedeutet eine negative freie Reaktionsenthalpie ein positives Redoxpotential und umgekehrt. Eine chemische Reaktion mit einer negativen freien Reaktionsenthalpie kann spontan ablaufen, also weist ein positives Redoxpotential ebenfalls auf einen spontan ablaufenden Prozess hin. [6]

Für Standardbedingungen gilt Gleichung (2.28) gleichermaßen:

$$\Delta_R G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 \quad (2.29)$$

$\Delta E^0$  wird als Standard-Redoxpotential oder Normalpotential bezeichnet. Das Standard-Redoxpotential einer einfachen chemischen Reaktion kann bestimmt werden, indem man die Reaktion in eine Oxidations-Halbreaktion und eine Reduktions-Halbreaktion aufteilt und die Normalpotentiale  $E^0$  der Halbreaktionen einem Tabellenwerk entnimmt. Anschließend lässt sich das Standard-Redoxpotential  $\Delta E^0$  der betrachteten Reaktion berechnen [6]:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Reduktion}) - E^0(\text{Oxidation}) \quad (2.30)$$

Ausgehend von der freien Reaktionsenthalpie (Gleichung (2.22)) können das Redoxpotential und die Konzentrationen der Reaktionspartner mithilfe der Gleichungen (2.28) und (2.29) verknüpft werden:

$$\begin{aligned} \Delta_R G &= \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod (c_i)^{\nu_i} \\ -z \cdot F \cdot \Delta E &= -z \cdot F \cdot \Delta E^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod (c_i)^{\nu_i} \end{aligned}$$

Die Auflösung obiger Gleichung nach dem Redoxpotential führt auf die Nernst-Gleichung:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod (c_i)^{\nu_i} \quad (2.31)$$

Ersetzt man den natürlichen Logarithmus durch den dekadischen Logarithmus (Faktor 2,303) und setzt man für allgemeine Gaskonstante, Standardtemperatur und Faradaykonstante Werte ein, erhält man eine vereinfachte Form der Nernst-Gleichung (Gl. (2.32)). [6]

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0592}{z} \cdot \log \prod (c_i)^{\nu_i} \quad (2.32)$$

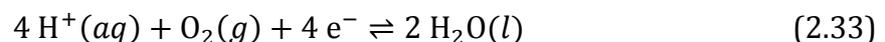
Das Redoxpotential ist eine in Bezug auf chemische Reaktionen intensive Größe, die Multiplikation einer chemischen Gleichung mit einem bestimmten Faktor beeinflusst seinen Wert also nicht. Die freie Reaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante sind im Gegensatz dazu extensive Größen. [6]

Das Redoxpotential ist ein einfach zu messender Wert, wohingegen die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten durch Messung der Konzentrationen von Edukten und Produkten im Gleichgewicht sich mitunter sehr schwierig gestalten kann. Somit ist die Redoxpotentialmessung zur Beurteilung eines Reaktionsablaufs oftmals zu bevorzugen. [6]

### 2.3.2 Pourbaix-Diagramme

Ein Pourbaix-Diagramm ist nach [8] eine graphische Darstellung des Bereiches stabiler elektrochemischer Gleichgewichtsphasen in einem Diagramm mit den Achsen Redoxpotential und pH-Wert (vgl. [9]). Die Linien in einem Pourbaix-Diagramm sind Grenzen zwischen Bereichen dominierender Phasen oder Spezies [10].

An dieser Stelle soll die Konstruktion eines Pourbaix-Diagrammes exemplarisch für die Bildung von Wasser bei 25°C veranschaulicht werden. Die Reaktion verläuft entsprechend Gleichung (2.33). Mithilfe der Nernst-Gleichung kann für diese Redoxreaktion die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert formuliert werden.



Die Gleichgewichtskonstante bzw. das Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner lautet für diese Gleichung:

$$K = \prod (c_i)^{\nu_i} = \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c_{\text{H}^+})^4 \cdot c_{\text{O}_2}} \quad (2.34)$$

Da sich die H<sub>2</sub>O-Konzentration bei Ablauf der Reaktion nicht ändert, kann der Wert auf die linke Seite (in die Gleichgewichtskonstante) gezogen werden und muss nicht weiter berücksichtigt werden.

Die O<sub>2</sub>-Konzentration hängt unmittelbar vom Partialdruck des Sauerstoffs ab. Ist in der Luft ausreichend Sauerstoff vorhanden, kann der O<sub>2</sub>-Partialdruck ebenfalls als konstant betrachtet werden und fällt aus der Gleichung heraus.

Damit ist die Gleichgewichtskonstante nur von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängig. Eingesetzt in Gleichung (2.31) erhält man:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{[H^+]^4} = \Delta E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln([H^+]^4) \quad (2.35)$$

In Gleichung (2.35) kommt eine alternative Notation für die Konzentration zum Einsatz: [H<sup>+</sup>] ist gleichbedeutend mit der Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen c<sub>H<sup>+</sup></sub>.

Das Normalpotential  $\Delta E^0$  der vorliegenden Reaktion ist tabelliert und beträgt +1,23 V [6]. Es werden 4 Elektronen übertragen. Die Temperatur ist mit 25°C bereits festgelegt und die allgemeinen Konstanten R und F sind bekannt. In Gleichung (2.35) eingesetzt ergibt sich:

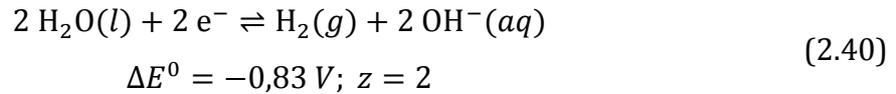
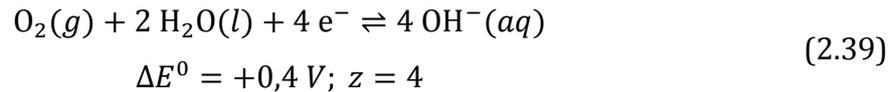
$$\Delta E = 1,23 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{4 \cdot 96485} \cdot \ln([H^+]^4) \quad (2.36)$$

Da der pH-Wert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration (in mol/l) definiert ist, ist mit Gleichung (2.36) die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert beispielhaft für die betrachtete chemische Reaktion formuliert. Durch geringfügige Umformungen kann diese Abhängigkeit als Geradengleichung dargestellt werden (Gleichung (2.37)).

$$\Delta E = 1,23 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{4 \cdot 96485} \cdot 4 \cdot 2,303 \cdot (-pH) = 1,23 - 0,0592 \cdot pH \quad (2.37)$$

Im Zusammenhang mit dem Pourbaix-Diagramm für die Bildung von Wasser werden noch drei weitere Reaktionen betrachtet, welche auch die Bildung von Wasserstoff und Hydroxid-Ionen berücksichtigen. Zu den Reaktionsgleichungen (2.38), (2.39) und (2.40) sind auch die Normalpotentiale und die Anzahl der übertragenen Elektronen vermerkt. [6,10]





Um die Gleichungen für das Pourbaix-Diagramm zu ermitteln, kann für diese drei Redoxreaktionen analog vorgegangen werden. Aus der Reaktion (2.38) lässt sich die Geradengleichung (2.41) ableiten.

$$\Delta E = -0,0592 \cdot pH \quad (2.41)$$

Die Gerade weist dieselbe Steigung wie Gleichung (2.37) auf. Der Achsenabschnitt hat den Wert 0, da es sich bei der zugehörigen Reaktion um die Referenz-Halbreaktion (Reduktion von  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$ ) handelt, welcher das Normalpotential von 0 V zugeordnet ist. [6]

Die Geradengleichungen für die Reaktionen (2.39) und (2.40) stimmen mit den Gleichungen (2.37) und (2.41) überein. Da in diesen beiden Reaktionen keine  $\text{H}^+$ -Ionen vorkommen, ist für diese Feststellung die Kenntnis des pOH-Werts notwendig. Er ist als der negative dekadische Logarithmus der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration definiert und direkt mit dem pH-Wert verknüpft. Gleichung (2.42) ist für eine Temperatur von 25°C gültig. [6]

$$pH + pOH = 14,00 \quad (2.42)$$

Bekanntlich liegen in wässriger Lösung im sauren Bereich ( $pH < 7$ ) mehr  $\text{H}^+$ -Ionen vor und im basischen ( $pH > 7$ ) mehr  $\text{OH}^-$ -Ionen. Dementsprechend laufen die Reaktionen (2.33) und (2.38) mit  $\text{H}^+$  als Reaktand bevorzugt im sauren Milieu ab und die Reaktionen (2.39) und (2.40) mit  $\text{OH}^-$  als Reaktand gelten im alkalischen Bereich. [10]

Somit kann das einfachste unter den Pourbaix-Diagrammen gezeichnet werden (Abbildung 2.1).

Die beiden Linien in der Darstellung unterteilen das Diagramm in Abbildung 2.1 in drei Bereiche, die die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der bei der Bildung von Wasser auftretenden Moleküle veranschaulichen. Zwischen den Linien ist das Wassermolekül thermodynamisch stabil, darüber und darunter sind es Sauerstoff und

Wasserstoff. Die strichlierte Linie steht für die Reaktionsgleichung (2.33) und die strichpunktierte Linie ist durch Reaktionsgleichung (2.38) beschrieben. [10]

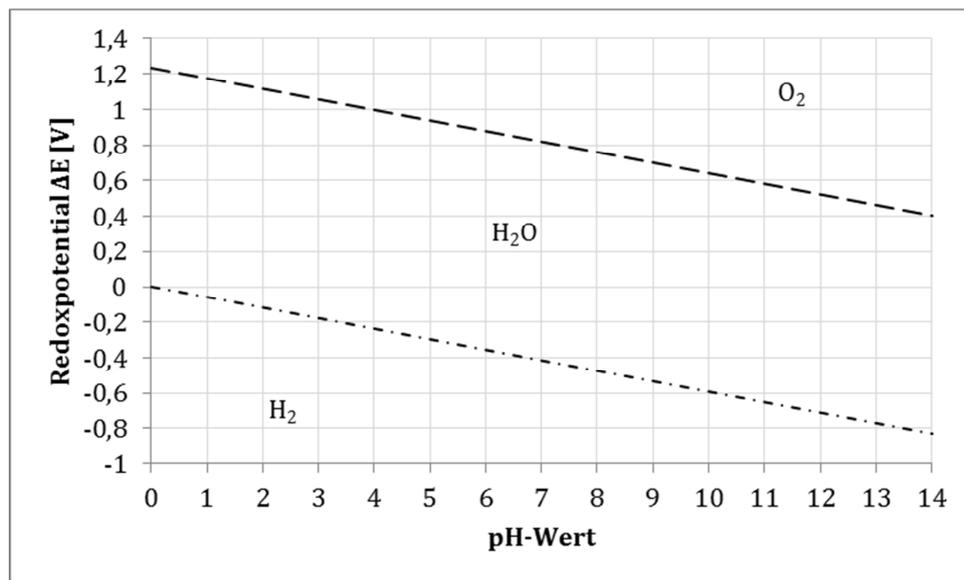


Abbildung 2.1: Pourbaix-Diagramm für Wasser

Wie aus Abbildung 2.1 hervorgeht, ist das Anodenpotential, also die Zersetzungsspannung für die anodische Abscheidung von O<sub>2</sub>, bei einem pH-Wert von pH = 0 auf Basis der Gleichung (2.33)  $\Delta E = \Delta E^0 = 1,23$  V. Mit steigendem pH-Wert sinkt das Zersetzungspotential entsprechend Gleichung (2.37) bis auf 0,40 V. Analoges gilt für die Kathodenreaktion (Gl. (2.38)), die Zersetzungsspannung für die kathodische Abscheidung von H<sub>2</sub> nimmt von 0 V bei pH = 0 auf -0,83 V bei pH = 14 ab.

Für die elektrolytische Zersetzung von Wasser muss nach Abbildung 2.1 im stromlosen Zustand eine Klemmenspannung von 1,23 V über den gesamten pH-Bereich überschritten werden. Unterhalb dieser Schwelle kann weder die Anoden- noch die Kathodenreaktion ausgelöst werden.

## 2.4 Grundlagen der Adsorption

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an einen Feststoff. Die Umkehrung der Adsorption ist die Desorption.

Den Feststoff, der das zu adsorbierende Molekül bindet, bezeichnet man als Adsorbens und das Molekül, das aus der fluiden Phase adsorbiert werden soll, ist das Adsorptiv. Ist das Molekül an das Adsorbens gebunden (adsorbiert), nennt man es Adsorpt. Den Komplex aus Adsorpt und Adsorbens fasst man unter dem Begriff Adsorbat zusammen. [11]

Das Adsorbens ist ein poröser Feststoff mit einer großen spezifischen Oberfläche und vielen homogenen und heterogenen aktiven Zentren, in denen freie Bindungen des Feststoffs zur Adsorption von Adsorptivmolekülen verfügbar sind. Adsorbenskörner verfügen über ein von außen zugängliches Porensystem, wodurch eine hohe innere Oberfläche und damit die große spezifische Oberfläche zustande kommt. [12]

In einem Adsorptionsprozess laufen neben der Adsorption selbst komplexe Stoff- und Wärmetransportvorgänge ab. Ein Adsorptivmolekül wandert aus der fluiden Phase an die Adsorbensoberfläche und diffundiert durch die Poren, bis es an ein aktives Zentrum gelangt und adsorbieren kann. Die Adsorption selbst ist ein exothermer Prozess, die freiwerdende Adsorptionswärme muss daher an die Adsorbensoberfläche geleitet und von dort weiter abtransportiert werden. [11]

Bei der physikalischen Adsorption (Physisorption) erfolgt die Bindung der angelagerten Moleküle durch elektrostatische Anziehungskräfte (Van-der-Waals-Kräfte) und die beteiligten Stoffe bleiben chemisch unverändert. Aufgrund der geringen Reichweite dieser Kräfte handelt es sich um eine lockere Bindung zwischen Adsorbens und Adsorptiv, die leicht wieder gelöst werden kann. Im Gegensatz dazu wirken bei der chemischen Adsorption (Chemisorption) Valenzkräfte zwischen Adsorbens und angelagerten Molekülen, die, wenn überhaupt, nur mit höherem Aufwand überwunden werden können, um Adsorbens und Adsorptiv wieder zu trennen. [12]

Bei der Adsorption in wässrigen Systemen kann im Gegensatz zur Gasphasenadsorption von isothermen Verhältnissen ausgegangen werden, da die Adsorptionswärme von der

flüssigen Phase durch ihre hohe volumetrische Wärmekapazität gut abtransportiert werden kann. Auch gibt es bei der Flüssigphasenadsorption durch die weniger ausgeprägte Phasengrenze keine Kondensationseffekte, die bei der Gasadsorption häufig zu einer verstärkten Wärmeentwicklung führen. [11]

Ein weiterer Unterschied ist die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten, welcher in der Flüssigphase um den Faktor  $10^4$  kleiner ist als in der Gasphase, die Diffusion verläuft also in Flüssigkeiten langsamer. In der Gasphase hat außerdem der Druck einen großen Einfluss auf die Adsorption, in Flüssigphasen ist die Druckabhängigkeit der Adsorption hingegen vernachlässigbar. [11]

Das Ziel der Desorption ist es, die Bindung zwischen Adsorptiv und Adsorbens zu lösen, die adsorbierten Moleküle werden also wieder freigesetzt und das Adsorbens wird dabei regeneriert. Die Desorption ist als Umkehrung der Adsorption ein endothermer Vorgang.

Gängige Verfahren bei Flüssigphasenadsorptionsprozessen sind Temperaturwechseldesorption und Verdrängungsdesorption. Das Temperaturwechselverfahren beinhaltet die Erhitzung des Adsorbens zur Senkung der Aufnahmekapazität für das Adsorptiv. Bei der Verdrängungsdesorption werden die adsorbierten Moleküle durch ein zusätzliches Desorptionsmittel verdrängt, welches vom Adsorbens besser aufgenommen wird. Dies erfordert einen weiteren Desorptionsschritt, wenn eine Regeneration des Adsorbens erreicht werden soll. [12]

### 2.4.1 Thermodynamik der Adsorption

Die Triebkraft für die Adsorption ist wie bei allen thermischen Trennverfahren ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht. Das System versucht, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. [11]

Die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, die üblichste Art ist die Verwendung von Adsorptionsisothermen. Eine Adsorptionsisotherme stellt die Beziehung zwischen adsorbiertem Volumen (Beladung des Adsorbens) und Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase dar. [11]

Die Flüssigphasenadsorption ist durch einen kontinuierlichen Übergang zwischen fluiden Phase und Adsorbatphase gekennzeichnet, es existiert keine klare Phasengrenze

wie bei der Gasadsorption. Um die thermodynamische Beschreibung des Adsorptionsprozesses trotzdem zu ermöglichen, wurde eine imaginäre Grenzfläche definiert, die das System analog zur Gasphase in eine Adsorbat- und eine Fluidphase teilt. Auf diese Weise wird eine analoge Behandlung der Thermodynamik von Gas- und Flüssigphasenadsorption ermöglicht. [11]

In der flüssigen Phase ist die Adsorption ein Verdrängungsprozess, da im Zuge der Anlagerung des Adsorptivs stets ein an dem Adsorbens anliegendes Lösungsmittelmolekül durch ein Adsorptiv-Molekül ausgetauscht wird. Die Flüssigphasenadsorption ist daher in jedem Fall ein Mehrkomponentenprozess. [11]

Nun sollen zwei gebräuchliche Einkomponenten-Isothermen diskutiert werden: die Langmuir-Gleichung und die Freundlich-Isotherme.

Die Langmuir-Gleichung ist eine Zwei-Parameter-Gleichung. Sie geht von einer Gasphasen-Adsorption aus, ist aber auch in der Flüssigphase einsetzbar. Der Ansatz geht von folgenden Annahmen aus [11]:

- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig
- alle Adsorptionsplätze können besetzt werden
- es treten keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf
- die fluide Phase gehorcht dem idealen Gasgesetz
- es findet eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche statt (keine Kapillarkondensation)

Damit gilt für ein dynamisches Gleichgewicht, dass die Adsorptions- und die Desorptionsgeschwindigkeit gleich sind [11]:

$$\dot{X}_{Adsorption} = \dot{X}_{Desorption} \quad (2.43)$$

X entspricht der Adsorbensbeladung mit der Maßeinheit kg Adsorpt/kg Adsorbens. Diese Beladung umfasst ausschließlich adsorbierte Moleküle und kein in der Porenflüssigkeit gelöstes Adsorptiv. In der Flüssigphase wird meist die Beladung q verwendet, die – im Unterschied zu X – zu den adsorbierten Molekülen auch die in der

Porenflüssigkeit gelösten Adsorptivmoleküle umfasst. Die Bezugsgröße ist in beiden Fällen die trockene Adsorbensmasse. [11]

Die Adsorptionsgeschwindigkeit  $\dot{X}$  ist demnach die Ableitung der Adsorbensbeladung nach der Zeit, also die zeitliche Veränderung der Beladung. [11]

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional dem Adsorptiv-Partialdruck in der fluiden Phase  $p_A$  und zum Anteil nicht besetzter Adsorptionsplätze an der Adsorbensoberfläche  $(1-\Theta)$ . Die Desorptionsgeschwindigkeit ist proportional zum Anteil belegter Plätze  $\Theta$  und zur Anzahl der Adsorptivmoleküle, die bei einem (hypothetischen) Partialdruck des Adsorptivs in der Adsorptphase  $p_{Ads}$  die Adsorptionenthalpie  $\Delta h_{Ads}$  aufbringen können. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  (Adsorption) und  $k_2$  (Desorption) stellen Proportionalitätskonstanten dar. [11]

Durch Einsetzen in Gleichung (2.43) erhält man [11]:

$$k_1 \cdot (1 - \Theta) \cdot p_A = k_2 \cdot \Theta \cdot p_{Ads} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{Ads}}{R \cdot T}\right) \quad (2.44)$$

Löst man Gleichung (2.44) nach dem Anteil belegter Adsorptionsplätze an der Adsorbensoberfläche  $\Theta$  auf, ergibt sich [11]:

$$\theta = \frac{\frac{k_1}{k_2 \cdot p_{Ads} \cdot \exp[-\Delta h_{Ads}/(R \cdot T)]} \cdot p_A}{1 + \frac{k_1}{k_2 \cdot p_{Ads} \cdot \exp[-\Delta h_{Ads}/(R \cdot T)]} \cdot p_A} \quad (2.45)$$

Gleichung (2.45) ist bereits so umgeformt, dass die Vorfaktoren direkt zu einer temperaturabhängigen Konstanten  $b$  zusammengefasst werden können [11]:

$$b(T) = \frac{k_1}{k_2 \cdot p_{Ads} \cdot \exp[-\Delta h_{Ads}/(R \cdot T)]} \quad (2.46)$$

Den belegten Oberflächenanteil  $\Theta$  kann man auch als Verhältnis der realen Beladung des Adsorbens zur maximalen monomolekularen Beladung (Sättigungsbeladung)  $X_{mon}$  formulieren [11]:

$$\theta(T) = \frac{X(T)}{X_{mon}(T)} \quad (2.47)$$

Mit den Gleichungen (2.46) und (2.47) ergibt sich aus Gleichung (2.45) die „klassische“ Langmuir-Gleichung, die die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  in Abhängigkeit vom Adsorptiv-Partialdruck mit den beiden temperaturabhängigen Parametern  $X_{mon}$  und  $b$  beschreibt [11]:

$$X_{Gl}(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad (2.48)$$

Die gezeigte Herleitung vernachlässigt, dass die Adsorptionsenthalpie aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbeladung genau genommen beladungsabhängig ist, und ist daher streng thermodynamisch nicht korrekt. Diese Ungenauigkeit wird aber in Kauf genommen. [11]

Gleichung (2.48) kann für die flüssige Phase analog angeschrieben werden [11]:

$$q_{Gl}(T) = q_{mon}^*(T) \cdot \frac{b^*(T) \cdot c_A}{1 + b^*(T) \cdot c_A} \quad (2.49)$$

Die Langmuir-Gleichung für die Flüssigphasenadsorption (Gl. (2.49)) enthält die bereits beschriebene Beladung  $q$ , die Konzentration des Adsorptivs in der Flüssigphase  $c_A$  (Maßeinheit g Adsorptiv/m<sup>3</sup> Flüssigkeit) und die entsprechend modifizierten Parameter  $q_{mon}^*$  und  $b^*$ . [11]

Eine weitere häufig in der Praxis anzutreffende Adsorptionsisotherme ist die Freundlich-Isotherme. Sie ist wie die Langmuir-Gleichung eine Zwei-Parameter-Gleichung. Ein wesentlicher Unterschied zur Langmuir-Gleichung ist der empirische Charakter der Freundlich-Isotherme, da sie keine thermodynamische Basis hat. [11]

Für die flüssige Phase lautet die Freundlich-Isotherme in der üblichen Form [11]:

$$q_{Gl}(T) = k^*(T) \cdot c_A^{n^*(T)} \quad (2.50)$$

Die beiden temperaturabhängigen Parameter  $k^*$  und  $n^*$  werden jeweils an die vorliegenden Messdaten angepasst. Damit sind alle Potentialfunktionen Formen der Freundlich-Isotherme. [11]

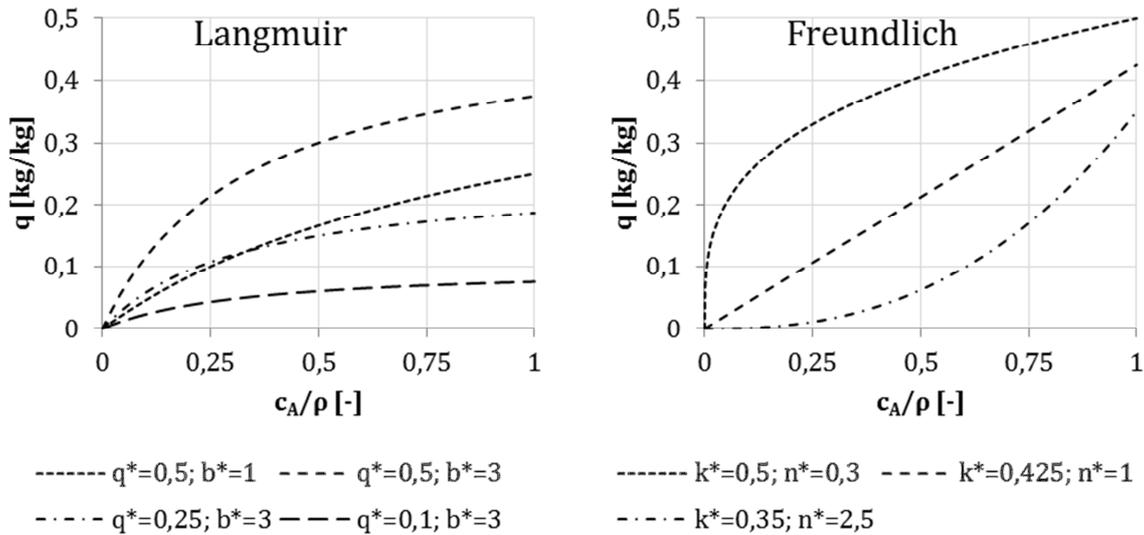


Abbildung 2.2: Isothermenfelder der Typen Langmuir (links) und Freundlich (rechts)

Abbildung 2.2 zeigt beispielhaft Isothermenfelder der Typen Langmuir (linkes Diagramm) und Freundlich (rechtes Diagramm) für die flüssige Phase. Der Parameter  $q^*$  der Langmuir-Gleichung wurde aus Darstellungsgründen abgekürzt, er bezeichnet die Sättigungsbeladung  $q^*_{\text{mon}}$ .

Aufbauend auf den zwei vorgestellten Einkomponenten-Isothermen wurden durch die Modifizierung von Parametern oder durch die Einführung neuer Parameter Multikomponenten-Isothermen entwickelt [11], die hier nicht näher erläutert werden sollen.

#### 2.4.2 Technische Adsorbentien

Es gibt zahlreiche Adsorbentien mit unterschiedlichsten Eigenschaften, wodurch die Adsorbenauswahl die Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit eines Adsorptionsverfahrens wesentlich beeinflusst. Adsorbentien können bezüglich ihrer Partikelgrößenverteilung, Dichte, Porosität, spezifischen Oberfläche und Porengrößenverteilung charakterisiert werden. [11]

Adsorbentien mit großer Oberfläche besitzen eine große Anzahl kleiner Poren und Kanäle und verfügen über eine hohe Adsorptionskapazität. Poren mit einer Größe im Nanometerbereich bezeichnet man als Mikroporen, Makroporen haben dagegen eine Größe im Mikrometerbereich. Die Größe der Mikroporen bestimmt die Zugänglichkeit

der aktiven Zentren für die Adsorptivmoleküle. Makroporen bilden die Diffusionswege zwischen der Adsorbensoberfläche und den Mikroporen. [7]

Die Porengrößenverteilung und die Verteilung der Poren im Partikel beruhen auf dem verwendeten Material und dem Herstellungsverfahren des Adsorbens. [7]

Eine weitere wichtige Adsorbenseigenschaft ist die Polarität, die die Wechselwirkung des Adsorbens mit polaren Substanzen bestimmt. Polare Adsorbentien wie Aluminiumsilikate (Zeolithe), Aluminiumoxide und Kieselgel sind hydrophil. Materialien auf Kohlenstoffbasis stellen unpolare Adsorbentien dar und sind damit hydrophob. Sie werden vorwiegend für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. [7]

Durch die gezielte Aktivierung von Aktivkohle kann man aber aus kohlenstoffbasierten Materialien auch polare Adsorbentien herstellen, da die Aktivierung zur Bildung unterschiedlicher funktioneller Gruppen an der Oberfläche führt und so die Adsorbenseigenschaften wesentlich beeinflusst werden.

Der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt auf dem Adsorbens Aktivkohle. Aktivkohle ist, wie der Name schon sagt, ein kohlenstoffbasiertes Adsorbens.

Bei der Herstellung von Aktivkohle wird das Ausgangsmaterial (zB Kohle, Holz, Nussschalen) einem Pyrolyseprozess zugeführt, um niedermolekulare Verbindungen aus dem Trägermaterial abzutrennen. Es folgt die Aktivierung, um Poren, Spalten und funktionelle Gruppen in dem Kohlenstoffgerüst zu erzeugen und die spezifische Oberfläche zu erhöhen. Der damit verbundene Substanzverlust kann durchaus 50% des eingesetzten Materials betragen. Die Aktivierung kann thermisch bei über 800°C in oxidierender Atmosphäre oder chemisch mit Zinkchlorid oder Phosphorsäure erfolgen. [7]

Aktivkohle wird in der Abluftreinigung und zur Adsorption flüchtiger organischer Komponenten eingesetzt. In der Flüssigphase wird Aktivkohle für die Aufbereitung von Trink-, Prozess- und Abwasser, die Stabilisierung und Entfärbung von Getränken und in der Goldgewinnung angewendet. [11]

Aktivkohle besitzt eine poröse Struktur mit einem Porenvolumen, das im Allgemeinen über  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  liegt. An der großen inneren Oberfläche ( $> 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mit Porendurchmessern zwischen  $0,3$  und einigen tausend Nanometern können sich Moleküle anlagern. [11]

Je nach Anwendungsfall wird Aktivkohle pulverförmig als sogenannte Pulverkohle, körnig als Granulat oder als zylindrisch gepresste Formkohle geliefert. [11]

In Flüssigkeiten und Lösungen wird Aktivkohle in Form von Pulverkohle oder Granulat eingesetzt. Das Granulat wird häufig als Kohlebett in kontinuierlichen Durchlaufverfahren eingesetzt, Pulverkohle kann sowohl in kontinuierlichen wie auch in diskontinuierlichen Prozessen Anwendung finden. [13]

Pulverkohle wird in Prozessen im Allgemeinen als Suspension zudosiert, da die Benetzung (Verdrängung der Luft aus den Aktivkohle-Poren) eine gewisse Zeit beansprucht. Pulverkohle-Suspensionen müssen durch ständiges Rühren verwendungsfähig gehalten werden. Alternativ muss bei direkter Dosierung in Pulverform durch intensives Rühren eine rasche Benetzung gewährleistet werden. Erst wenn die Pulverkohle vollständig benetzt ist, ist auch die volle Adsorptionskapazität gewährleistet. [13]

Die Anwendung von Pulverkohle in Flüssigkeiten erfordert in jedem Fall ein Rühraggregat, um den intensiven Kontakt der zu adsorbierenden Moleküle mit den Aktivkohleteilchen sicherzustellen. Die anschließende Abtrennung der beladenen Aktivkohle kann durch Sedimentation oder Filtration erfolgen. Die Filtration ist aufgrund der Feinheit der Aktivkohlepartikel selten ohne Filterhilfsmittel durchführbar, trotzdem wird sie aus Zeitgründen meist der Sedimentation vorgezogen. [13]

Laborversuche zur Anwendbarkeit von Pulverkohle in Flüssigkeiten und Lösungen werden in den meisten Fällen unter Verwendung der Freundlich-Isotherme ausgewertet. Die Freundlich-Isotherme ist für ihre breite praktische Anwendbarkeit auf verdünnte wässrige Lösungen bekannt, wohingegen die Langmuir-Gleichung im Wesentlichen auf die Beschreibung der Adsorption in der Gasphase an mikroporösen Adsorbentien mit niedrigen Bedeckungsgraden beschränkt ist. [13]

Durch Imprägnierung der Aktivkohle können die Adsorptionseigenschaften vielfältig abgewandelt werden. Dabei wird das Adsorbens mit Chemikalien behandelt, um bestimmte Stoffe an der Aktivkohleoberfläche und ihren funktionellen Gruppen zu fixieren. [13]

Die Imprägnierung ermöglicht die Bindung von Stoffen, die an unbehandelter Aktivkohle nicht adsorbieren. Beispiele dafür sind aggressive oder toxische Schadstoffe wie Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff, Ammoniak und Quecksilber. Die Adsorptivmoleküle werden an den aktiven Zentren des Adsorbens chemisch umgewandelt und gebunden (Chemisorption). Allerdings ist die Adsorption dann abhängig davon, ob die zum Ablauf der entsprechenden Reaktion benötigte Temperatur gegeben ist. Außerdem können die erforderlichen Kontaktzeiten zwischen Adsorptiv und Adsorbens und die Wärmetönung der Adsorption beeinflusst werden. [13]

### **2.5 Das Element Quecksilber und seine Eigenschaften**

In der Natur kommt Quecksilber hauptsächlich gebunden in Form von Sulfiden vor, selten auch in gediegener Form. Das Vorhandensein von Quecksilber in der Umwelt hat teils natürliche und teils anthropogene Ursachen. Quecksilber wird bei der Verwitterung von Gesteinen freigesetzt und von Vulkanen über die Lava abgegeben. Anthropogene Quellen sind vor allem die Chlor-Alkali-Elektrolyse und die Verbrennung fossiler Brennstoffe. [1]

Wie andere Schwermetalle ist auch Quecksilber in einer natürlichen Hintergrundkonzentration in Böden, Sedimenten und Gewässern vorhanden. Quecksilber als Spurenelement ist insgesamt nur zu 0,005 mg/kg in der Erdkruste enthalten, unter den Schwermetallen ist nur Gold noch seltener. [14]

Das Symbol Hg für das Quecksilber leitet sich vom griechischen Namen Hydrargyrum ab, der Wassersilber oder flüssiges Silber bedeutet. Die deutsche Bezeichnung Quecksilber steht für bewegliches Silber (quick = beweglich). [1]

### 2.5.1 Toxizität

Quecksilber zählt zu den nichtessentiellen Elementen. Es wirkt wie viele Schwermetalle, bei denen die Toleranz der Organismen überschritten wird, toxisch. Untersuchungen zur akut letalen Dosis verschiedener Elemente bei Injektion oder Aufnahme mit der Nahrung zeigen, dass Quecksilber gemeinsam mit Selen und Cadmium zu den absolut toxischsten Elementen zählt. [14]

Quecksilberdämpfe und lösliche Quecksilberverbindungen wirken wesentlich giftiger als flüssiges Quecksilber und unlösliche Quecksilberverbindungen. Die maximal zulässige Konzentration von Quecksilberdämpfen in der Luft am Arbeitsplatz (MAK-Wert) beträgt  $0,1 \text{ mg/m}^3$ . Die giftigsten Quecksilberspezies sind organische Hg(II)-Verbindungen mit einem MAK-Wert von  $0,01 \text{ mg/m}^3$ . [1]

Quecksilber ist ein starkes Nervengift und wirkt fruchtschädigend. Es führt zu latenten oder sogar akuten Gesundheitsschädigungen im menschlichen Organismus. [14]

Durch die Wirkung von Enzymen kann Quecksilber in Sedimenten von Gewässern, in Böden oder im Verdauungstrakt von Menschen und Tieren methyliert werden (Biomethylierung). Das dabei entstehende Methylquecksilber ist die toxischste Form des Quecksilbers. Es ist leicht flüchtig und lipophil und sammelt sich daher im Fettgewebe an. Quecksilber ist damit das einzige Schwermetall, das sich in der Nahrungskette (beispielsweise in Fischen) biologisch anreichert. [14]

### 2.5.2 Gesetzliche Regelungen und Grenzwerte für Hg-Emissionen der Industrie

Die Europäische Union beschäftigt sich schon seit langem mit der Quecksilber-Problematik. Einen EU-weiten Grenzwert für Quecksilberemissionen gibt es noch nicht. Die EU gilt nach [15] dennoch weltweit als Vorreiter, da die Europäische Kommission 2005 angesichts der Risiken für Gesundheit und Umwelt eine Quecksilberstrategie auf den Weg gebracht hat. Seit März 2011 ist in der EU die Ausfuhr von metallischem Quecksilber und bestimmten Quecksilberverbindungen und -gemischen verboten. Die Mitgliedstaaten müssen mit dem Inkrafttreten des Verbots eine sichere Lagerung von Quecksilber bzw. Quecksilber-Erzeugnissen in bestimmten Industriezweigen sicherstellen. [15]

In Deutschland sind die derzeit gültigen Grenzwerte für Quecksilberemissionen gemäß 13. BImSchV (Bundesimmissionsschutzverordnung) vom 23. Juli 2004 [16] und 17. BImSchV vom 19. August 2003 [17] für Großfeuerungsanlagen auf  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N.tr. im Tagesmittel sowie auf  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N.tr. im Halbstundenmittel festgelegt. Dieser Wert wird nach [18] oft ohne gezielte Verfahren oder Prozesse eingehalten. Es wird in der Fachpresse [19] eine künftige Änderung der Grenzwerte in der BImSchV in Form der Absenkung des Tagesmittelwerts von 30 auf einen Wert um  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  erwartet.

Die Anforderungen an die Nebenprodukte der Rauchgasreinigung, also auch deren Hg-Gehalt, werden üblicherweise von den weiterverarbeitenden Unternehmen definiert und unterliegen keiner gesetzlichen Beschränkung. Sowohl REA-Gips wie auch Flugasche sind keine geeigneten Quecksilbersenken, es muss eine Hg-Senke im Bereich der zu entsorgenden Schlämme realisiert werden, womit die Deponieverordnung zur Anwendung kommt. [18]

In Deutschland ist weiters in Anhang 47 (Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen) der Abwasserverordnung (AbwV) eine Hg-Konzentration von maximal  $0,03 \text{ mg}/\text{l}$  für eingeleitetes Abwasser (2-Stunden-Stichprobe) vorgeschrieben. Die Trinkwasserverordnung enthält einen Quecksilbergrenzwert in der Höhe von  $0,001 \text{ mg}/\text{l}$ . [18]

In den USA sind derzeit große Veränderungen in Bezug auf die Quecksilber-Emissionsgrenzwerte im Gange. Von den Bundesstaaten individuell festgelegte Grenzwerte sollen durch eine gesamtstaatliche Regelung ersetzt werden. Die noch nicht umgesetzte Mercury and Air Toxics Standards (MATS) Rule legt Grenzwerte kleiner ca.  $2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  für Anlagen größer 25 MW fest. [18]

Demgegenüber stehen die Informationen des Auftraggebers der vorliegenden Arbeit [2], wonach die bereits in Kraft getretenen Grenzwerte für Altanlagen bei Steinkohlefeuerung im Bereich von  $1,4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  liegen und bei Braunkohle etwa  $4 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  betragen. Grenzwerte für Neuanlagen liegen demnach sogar deutlich unter  $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Der europäische Fachverband für Strom- und Wärmeerzeugung VGB PowerTech schlägt dagegen zuletzt einen Grenzwert von  $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  vor. [2]

### 2.5.3 Physikalische und chemische Eigenschaften

Das Element Quecksilber mit der Ordnungszahl 80 und einer Atommasse von 200,59 g/mol steht in der 6. Periode des Periodensystems und zählt zu den Nebengruppenelementen bzw. Übergangsmetallen. Das silberglänzende Metall hat bei 25°C eine Dichte von 13,534 kg/m<sup>3</sup> und ist damit ein Schwermetall. Es besitzt eine hohe Oberflächenspannung und eine relativ geringe Leitfähigkeit. [1]

Quecksilber ist mit einem Schmelzpunkt von -38,84°C das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall und siedet bei 356,6°C unter Bildung eines einatomigen Dampfes, in dem auch Spuren der diatomaren Spezies Hg<sub>2</sub> vorkommen (Temperaturen gelten bei atmosphärischem Druck). Metallisches Quecksilber ist unpolar und daher in Wasser mit ungefähr 56 µg/l [18] sehr schlecht löslich. [1]

Im Zusammenhang mit Quecksilber wird oft der hohe Dampfdruck als charakteristische Eigenschaft erwähnt. Tatsächlich beträgt der Dampfdruck von Quecksilber bei Zimmertemperatur nur 0,0013 mbar. Jedoch enthält mit Quecksilberdampf gesättigte Luft demnach 15 mg/m<sup>3</sup> Hg, was dem 150fachen des MAK-Werts entspricht und damit schwerste Vergiftungen verursachen kann. Die hohe Flüchtigkeit des Metalls trägt dazu bei, dass der Sättigungszustand auch relativ schnell erreicht werden kann. [1, 18]

Quecksilber unterscheidet sich nicht nur durch seinen Aggregatzustand deutlich von Cadmium und Zink, den anderen Elementen der II. Nebengruppe (auch 12. Gruppe oder Zinkgruppe) des Periodensystems. Es besitzt im Gegensatz zu Cd und Zn ein positives Redoxpotential und ist damit viel edler als seine homologen Elemente. Quecksilber hat unter allen Nebengruppenmetallen die größte erste Ionisierungsenergie. [1]

Eine Ursache der außergewöhnlichen Eigenschaften von Quecksilber ist seine Elektronenkonfiguration. Durch relativistische Effekte tritt ein relativ hoher Energieabstand zwischen dem jeweils äußersten (vollbesetzten) 6s- und 5d-Orbital auf. Das Leitungsband (6p-Orbital) ist hingegen unbesetzt. Es treten in elementarem Quecksilber nur schwache Hg-Hg-Bindungen (schwache Metallbindung) auf, während die Hg-Hg-Kontakte in Hg(I)-Verbindungen mit anderen Elementen vergleichsweise stark sind. [1, 18]

### 2.5.4 Allgemeines zu Quecksilberverbindungen

Quecksilber verbindet sich leicht mit Halogenen und Schwefel, mit Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bildet es dagegen keine Verbindungen. [1]

In seinen chemischen Verbindungen tritt Quecksilber vor allem mit den Oxidationsstufen +1 (zB  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) und +2 (zB  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgS}$ ) auf. Es kommen auch Oxidationsstufen zwischen 0 und 1 und kleiner 0 vor, die hier aber nicht besprochen werden. Verbindungen des ein- und zweiwertigen Quecksilbers haben stets eine lineare Struktur. Bei einwertigen Spezies treten innerhalb der Verbindung immer stabile  $\text{HgHg}$ -Gruppen auf. Die bevorzugte Koordinationszahl von Quecksilber ist zwei (zB  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), es sind also innerhalb eines Moleküls meist zwei benachbarte Atome direkt an ein Quecksilberatom gebunden. [1]

Die vergleichsweise hohe Elektronegativität von Quecksilber begründet die Ausbildung deutlich kovalenter Bindungen, was sich unter anderem in der Flüchtigkeit vieler  $\text{Hg(II)}$ -Verbindungen (zB  $\text{HgCl}_2$ ) zeigt. [1]

Bei Raumtemperatur überzieht sich unreines Quecksilber an der Luft mit einem Oxidhäutchen, reines Quecksilber hingegen verändert sich nicht. Ab einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  wird Quecksilber zu  $\text{HgO}$  oxidiert, oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  zerfällt das Oxid wieder in die Elemente. Quecksilber(II)-oxid  $\text{HgO}$  ist wenig wasserlöslich ( $10^{-4}$  mol/l). Eine weitere wichtige anorganische Hg-Verbindung, das Quecksilber(II)-sulfid  $\text{HgS}$ , existiert in mehreren Modifikationen und ist in Wasser praktisch unlöslich. [1]

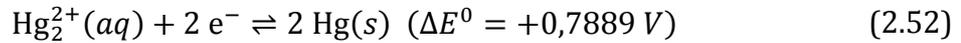
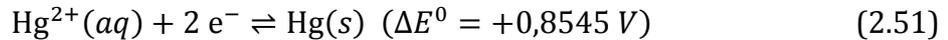
Organische Quecksilberverbindungen wie Dimethylquecksilber sind in Wasser schlecht lösliche Flüssigkeiten, die bei Einwirkung von Wärme oder Licht leicht unter Freisetzung von Hg zerfallen. [1]

### 2.5.5 Quecksilber und seine Halogenverbindungen in wässriger Lösung

#### Elektrochemisches Verhalten

In wässriger Lösung können, analog zum Hg-Dampf, in dem neben den isolierten Atomen auch eine diatomare Spezies vorkommt, die Quecksilberkationen  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Hg}_2^{2+}$  vorliegen. Die Existenz derartiger zweiatomiger Ionen ist einzigartig unter den Metallen. Das  $\text{Hg(I)}$ -Ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  ist ungewöhnlich stabil und bildet praktisch keine Komplexe. [20]

In den Gleichungen (2.51) bis (2.53) sind die Reaktionsgleichungen für die Systeme Hg/Hg(I) und Hg(I)/Hg(II) und ihre Normalpotentiale (bei Ionenaktivität 1, pH-Wert 0 und 25°C) angeführt. [1]



Hg(I)-Salze können demnach durch Einwirkung von elementarem Hg auf Hg(II)-Salze gewonnen werden. Wenn die Konzentration der  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen durch Bildung schwerlöslicher oder nicht dissoziierender Verbindungen wie HgO, HgS,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und Quecksilberhalogeniden in größerem Ausmaß herabgesetzt wird, kehrt sich die Reaktion aber um und es kommt zur Disproportionierung von  $\text{Hg}_2^{2+}$  in Hg und  $\text{Hg}^{2+}$ . [1]

### Verbindungen von Quecksilber und Halogenen

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod werden in chemischen Formeln häufig durch das Zeichen X repräsentiert. Quecksilber bildet mit Halogenen Verbindungen der Form  $\text{HgX}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ . Die Verbindung  $\text{HgX}$  tritt nur intermediär auf, in wässriger Lösung kommt aber das Ion  $\text{HgX}^+$  vor [20]. Außerdem kommt es in wässriger Lösung bei Vorliegen einer ausreichend hohen Halogenidkonzentration zur Bildung von Quecksilberhalogenidkomplexen der Form  $[\text{HgX}_3]^-$  und  $[\text{HgX}_4]^{2-}$ . Es sind auch Komplexe mit einer höheren Anzahl an Halogenatomen und solche mit mehr als einem Quecksilberatom bekannt [20], jedoch sind diese von untergeordneter Bedeutung. [1]

Mischverbindungen von Quecksilberhalogeniden sind nur mit den Halogenen Chlor und Brom nachweisbar. Liegen in einer wässrigen Lösung die Verbindungen  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  vor, kann es zur Bildung von Quecksilber(II)-bromidchlorid  $\text{HgBrCl}$  kommen. Bei ausreichendem Überschuss von Chlorid- und Bromid-Ionen treten gemischte Komplexe wie beispielsweise  $[\text{HgBrCl}_2]^-$ ,  $[\text{HgBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$  oder  $[\text{HgBr}_3\text{Cl}]^{2-}$  auf. [20]

Verbindungen von Quecksilber und Fluor sind weder an Luft noch im Wasser beständig. An freier Luft kommt es unmittelbar zur Bildung von Fluorwasserstoff und Quecksilberoxid. In wässriger Lösung bildet sich ebenfalls HgO oder das Quecksilberfluorid dissoziiert vollständig in die Ionen  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{F}^-$ . Über eine Bildung von stabilen Hg-Komplexen mit Fluorid-Ionen ist nichts bekannt. [20]

### Verhalten von Quecksilberhalogeniden in wässriger Lösung

Aufgrund der Unbeständigkeit der Quecksilber-Fluor-Verbindungen ist Fluor in den folgenden Ausführungen ausgenommen und es werden nur die Halogene Chlor, Brom und Iod betrachtet.

Quecksilber(I)-Halogenide ( $\text{Hg}_2\text{X}_2$ ) sind in Wasser schwerlöslich, wobei die Löslichkeit mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens abnimmt. Gelöste  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ -Moleküle unterliegen einer starken Dissoziation. Bei Hg(I)-Halogeniden ist eine Disproportionierung zu elementarem Quecksilber und  $\text{HgX}_2$  möglich, die Zersetzung erfolgt in wässriger Lösung schon bei geringfügig erhöhten Temperaturen und unmittelbar bei gasförmigem  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ . Sind Halogenid-Ionen im Überschuss vorhanden, ist  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  nicht beständig und es bildet sich  $\text{HgX}_2$ . Reaktionsbereitschaft und Reaktionsgeschwindigkeit bei der  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ -Oxidation durch Halogene steigen mit dem Atomgewicht des Halogens. [20]

Experimente zeigen, dass bei Auflösung von  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  in Wasser die gelösten Moleküle in die Ionen  $\text{Hg}_2^{2+}$  und  $\text{X}^-$  dissoziieren. Praktisch alle  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen disproportionieren unmittelbar in  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen und elementares Hg. Die  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen verbinden sich dann mit den  $\text{X}^-$ -Ionen oder werden hydrolysiert, sodass das Quecksilber am Ende zu etwa gleichen Teilen als  $\text{HgX}_2$  und  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  vorliegt. [20]

Quecksilber(II)-Halogenide ( $\text{HgX}_2$ ) sind kovalent gebaut und schmelzen bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C. Die Flüchtigkeit der Moleküle ist geringer als jene von elementarem Quecksilber und nimmt mit steigendem Halogen-Atomgewicht zu. Hg(II)-Halogenide sind in Wasser wesentlich besser löslich als die  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ -Spezies, sie sind aber sehr wenig dissoziiert und entsprechend wenig hydrolysiert (Verhalten wie Nichtelektrolyten). Dissoziation und Wasserlöslichkeit nehmen mit steigender Atommasse des Halogens ab. [20]

Die Hg(II)-Salze haben bei ausreichendem Überschuss an Halogeniden ( $\text{X}^-$ -Ionen) eine starke Neigung zur Komplexbildung. Die Tendenz zur Komplexbildung und die Stabilität der entstehenden Komplexe wachsen mit dem Atomgewicht des Halogens. Die entstandenen Halogenomercurate weisen eine deutlich höhere Löslichkeit als die entsprechenden Hg(II)-Halogenide auf und können nicht mehr ohne chemische Reaktion in die Gasphase entweichen. [18, 20]

In wässriger  $\text{HgCl}_2$ -Lösung konnte die Assoziation von  $\text{HgCl}_2$ -Molekülen zum Doppelmolekül  $\text{Hg}_2\text{Cl}_4$  beobachtet werden, bei  $25^\circ\text{C}$  waren ungefähr 13% der  $\text{HgCl}_2$ -Moleküle assoziiert, bei  $40^\circ\text{C}$  ca. 18%. Flüchtigkeit und Hydrolyse von  $\text{HgCl}_2$  sind in äußerst verdünnter wässriger Lösung viel größer als in Lösungen mittlerer Konzentration. In Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  kommt es unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure zur Reduktion des  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{Hg(I)}$ -chlorid. Die Zugabe von Cyanid zu wässriger  $\text{HgCl}_2$ -Lösung führt zur vollständigen Umsetzung zu  $\text{Hg(CN)}_2$ . [20]

Bei  $25^\circ\text{C}$  lösen sich in Wasser ca.  $4 \cdot 10^{-6}$  mol/l  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und ca. 0,26 mol/l  $\text{HgCl}_2$ . Die Löslichkeit von  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  in Wasser beträgt bei  $25^\circ\text{C}$  ungefähr  $10^{-7}$  mol/l,  $\text{HgBr}_2$  löst sich zu etwa 0,017 mol/l.  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  ist in Wasser praktisch unlöslich und die Löslichkeit von  $\text{HgI}_2$  liegt in der Größenordnung von  $10^{-4}$  mol/l. [20]

### Quecksilber und das Pseudohalogen Cyanid

Neben den Halogeniden existiert mit Quecksilber(II)-cyanid  $\text{Hg(CN)}_2$  auch eine Verbindung mit dem Pseudohalogen, eine Verbindung von Cyanid mit dem einwertigen Quecksilber gibt es dagegen nicht. [1]

#### **2.5.6 Adsorption von Quecksilber**

Quecksilberdampf adsorbiert nach [20] an Aktivkohle und aktiven Metalloxiden; Schwefelpulver, Silicagel, Ton und Zeolithe sind hingegen für  $\text{Hg}$ -Dampf unwirksame Adsorbentien.

Mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen präparierte Aktivkohle erweist sich im Gegensatz zu reiner Aktivkohle als sehr gutes Adsorbens für Quecksilberdämpfe aus einem Luftstrom (Chemisorption). Einige aktive Metalloxide wie  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$  und Hopkalit können Quecksilber aus der Luft schon bei Umgebungstemperatur aufnehmen. [20]

Obige Angaben sind kritisch zu hinterfragen, da nach den Informationen des Auftraggebers dieser Arbeit [2] dampfförmiges elementares Quecksilber aufgrund physikalischer Adsorption an jeder Oberfläche adsorbiert, wenn sie kalt genug ist. Ausschlaggebend ist demnach vor allem die Lage des Adsorptionsgleichgewichts. Die wesentlich wirkungsvollere und auch bei höheren Temperaturen anwendbare Chemisorption ist bei Quecksilberdampf nur an dotierter Aktivkohle zu beobachten.

Oxidiertes Quecksilber adsorbiert aus der Gasphase auch an konventioneller Aktivkohle. [2]

Quecksilber aus wässriger Lösung wird an Aktivkohle stark adsorbiert. Die Ergebnisse von unterschiedlichen Versuchsreihen zur Adsorption von Quecksilber(II)-chlorid an Aktivkohle in wässriger Lösung werden im Folgenden beschrieben. [20]

Bei Adsorptionsversuchen mit Tierkohle in einer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung (Massenverhältnis Adsorbens:Adsorptiv 20:1) konnte das gesamte Quecksilber aus der Lösung entfernt werden. Da das Quecksilber(II)-chlorid der Kohle unverändert wieder entzogen werden konnte, wird auf reine Physisorption geschlossen. An anderer Stelle wird dagegen festgestellt, dass bei Standardtemperatur an Aktivkohle adsorbiertes  $\text{HgCl}_2$  teilweise zu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  reduziert wird, welches dann aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit auf der Kohle verbleibt. [20]

Aktivkohle hat über den gesamten pH-Bereich ein gutes Adsorptionsvermögen gegenüber Quecksilber(II)-chlorid. Da  $\text{HgCl}_2$  in wässriger Lösung hauptsächlich undissoziiert vorliegt, wird darauf geschlossen, dass  $\text{HgCl}_2$  molekular an der Kohle adsorbiert. Versuche mit gekörnter Aktivkohle dokumentieren, dass die  $\text{HgCl}_2$ -Adsorption gemäß der Freundlich-Isotherme stattfindet, und dass die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die Adsorption hat. Röntgenographische Untersuchungen zeigen das teilweise Vorhandensein von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  an der Oberfläche der Aktivkohle. [20]

Andere Untersuchungen der Adsorption von  $\text{HgCl}_2$  an gekörnter Aktivkohle bei unterschiedlichen pH-Werten lassen darauf schließen, dass die Adsorption hauptsächlich durch die geometrische Struktur und weniger durch elektrochemische Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle bestimmt wird. Es zeigt sich, dass das Quecksilberchlorid in Form von  $\text{HgOHCl}$  adsorbiert. Eine weitere, davon unabhängige Versuchsreihe mit Tierkohle ergibt eine verminderte Adsorbierbarkeit des  $\text{HgCl}_2$  in Gegenwart von Chloriden aufgrund der Bildung von Komplexen der Form  $[\text{HgCl}_3]^-$  und  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ . [20]

## 2.6 Wechselwirkungen an Fest-Flüssig-Grenzflächen

Für die Adsorption von Nichtelektrolyten an Fest-Flüssig-Grenzflächen existieren zwei unterschiedliche physikalische Vorstellungen. Der Adsorption liegt entweder die Ausbildung einer Monoschicht auf der Oberfläche zugrunde oder die Entstehung einer mehrlagigen Adsorbatschicht. Die mathematische Beschreibung dieser Vorgänge erfolgt durch Adsorptionsisothermen (siehe Abschnitt 2.4.1). [21]

Bei der Adsorption von Elektrolyten aus wässrigen Lösungen unterscheidet man nach dem Dissoziationsgrad des Adsorptivs. Die Verbindung kann in undissoziierter Form (molekular) oder als Ion adsorbieren. [21]

Im Zusammenhang mit der Adsorption von Ionen sollen Oberflächenladungen und Wechselwirkungen von dispersen Feststoffen in Lösungen näher erläutert werden. Das Adsorbens liegt in allen in dieser Arbeit behandelten Untersuchungen fein verteilt in wässriger Lösung vor.

Die Oberflächenladung eines Feststoffs ergibt sich aus der Summe der lokalen positiven oder negativen elektrischen Ladungen an der Oberfläche. Sie setzt sich im Allgemeinen aus einem permanenten, pH-unabhängigen und einem pH-abhängigen Teil zusammen. Neben dem pH-Wert hat auch die Ionenstärke einer Lösung Einfluss auf die Oberflächenladung. [22]

Die pH-variable Ladung einer Feststoffoberfläche kommt durch die Adsorption oder Desorption von Protonen an reaktiven Oberflächengruppen zustande. Bei niedrigen pH-Werten und entsprechend hohen  $H^+$ -Konzentrationen sind Feststoffoberflächen durch die Adsorption von Protonen stärker positiv geladen. Mit steigendem pH-Wert sinkt die  $H^+$ -Konzentration in der Lösung und die Oberflächen sind stärker negativ geladen. Der pH-Wert, bei dem die Oberfläche eines Feststoffs gleich viele positive wie negative Ladungen trägt, also eine Netto-Ladung von Null hat, wird Ladungsnulldpunkt (engl. PZC = point of zero charge) genannt. [22]

Zwischen Partikeln in einer Lösung wirken zwischenmolekulare Kräfte (van der Waals-Kräfte), durch welche sich die Teilchen anziehen, und elektrostatische Kräfte, durch welche sich Teilchen mit gleichsinnigen Oberflächenladungen abstoßen. Das Wechselspiel dieser Kräfte sorgt für die Stabilität einer Dispersion. [23]

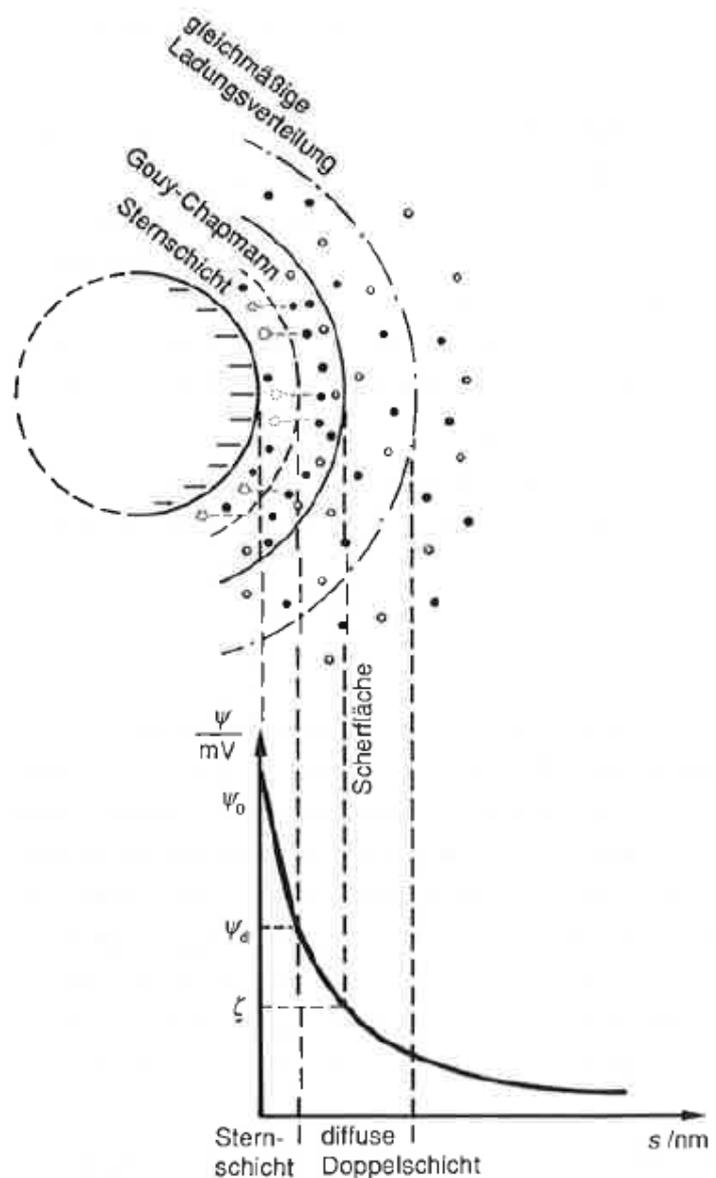
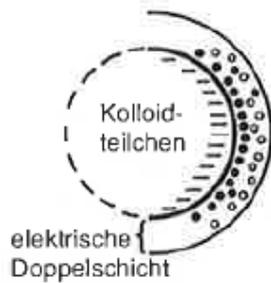
Die zwischenmolekularen Kräfte ergeben sich aus der Grenzflächenenergie des Feststoffs und haben eine sehr geringe Reichweite. In genügend kleiner Entfernung sind diese Anziehungskräfte recht beachtlich, sie nehmen aber mit der Entfernung sehr rasch ab. Die elektrostatischen Kräfte resultieren aus den Oberflächenladungen und sind immer dann besonders signifikant, wenn ein Stoff ein sehr großes Oberflächen-/Volumenverhältnis besitzt. Sie spielen daher insbesondere bei Adsorbentien eine bedeutende Rolle und haben wesentlich größere Reichweiten als die zwischenmolekularen Kräfte. [23]

In Abbildung 2.3 (links) sind die Verhältnisse an einem negativ geladenen Teilchen in wässriger Lösung dargestellt. An der negativ geladenen Oberfläche lagern sich entgegengesetzt geladene Ionen aus dem Wasser an. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung ordnen sich die Gegenionen um das Partikel herum an und bilden die sogenannte elektrische Doppelschicht. [23]

Da diese Doppelschicht nicht kompakt ausgebildet ist, resultiert eine diffuse Doppelschicht, wie in Abbildung 2.3 (rechts) zu sehen. In der Darstellung ist parallel zu der Darstellung des Partikels das Potential über den Abstand vom Partikel aufgetragen. In der Sternschicht sind einige Gegenionen durch zwischenmolekulare Kräfte an der Phasengrenze adsorptiv gebunden und nehmen dadurch nicht an der Bildung der diffusen Doppelschicht teil. In der Sternschicht ist der Potentialabfall besonders steil, danach gehorcht er einer e-Funktion. [23]

Bei der Bewegung des Feststoffteilchens in der umgebenden wässrigen Lösung bildet sich zwischen der am Teilchen haftenden Flüssigkeit und ihrer Umgebung eine Scherfläche aus, an der sich das sogenannte Zeta-Potential ausbildet. Das Zeta-Potential ist ein Maß für die Oberflächenladung von Partikeln und ist im Gegensatz zu den anderen in der Abbildung markierten Potentialen messtechnisch erfassbar. [23]

- negative Oberflächenladung der Kolloidteilchen
- positiv geladene Ionen
- negative Ionen



**Abbildung 2.3: Elektrische Doppelschicht (links) und Ladungsverteilung an einem Partikel (rechts) [23]**

In der diffusen Doppelschicht eines Adsorbenspartikels läuft die Adsorption wie ein Ionenaustauschvorgang ab. Adsorptiv-Ionen adsorbieren daher an einem Feststoff, wenn sie die gleichen Ladungen besitzen, wie die diffuse Doppelschicht. [21]

Bei einer positiven Oberflächenladung des Adsorbens findet eine starke spezifische Adsorption von Anionen in der Sternschicht statt. Daraus resultiert ein negatives Scherflächenpotential (Zeta-Potential), was zu einer hohen elektrophoretischen Beweglichkeit führt. [21]

### 3 Literaturstudie

In diesem Kapitel sind Informationen und Erkenntnisse zur Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle in wässriger Lösung aus der Literatur enthalten. Ergänzend sind die Betriebserfahrungen des Auftraggebers dieser Arbeit zusammengefasst. Die Literaturstudie und die Betriebserfahrung des Auftraggebers bilden die Basis für die Analyse und Diskussion der fachlichen Aussagen.

#### 3.1 Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen und Nebenprodukten in Entschwefelungsanlagen

Im Rahmen der Dissertation von Riethmann [18] wurden Versuche im Technikum, im Labor und in Großanlagen durchgeführt, um ein Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus Abgasen aus der Steinkohleverbrennung zu untersuchen.

In Steinkohlen liegt die Konzentration von Quecksilber nach [24] im Bereich von 0,01-0,6 mg/kg. US-amerikanische Kohlen können Quecksilbergehalte bis zu 1 mg/kg aufweisen. Die Quecksilbergehalte der Steinkohle führen bei der Verbrennung typischerweise zu Hg-Konzentrationen von etwa 10-60  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  im trockenen Rohgas mit Spitzen bis zu 100  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . In der Klarphase der Waschsuspension der Rauchgasentschwefelungsanlage liegt das gelöste Quecksilber typischerweise in Konzentrationen zwischen 100 und 1000  $\mu\text{g}/\text{l}$  vor. [24]

Aus dem aktuell gültigen BVT(Beste Verfügbare Technologien)-Merkblatt 2005 für Großfeuerungsanlagen [25] geht hervor, dass der Quecksilberabscheidegrad aus dem Rauchgas bei einer Rauchgasreinigungskonfiguration von Elektrofilter und Rauchgasentschwefelungsanlage im Mittel 75% beträgt. Bei elektrostatischen Abscheidern sind Abscheidegrade von 50% zu erzielen und bei Rauchgasentschwefelungsanlagen nochmals 50%. Ist zusätzlich eine SCR-DeNO<sub>x</sub> in High-Dust-Schaltung vorhanden, können demnach insgesamt Abscheidegrade von 90% erreicht werden. Damit sind nach Stand der Technik bereits hohe Hg-Abscheidegrade erzielbar, das vorhandene Minderungspotential ist jedoch noch nicht erschöpft. [18]

Die Angaben aus dem BVT-Merkblatt stehen im direkten Widerspruch zu den Betriebserfahrungen des Auftraggebers dieser Arbeit [2]. Ohne den Einsatz von Adsorbentien und ohne Katalysator sind demnach unter keinen Umständen

durchschnittlich 75% Quecksilberabscheidung möglich, vielmehr ist dies in etwa der maximal erreichbare Abscheidegrad. [2]

Die Untersuchungen in der Dissertation von Riethmann [18] dienen zur Erforschung von drei kombinierten Verfahrensschritten: die Quecksilberoxidation durch Zugabe von Bromidsalzlösungen zur Feuerung, die Absorption und Adsorption von Quecksilber in der nassen Entschwefelungsanlage sowie die Desorption von Quecksilber in der nachgeschalteten zweistufigen Abwasserreinigung. Der in der Rauchgasentschwefelungsanlage erzeugte Gips soll zur industriellen Weiterverwendung möglichst kein Quecksilber und keinen Kohlenstoff enthalten. [18]

Ziel ist es, Quecksilber zu binden und in eine geeignete Senke zu führen, um das toxische Schwermetall aus dem Prozess ausschleusen zu können. Eine alleinige Verlagerung des Schadstoffstromes und die Beeinträchtigung des Rauchgasreinigungsprozesses sollen verhindert werden. [18]

### **3.1.1 Beschreibung des kombinierten Verfahrens aus Riethmann [18]**

In einem Vortrag von Riethmann et al. [24] wird das Verfahren aus seiner Dissertation [18] als eine Methode zur Verbesserung der Quecksilberabscheidung in Steinkohlekraftwerken mit Rauchgasreinigungsanlagen vorgestellt. Zum Zeitpunkt des Vortrags wurden bereits zahlreiche Labor- und großtechnische Versuche durchgeführt, die Versuche waren jedoch noch nicht abgeschlossen. Daher beschreiben einige der Aussagen in diesem Kapitel Ergebniserwartungswerte und nicht die von diesen Erwartungswerten erheblichen Abweichungen der Betriebserfahrung.

Dieses Verfahren wird nach [2] auch als Evonik-Verfahren bezeichnet und ist bisher in Europa nicht im Einsatz. Es soll aufgrund der verminderten Quecksilber-Reemissionen aus dem Wäschersumpf eine kostengünstige Möglichkeit bieten, den Quecksilbertransfer ins Reingas zu reduzieren.

Im präsentierten Verfahren [24] werden zwei patentierte Prozesse zur Abscheidung von Quecksilber aus kohlestämmigen Rauchgasen eingesetzt: die Dosierung von Aktivkohle in der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) von Evonik Energy Services [26] und der Einsatz bromhaltiger Brennstoffadditive von Vosteen Consulting [27].

Diese Kombination in Verbindung mit einer zweistufigen Fällung in der REA-Abwasseraufbereitungsanlage soll eine gezielte Quecksilberabscheidung mit einer eindeutigen Quecksilbersenke ermöglichen. Das erwähnte Patent von Vosteen Consulting [27] beinhaltet die Beimischung von Calciumbromid ( $\text{CaBr}_2$ ) zur Steinkohle, um im Rauchgas die Oxidation des metallischen Quecksilbers zu zweiwertigem Quecksilber durch Halogenide zu verstärken. Das Patent von Evonik Energy Services [26] umfasst die Aktivkohledosierung in das Waschwasser der REA, um durch Adsorption des Quecksilbers aus den gelösten Hg-Verbindungen die Reduktion und Reemission von Hg zu unterdrücken. [24]

#### Dosierung von Calciumbromid

In der Kohleverbrennung liegt Quecksilber aufgrund der hohen Temperaturen in der Gasphase zunächst elementar vor. Im nachfolgenden Rauchgasweg wird es (bei Vorhandensein einer SCR) durch Halogene aus dem Brennstoff und das zur Kohle zugegebene Brom ( $\text{CaBr}_2$ ) praktisch vollständig zu  $\text{HgX}_2$  oxidiert ( $\text{HgO}$  und  $\text{Hg(I)}$ -Verbindungen werden vernachlässigt). Ohne die Zudosierung von Calciumbromid beträgt der Anteil des oxidierten Quecksilbers bei einer relativ chlorreichen Steinkohle in den Versuchen ungefähr 70-90%. Die gasförmigen Quecksilberhalogenide  $\text{HgX}_2$  lassen sich durch ihre relativ gute Wasserlöslichkeit in der nassen Rauchgasentschwefelungsanlage nahezu vollständig auswaschen. [24]

Die Halogenwasserstoffe  $\text{HX}$  sind wesentlich reaktionsträger als die molekularen Halogene  $\text{X}_2$ . Das Gleichgewicht zwischen  $\text{X}_2$  und  $\text{HX}$  (Deacon-Gleichgewicht) liegt für Brom im Gegensatz zu Chlor im relevanten Temperaturbereich weit auf der Seite des molekularen  $\text{Br}_2$ , das dadurch als oxidierender Reaktionspartner für das elementare Quecksilber im Rauchgas zur Verfügung steht. Schwefeldioxid hat einen negativen Einfluss auf die Quecksilberoxidation, da es  $\text{Cl}_2$  über die Griffin-Reaktion unter Bildung von Schwefeltrioxid aufzehrt. Molekulares Brom wird durch die Griffin-Reaktion nicht verbraucht, da die Reaktion im relevanten Temperaturbereich aus thermodynamischen Gründen nicht abläuft. Die Hg-Oxidation durch Brom ist aufgrund der genannten Tatsachen wesentlich effektiver als durch Chlor. [24]

Die Quecksilberoxidation durch Zusatz von Calciumbromid als Brennstoffadditiv ist bei Kohlen mit hohen Quecksilber- und Schwefelgehalten und geringen Halogengehalten genauso wirksam wie bei niedrigen Quecksilber- und Halogengehalten. [27]

### Einsatz von Aktivkohle in der REA

Dem Wäschersumpf der REA wird kontinuierlich dispergierte Aktivkohle zudosiert. Das gelöste oxidierte Quecksilber adsorbiert an die suspendierte Aktivkohle. Auf diese Weise wird  $\text{HgX}_2$  dem Lösungsgleichgewicht im REA-Wäscher entzogen und die Reduktion zu elementarem Quecksilber und Hg-Reemissionen bei dynamischen Betriebsfällen (und damit verbundenen Gleichgewichtsänderungen der Hg-Verbindungen) können vermieden werden. [24]

Eine Reduktion der Quecksilberverbindungen zu elementarem Hg tritt insbesondere bei hohen Schwefeloxidfrachten im Rauchgas auf, da diese zu hohen Sulfitgehalten in der Waschsuspension führen können. Das so entstandene elementare Quecksilber entweicht aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit in die Gasphase, da es durch die kleine Partikelgröße kaum sedimentiert und auf der Flüssigkeitsoberfläche einen Film bildet. Nach Aktivkohlezugabe ist die Emissionsminderung im Reingas nachweisbar und die Konzentration des gelösten Quecksilbers in der Klarphase der Waschlösung sinkt auf weniger als  $10 \mu\text{g/l}$ . Gleichzeitig steigt die Quecksilberkonzentration im dispergierten Feststoff an. [24]

Die quecksilberbeladene Aktivkohle wird mit der REA-Suspension kontinuierlich ausgeschleust und über einen Hydrozyklon vom Gips getrennt. Der Quecksilbereintrag in den Gips kann dadurch (bei geeigneter Zyklontechnologie) weitgehend verhindert werden. Das Abwasser aus dem Hydrozyklon, das neben der Aktivkohle auch Flugstaub und Schwebstoffe enthält, wird teilweise rezirkuliert, der Rest wird der Abwasseraufbereitungsanlage zugeführt. Nach Gebrauch wird die Aktivkohle zum größten Teil in die Feuerung geführt. [24]

### Alternativen zum Einsatz eines Adsorbens

Sulfidische Fällungsmittel und Komplexbildner haben in der REA ähnliche Auswirkungen wie der Aktivkohlezusatz. Sulfidische Fällungsmittel bewirken die Bildung von schwerlöslichen Quecksilber-Schwefel-Verbindungen, wodurch Hg ebenfalls dem Lösungsgleichgewicht entzogen wird und Reemissionen von Quecksilber unterdrückt werden können. Die Klassierung der Fällungsprodukte wurde nicht untersucht. [24]

Komplexbildner sind vor allem Halogenide, sie führen zur Bildung nichtflüchtiger anionischer Hg-Komplexe wie  $\text{HgX}_3^-$  und  $\text{HgX}_4^{2-}$ . Nach den Aussagen im Vortrag [24] können diese Halogenomercurate weder durch Fällung noch durch Adsorption dem Lösungsgleichgewicht entzogen werden. Die Ausschleusung des Quecksilbers aus dem Prozess erfolgt zusammen mit sonstigen in der Waschlösung vorhandenen Ionen. Das Quecksilber kann vom Gips durch dessen vollständige Entwässerung und Spülung abgetrennt werden. [24]

### Vorgänge in der Abwasseraufbereitungsanlage

Wird der gesamte in der Abwasseraufbereitungsanlage anfallende quecksilberhältige Schlamm ohne Fraktionierung direkt zurück in die Verbrennung geführt, würde es zu einer äußerst ungünstigen Quecksilberanreicherung im Kraftwerk kommen. Daher wird das Quecksilber in einem zweistufigen selektiven Fällungsverfahren gezielt desorbiert und aufkonzentriert. Die Mehrstufigkeit ermöglicht die selektive Fällung der beim jeweiligen pH-Wert und Redoxpotential ausfallenden Stoffe. Eine Trennung des quecksilberbelasteten Schlammes in eine quecksilberarme und eine quecksilberreiche Fraktion wird ermöglicht. Der Hg-arme Schlamm (ca. 3 ppm Hg), der ca. 95% der Gesamtmenge ausmacht, wird in den Kessel zurückgeführt und die mengenmäßig viel kleinere Hg-reiche Fraktion (ca. 2000 ppm Hg) wird deponiert. [18, 24]

In der ersten Stufe der fraktionierten Fällung wird das REA-Abwasser mit einem Oxidationsmittel wie Natriumhypochlorit oder Chlordioxid behandelt. Die Dosierung des Oxidationsmittels wird über eine Redoxpotentialmessung geregelt. Die Fest/Flüssig-Verteilung des Quecksilbers im Abwasser kann bereits ohne Einsatz von Aktivkohle in der REA ausreichen, um in der Abwasserreinigung eine Zweistufigkeit zu erreichen. Bei der erzwungenen Oxidation wird das partikulär oder an Aktivkohle gebundene Quecksilber in Lösung gebracht. [18, 24]

Im darauf folgenden Flockungsbehälter wird der pH-Wert mit Kalkmilch auf ca. 6,5 angehoben und das Flockungsmittel Eisen(III)-chlorid sowie (im Ablauf) ein Polyelektrolyt als Flockungshilfsmittel zur Verbesserung der Flockenbildung zudosiert. Die in der Suspension enthaltenen Schwermetalle bleiben in Lösung. Die Suspension gelangt im Anschluss in einen Sedimentationsbehälter, dessen (hauptsächlich aus Gips und Flugasche bestehender) Schlammabzug als quecksilberarme Schlammfraktion teils

als Kontaktschlamm rezirkuliert und teils entwässert und wieder der Kohle beigemischt wird. [18, 24]

In der zweiten Stufe des Fällungsverfahrens wird der Ablauf des Sedimentationsbehälters in eine zweite Flockungsstufe geleitet. Der pH-Wert wird durch weitere Zugabe von Kalkmilch auf ca. 8,5 bis 9 eingestellt, wodurch die hydroxidische Schwermetallfällung eingeleitet wird. Quecksilber und Cadmium werden separat durch die Zudosierung von Organosulfid gefällt. [18, 24]

Im nachfolgenden Flockungsbehälter werden wieder Eisen(III)-chlorid und ein Polyelektrolyt addiert, um die gefällten Schwermetalle (inkl. Hg) im anschließenden Sedimentationsbehälter abzutrennen. Ein kleiner Teil des Hg-reichen Schlammes wird wieder als Kontaktschlamm rezirkuliert, der Rest wird entwässert und deponiert. [18, 24]

### **3.1.2 Verhalten von Quecksilber im Rauchgasweg (Quecksilberpfad)**

Abbildung 3.1 veranschaulicht den Quecksilberpfad in Form der Konzentrationsverläufe des zweiwertigen und elementaren Quecksilbers mit und ohne Einfluss des vorgestellten kombinierten Verfahrens. Das obere (blaue) Diagramm zeigt die ursprüngliche Situation, im unteren (gelben) Diagramm ist der durch den Prozess angestrebte (idealisierte) Zustand dargestellt. [18]

Im linken Bereich des Diagramms wird der Einfluss der Zugabe von Bromid sichtbar. Die Quecksilberoxidation unmittelbar nach der Verbrennung und im DeNO<sub>x</sub>-Katalysator wird durch das Bromid deutlich verstärkt und die Menge des elementaren Quecksilbers wird stärker reduziert. Der mittlere Abschnitt zeigt die Hg-Abscheidung im Elektrofilter. Durch den höheren Hg(II)-Anteil im Rauchgas wird mehr Quecksilber an der Flugasche adsorbiert und ausgelesen. Der rechte Teil der Diagramme veranschaulicht die Vorgänge in der Rauchgasentschwefelung. Die Hg(II)-Abscheidung wird generell verbessert und die Reemissionen werden reduziert. Es gelangt mehr adsorbiertes Quecksilber in die Abwasserreinigung, der Rohgips sollte quecksilberärmer sein und die Hg-Emissionen im Schornstein sind geringer. [18]

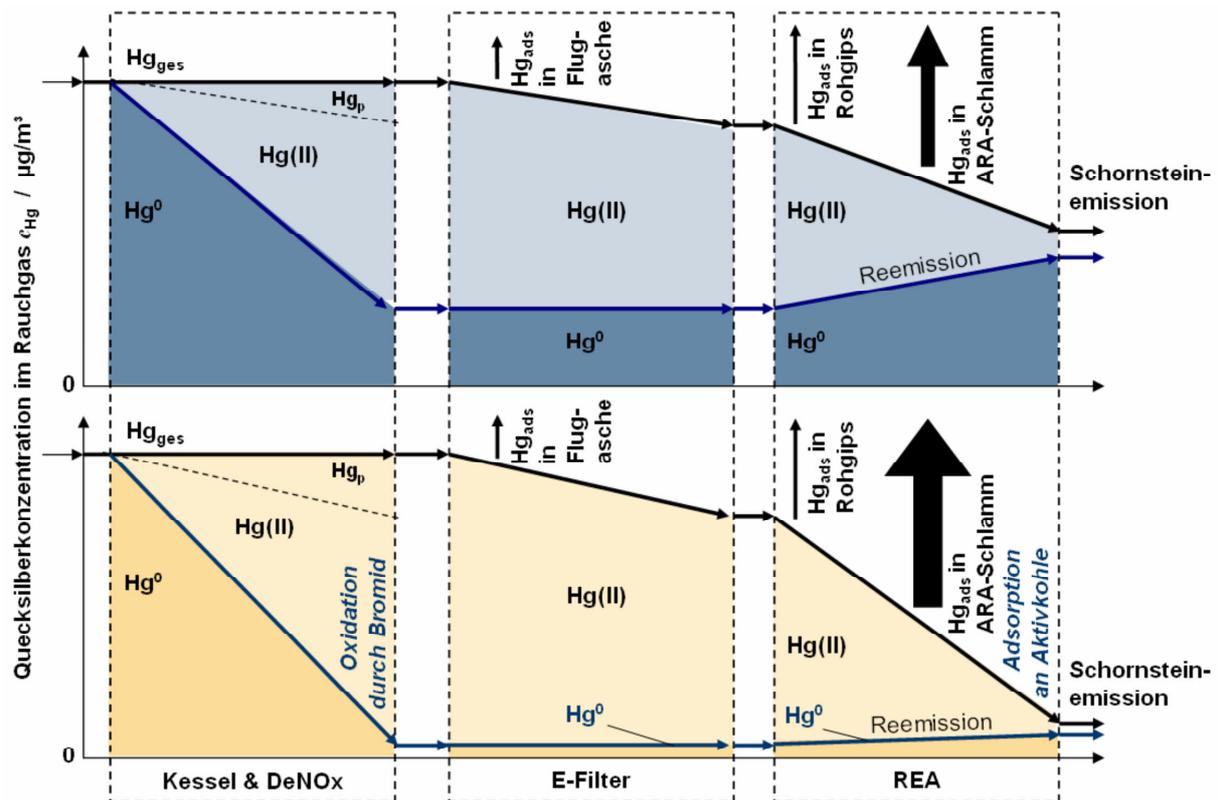
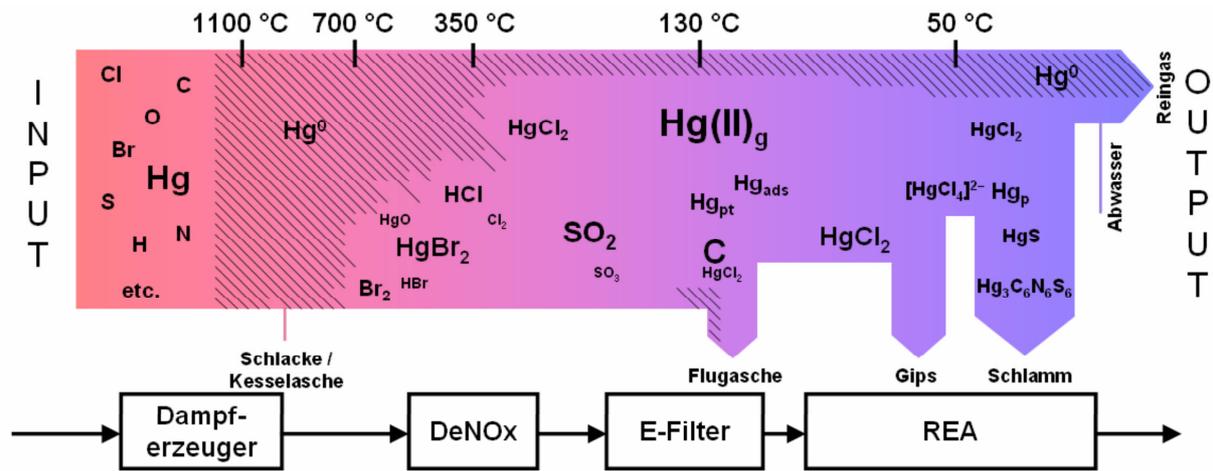


Abbildung 3.1: Vereinfachte Darstellung des Quecksilberpfads (oben) mit den idealisierten Einflüssen des kombinierten Verfahrens (unten) [18]

Abbildung 3.2 zeigt die im Rauchgasweg auftretenden wesentlichen Quecksilberspezies in Zusammenhang mit der Temperatur und anderen Elementen und Verbindungen. Es wird zwischen elementarem und zweiwertigem Quecksilber unterschieden. Verbindungen mit dem einwertigen Quecksilber werden vereinfachend zu den  $\text{Hg}(\text{II})$ -Spezies gezählt. [18]

Die detaillierte Erfassung der auftretenden Quecksilberverbindungen und deren Verteilung ist messtechnisch äußerst aufwändig. Man greift daher auf theoretische Betrachtungen zurück, die aber ebenfalls nur eingeschränkt zu Erkenntnissen verhelfen können. Die Gleichgewichtslagen der relevanten Reaktionen sind zugänglich, jedoch sind die für zuverlässige Vorhersagen erforderlichen Reaktionskinetiken und Reaktionsmechanismen oft unzureichend bekannt. Das System Rauchgas erscheint heute noch zu komplex, um sämtliche Mechanismen bezüglich Quecksilber umfassend verstehen und vorhersagen zu können. [18]



**Abbildung 3.2: Verhalten und Bindungen von Quecksilber und deren Einflussfaktoren im Rauchgasweg [18, 28]**

Einige der in Abbildung 3.2 veranschaulichten Zusammenhänge wurden bereits in Abschnitt 3.1.1 erläutert. Die Abbildung soll einen Überblick über das Quecksilberverhalten im gesamten Prozess liefern. [18]

Bei der Verbrennung wird das in der Kohle gebundene Quecksilber freigesetzt und liegt bei Temperaturen oberhalb von 1100°C ausschließlich in der Gasphase und elementar vor. Ab ungefähr 700°C wird das Quecksilber im Rauchgas teilweise zu Hg(I)- und Hg(II)-Spezies oxidiert, hauptsächlich findet diese Oxidation im DeNOx-Katalysator bei etwa 400°C statt [29]. Elementares Quecksilber bleibt im gesamten Rauchgasweg präsent. Es wird an der Flugasche adsorbiert und im Elektrofilter abgeschieden (Temperatur ca. 130°C) oder mit dem Reingas emittiert. Oxidiertes Quecksilber gelangt bei ca. 50°C in die Rauchgasentschwefelung, wo es sich auf Gips und Abwasser verteilt. Die Vorgänge unterliegen einer hohen Dynamik. [18]

Einige relevante Gasphasenreaktionen werden in Abschnitt 4.1 behandelt. Neben dem Reaktionsgleichgewicht und der Kinetik stellen auch die katalytisch wirksamen Oberflächen des DeNOx-Katalysators und verschiedene Partikel in der Flugasche wesentliche Einflüsse dar [18]. Detailliertere Betrachtungen dieser Einflüsse sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

### 3.1.3 Überblick über die wichtigsten Bestandteile der REA-Suspension

Der Gegenstromwäscher als Hauptbestandteil der Rauchgasentschwefelungsanlage ist für die Absorption von SO<sub>2</sub> ausgelegt. Dazu wird in der Waschsuspension ein pH-Wert zwischen 5 und 6 eingestellt. [18]

Aus dem absorbierten  $\text{SO}_2$  bilden sich in der Lösung unter Einwirkung von Wassermolekülen Hydrogensulfit- ( $\text{HSO}_3^-$ ) und Sulfit-Ionen ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). Dem Wäscher wird eine  $\text{CaO}$ - oder  $\text{CaCO}_3$ -Suspension zugegeben (Kalksteinwäsche). Durch die Dissoziation der Calciumverbindungen stehen in der REA-Suspension  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zur Verfügung. [18]

Um das gelöste Sulfit zu Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) zu oxidieren, wird dem Wäschersumpf molekularer Sauerstoff zugeführt. Die Calcium-Ionen verbinden sich mit dem entstandenen Sulfat zu Calciumsulfat-Dihydrat (Gips). Wenn das Sulfat in der Suspension oberhalb der Sättigungskonzentration vorliegt, kommt es bei Vorhandensein von Kristallkeimen wie beabsichtigt zur Bildung von Gipskristallen. [18]

Im REA-Waschwasser liegt ein Konflikt bei der Wahl des pH-Wertes vor, da bei höherem pH-Wert das Schwefeldioxid besser absorbierbar ist und bei niedrigerem pH-Wert das Gipskristallwachstum gleichmäßiger verläuft und damit die Produktqualität beeinflusst wird [18]. Unabhängig davon ist bei niedrigerem pH-Wert ein niedrigeres stöchiometrisches Verhältnis von Calciumcarbonat zu Schwefeldioxid erforderlich.

In der Sprühwäsche werden neben Schwefeldioxid auch andere wasserlösliche Komponenten absorbiert. Halogenverbindungen wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{Br}_2$  sowie die bereits diskutierten Quecksilberverbindungen gehen in Lösung. Auch Metallionen, Flugasche und gegebenenfalls Aktivkohle sind in der Suspension vorhanden. [18]

Tabelle 3.1 enthält Richtwerte zu REA-Suspensionen. Neben den Betriebsparametern pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential sind der Feststoffgehalt und die Quecksilberkonzentration sowie die Konzentrationen von Halogenid-, Sulfat-, Magnesium- und Calciumionen angegeben. [2]

		Normalbetrieb	Maximalwert	Bereich
pH-Wert	-	5,5	6,2	4,8 - 6,2
Temperatur	°C	55	70	50 - 70
Redoxpotential	mV	300	600	50 - 600
Feststoffgehalt	Gew.%	15	20	5 - 20
Hg	mg/l	0,5	2	0,1 - 2
Cl <sup>-</sup>	mg/l	20.000	40.000	2.000 - 40.000
Br <sup>-</sup>	mg/l	200	5.000	20 - 5.000 *
I <sup>-</sup>	mg/l	20	300	1 - 300 **
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	5.000	40.000	1.000 - 40.000
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	1.500	10.000	500 - 40.000
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	5.000	15.000	1.000 - 15.000

\* hohe Bromidkonzentrationen werden in der Regel nur bei CaBr<sub>2</sub>-Dosierung zum Brennstoff erreicht

\*\* Iodidkonzentrationen über 100 mg/l können als Störfall angesehen werden

**Tabelle 3.1: Übersicht der wichtigsten Bestandteile und Betriebsparameter der Suspensionen in Rauchgasentschwefelungsanlagen [2]**

### 3.1.4 Verhalten von Quecksilber in der REA-Suspension

Quecksilberverbindungen können sowohl in gelöster wie auch in fester Form in der REA-Suspension enthalten sein. Die Existenz von Quecksilber in REA-Suspensionen ist überwiegend auf adsorbierte Quecksilberverbindungen zurückzuführen. In der Regel liegt weniger als ein Drittel des gesamten in der Suspension vorhandenen Quecksilbers gelöst vor. Es wird angenommen, dass in der Gasphase stets elementares Quecksilber und Quecksilber(II)-halogenide präsent sind. [18]

In einem gewöhnlichen REA-Waschwasser wird die Chloridkonzentration auf einem Niveau zwischen ca. 5 und 30 g/l gehalten. Dadurch ist der Komplex [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> zunächst klar dominierend. Der Chloridüberschuss und der in der REA vorhandene pH-Wert bewirken nach [30] und [31] eine geringe Relevanz der Verbindung Quecksilberhydroxid (Hg(OH)<sub>2</sub>). [18]

Abhängig von den in der Lösung vorhandenen Liganden findet eine Umbildung der Chloromercuratkomplexe statt. Diese Umbildung ist kinetisch nicht gehemmt und läuft daher unmittelbar ab. Welche Liganden dann in den Quecksilberkomplexen vorliegen, ist von der Ligandenstärke abhängig. [18]

Die Ligandenstärke der Halogenide  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  ist umgekehrt proportional zur Löslichkeit des entsprechenden Quecksilberhalogenids  $\text{HgX}_2$ . Iodid ist demnach der stärkste Ligand, dann folgt Bromid und an letzter Stelle Chlorid. Durch ihre geringe Löslichkeit ist die neutrale Verbindung  $\text{HgI}_2$  sehr flüchtig. Es sind weiters gemischte Komplexe mit Halogeniden und Cyanid oder Sulfit bekannt, beide Liganden können aber auch allein in Quecksilberkomplexen auftreten. Die Ligandenstärke von Sulfit kann nach [32] im Bereich des Chlorids eingeordnet werden. [18]

Detailliertere Betrachtungen der Vorgänge bezüglich Quecksilber und seiner Verbindungen in der Waschlösung der Rauchgasentschwefelungsanlage folgen in Abschnitt 4.2.

#### Einfluss des Redoxpotentials

Der pH-Wert und das Redoxpotential hängen im Prozess über Reaktionen mit Beteiligung von Protonen direkt voneinander ab. Der pH-Wert hat nur auf jene Reaktionen einen Einfluss, bei denen Wasserstoff- (Hydronium) oder Hydroxidionen beteiligt sind. Daraus erklärt sich der beispielsweise bei der Hg-Reduktion durch Sulfit feststellbare Zusammenhang zwischen Reduktion von Quecksilberverbindungen und pH-Wert und Redoxpotential der Lösung. Die Bildung der Quecksilberhalogenokomplexe ist dagegen unabhängig vom pH-Wert. [18]

Das üblicherweise kontinuierlich gemessene Redoxpotential der REA-Waschsuspension stellt ein Mischpotential dar und hat daher nur eingeschränkte Aussagekraft. Die Redoxreaktionen und Stoffkonzentrationen müssen zusätzlich erfasst werden, um Aussagen zu ermöglichen. Bei identischem Messwert des Redoxpotentials können völlig unterschiedliche Konzentrationen von Wasserstoff-, Sulfit-, Metall- oder Halogenidionen vorliegen. Auch ist zu berücksichtigen, dass im Tropfennebel des Absorbers eine andere Zusammensetzung der Suspension und damit andere Bedingungen zu erwarten sind als im Wäschersumpf. [18]

Das Redoxverhalten der REA-Waschsuspension hat einen erheblichen Einfluss auf die Adsorption von Quecksilber. Bei der Adsorption und Desorption von Hg verhält es sich ebenso. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, erfolgt in der Abwasseraufbereitungsanlage eine über Redoxpotentialmessung geregelte Oxidationsmittelzugabe, um das an der Aktivkohle adsorbierte Quecksilber zu desorbieren und so wieder in Lösung zu bringen.

Die Desorption kann nach [18] vermutlich auf diese Weise nur bei durch Chemisorption gebundenen Stoffen funktionieren, bei rein physikalischer Adsorption ist diese „redoxaktivierte“ Desorption (vgl. auch [33]) nicht möglich. [18]

In einer von Riethmann unabhängigen Untersuchung [33] findet in Abhängigkeit vom Redoxpotential eine Umverteilung der adsorbierten Spezies zu den gelösten (desorbierten) Spezies statt. Durch Oxidationsmittelzugabe findet jedoch keine vollständige Desorption statt, da nicht alle Quecksilberverbindungen durch denselben Mechanismus adsorbiert werden. Sind Verbindungen wie HgS und HgSO<sub>4</sub> an funktionellen Gruppen adsorbiert, ist die Desorption durch Oxidationsmittelzugabe ebenfalls nicht möglich. [18]

### **3.1.5 Adsorption von Quecksilber in wässrigen Lösungen**

Es ist lange bekannt, dass Aktivkohle Quecksilber(II)-Verbindungen bei hoher Adsorptionskapazität und schneller Kinetik adsorbieren kann [34]. Die Hg-Adsorption an anorganischen Oxiden, welche auch in Flugasche in großen Mengen vorkommen, ist im Vergleich zur Aktivkohle untergeordnet. [18]

Es wurde ein Zusammenhang der Komplexierung von Quecksilber durch Halogenide oder andere Liganden mit der Hg-Adsorption festgestellt. Der Adsorptionsmechanismus derartiger Komplexe ist derzeit Gegenstand von Untersuchungen. [18]

Bekannte Einflussgrößen auf Komplexierung und Adsorption von Quecksilber in wässrigen Lösungen sind der pH-Wert und die Temperatur der Lösung sowie die Präsenz von Ionen (Konzentration von Liganden, Störstoffen etc.). Ein pH-Wert zwischen 3 und 5 wird nach [35] für die Hg-Adsorption an Aktivkohle als ideal angesehen. [18]

In einer Studie [36] wird der Adsorptionsmechanismus als Kombination von Chemisorption und Physisorption betrachtet. Die Quecksilber(II)-Verbindungen werden demnach in den Poren der Aktivkohle physikalisch adsorbiert, worauf eine Reduktion des zweiwertigen Quecksilbers folgt. [18]

Die insgesamt möglichen Bindungsformen und Mechanismen bei der Adsorption von Quecksilber sind vielfältig und werden in [37] gegenübergestellt. Meist wird von einer Chemisorption mit entsprechend schneller Kinetik ausgegangen, um das

Adsorptionsverhalten zu erklären. In diesem Zusammenhang wird in [38] (siehe dazu auch Kapitel 3.2.1) die Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle beschrieben, die mit der Reduktion zu Hg(I) einhergeht. Das in einem zweiten Schritt an basischen Oberflächengruppen der Aktivkohle durch Disproportionierung entstehende elementare Quecksilber wurde von [39] in der Lösung nachgewiesen. [18]

Ein anderer der Literatur [40] zu entnehmender Ansatz behandelt den Zusammenhang von Adsorption und Ladung der Hg-Komplexe. Es wird eine um 10 bis 30% erhöhte Adsorptionskapazität der Aktivkohle durch die Zugabe von Komplexbildnern und die damit verbundene höhere Komplexierung des Quecksilbers beobachtet. Der zugrunde liegende Mechanismus ist aber nicht geklärt. [18]

Elektrochemische Effekte haben ebenfalls einen Einfluss auf die Vorgänge in einer Suspension. Suspensierte Partikel zeigen entsprechend Abbildung 2.3 gegenüber der sie umgebenden Lösung eine Potentialdifferenz. Die elektrophoretische Beweglichkeit, ausgedrückt durch das in Kapitel 2.6 beschriebene Zeta-Potential, kann damit zur Erklärung der Adsorption beitragen und den Vergleich unterschiedlicher Aktivkohlen ermöglichen. [18]

### **3.1.6 Quecksilber-Reemissionen in der REA-Waschsuspension und ihre Einflussfaktoren**

In der Rauchgasentschwefelungsanlage verlagert sich das oxidierte Quecksilber durch Absorption aus der gasförmigen Phase in die REA-Waschsuspension und es findet eine Minderung der Emissionen am Schornstein statt. Bei zunehmender Hg-Auswaschung aus dem Rauchgas kann das Hg-Niveau im Waschwasser erheblich ansteigen und es kommt unter bestimmten Randbedingungen zu einer Desorption von gelöstem Hg(II) aus der Suspension zurück in das Reingas. Dabei wird auch eine Reduktion von gelöstem Hg(II) zu elementarem Quecksilber beobachtet und Reemissionen treten auf. [18]

In der Waschsuspension entstehen nach Gutberlet [41] aus den gelösten Quecksilberhalogeniden in Anwesenheit von Halogenidionen Hg-Komplexe, die an der dispergierten Aktivkohle adsorbieren. An der Aktivkohleoberfläche findet dann eine Fällung in Form von Quecksilbersulfiden oder Quecksilber(I)-halogeniden statt.

Elementares Quecksilber und in der Folge Reemissionen können demnach in der Waschsuspension aus  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  an der Adsorbensoberfläche oder aus gelöstem  $\text{HgX}_2$  entstehen. [41]

Die Absorption und damit auch die Reemission von  $\text{HgX}_2$  gehorchen dem Henry-Gesetz (siehe auch [42]). Die Henry-Konstanten der Quecksilber(II)-halogenide verhalten sich entsprechend der Wasserlöslichkeit der Halogenide;  $\text{HgI}_2$  besitzt die größte Henry-Konstante, dann folgt  $\text{HgBr}_2$  und zuletzt  $\text{HgCl}_2$ . Quecksilber(II)-iodid ist mit seiner schlechten Wasserlöslichkeit am leichtesten flüchtig. Die Löslichkeit der Hg-Halogenide nimmt mit steigender Temperatur ab (Henry-Konstante steigt). Bei Temperaturerhöhung kann es daher leichter zum Entweichen der gelösten Quecksilberverbindungen kommen. [41]

Die Stabilität der nichtflüchtigen Hg-Halogenidkomplexe verhält sich umgekehrt zu deren Löslichkeit (siehe auch Abschnitt 2.5.5). Quecksilberkomplexe mit Iodid-Liganden sind am stabilsten, Chlorokomplexe sind am wenigsten stabil. Die Stabilität nimmt außerdem innerhalb einer Spezies mit der Anzahl der Liganden ab, mit Ausnahme von  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , welches stabiler ist als  $\text{HgCl}_3^-$ . Um diese Zusammenhänge zu verdeutlichen, sei als Beispiel erwähnt, dass das Ion  $\text{HgI}^+$  eine höhere Stabilität hat als  $\text{HgCl}^+$ , die Anionen  $\text{HgI}_3^-$  und  $\text{HgI}_4^{2-}$  sind aber aufgrund der höheren Ligandenzahl weniger stabil als  $\text{HgCl}^+$  oder  $\text{HgCl}_2$ . [41]

In Versuchen [41] wurde der Zusammenhang von Redoxpotential und Adsorption untersucht. Bei hohem Redoxpotential ist das Quecksilber in Lösung, bei niedrigem Redoxpotential ist das Quecksilber eher an den Feststoffen (Aktivkohle oder Feinstoffe) adsorbiert. Das Redoxpotential kann zur Unterstützung der Adsorption aufgrund der in der Suspension stattfindenden Sulfitoxidationsreaktionen und aufgrund möglicher Reemissionen nicht beliebig niedrig gehalten werden. [41]

Ist ausreichend Chlorid in der Lösung vorhanden, gibt es aufgrund der geringen Flüchtigkeit der Quecksilber-Chlor-Verbindungen keine Reemissionen, was in den Versuchen bestätigt werden kann. Die Zugabe von Iodid zur Waschsuspension oder Sauerstoffmangel hat die Senkung des Redoxpotentials zur Folge und die Sulfitoxidation wird inhibiert. Es kommt zu Reemissionen in Form von  $\text{HgI}_2$ . Werden größere Mengen

an Iodid zugegeben, gehen die Reemissionen aufgrund der Bildung von nichtflüchtigen Hg-Iodokomplexen wieder zurück. [41]

Die Zugabe von Sauerstoff zur REA-Waschsuspension im Rahmen der Versuchsreihen steigert (aufgrund der Sulfitoxidation) das Redoxpotential und die Reemissionen fallen [41]. Genauere Daten zu diesen Versuchen sind jedoch nicht bekannt, daher gestaltet sich die Bewertung dieser Erkenntnis schwierig. Bei hohen Chloridkonzentrationen ist nach [2] anzunehmen, dass das Quecksilber in Form von Tetrachlorokomplexen vorliegt. Durch diese Stabilisierung kommt es demnach unabhängig von der Sauerstoffzufuhr zu keinen Reemissionen.

Es wurden alternativ zur Aktivkohle auch Versuche [41] mit einem Fällungsmittel (Organosulfid) durchgeführt, um die Quecksilber-Reemissionen zu reduzieren. Das gelöste Quecksilber wird gefällt und liegt damit als Feststoff vor. Die Bildung von  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  kann so unterbunden werden. Die Organosulfide könnten allerdings durch ein hohes Redoxpotential in der Lösung zerstört werden. Auch die Effektivität der Organosulfide wird an anderer Stelle [43] in Frage gestellt. [41]

### **3.1.7 Ergebnisse aus der Arbeit von Riethmann und Diskussion einiger Aspekte**

Riethmann [18] hat im Rahmen seiner Dissertation zahlreiche Versuchsreihen in Labor und Technikum sowie in drei Steinkohlekraftwerken durchgeführt. Die Kraftwerke Ruhr in Deutschland und Mid West in den USA verfügen über eine High-Dust-DeNO<sub>x</sub>-Anlage sowie eine konventionelle Rauchgasentschwefelungsanlage. Das Kraftwerk Nord befindet sich ebenfalls in Deutschland und wird mit Zweikreis-REA und Tail-End SCR betrieben. [18]

Die Versuche in den Kraftwerken offenbaren eine hohe Anzahl von kaum vorhersehbaren Einflussgrößen. Es gestaltet sich schwierig, Veränderungen im Kraftwerksprozess auf ihre wirklichen Ursachen zurückzuführen. Großversuche müssen daher generell durch reproduzierbare Einzelversuche validiert werden. [18]

Im Teillastbetrieb kommt es durch den höheren Sauerstoffgehalt im Rauchgas zu einem Anstieg des Redoxpotentials im REA-Wäscher. Neben Lastwechseln haben auch Brennstoffwechsel durch Änderungen im Halogen-, Schwefel- oder Aschegehalt einen Einfluss auf die Quecksilberabscheidung. Steigende Schwefelgehalte in der Steinkohle

haben eine steigende Gipsmenge zur Folge, gleichzeitig sinkt die Quecksilberkonzentration im Gips, wenn die Hg-Fracht gleich bleibt. [18]

Ein hoher Staubeintrag in die REA führt zu einem höheren Anteil an Schwebstoffen in der Suspension und in weiterer Folge zu einem höheren Partikeleintrag in den Gips. Da Quecksilber an diesen kohlenstoffhaltigen Partikeln adsorbiert, gelangt damit auch mehr Quecksilber in den Gips (vgl. [44]). Eine schlechte Verbrennung resultiert in hohen Kohlenstoffgehalten in der Flugasche, wodurch die Quecksilberfracht in der Flugasche ansteigt. [18]

Die Auswertung der Versuche von Riethmann [18] zeigt, dass die hohen Erwartungen an das kombinierte Verfahren zum jetzigen Zeitpunkt nicht erfüllt werden können. Es treten Reemissionen auf, die offenbar mit der Kalksteinwäsche verbunden sind. Es ist derzeit nicht klar, welche Quecksilberkonzentration im Reingas der nassen REA garantiert erreicht werden kann. [18]

Ein guter Teil der Versuche wurden in einem Kraftwerk mit einem Zweikreiswäscher (KW Nord, vgl. [18]) durchgeführt, dessen Technologie sich erheblich von jener einer konventionellen Rauchgasentschwefelungsanlage unterscheidet. Eine Zweikreis-REA besteht aus einem Absorberbereich und einem Quencherbereich, in dem die Sulfitoxidation erfolgt (Oxidationszone). Dadurch sind die Ergebnisse aus diesen Versuchen für andere REAs wenig aussagekräftig. Wird die Aktivkohle nur im relativ salzarmen Quencherbereich dosiert, kann das Quecksilber nicht komplexiert werden und es sind trotz Aktivkohle hohe Reemissionen zu erwarten. [2, 18]

Nach [2] liegt die Problematik im Zweikreiswäscher wahrscheinlich im geringen Salzgehalt im Absorber, wodurch das in diesem Bereich ausgewaschene Quecksilber nicht ausreichend (durch Komplexierung) stabilisiert werden kann. Das Quecksilber kann dadurch bereits im Absorber wieder in die Gasphase entweichen. Die Aktivkohle wird erst in der Oxidationszone (Quencherbereich) dosiert, wo demnach in der Regel höhere Salzgehalte vorherrschen als im Absorber. [2]

Im Folgenden sollen einige Beobachtungen und Ergebnisse aus den Versuchsreihen von Riethmann [18] sowie von ihm dazu vorgeschlagene Optimierungsmaßnahmen für unterschiedliche Anlagenbereiche erläutert werden.

### Oxidation des Quecksilbers im Rauchgas

Die Quecksilberoxidation im Rauchgas ist ohne weitere Maßnahmen hauptsächlich vom Halogengehalt der Kohle abhängig. Durch Zugabe von Bromidlösung zum Brennstoff kann wesentlich mehr Quecksilber im Rauchgas oxidiert werden als zuvor. Eine Dosierung von etwa 20 g Brom pro Tonne Brennstoff (=20 ppm) erweist sich als ausreichend, um eine vollständige Hg-Oxidation zu bewirken (Restkonzentration an elementarem Quecksilber kleiner als  $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). [18]

Nach [2] ist eine quantitative Hg-Oxidation praktisch nur dann zu erreichen, wenn in der Anlage ein DeNO<sub>x</sub>-Katalysator vorhanden ist. Die Anwesenheit von Halogenen im Rauchgas (aus dem Brennstoff oder durch entsprechende Additive) allein ist dafür in der Regel nicht ausreichend. Ein DeNO<sub>x</sub>-Katalysator hat einen starken Einfluss auf die Quecksilberoxidation im Rauchgasweg einer Rauchgasentschwefelungsanlage. [2]

Es zeigt sich, dass die Rückführung von Schlamm aus der Abwasseraufbereitungsanlage zu einer erheblichen Erhöhung der Halogenidkonzentration im Rohgas führt, wodurch die Hg-Oxidation weiter verbessert wird. Die Zweistufigkeit der Abwasserreinigung verhindert eine deutliche Anreicherung von Quecksilber durch die Schlammrezirkulation. Da der rückgeführte Schlamm nicht quecksilberfrei ist, wird die Quecksilberkonzentration im Rohgas trotzdem erhöht. Die erhöhte Hg-Konzentration wird aber durch die Halogenidrückführung kompensiert und es kommt zu keinem Anstieg der Menge an elementarem Quecksilber im Rohgas. [18]

Dazu ist anzumerken, dass nach [2] entsprechend einer Desorptionsrate von 60% (siehe Abschnitt Desorption und Fällung im vorliegenden Kapitel 3.1.7) etwa 40% des Quecksilbers rezirkuliert werden, was mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer Erhöhung der Reingasemissionen resultiert. Darüber hinaus ist es unrealistisch, dass gleichzeitig 40% der im REA-Wäscher abgeschiedenen Halogene rezirkuliert werden, wodurch eine Erhöhung der Menge an elementarem Quecksilber im Rohgas anzunehmen ist.

Beim Einsatz von Kohlen mit nennenswertem Halogengehalt (0,005 bis 0,165 Gewichtsprozent Chlor in der Kohle) beträgt der Anteil des oxidierten Quecksilbers im Rauchgas auch ohne Bromidzugabe zwischen 70 und 90%. Halogenarme Kohlen, wie die amerikanische Powder-River-Basin-Kohle, ergeben trotz High-Dust-DeNO<sub>x</sub>-Anlage eine Hg-Oxidation von weniger als 40%. Durch Verwendung von 50 ppm des bromidhaltigen

Additiv kann die Oxidationsrate aber auf über 90% erhöht werden. Zu Vergleichszwecken wird ein Chloridadditiv zudosiert, welches sich aber im Vergleich zu Bromid als relativ ineffizient erweist, da selbst mit 700 ppm Additiv nur etwa 72% Hg-Oxidation erreicht werden. [18]

In allen drei in [18] untersuchten Kraftwerken liegt die Konzentration des elementaren Quecksilbers im Rohgas (vor der REA) durch die Zugabe der Bromidlösung an der Nachweisgrenze der Messtechnik (etwa  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), es kann also von einer praktisch vollständigen Quecksilberoxidation ausgegangen werden. [18]

#### Quecksilber in der REA-Waschsuspension

Die Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle in der REA-Suspension ist sehr gut reproduzierbar und erfolgt schnell. Die Zugabe von Aktivkohle ist großtechnisch gut umsetzbar und führt unmittelbar zu einer Umverteilung des Quecksilbers von der gelösten in die adsorbierte Form. Die Desorption der Quecksilberverbindungen ist erfahrungsgemäß jedoch nur partiell möglich, genaueres dazu wird in Abschnitt Desorption und Fällung im Kapitel 3.1.7 erläutert. [18]

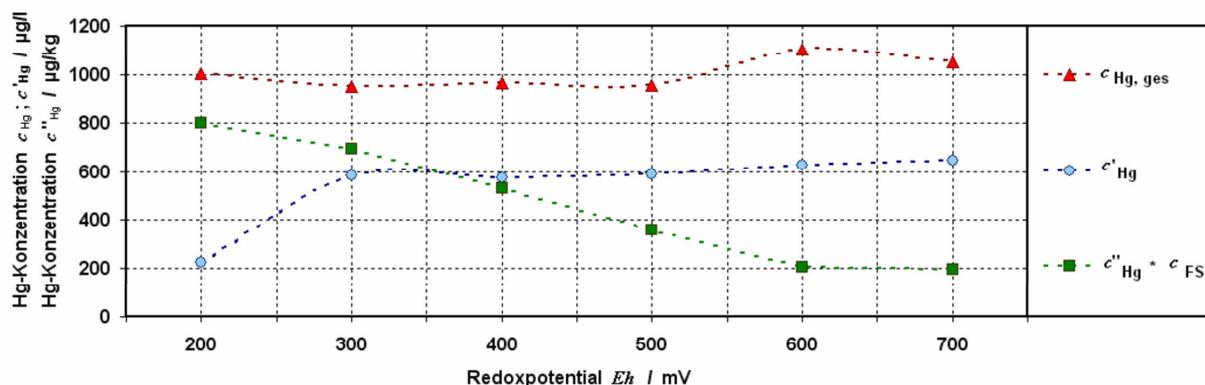
In zwei Kraftwerken (KW Nord und KW Ruhr, siehe [18]), in denen Versuchsreihen durchgeführt wurden, ergeben sich durch die Aktivkohlezugabe keine signifikanten Quecksilberminderungen auf der Reingasseite. Im KW Nord bewegt sich die über 100 Stunden gemittelte Konzentration des elementaren Quecksilbers im Reingas mit Aktivkohle ungefähr zwischen  $1$  und  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , während sie im Normalbetrieb bei  $2,5$  bis  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegt (mit Abweichungen von bis zu  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nach oben und unten). Die Messungen im Roh- und Reingas der REA des KW Ruhr zeigen mit und ohne Aktivkohledosierung eine fast vollständige Hg-Abscheidung. Die Reingaskonzentration des elementaren Quecksilbers beträgt etwa  $0,5$  bis  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . [18]

Das in einer REA-Waschlösung vor allem durch Sauerstoff und Schwefel dominierte Redoxpotential hat Einfluss auf die Adsorption des oxidierten Quecksilbers an Feststoffen in der Suspension. Eine Verknüpfung zwischen dem direkt messbaren Redoxpotential (Mischpotential) der REA und den Reemissionen ist nicht gegeben, siehe auch [42]. Im Kraftwerk Nord (aus [18]) liegt das Redoxpotential überwiegend zwischen ca.  $200$  und  $450$  mV. Es ist dort kein eindeutiger Zusammenhang von Redoxpotential und Quecksilberkonzentration im Reingas zu beobachten. [18]

Da neben Quecksilber auch Sauerstoff an Aktivkohle adsorbiert, ist bei der Verwendung von Aktivkohle eine Verringerung des Redoxpotentials in der REA-Suspension messbar. Je nach Versuchsreihe und Standort sinkt das Redoxpotential durch den Aktivkohleeinsatz zwischen 80 und 120 mV ab. Auch die Wirkung des Kohlenstoffs der Aktivkohle als Reduktionsmittel kann eine Ursache für diesen Nebeneffekt sein. [18]

Im KW Nord ist der Zusammenhang von Redoxpotential und pH-Wert in der REA nicht eindeutig. Auch zwischen Redoxpotential und Sulfitgehalt im Feststoff als Maß für Betriebszustände mit zu geringer Oxidation ist keine eindeutige Korrelation festzustellen. Dennoch treten hohe Sulfitgehalte eher in Kombination mit geringen Redoxpotentialen auf. [18]

Das Redoxpotential der REA-Suspension als eine Informationsquelle zur erzwungenen Calciumsulfit-Oxidation bietet auch einen Anhaltspunkt zur Bemessung der Verteilung von Quecksilber auf die adsorbierte und die gelöste Fraktion. Im Labormaßstab wurden dazu Versuche durchgeführt, in denen die Fest/Flüssig-Speziierung von Quecksilber in der REA-Suspension aus dem KW Ruhr (siehe [18]) in Abhängigkeit vom Redoxpotential ermittelt wurde. Chlordioxid und Natriumborhydrid dienen in den Versuchen je nach Bedarf zur Erhöhung oder Senkung des Redoxpotentials. Die Quecksilberkonzentrationen im Feststoff und in der Flüssigkeit wurden bei Redoxpotentialen zwischen 200 und 700 mV bestimmt. Die Verluste durch Ausgasung wurden nicht quantifiziert. [18]



**Abbildung 3.3: Quecksilberkonzentrationen im Feststoff und in der Flüssigkeit in Abhängigkeit vom Redoxpotential in einer REA-Suspension [18]**

Abbildung 3.3 zeigt die Auswirkung der Redoxpotentialänderungen auf die Verteilung des Quecksilbers auf Feststoff und Flüssigkeit. Die Hg-Konzentration zum Feststoff ist,

um eine Vergleichbarkeit mit der Konzentration in der Flüssigkeit  $c'_{\text{Hg}}$  in  $\mu\text{g/l}$  zu ermöglichen, als Produkt der Hg-Konzentration im Feststoff  $c''_{\text{Hg}}$  [ $\mu\text{g/kg}$ ] und der Feststoffkonzentration in der Flüssigkeit  $c_{\text{FS}}$  [ $\text{kg/l}$ ] angegeben. Zwischen 200 und 600 mV fällt die Quecksilberkonzentration im Feststoff annähernd linear ab, während die Konzentration in der Flüssigphase bei einem Redoxpotential von 200 bis 300 mV ansteigt und dann in einen näherungsweise horizontalen Verlauf übergeht. [18]

Reemissionen von Quecksilber aus der REA geht nach [18] immer eine Reduktion des zweiwertigen Quecksilbers im Waschwasser voraus, wodurch es zu einer Zunahme des Gehalts an elementarem Quecksilber nach der REA kommt. Durch die erzwungene Oxidation mittels Eindüsung von Sauerstoff ist der Sulfitgehalt in der REA-Suspension stets gering und die Hg-Reduktion durch Einwirkung von Sulfit-Ionen kann vernachlässigt werden. Neben Sulfit könnten auch Flugasche und die Werkstoffe der Anlage (legierter Stahl durch katalytisch wirksame Oberflächen, Gummierung) die Quecksilberreduktion unterstützen. Die REA-Gummierung bietet zudem ähnliche Strukturen wie Aktivkohle, wodurch es zu einer langsamen Hg-Einspeicherung in tiefer liegende Schichten kommt [45]. Die Zugabe von Kalkmilch kann lokal zu einer starken Anhebung des pH-Werts führen, wodurch ebenfalls Quecksilber reduziert und freigesetzt wird. [18]

### Trennung von Aktivkohle und Gipssuspension

Im Anschluss an den REA-Wäscher ist eine Abtrennung der quecksilberbeladenen Aktivkohle vom Gips erforderlich. Dazu bietet sich der Einsatz von in vielen Kraftwerken bereits vorhandenen Hydrozyklonen an. Mit Hydrozyklonen wird jedoch bereits bei Gips keine scharfe Trennung erreicht. Durch Aktivkohle werden die Anforderungen an die Trennung noch weiter erhöht, die Aktivkohle im Vergleich zu Gips im Regelfall deutlich feinkörniger ist und eine geringere Dichte besitzt. [18]

Im Hydrozyklon findet nach [18] eine Änderung des pH-Werts der Suspension statt. Innerhalb derartiger Schwankungen muss die Hg-Adsorption an der Aktivkohle trotzdem zuverlässig erfolgen. Aus den Messdaten im KW Nord (siehe [18]) ist eine signifikante Hg-Adsorption durch Aktivkohle zu erkennen, außerdem wird über die Hydrozyklone eine Umverteilung der Quecksilberkonzentrationen in der Flüssigphase deutlich. Das Verhalten des adsorbierten Quecksilbers wird als relativ sensibel angesehen. Die Adsorption könnte in den Hydrozyklonen beeinflusst werden, aber auch

die Änderung der Aktivkohlekonzentration durch die mechanische Trennung könnte einen Einfluss haben. Eine Überdosierung der Aktivkohle bewirkt, dass die Hg-Konzentrationen über die Hydrozyklone etwa gleich bleiben. [18]

Im ersten Zyklon, dem Gipshydrozyklon, wird die Aktivkohle insbesondere bei durch verkleinerten Apex stärkere Eindickung im Unterlauf zusammen mit dem Wasser aus dem Gips verdrängt und gelangt überwiegend in den Oberlauf. Der Oberlauf des Gipshydrozyklons geht in den Abwasserhydrozyklon, dessen Oberlauf weiter in die Abwasserreinigungsanlage führt. Da die beladene Aktivkohle in den Versuchen im Abwasserhydrozyklon überwiegend in den Unterlauf befördert wird, kommt es zu einer unerwünschten Rückführung des Quecksilbers in den Prozess. [18]

Nach den Erfahrungen des Auftraggebers dieser Arbeit [2] reichert sich die Aktivkohle im Unterlauf beider Zyklonstufen an, wenn die Aktivkohle auf das jeweilige Volumen in Ober- und Unterlauf bezogen wird. Die Aktivkohlekonzentration in mg/l ist im Unterlauf demnach etwas größer als im Oberlauf. Bezieht man die Masse der Aktivkohle auf den gesamten Feststoff in der Suspension, kommt es in beiden Hydrozyklonen zu einer deutlichen Anreicherung im Oberlauf. Wichtiger als diese Angabe erscheint aber die Tatsache, dass insgesamt eine höhere Masse an Aktivkohle in den Oberlauf gelangt. Die Verwendung spezieller Waschzyklone kann die Aktivkohlemenge im Unterlauf im Vergleich zu konventioneller Zyklontechnologie noch einmal um etwa 50% vermindern. [2]

Durch den Einsatz der Aktivkohle wird der Gipsweißgrad signifikant beeinträchtigt. In den Versuchsreihen im KW Nord (siehe [18]) wurde ohne Aktivkohle eine Schwankung des Weißgrades zwischen rund 56 und 64% festgestellt. Insbesondere bei extra feinen Aktivkohlen kommt es zu Weißgraden unterhalb von 50%, da sich derartige Adsorbentien nicht in den Hydrozyklonen klassieren lassen. Eine Verkleinerung des Apex des Hydrozyklons kann die Verschlechterung des Gipsweißgrades abschwächen, bringt durch den erhöhten Feststoffgehalt im Unterlauf des Zyklons aber verschiedene Probleme im Betrieb mit sich. [18]

Für die Wirksamkeit des kombinierten Verfahrens muss die quecksilberhaltige Aktivkohle zur Aufkonzentrierung in der Abwasserreinigungsanlage landen, daher ist eine Modifikation der Hydrozyklone oder ein anderes Trennverfahren erforderlich. Auf

diese Weise kann auch der durch Teile der Feinfraktion der Suspension verschlechterte Gipsweißgrad verbessert werden. [18]

### Desorption und Fällung der Hg-Verbindungen in der Abwasserreinigungsanlage

In der Abwasserreinigungsanlage (ARA) wird das Quecksilber von der Aktivkohle desorbiert, um eine anschließende Fällung zu ermöglichen. Nur durch die zweistufige Abwasserreinigung kann die Reststoffmenge bei Einsatz von Aktivkohle minimiert werden, ansonsten ist eine einstufige ARA ausreichend und der gesamte Schlamm kann rezirkuliert werden. [18]

Riethmann [18] hat im Labor mit Proben aus dem ARA-Zulauf in KW Nord (siehe [18]) zahlreiche Desorptionsversuche durchgeführt, um die Anwendbarkeit der zweistufigen selektiven Abwasserreinigung bei Einsatz von Aktivkohle zu erproben. Die Ausgangsproben haben für die untersuchte Anlage (ohne Aktivkohle) typische Konzentrationen zwischen 40 und 65 mg Quecksilber pro kg Feststoff, die durch Oxidationsmittelzugabe um 50-80% gesenkt werden können. [18]

Die von Riethmann [18] bei den pH-Werten 4 und 6,2 mit Natriumhypochlorit und Chlordioxid durchgeführten Desorptionsversuche ergeben (ohne Aktivkohle im Prozess) eine unvollständige Desorption, es kann nicht das gesamte Quecksilber vom Feststoff entfernt werden. Das beste Resultat wird bei pH 4 unter Verwendung von Chlordioxid mit ca. 70% Desorption erzielt. [18]

Befindet sich Aktivkohle in der Suspension, wird die Desorptionsrate um mehr als 10 Prozentpunkte auf etwa 60% vermindert. Außerdem zeigt sich, dass die Ausgangskonzentration der Proben (Quecksilber am Feststoff) durch die Aktivkohle entgegen der ursprünglichen Annahme nicht erhöht ist. [18]

Die unvollständige Desorption wird auf die unterschiedlichen Bindungsmechanismen bei der Hg-Adsorption an Aktivkohle zurückgeführt. Wurde das Quecksilber bei der Adsorption an der Aktivkohleoberfläche reduziert, kann das an der Oberfläche verbleibende einwertige oder elementare Hg nicht vollständig zurück in die Suspension gelangen. Es wird in [18] angenommen, dass mehrere Adsorptionsmechanismen parallel ablaufen. Eine Chemisorption mit Hg-Reduktion an den basischen Oberflächengruppen scheint demnach plausibel, gleichzeitig können Quecksilberverbindungen an anderen funktionellen Gruppen adsorbieren. Zudem können nach [46] die hohen

Anziehungskräfte polarer Adsorbensoberflächen auf geladene Hg-Komplexe wirken. [18]

Im Rahmen der Versuche konnte die Quecksilberkonzentration im Feststoff aus der ersten Stufe der Abwasserreinigungsanlage auf ca. 20 mg/kg (= ppm) gesenkt werden. Daraus folgt in Kenntnis der Aufteilung des Schlammes auf beide Stufen, dass der zu deponierende Hg-reiche Schlamm aus der zweiten Stufe etwa 500 mg/kg Quecksilber enthält. Die in Abschnitt 3.1.1 erwähnten, von Riethmann [18] festgelegten Zielkonzentrationen von 3 ppm Hg im quecksilberarmen Schlamm und 2000 ppm konnten somit nicht erreicht werden. Das vorgegebene Massenverhältnis bei der Schlammaufteilung wird in etwa eingehalten. Die Quecksilbersenke kann trotzdem gewährleistet werden, wenn zuvor die Verlagerung des adsorbierten Quecksilbers in die gelöste Form zuverlässig abläuft. [18]

Das Redoxpotential spielt auch in der Abwasserreinigung eine wichtige Rolle. Wie beschrieben wird die Oxidationsmittelzugabe in der ersten Stufe über das Redoxpotential geregelt. Durch moderate Oxidationsmittelzugabe kann nach Riethmann [18] aber ein deutlicher Mehrverbrauch an Organosulfid vermieden werden. In der zweiten Stufe der Abwasserreinigungsanlage bewirkt ein zu hohes Redoxpotential (über 400 mV) bei der Schwermetallfällung mit Organosulfid nach [47] eine Abspaltung von Schwefelgruppen des Fällungsmittels Trimercapto-S-Triazin (TMT-15®) durch Oxidation. [18]

Auch in der Abwasserreinigung sind weitere Untersuchungen und Optimierungen für die Effektivität des kombinierten Verfahrens notwendig. [18]

## 3.2 Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber und Quecksilberverbindungen an Aktivkohle in wässriger Lösung

### 3.2.1 Einfluss der Oberflächenbehandlung von Aktivkohle auf die $\text{HgCl}_2$ -Adsorption

In einer Arbeit von Lopez-Gonzalez et al. [38] wird der Einfluss von Oberflächenbehandlungen der Aktivkohle auf die Adsorption von  $\text{HgCl}_2$  in wässriger Lösung untersucht. Um das chemische Verhalten der Aktivkohleoberflächen zu adaptieren, erfolgt neben einer reinen Wärmebehandlung auch die Behandlung mit Sauerstoff oder Schwefel. Darüber hinaus werden auch Kombinationen dieser Oberflächenbehandlungen angewandt. Die Behandlung der Aktivkohle mit Sauerstoff oder Schwefel führt zur Bildung von Oberflächenkomplexen aus Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Schwefel. [38]

Die behandelten und unbehandelten Aktivkohlen wurden hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens für  $\text{HgCl}_2$  in wässriger Lösung bei pH-Werten zwischen 1 und 7 und bei  $\text{Hg(II)}$ -Konzentrationen zwischen 10 und 150 mg/l analysiert. [38]

Die Sauerstoffbehandlung der Aktivkohle führt zu einer merklichen Abnahme der  $\text{HgCl}_2$ -Adsorption. Eine reine Wärmebehandlung zieht eine leichte Zunahme des Adsorptionsvermögens nach sich. [38]

In einigen Fällen tritt eine  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Schicht an der Aktivkohleoberfläche auf. Aufgrund dessen wird angenommen, dass der Prozess der  $\text{HgCl}_2$ -Adsorption nach zwei unterschiedlichen Mechanismen abläuft. Das Quecksilber wird entweder direkt in Form von  $\text{HgCl}_2$  adsorbiert oder die Adsorption erfolgt irreversibel durch Reduktion zu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , was in den Versuchen mit einer Steigerung des Adsorptionsvermögens verbunden ist. [38]

Insbesondere nacheinander mit Sauerstoff und Schwefel behandelte Aktivkohlen adsorbieren infolge der  $\text{Hg(II)}$ -Reduktion durch die während der Behandlung entstandenen Oberflächenkomplexe mehr Quecksilber als alle Vergleichsproben [38]. Diese Aussage steht allerdings im Widerspruch zur Thermodynamik der Quecksilbersulfidverbindungen, da die schwefelbehandelte Aktivkohle eher die Bildung von  $\text{HgS}$  als eine  $\text{Hg(II)}$ -Reduktion an der Aktivkohleoberfläche nahelegt.

Der pH-Wert der Lösung wirkt sich ebenfalls auf die Adsorption von  $\text{HgCl}_2$  an Aktivkohle aus. Die Adsorption nimmt bei einer Steigerung des pH-Werts von 1 auf 7 zu und es kommt zu einer Reduktion von  $\text{Hg(II)}$  zu  $\text{Hg(I)}$  an der Oberfläche der Aktivkohle, wenn sich der pH-Wert dem Wert 7 nähert. [38]

Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes ist der pH-Wert der Lösung in allen Untersuchungen niedriger als zu Versuchsbeginn. Diese Änderung fällt deutlicher aus, wenn eine  $\text{HgCl}_2$ -Reduktion an der Aktivkohleoberfläche stattgefunden hat. [38]

### **3.2.2 Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Quecksilber(II)-Verbindungen und Aktivkohleoberfläche**

In der Dissertation von Keldenich [21] werden unter anderem Untersuchungen zur Adsorption von Quecksilber(II)-Verbindungen an unterschiedlichen Aktivkohlen in wässriger Lösung durchgeführt, um Einblicke in mechanistische Zusammenhänge der Wechselwirkungen zwischen ionogenen Verbindungen und der Aktivkohleoberfläche und in Grenzflächenphänomene der Adsorption zu erlangen.

In einer vorangegangenen Arbeit [48] von Keldenich werden schwefelimprägnierte Aktivkohlen zur Adsorption von  $\text{Hg(II)}$ -Verbindungen mit dem Ziel der Bildung von Quecksilbersulfid an der Adsorbensoberfläche eingesetzt. Bei einem pH-Wert von 4 ergeben sich jedoch niedrigere Adsorptionskapazitäten als bei nichtimprägnierten Aktivkohlen. Da der Schwefel auf der Aktivkohle offenbar in Form von Sulfat- und Sulfitverbindungen vorliegt, kommt es zu keiner Bildung von  $\text{HgS}$  auf der Oberfläche. Bei einem pH-Wert von 10 ergeben schwefelimprägnierte Aktivkohlen höhere Beladungen als unimprägnierte Aktivkohlen, was möglicherweise auf eine Reaktion von  $\text{Hg(OH)}_2$  mit Sulfatgruppen der Adsorbensoberfläche zurückzuführen ist. [21]

Die Experimente zur Quecksilberadsorption im Rahmen der Dissertation [21] werden mit einer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung bei einer  $\text{Hg}$ -Konzentration von 10 mg/l und einem pH-Wert von 4 (eingestellt mit Salzsäure) durchgeführt. Nach Angaben in der Literatur [49] liegen im pH-Bereich von 3 bis 5 in einer wässrigen  $\text{HgCl}_2$ -Lösung für Chloridkonzentrationen bis  $10^{-3}$  mol/l die  $\text{Hg}$ -Spezies vorwiegend als undissoziiertes  $\text{HgCl}_2$  vor, in wesentlich geringeren Konzentrationen sind auch  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{Hg(OH)}^+$  und  $\text{HgCl}_3^-$  vorhanden. [21]

In der Auswertung der Versuche ist die hohe Quecksilberbeladung zweier niedrig aktivierter Aktivkohlen im Vergleich zu den anderen auffallend. Ausschlaggebend ist demnach nicht der Platzbedarf der Hg(II)-Aktivkohlekomplexe, sondern das Vorhandensein bestimmter Oberflächengruppen. [21]

Die höchste Beladung erzielt die Aktivkohle mit dem höchsten Anteil hydrophober Zentren. Diese Aktivkohle besitzt den höchsten Anteil an Lacton-, Lactol- und Carboxylgruppen und hat einen  $pH_{PZC}$  im basischen Bereich. Die Potentialdifferenz zwischen der Aktivkohleoberfläche und der Adsorptiv-Lösung ist besonders hoch und auf die Oberflächenladung des Adsorbens zurückzuführen. Das heißt, dass eine negativ geladene Aktivkohleoberfläche die Adsorption der neutralen (ungeladenen) Quecksilberverbindungen ermöglicht. [21]

Neben der Adsorption ungeladener Hg(II)-Verbindungen treten spezifische chemische Wechselwirkungen (Redoxreaktionen) auf, die eine zusätzliche Abscheidung des Quecksilbers ermöglichen. Die chemischen Wechselwirkungen sind auf die ungesättigten Chromenstrukturen, Pyronstrukturen oder polyaromatischen Kohlenstoffringsysteme zurückzuführen. Diese Strukturen ermöglichen eine Reduktion des Kations  $HgCl^+$ , welches im pH-Bereich von 3 bis 5 gebildet wird, zu  $Hg_2Cl_2$ . Keldenich gibt an, dass diese Reaktionen der Quecksilberspezies mit den Oberflächenstrukturen nur im pH-Bereich von 3 bis 5 möglich sind. [21]

Der Quecksilberadsorption an Aktivkohle liegen demnach also zwei Mechanismen zugrunde: die Adsorption von  $HgCl_2$  an hydrophoben Oberflächen und die Reduktion von  $HgCl^+$  durch besondere Oberflächenstrukturen. Durch diese Mechanismen kommen hohe Beladungen der Aktivkohle im Vergleich zu den anderen untersuchten Schwermetallen zustande. [21]

Die Ergebnisse der Arbeit [21] zeigen einen Zusammenhang zwischen dem Aktivierungsgrad einer Aktivkohle und ihrem Abscheideverhalten. Die Aktivierung verursacht wesentliche Veränderungen der chemischen Eigenschaften der Oberfläche. Zum Teil werden bei der Ausbildung größerer Aktivkohleoberflächen für die Adsorption verantwortliche reaktive Oberflächenstrukturen entfernt. [21]

### 3.2.3 Einfluss der Oberflächenladung auf die Adsorption von Quecksilberchlorokomplexen

In einer weiteren Studie zur Adsorption von Quecksilberspezies an Aktivkohle in wässriger Lösung in Anwesenheit von Chlorid-Ionen (Carrott et al. [50]) werden pulverförmige Aktivkohlen mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt und deren Adsorptionsvermögen verglichen. [50]

Quecksilber liegt demnach in wässrigen Lösungen in Anwesenheit von Chlorid-Ionen abhängig von pH-Wert und Zusammensetzung der Lösung positiv als  $\text{Hg}^{2+}$ , neutral als  $\text{HgCl}_2$  oder als negativ geladener Komplex  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  vor. Die bevorzugt adsorbierte Hg-Spezies und die adsorbierte Menge hängen vom Ionisierungszustand der Kohleoberfläche ab, welcher ebenfalls mit den Bedingungen in der Lösung zusammenhängt. [50]

Durch die Einstellung der Chloridkonzentration in der Lösung kann die Zusammensetzung der Lösung in Bezug auf die gelösten Hg-Spezies fixiert werden. Der pH-Wert hat Einfluss auf die Löslichkeitsgrenzen, nicht aber auf die relativen Konzentrationen der gelösten Hg-Spezies. Bei einer Chlorid-Ionenkonzentration oberhalb von 0,1 mol/l liegt das Quecksilber überwiegend in Form von Tetrachloromercuratkomplexen  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  vor. [50]

Über den pH-Wert kann damit der Ionisierungszustand der Oberfläche geregelt werden. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Oberflächenladung der Aktivkohle schrittweise von positiven Werten in sauren Lösungen zu negativen Werten in basischen Lösungen. Bei neutraler Oberflächenladung ist der isoelektrische Punkt erreicht, der bei den untersuchten Aktivkohlen zwischen 6,2 und 11,8 liegt. [50]

Die Untersuchungen zeigen, dass das neutrale  $\text{HgCl}_2$  und das positive  $\text{Hg}^{2+}$  nur in geringen Mengen adsorbiert werden, wohingegen eine Adsorption signifikanter Mengen von  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  stattfindet. [50]

Mit Salzsäure vorbehandelte Aktivkohlen adsorbieren praktisch das ganze in der Lösung vorliegende Quecksilber und sind damit trotz kleinerer spezifischer Oberfläche und geringerem Porenvolumen den anderen, superaktivierten Aktivkohlen (insbesondere bei höheren pH-Werten) überlegen. [50]

Aufgrund der Abhängigkeit der Oberflächenladung vom pH-Wert ist zu erwarten, dass die Adsorption der negativ geladenen Hg-Komplexe mit steigendem pH-Wert abnimmt, was durch die Versuchsergebnisse bei  $\text{pH} < 7$  und im unteren Konzentrationsbereich bestätigt wird. [50]

Das widersprüchliche Adsorptionsverhalten mehrerer Aktivkohlen trotz gleicher Vorbehandlung lässt auf zwei unterschiedliche Adsorptionsmechanismen in Abhängigkeit der Hg-Konzentration schließen. Die Oberflächenladung scheint nur bei geringen adsorbierten Mengen bzw. bei verdünnten Lösungen mit Hg-Konzentrationen unter 2 mmol/l ausschlaggebend zu sein. [50]

### **3.2.4 Zusammenfassung weiterer Untersuchungsergebnisse**

Keldenich [21] fasst in seiner Dissertation die Ergebnisse weiterer Studien aus den Jahren 1952 bis 1985 zur Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle in wässriger Lösung zusammen. In praktisch allen angeführten Studien ist ausschließlich von der Adsorption des Quecksilbers in seiner zweiwertigen Form (ionogen oder in einer Verbindung) die Rede.

Mehrere Arbeiten (darunter [35]) stellen bei niedrigerem pH-Wert eine bessere Adsorptionsfähigkeit von Quecksilber fest, insbesondere im pH-Bereich zwischen 3 und 5 (vgl. [21]). In [51] kommt man zu dem Schluss, dass das Adsorptionsgleichgewicht von  $\text{HgCl}_2$  an Aktivkohle bei niedrigen pH-Werten günstiger liegt als bei hohen. Bei höheren pH-Werten kann die Adsorption in zwei Studien [35, 38] durch Imprägnierung der Aktivkohle mit Schwefelkohlenstoff verbessert werden. Die Quecksilberadsorption mit  $\text{H}_2\text{S}$ -imprägnierter Aktivkohle ist nach [52] dagegen nicht erfolgreich. [21]

Mit Mercaptanen vorbehandelte Aktivkohle ermöglicht nach [53] durch adsorptive Abscheidung die Senkung der Quecksilbergehalte in Industrieabwässern von 0,1-3 ppm auf 0,015 ppm. [21]

Der Zusatz von Komplexbildnern führt in zwei Untersuchungen zur Steigerung der adsorptiven Abscheidung von Quecksilber. In [35] wird dies bei einem pH-Wert von 10 beobachtet, während in [40] durch die Kombination eines Komplexbildners mit einer schwachen Säure die Adsorptionskapazität um 10 bis 30% zunimmt.

In [40] wird darüber hinaus eine Steigerung der Quecksilberabscheidung um 10 bis 20% bei Anwesenheit von Calciumionen in einer Konzentration zwischen 50 und 200 mg/l festgestellt. Dagegen ergibt die Analyse der Adsorption von Hg(II)-chlorid bei 70°C [54] eine verbesserte Quecksilberadsorption an Aktivkohle durch zweiwertige Ionen von Zink und Barium. Gleichzeitig zeigt sich in [54] eine deutliche Reduktion der Adsorptionsfähigkeit bei hohen Konzentrationen an Phosphat und Ethylendiamin in der Lösung. [21]

In einem Beitrag kommt man zum Schluss, dass zweiwertige Quecksilberverbindungen nach ihrer Anlagerung in den Mikro- und Makroporen der Aktivkohle zu elementarem Quecksilber reduziert werden [36]. Eine Abhängigkeit der Adsorptionsfähigkeit vom pH-Wert wurde dabei festgestellt. Die Reduktion der an der Aktivkohleoberfläche angelagerten zweiwertigen Quecksilberverbindungen kann in zwei weiteren Untersuchungen [38, 39] bestätigt werden. [21]

In einer anderen Studie [55] gelangt man zu der Erkenntnis, dass bei der Adsorption von Hg(II)-Ionen an Aktivkohle eine Abhängigkeit zwischen Adsorptionskapazität, Oberflächenparametern und Ionenaustauschkapazität besteht. [21]

### **3.3 Untersuchungen zu Quecksilber-Reemissionen im Labormaßstab**

In einer Studie von Wu et al. [56] wurden die Reemissionen von elementarem Quecksilber in einem im Labormaßstab simulierten REA-Wäscher untersucht.

Mit Kalkstein oder Magnesiumcarbonat betriebene Rauchgasentschwefelungsanlagen mit Zwangsoxidation ermöglichen in zahlreichen Kohlekraftwerken eine effektive Quecksilberabscheidung. Allerdings wurden in Betriebsversuchen mit dem Ziel einer verbesserten Hg-Abscheidung Reemissionen aus der REA festgestellt. Niedrige Gesamtabscheidegrade sind oft mit einer höheren Konzentration an elementarem Quecksilber nach dem Wäscher verglichen mit dem Wäschereintritt verbunden (siehe auch [57]). In einem Kalksteinwäscher mit Zwangsoxidation [57] ergaben sich beispielsweise  $2,48 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  elementares Hg am REA-Eintritt und  $8,85 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  im Schornstein. Die Hauptursache der Reemissionen ist die Reduktion von oxidiertem Quecksilber in die elementare Form in der REA-Waschsuspension. [56]

Chang et al. [58] untersuchten Hg-Reemissionen in einem REA-Wäscher im Labormaßstab mit Natriumsulfit und -bisulfit in der Waschsuspension. Das oxidierte Quecksilber kann in der Lösung demnach durch Verbindungen des vierwertigen Schwefels (Sulfit und Hydrogensulfit) reduziert werden, was zu Reemissionen von elementarem Hg führt. In [58] wurde dazu außerdem ein Modell zur Vorhersage dieser Vorgänge entwickelt. [56]

Auch in [59] wurden Berechnungen zur Vorhersage von Hg-Reemissionen durchgeführt. Das Hg-Rückhaltevermögen von Suspensionen einer Kalkstein-REA wird demnach stark von Hg(II)-chlorid, Stickstoffmonoxid, dem Verhältnis von Calcium und Schwefel und dem Verdünnungsgrad der Suspension beeinflusst. [56]

Um darauf basierend weitere Erkenntnisse zu erlangen, errichteten Wu et al. [56] einen simulierten REA-Wäscher im Labormaßstab an der Western Kentucky University. Für die Simulation der Absorption des zweiwertigen Quecksilbers wurde eine  $\text{HgCl}_2$ -Lösung in die Suspension gepumpt. Zur Erzeugung der Suspension wurden je nach Versuchsreihe  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  eingesetzt. [56]

Die Versuche wurden jeweils über etwa zwei Stunden unter Zufuhr von  $\text{SO}_2$  mit Trägergas bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  in der Lösung durchgeführt. Der pH-Wert der Suspension lag zu Versuchsbeginn bei einem Wert von 6 und nahm geringfügig durch die Injektion der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung ab. [56]

In den Versuchen mit Kalkmilch, hergestellt aus  $\text{CaO}$  und deionisiertem Wasser, waren die Hg-Reemissionen vernachlässigbar klein. Die Reaktion von Schwefeldioxid und  $\text{CaO}$  führte zu einer steigenden Sulfitkonzentration in der Lösung (Simulation von natürlicher oder inhibierter Oxidation) und die Hg-Reemissionen stiegen. Nach [56] kann ausschließlich elementares Quecksilber aus der Suspension in die Gasphase entweichen. Liegt das Quecksilber in oxidierten Form vor, ist eine Reemission nur durch vorherige Reduktion möglich. [56]

Eine  $\text{CaSO}_3$ -Suspension wird verwendet, um den Zustand der inhibierten Oxidation in einer Kalkstein-REA zu simulieren. Bezogen auf die injizierte Quecksilbermenge ergaben sich in dieser Versuchsreihe Hg-Reemissionen von 26,85%. Die Suspension mit einer Mischung von 90 Gew.%  $\text{CaSO}_4$  und 10 Gew.%  $\text{CaSO}_3$  dient der Simulation der Zwangsoxidation in einer Kalkstein-REA. Es traten Hg-Reemissionen von 11,2% auf. Das

stark wasserlösliche  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (höhere Löslichkeit als  $\text{CaSO}_3$ ) führt zu einer hohen Konzentration an Sulfit-Ionen in der Suspension. In diesen Versuchen erhielt man mit 36% die höchsten Reemissionen. Die Quecksilberreduktion in der Lösung erfolgt nach [60] jeweils durch Reaktion von Hydrogensulfit ( $\text{HSO}_3^-$ ) und  $\text{Hg}^{2+}$  zu elementarem Quecksilber und einem Sulfat-Ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) unter Produktion von  $\text{H}^+$ -Ionen. [56]

Das Redoxpotential wurde während der Versuche laufend gemessen, um zu erkennen, ob in der Lösung Oxidations- oder Reduktionsreaktionen stattfinden. Das Redoxpotential der sulfithaltigen Suspensionen ist negativ (ca. -35 bis -224 mV), jenes der CaO Suspension ist positiv (ca. 136 mV). Nach [56] zeigt ein negatives Redoxpotential reduzierende und ein positives Redoxpotential oxidierende Bedingungen in der Lösung (wobei Oxidations- und Reduktionsvorgänge aber von der Potentialdifferenz der beteiligten Redoxpaare abhängen). Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass in den Versuchen mit sulfithaltigen Suspensionen Reemissionen zu beobachten sind, die ja eine vorherige Hg-Reduktion bedingen. Zwischen dem Redoxpotential der Suspensionen zu Versuchsbeginn und den Hg-Reemissionen war über alle Versuche zumindest qualitativ eine Korrelation zu erkennen. [56]

In einem weiteren Schritt wurde der Zusammenhang von Hg-Reemissionen mit den Betriebsparametern Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffkonzentration im Trägergas untersucht. Die Reemissionen steigen, wenn die Temperatur der Suspension erhöht wird. Eine erhöhte  $\text{O}_2$ -Konzentration des eingedüsten Gases führt zu geringeren Reemissionen. Die Hg-Reemissionen können demnach durch Senkung von Temperatur und pH-Wert (durch Zusatz von Schwefelsäure) oder durch Zwangsoxidation unterdrückt werden. [56]

Als Ursache der mit der Temperatur sinkenden Reemissionen werden weniger Kollisionen zwischen  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{HSO}_3^-$  in der Suspension oder eine langsamere Hg-Diffusion in die Gasphase vermutet. Der Einfluss des pH-Wertes kann durch die Hg-Reduktionsreaktion erklärt werden, da bei der Hg-Reduktion durch Hydrogensulfit  $\text{H}^+$ -Ionen entstehen. Eine höhere  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration verschiebt das Reaktionsgleichgewicht dementsprechend auf die Seite des oxidierten Quecksilbers. In einer REA würde eine pH-Absenkung jedoch die  $\text{SO}_2$ -Abscheideeffizienz verschlechtern und zu erhöhter Korrosion führen. [56]

Der Einfluss verschiedener Additive auf die Quecksilber-Reemissionen in einer  $\text{CaSO}_3$ -Suspension bei  $60^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 6 wurde in [56] ebenfalls untersucht. Das Additiv Natriumtetrasulfid ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ) zerfällt in der schwach sauren Lösung in Natrium-Ionen und elementaren und ionischen Schwefel. Aus  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  wird schwerlösliches Quecksilbersulfid ( $\text{HgS}$ ) gebildet und die Hg-Reduktion wird unterdrückt. Nach [56] stehen die Reduktion und die Fällung von  $\text{Hg}^{2+}$  in der Lösung in direkter Konkurrenz zueinander. Die Hg-Reemissionen konnten durch Natriumtetrasulfid im Vergleich zur  $\text{CaSO}_3$ -Suspension ohne Additiv um ca. 81% reduziert werden. [56]

Natriumhydrogensulfid ( $\text{NaHS}$ ) wurde gemäß [56] wie TMT-15® bereits erfolgreich in realen REAs zur Vermeidung von Hg-Reemissionen getestet. Beide Additive ermöglichen die Fällung des in der Suspension gelösten (oxidierten) Quecksilbers und ergaben eine Reduktion der Hg-Reemissionen um etwa 70%. Der Einsatz von  $\text{NaHS}$  führt wie  $\text{Na}_2\text{S}_4$  zur Bildung von  $\text{HgS}$ , mit TMT-15® werden Quecksilbersulfidkomplexe gebildet. [56]

Durch den Zusatz von Iodwasserstoff ( $\text{HI}$ ) zur Suspension wurde in [56] eine Reduktion der Hg-Reemissionen von ca. 50% erreicht. Der Iodwasserstoff dissoziiert in der Lösung und es bildet sich  $\text{HgI}_2$ . Auf diese Weise kann die Hg-Reduktion demnach unterbunden werden.

### 3.4 Betriebliche Erfahrungswerte des Auftraggebers

Das vorliegende Kapitel enthält Erfahrungswerte, die der Auftraggeber aus dem Betrieb zahlreicher Rauchgasreinigungsanlagen und durch gezielte Versuche in diesen Anlagen erwerben konnte.

Die Quecksilbergehalte von Steinkohlen liegen gewöhnlich in einem Bereich von 0,1 bis 0,6 mg pro kg Trockensubstanz. Dementsprechend ist man im Rauchgas üblicherweise mit Hg-Konzentrationen von ca.  $10\text{-}60 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  konfrontiert. Die Quecksilberabscheidung aus dem Rauchgas über den in Europa für Steinkohle üblichen Rauchgasreinigungsprozess liegt (ohne zusätzliche Hg-spezifische Maßnahmen) je nach Rohgaszusammensetzung im Bereich von 10 bis 90%. Eine Steigerung der Hg-Abscheidung kann erfahrungsgemäß durch verschiedene begleitende Maßnahmen erreicht werden. [2]

Die Dosierung von Adsorbentien vor dem Elektrofilter führt zur Erhöhung der Quecksilberabscheidung durch Trockenadsorption. Insbesondere kohlenstoffhaltige Komponenten haben sich dabei als wirkungsvoll erwiesen. Mineralische Zusatzstoffe können die Abscheideeffizienz der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien in der Regel nicht erreichen. Unter den kohlenstoffhaltigen Komponenten kommt bevorzugt Aktivkohle für die Trockenadsorption zum Einsatz, sowohl in dotierter wie auch in undotierter Form. Bei nicht dotierten Aktivkohlequalitäten wird elementares Quecksilber aus der Gasphase primär physikalisch eingebunden, was sich in einer sehr geringen und zudem temperatursensiblen Abscheideeffizienz niederschlägt. Ionisches Quecksilber wird an undotierter Aktivkohle dagegen chemisch gebunden. Auch bei elementarem Quecksilber an dotierter Aktivkohle findet eine Chemisorption statt. Die Chemisorption ist mit einer erheblich geringeren Temperatursensitivität und wesentlich höheren Abscheideraten bei gleichbleibender Dosiermenge an Adsorbens verbunden. [2]

Der Einsatz von Oxidationshilfsmitteln (insbesondere Halogene) im Kessel oder vor dem Katalysator unterstützt die Oxidation von elementarem Quecksilber im Rauchgasweg und erhöht damit die Abscheidung von Quecksilber in die Flugasche sowie in den REA-Wäscher. Den selben Effekt hat der Einsatz eines speziellen Quecksilberoxidationskatalysators in der Entstickungsanlage (SCR). Im Vergleich zu konventionellen Katalysatorlagen schafft es diese Komponente, bereits bei sehr geringen Halogenkonzentrationen eine markante Quecksilberoxidation zu gewährleisten, ohne dabei die  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Konversion negativ zu beeinflussen. Allerdings ist die Vergiftungsneigung auch bei diesen Katalysatorlagen zu beobachten und die Effizienz hängt somit von der Verwendungsdauer des Katalysators ab. [2]

Die Abscheidung wasserlöslicher Quecksilberspezies im Wäscher ist in der Regel sehr effizient. Zur Unterbindung von Reemissionen („Ausgasen“ von bereits abgeschiedenem Quecksilber) aus dem REA-Wäscher werden Hilfsmittel wie Fällungsmittel, Salze oder Adsorbentien verwendet. [2]

Die Anwendung der genannten Optimierungen resultiert für Steinkohlekraftwerke bei Vorhandensein eines SCR-Katalysators in einer Quecksilberabscheidung von zumindest 90%. Die Kenntnisse zu den Vorgängen in der Gasphase können damit als ausreichend abgesichert angesehen werden. Der überwiegende Teil des Quecksilbers kann in der

Regel zuverlässig oxidiert und im Absorber vom Rauchgas in die Flüssigphase übergeführt werden. [2]

Der Kenntnisstand zu den nasschemischen Vorgängen im REA-Wäscher im Zusammenhang mit Quecksilber ist hingegen nicht ausreichend genau abgesichert und mitunter widersprüchlich. Insbesondere der Anlagerungsmechanismus von Quecksilber an Aktivkohle ist bisher nicht ausreichend dokumentiert. [2]

### 3.4.1 Messung des Zeta-Potentials von Aktivkohle in Salzlösungen

Zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes (IEP) einer Aktivkohle wurde das Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert in unterschiedlichen Salzlösungen vom Institut für Chemie der Universität Graz [61] im Auftrag der ANDRITZ Energy & Environment GmbH [2] vermessen. Der isoelektrische Punkt bzw. Ladungsnullpunkt ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) ist jener pH-Wert, bei dem das Zeta-Potential einen Nulldurchgang hat (siehe dazu auch Abschnitt 2.6).

Die Messergebnisse sollen Rückschlüsse auf das Verhalten der Aktivkohle bei der Quecksilberadsorption in REA-Suspensionen zulassen. Der Salzgehalt derartiger Suspensionen beträgt bis zu 100.000 mg/l und setzt sich hauptsächlich aus Chlorid, Sulfat und Magnesium zusammen [61].

Die Versuche wurden bei 25°C unter Verwendung einer pulverförmigen Aktivkohle des Herstellers Jacobi mit einem Partikelanteil von 90% kleiner als 10  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Die Salzlösungen wurden jeweils aus Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) und Kaliumchlorid (KCl) hergestellt. [61]

Für die Messung des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Wertes wurden die entsprechenden Salzlösungen zur Verdünnung mit Natronlauge oder Kaliumchlorid auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. [61]

Abbildung 3.4 enthält die Darstellung der Ergebnisse zu den beschriebenen Messungen. In einer 0,5 mM  $\text{CaCl}_2$ -Lösung liegt der Ladungsnullpunkt ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) der untersuchten Aktivkohle bei 3,7, in einer 0,5 mM  $\text{MgSO}_4$ -Lösung beträgt er 3,3 und in einer 1 mM KCl-Lösung gilt  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3,15$ . Zusätzlich wurde eine Messreihe mit einer 0,01M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung erstellt, bei der jedoch aufgrund der zu hohen Leitfähigkeit der Lösung keine Messung des Zeta-Potentials möglich war. [61]

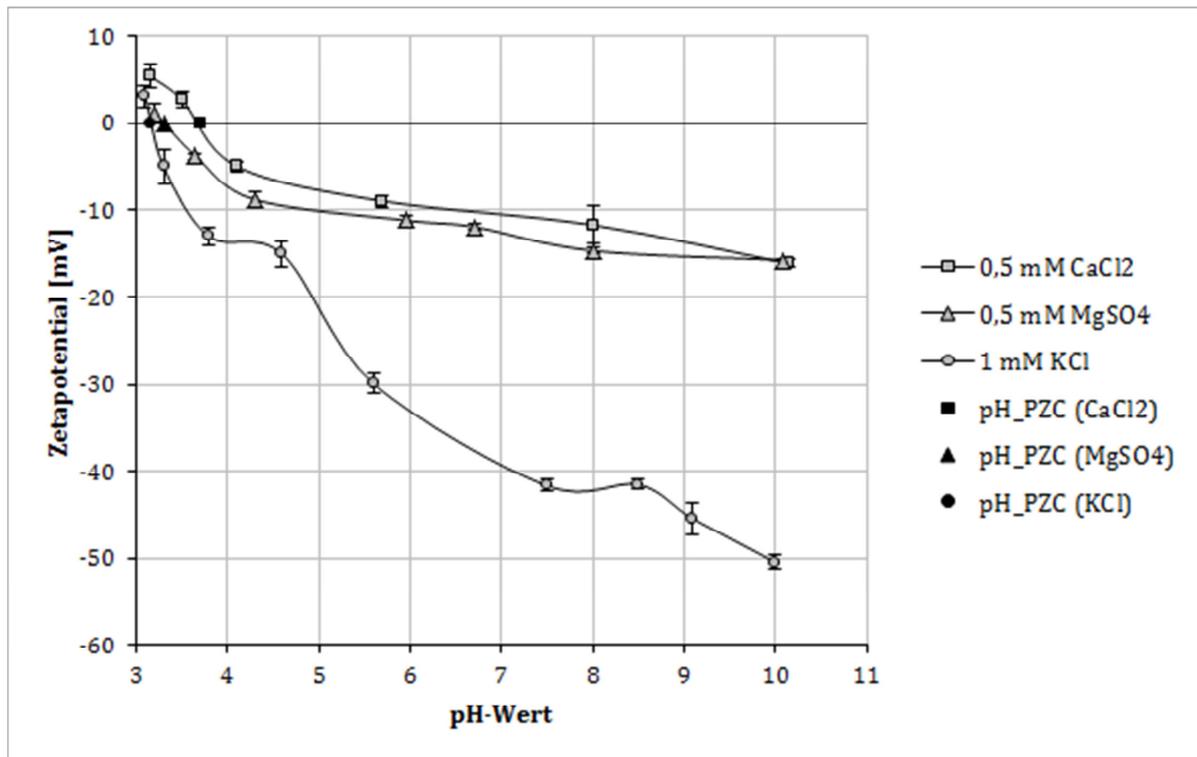


Abbildung 3.4: Zeta-Potential von Aktivkohle als Funktion des pH-Werts in Lösungen der drei Salze CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> und KCl in unterschiedlicher Konzentration [61]

### 3.4.2 Waschlösung der Rauchgasentschwefelungsanlage

#### Redoxpotential und pH-Wert

Der pH-Wert der Waschlösung im REA-Sumpf schwankt zwischen 5 und 6. Im Sprühregen des Absorbers säuern sich die herunterfallenden Tropfen durch die Schwefeldioxid-Absorption bis zu einem pH-Wert von 3 an, was sich lokal auf Adsorption und Reemissionen des Quecksilbers auswirken kann. In der Verweilphase im Wäschersumpf ist durch das Nachlösen des Kalksteines ein pH-Wert-Anstieg zu verzeichnen. [2]

Das Redoxpotential in der Waschsuspension der REA ist von vielen Faktoren abhängig. Im Wesentlichen stehen der pH-Wert der Suspension und der Gehalt an Substanzen, die sich auf die Oxidation auswirken, mit dem Redoxpotential im Zusammenhang. [2]

Schwermetallionen (wie Mangan) wirken oxidierend und erhöhen so das Redoxpotential, Oxidationsinhibitoren wie Iod führen dagegen zu einer Senkung desselben. Auch oxidierende Substanzen wie Chlordioxid, Ozon, Hypochlorit oder Sauerstoff lassen das Redoxpotential in der Lösung ansteigen. Der für die Sulfitoxidation

eingedüster Luftsaerstoff (Oxidationsluft) kann daher auch verwendet werden, um das Redoxpotential der REA innerhalb eines begrenzten Bereichs einzustellen. [2]

Das Redoxpotential wird in der REA-Waschsuspension kontinuierlich als Summensignal mit der Wasserstoffelektrode als Bezugssystem gemessen. Die Lage des Redoxpotentials ist wesentlich für den ordnungsgemäßen Betrieb der REA. Üblicherweise liegt das Redoxpotential in einem Bereich zwischen 150 und 350 mV. Werte deutlich außerhalb dieses Bereiches deuten in der Regel auf Störungen im Wäschebetrieb hin. [2]

### Verhalten von Quecksilber in der REA-Waschlösung

Quecksilber ist im REA-Wäscher vorwiegend an Chlor oder Brom gebunden. Es ist bekannt, dass Hg unter den in der Waschsuspension vorherrschenden Bedingungen bei ausreichend hoher Halogenidkonzentration in Form anionischer Komplexe vorliegt. Die Existenz der Tetrachloromercuratkomplexe  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  ist erwiesen. [2]

Das Quecksilber adsorbiert insbesondere an der in der Suspension vorhandenen kohlenstoffhaltigen Feinfraktion. In Einzelfällen ist eine Adsorption an metallischen Hydroxidschlammern zu beobachten. An Gips und Kalk findet üblicherweise nur eine untergeordnete Anlagerung statt. Die Hg-Adsorption an Aktivkohle ist stabiler als an mineralischen Fraktionen, daher kommt es bei Aktivkohlezugabe zur Umlagerung des Quecksilbers auf die Kohle bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands, entsprechend der jeweiligen Adsorptionsisotherme. Dabei spielen vermutlich zwei unterschiedliche Effekte eine Rolle: die direkte Adsorption von gelösten Hg-Komplexen an Aktivkohle und die Desorption von Quecksilber von mineralischen Feinstoffen aufgrund der reduzierten Quecksilberkonzentration in der Lösung, worauf wieder die Adsorption des Hg an Aktivkohle folgt. [2]

Ein Einsatz von etwa 100-200 mg/l Aktivkohle erscheint nach aktuellem Kenntnisstand für die Anwendung der Quecksilberadsorption in REAs in den meisten Fällen zweckmäßig. [2]

In Anwesenheit von Aktivkohle befindet sich im Wäscher unter normalen Bedingungen praktisch kein Quecksilber in der Flüssigphase. Versuchen zufolge adsorbieren bis zu 99,5% des insgesamt vorhandenen Hg und nur etwa 0,5% bleiben in Lösung. Die relativ stabilen anionischen Quecksilberkomplexe bleiben dementsprechend nicht in Lösung, in

welcher Form und durch welchen Mechanismus sie an der Aktivkohle adsorbieren, ist aber nicht genau bekannt. [2]

Aus der Analyse der Proben ist nicht eindeutig zuordenbar, ob Hg an Aktivkohle oder an der Feinstfraktion der Suspension angelagert ist. Vor der Analyse müssen die während der Versuche an der Großanlage gezogenen Proben stabilisiert werden, wobei der pH-Wert erhöht wird. Dabei ist es möglich, dass die Anlagerung des Quecksilbers an der Aktivkohle durch Stabilisierung und pH-Änderung beeinflusst wird oder erst nach dem Ziehen der Probe geschieht. Dadurch ist die Aussagekraft dieser Versuche möglicherweise zu hinterfragen. Weitere Versuche, zuerst ohne und dann mit Aktivkohle, sollen eindeutiger Aussagen zur Wirksamkeit des Adsorbens zulassen. [2]

Die Interpretation der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen von Riethmann [18] führte zur Identifizierung eines wichtigen tendenziellen Zusammenhangs zwischen Ad- und Desorption und dem Redoxpotential. Bei relativ niedrigem Redoxpotential adsorbiert das Quecksilber an der Aktivkohle, bei höherem Redoxpotential tritt Desorption auf. Die Adsorption wirkt so der bei niedrigem Redoxpotential auftretenden Quecksilberreduktion entgegen. [2]

Die Adsorption funktioniert in einem breiten Bereich des Redoxpotentials, von fast 0 mV bis über 600 mV. Eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Adsorptionsgrad und Redoxpotential ergibt erwartungsgemäß einen mit steigendem Redoxpotential sinkenden Adsorptionsgrad. Bei ungefähr 200 mV ist die Adsorption beinahe vollständig, erreicht das Redoxpotential etwa 1000 mV, findet praktisch keine Adsorption mehr statt. [2]

#### Störfaktoren der Hg-Abscheidung

Als eine im REA-Wäscher mögliche Störgröße der Quecksilberabscheidung wurde Sulfit identifiziert, das die Reduktion des gelösten Quecksilbers bewirkt. Die Sauerstoffeindüsung unterstützt die Produktion von Sulfat und der Sulfitanteil wird gering gehalten. Ein weiterer Störfaktor ist Iod, das einen Abfall des Redoxpotentials verursacht und die Sulfitoxidation inhibiert. Die in der Folge erhöhten Sulfitkonzentrationen führen über die Hg-Reduktion zu Reemissionen. Die Bildung von Quecksilber-Iod-Verbindungen wirkt sich darüber hinaus negativ aus, da diese Verbindungen relativ leicht flüchtig sind. [2]

### **3.4.3 Hg-Desorption in der Abwasserreinigungsanlage**

Nach der Abtrennung der Gipspartikel gelangt die quecksilberbeladene Aktivkohle in die Abwasserreinigungsanlage. Durch die Zugabe eines Oxidationsmittels wie Natriumhypochlorit und die damit verbundene Redoxpotentialerhöhung auf etwa 300 bis 400 mV desorbiert das Quecksilber von der Aktivkohle und geht in Lösung. Die Desorption läuft nur teilweise ab, es verbleibt immer ein Teil des Quecksilbers auf der Aktivkohle. [2]

Es ist in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen, dass sich die Adsorption über einen wesentlich längeren Zeitraum abspielt als die Desorption. Die Aktivkohle verweilt in der Wäschersuspension über einen Zeitraum von ungefähr 200 Stunden, in dem sich das Quecksilber anlagern kann. Die Desorption findet dagegen in einem Zeitfenster von etwa zwei Stunden statt. Infolgedessen können in der Adsorptionsphase langsamere Prozesse wie Diffusionsvorgänge ablaufen, die in der verhältnismäßig kurzen Desorptionsphase nicht reversibel sind. [2]

### **3.4.4 Identifikation primärer Einflussgrößen der Quecksilberadsorption**

Durch umfassende Betriebserfahrung hat sich herausgestellt, dass zu entsprechenden Versuchsreihen eine Anzahl von Betriebsparametern bekannt sein muss, um die Adsorption des Quecksilbers an Aktivkohle in einer REA-Suspension verstehen und bestenfalls kontrollieren zu können. [2]

Diese primären Einflussgrößen sind allerdings in keiner der in dieser Arbeit behandelten Studien zu den Ergebnissen aus Adsorptionsversuchen verzeichnet. Es wird angenommen, dass die Quecksilberkonzentration und die Quecksilberspezifizierung im Feststoff und in der Flüssigphase der Suspension, die Temperatur, die Eigenschaften (Ausgangsmaterial und funktionelle Gruppen an der Oberfläche) und Menge (Konzentration) der eingesetzten Aktivkohle, das Vorhandensein und die Konzentration unterschiedlicher Salze in der Suspension und die Ionenstärke der Suspension zu diesen primären Einflussgrößen zählen.

## 4 Strukturierte Analyse der Quecksilberchemie

In diesem Kapitel werden die Aussagen aus der Literatur und den Betriebserfahrungen zu den Vorgängen im Rauchgasweg und in der Waschsuspension einer Rauchgasentschwefelungsanlage verglichen und analysiert. Um Widersprüche und offene Fragestellungen aufzulösen, werden einzelne chemische Reaktionen und Reaktionspfade mit Hilfe der Thermodynamik beurteilt.

Im ersten Abschnitt des Kapitels werden die Wechselwirkungen von Hg und Hg-Verbindungen mit dem Rauchgas betrachtet. Der zweite Abschnitt enthält eine Untersuchung der Reaktionen der Quecksilberspezies in wässriger Lösung. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden Erkenntnisse zur Adsorption und Desorption von Quecksilber verwendet, um daraus einen möglichen Adsorptionsmechanismus abzuleiten.

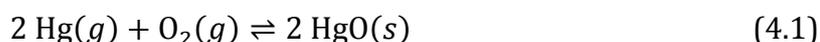
Die Berechnung von thermodynamischen Daten wie der Reaktionsenthalpie und der freien Reaktionsenthalpie zu den betrachteten chemischen Reaktionen werden mit der Software HSC Version 3.0 durchgeführt. Die für die Berechnungen notwendigen Reinstoffdaten sind Bestandteil der Software.

Am Ende jedes Unterkapitels ist eine tabellarische Gesamtübersicht der betrachteten Reaktionen mit den berechneten Werten für die Reaktionsenthalpie und die freie Reaktionsenthalpie zu finden.

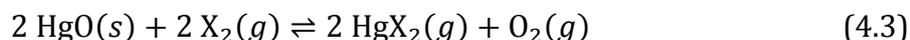
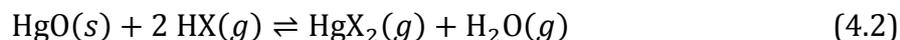
### 4.1 Reaktionen und Wechselwirkungen in der Gasphase

Nach Riethmann [18] werden die theoretisch berechneten Reaktionsgleichgewichte nur selten erreicht und sind allein oft nicht aussagekräftig. Trotzdem sollen hier einige Reaktionen über ihre Gleichgewichte untersucht und bewertet werden, um einige grundsätzliche Erkenntnisse zu erlangen.

Die Oxidation von Quecksilber mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase entsprechend Reaktion (4.1) kann nur unterhalb von ca. 500°C ablaufen. Mit sinkender Temperatur verlagert sich das Reaktionsgleichgewicht zunehmend auf die rechte Seite.



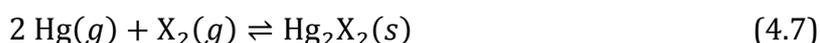
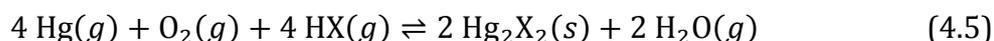
Gemäß Riethmann [18] zersetzt sich das Quecksilberoxid oberhalb von 400°C in seine Bestandteile [1] und reagiert unterhalb dieser Temperatur wahrscheinlich direkt mit einem Halogenwasserstoff weiter.



In Gleichungen (4.2) und (4.3) sind die Reaktionen von Quecksilberoxid mit Halogenwasserstoff HX und dem molekularen Halogen X<sub>2</sub> formuliert. In beiden Varianten ergibt sich für die Halogene Chlor, Brom und Iod eine negative freie Reaktionsenthalpie in einem Temperaturbereich von 0°C bis 500°C. Das Gleichgewicht liegt also auf Seite der Produkte und verlagert sich mit steigender Temperatur noch weiter nach rechts. Damit kann die Vermutung von Riethmann bezüglich der Reaktion von HgO mit Halogenwasserstoffen untermauert werden.

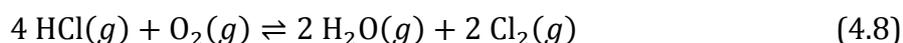
In zwei Literaturstellen [62, 63] wird die Reaktion von Quecksilber in Rauchgasen mit den Verbindungen Cl<sub>2</sub>, HCl, NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> belegt. Gleichzeitig wird ausgeschlossen, dass Quecksilber mit NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S reagiert. [18]

Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Quecksilber mit den Halogenverbindungen HX (in Anwesenheit von Sauerstoff) und X<sub>2</sub> unter Bildung von Quecksilberhalogeniden (Gleichungen (4.4) bis (4.7)) zeigt, dass alle diese Reaktionen ablaufen können und im Temperaturbereich von 0°C bis 400°C exotherm und irreversibel sind.

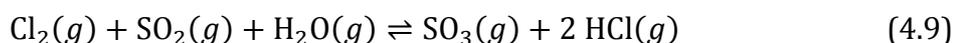


Die indirekte Hg-Oxidation (Gleichung (4.4)) durch HCl ist zufolge eines Beitrags von Vosteen et al. [64] kinetisch stark gehemmt. Die direkte Oxidation von Quecksilber (Gl. (4.6)) durch Cl<sub>2</sub> läuft dagegen mit ausreichender Geschwindigkeit ab. Die Neubildung von molekularem Chlor aus HCl über die Chlor-Deacon-Reaktion (Gl. (4.8)) spielt daher bei der Hg-Chlorierung eine wichtige Rolle. Das Gleichgewicht der langsam ablaufenden Reaktion liegt zwischen 0°C und 500°C auf der Seite der Produkte. Die

Quecksilberhalogenierung durch Brom und Iod verhält sich prinzipiell analog zur Chlorierung und läuft entsprechend der Reaktionen (4.6) und (4.8) ab. [18, 64]



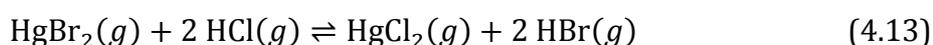
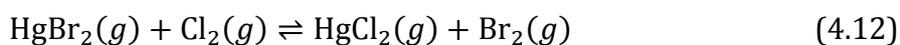
Freies Chlor kann durch Wechselwirkung mit Schwefeldioxid über die Chlor-Griffin-Reaktion (Gl. (4.9)) „verzehrt“ (reduziert) werden. Das Gleichgewicht der reversiblen Reaktion liegt im relevanten Temperaturbereich auf der Produktseite. Damit hängt es auch von der im Rauchgas vorhandenen Menge an  $\text{SO}_2$  ab, wie viel molekulares Chlor als Reaktionspartner für das elementare Quecksilber zur Verfügung steht. [64]



Für die Halogene Brom und Iod liegt das Gleichgewicht der zu Gl. (4.9) analogen Reaktion weit auf der Seite der Edukte.  $\text{Br}_2$  und  $\text{I}_2$  werden daher nicht durch  $\text{SO}_2$  „verzehrt“ und stehen für die Quecksilberoxidation zur Verfügung. Die Wechselwirkung zwischen Brom bzw. Iod und  $\text{SO}_2$  gestaltet sich nach Vosteen et al. in Form einer Sulfurylisierung der Halogene (Gleichung (4.10)), die für Chlor nicht ablaufen kann. Elementares Quecksilber wird dann entsprechend Gl. (4.11) direkt durch die entstandenen Sulfuryle oxidiert. [64]



Quecksilberhalogenide können bei Zusammentreffen mit einem anderen Halogen in Form von  $\text{HX}$  oder  $\text{X}_2$  in ein anderes Hg-Halogenid umgewandelt werden. Trifft  $\text{HgBr}_2$  auf molekulares Chlor, findet gemäß Reaktion (4.12) eine Umwandlung zu  $\text{HgCl}_2$  statt (Gleichgewicht auf der Produktseite). Eine derartige Umbildung geschieht lt. Riehtmänn [18] im abkühlenden Rauchgas zwischen 500 und 200°C. Aus  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HCl}$  wird dagegen kein  $\text{HgCl}_2$  gebildet (Reaktion (4.13)), da das Reaktionsgleichgewicht auf der Seite der Edukte liegt.

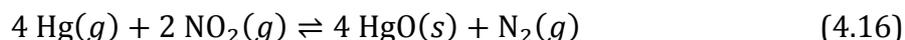


Quecksilberiodide verhalten sich gegenüber Chlor analog wie die Quecksilberbromide. Aus  $\text{HgI}_2$  und molekularem Brom entsteht  $\text{HgBr}_2$  und bei Zusammentreffen von  $\text{HgI}_2$  und  $\text{HBr}$  findet keine Reaktion statt.

Anmerkung: Die Wechselwirkung der Halogene, der Halogenwasserstoffsäuren und Sauerstoff mit Hg in der Gasphase gehorcht auf Basis der Elektronegativität bzw. des Oxidationspotentials der Halogene (Gl. (4.14)) zwar streng der Reihenfolge  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ , woraus man schließen würde, dass Reaktionen mit  $\text{Cl}_2$  bevorzugt ablaufen müssten, trotzdem kann für den tatsächlichen Ablauf der Hg-Oxidation (nicht nur in der Gasphase) die Anwesenheit von Halogenen mit niedrigerem Redoxpotential durch deren „katalytische“ Wirkung erst den Oxidationsprozess einleiten. Repräsentativstes Beispiel ist die katalytische Wirkung von Brom bei der Ammoniakoxidation in wässriger Phase. Dieses Beispiel demonstriert, dass scheinbar einfache Bruttoreaktionen, für die die freie Standardreaktionsenthalpie eine eindeutige Klassifizierung ermöglicht, durch komplexe Mechanismen kinetisch gehemmt oder unerwartet beschleunigt ablaufen können.



Quecksilber reagiert mit  $\text{NO}_2$  zu  $\text{HgO}$  und  $\text{NO}$  oder  $\text{N}_2$  (Gleichungen (4.15) und (4.16)). Das Gleichgewicht der exothermen Reaktionen liegt unter  $450^\circ\text{C}$  auf Seite der Produkte und verschiebt sich mit sinkender Temperatur immer weiter nach rechts. Die Reaktion (4.16) unter Bildung von  $\text{N}_2$  ist im gesamten Temperaturbereich irreversibel.



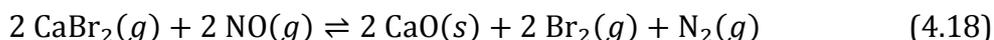
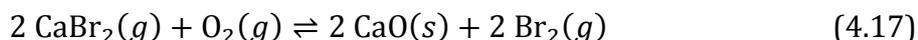
Die Reaktion von Hg und  $\text{O}_2$  wurde bereits behandelt (Reaktion (4.1)). Damit wird von Seiten der Thermodynamik bestätigt, dass Quecksilber in der Gasphase mit den Verbindungen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  bei Temperaturen unter  $450^\circ\text{C}$  reagieren kann. Nach Riethmann [18] spielt die Quecksilberoxidation mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  gegenüber den Halogenreaktionen eine untergeordnete Rolle.

Die Bildung von  $\text{HgH}$  durch die Reaktion von Hg und  $\text{NH}_3$  findet gemäß der positiven freien Reaktionsenthalpie nicht statt. Mit  $\text{N}_2\text{O}$  kann Quecksilber hingegen reagieren, durch die exotherme und irreversible Reaktion bilden sich Quecksilberoxid und Stickstoff.

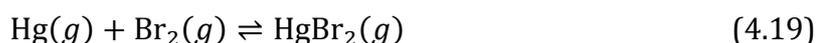
Weiters ergibt sich, dass bei der Reaktion von Quecksilber und  $\text{SO}_2$  kein  $\text{HgO}$  entstehen kann (positive freie Reaktionsenthalpie), in Anwesenheit von Sauerstoff ist aber die Bildung von Quecksilbersulfat ( $\text{HgSO}_4$ ) in einer exothermen irreversiblen Reaktion möglich. Quecksilbersulfat bildet sich auch aus  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  [18]. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  kann Quecksilber zu  $\text{HgS}$  reagieren. Das Gleichgewicht der reversiblen Reaktion liegt erst unterhalb von  $300^\circ\text{C}$  auf Seite der Produkte.

Damit kann die Beobachtung aus der Literatur [62, 63], dass Quecksilber im Rauchgas nicht mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert [18], nur teilweise über die Thermodynamik bestätigt werden.

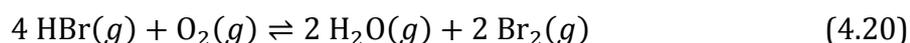
In Abschnitt 3.1.1 ist die Dosierung von Calciumbromid ( $\text{CaBr}_2$ ) zur Verstärkung der Hg-Oxidation im Rauchgas beschrieben [24]. Quecksilber reagiert demnach mit molekularem Brom, das aus dem Calciumbromid zur Verfügung steht. Die Reaktionen (4.17) und (4.18) zeigen die Bildung von  $\text{Br}_2$  aus der Wechselwirkung von  $\text{CaBr}_2$  mit Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid. Beide Reaktionen laufen irreversibel ab.



Die Hg-Oxidation durch molekulares Brom (Gl. (4.19)) wurde oben bereits behandelt (siehe Gl. (4.6)). Es handelt sich um eine exotherme und irreversible Reaktion.

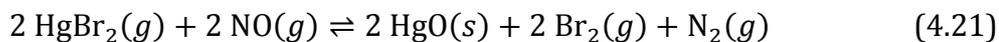


Das Gleichgewicht der Brom-Deacon-Reaktion in Gl. (4.20) liegt weit auf der Produktseite, wodurch molekulares Brom im Gegensatz zu Chlor (siehe Gl. (4.8)) nicht in den entsprechenden Halogenwasserstoff umgewandelt werden kann und praktisch vollständig für die Hg-Oxidation zur Verfügung steht. Dies stimmt mit den Aussagen von Riethmann [24] (siehe Abschnitt 3.1.1) überein.



In Abschnitt 3.1.2 wird erwähnt, dass die Quecksilberoxidation im DeNO<sub>x</sub>-Katalysator durch die Calciumbromid-Zugabe zum Brennstoff deutlich verstärkt wird. Die Katalysatorlagen können eine Beschleunigung der Oxidationsreaktion bewirken. [18]

Es ist zu prüfen, ob die Stickstoffoxide dazu beitragen können, dass sich zuvor gebildetes Quecksilberbromid umwandelt. In diesem Fall würde die Entfernung der Stickstoffoxide auch zu einer verbesserten Hg-Oxidation beitragen.



Reaktionen (4.21) und (4.22) zeigen die Wechselwirkung von  $\text{HgBr}_2$  mit den Stickstoffoxiden  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$ . In beiden Fällen bildet sich Quecksilberoxid und Brom wird freigesetzt. Das Gleichgewicht der Reaktionen (4.21) und (4.22) liegt auf der Produktseite, beide Reaktionen sind reversibel. Stickstoffoxide unterstützen also die Umwandlung von  $\text{HgBr}_2$  in  $\text{HgO}$ , was als negativer Einfluss zu werten ist, da vorrangig Quecksilberhalogenide die in der Gasphase erwünschten Spezies sind. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass Stickstoffmonoxid gemäß Gl. (4.18) zur Bereitstellung von  $\text{Br}_2$  aus Calciumbromid beitragen kann.

Im Zusammenhang mit der selektiven katalytischen Oxidation der Stickstoffoxide mit Ammoniak muss auch die Wechselwirkung von gasförmigem Quecksilber mit dem Katalysator Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) hinterfragt werden.



Beispielhaft wird die Reaktion (4.23) angesprochen. Diese Reaktion ist im Temperaturfenster für DeNO<sub>x</sub>-Reaktionen (200°C bis 400°C) exotherm reversibel und endergonisch. Das heißt, dass  $\text{HgO}$  durch den Katalysator in Wechselwirkung mit Ammoniak zu elementarem Hg reduziert werden könnte.

#### 4.1.1 Schlussfolgerungen

Das elementare Quecksilber aus dem Brennraum wird während der Abkühlung des Rauchgases durch  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{HgO}$  oxidiert. Trifft elementares Hg oder  $\text{HgO}$  auf gasförmige Halogene oder Halogenwasserstoffe, entstehen Quecksilber(II)-halogenide. Es ist, basierend auf der durchgeführten Analyse, naheliegend, dass das Quecksilber im Rauchgasweg bis zum Kontakt mit der Flüssigphase im Absorber komplett in  $\text{HgX}_2$  umgewandelt wird. Nach [2] findet eine derartige Umwandlung nicht vollständig statt.

Ist ausreichend Brom in der Gasphase vorhanden (beispielsweise durch die Zudosierung von Calciumbromid zum Brennstoff), so ist es wahrscheinlich, dass das Quecksilber beinahe vollständig als  $\text{HgBr}_2$  vorliegt. Die Tatsache, dass Brom im Gegensatz zu Chlor keiner Umwandlung zu  $\text{HX}$  unterliegt und der Verbrauch von  $\text{Cl}_2$  durch  $\text{SO}_2$  machen Chlor zum wesentlich ineffizienteren Oxidationsmittel im Vergleich zu Brom.

Unklar ist, welche Rolle die Bildung von Quecksilbersulfat aus elementarem Quecksilber, Schwefeldioxid und Sauerstoff im Rauchgas spielt.  $\text{HgSO}_4$  ist sehr stabil und kann durch Einwirkung von  $\text{X}_2$  oder  $\text{HX}$  nicht mehr in ein Quecksilberhalogenid umgewandelt werden. In welchem Ausmaß  $\text{HgSO}_4$ -Bildung stattfinden kann, kann anhand der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden.

Tabelle 4.1 beinhaltet eine Gesamtübersicht der in Kapitel 4.1 betrachteten Gasphasenreaktionen mit den berechneten Werten für die Reaktionsenthalpie und die freie Reaktionsenthalpie bei unterschiedlichen Temperaturen.

## 4.1.2 Gesamtübersicht der untersuchten Gasphasenreaktionen

(alle Angaben in kJ/Formelumsatz)	$\Delta_{\text{RH}}$		$\Delta_{\text{RG}}$	
	25°C	25°C	350°C	500°C
$2 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HgO}(s)$	-304	-181	-49	9
$\text{HgO}(s) + 2 \text{ HCl}(g) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$	-113	-125	-136	-140
$\text{HgO}(s) + 2 \text{ HBr}(g) \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$	-164	-176	-188	-193
$\text{HgO}(s) + 2 \text{ HI}(g) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$	-220	-232	-244	-249
$2 \text{ HgO}(s) + 2 \text{ Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HgCl}_2(g) + \text{O}_2(g)$	-111	-173	-238	-267
$2 \text{ HgO}(s) + 2 \text{ Br}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HgBr}_2(g) + \text{O}_2(g)$	-51	-115	-182	-212
$2 \text{ HgO}(s) + 2 \text{ I}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HgI}_2(g) + \text{O}_2(g)$	24	-40	-108	-138
$2 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g) + 4 \text{ HCl}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HgCl}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$	-530	-430	-321	-271
$2 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g) + 4 \text{ HBr}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HgBr}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$	-632	-533	-425	-376
$2 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g) + 4 \text{ HI}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HgI}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$	-744	-645	-538	-489
$4 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g) + 4 \text{ HCl}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$	-889	-624	-342	-216
$4 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g) + 4 \text{ HBr}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}_2\text{Br}_2(s) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$	-992	-728	-448	-323
$4 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g) + 4 \text{ HI}(g) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}_2\text{I}_2(s) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$	-1k	-813	-544	-437
$\text{Hg}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(g)$	-208	-177	-144	-129
$\text{Hg}(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(g)$	-178	-148	-116	-101
$\text{Hg}(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(g)$	-140	-110	-78	-64
$2 \text{ Hg}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$	-388	-274	-154	-101
$2 \text{ Hg}(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Br}_2(s)$	-358	-245	-127	-75
$2 \text{ Hg}(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{I}_2(s)$	-304	-194	-81	-38
$4 \text{ HCl}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O}(g) + 2 \text{ Cl}_2(g)$	-114	-76	-33	-13
$4 \text{ HBr}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O}(g) + 2 \text{ Br}_2(g)$	-276	-237	-194	-173
$4 \text{ HI}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O}(g) + 2 \text{ I}_2(g)$	-464	-425	-381	-361
$\text{Cl}_2(g) + \text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + 2 \text{ HCl}(g)$	-42	-33	-24	-20
$\text{Br}_2(g) + \text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + 2 \text{ HBr}(g)$	39	48	57	61
$\text{I}_2(g) + \text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + 2 \text{ HI}(g)$	133	141	150	154
$\text{Cl}_2(g) + \text{SO}_2(g) \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{SO}_2$				keine Daten
$\text{Br}_2(g) + \text{SO}_2(g) \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{SO}_2$				keine Daten
$\text{I}_2(g) + \text{SO}_2(g) \rightleftharpoons \text{I}_2\text{SO}_2$				keine Daten
$\text{Hg}(g) + \text{Cl}_2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(g) + \text{SO}_2(g)$				keine Daten

(alle Angaben in kJ/Formelumsatz)	$\Delta_{RH}$		$\Delta_{RG}$	
	25°C	25°C	350°C	500°C
$\text{Hg}(g) + \text{Br}_2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(g) + \text{SO}_2(g)$			<i>keine Daten</i>	
$\text{Hg}(g) + \text{I}_2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{HgI}_2(g) + \text{SO}_2(g)$			<i>keine Daten</i>	
$\text{HgBr}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(g) + \text{Br}_2(g)$	-30	-29	-28	-28
$\text{HgI}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(g) + \text{I}_2(g)$	-68	-67	-65	-65
$\text{HgI}_2(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(g) + \text{I}_2(g)$	-38	-38	-37	-37
$\text{HgBr}_2(g) + 2 \text{HCl}(g) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(g) + 2 \text{HBr}(g)$	51	52	52	53
$\text{HgI}_2(g) + 2 \text{HCl}(g) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(g) + 2 \text{HI}(g)$	107	108	109	109
$\text{HgI}_2(g) + 2 \text{HBr}(g) \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(g) + 2 \text{HI}(g)$	56	56	56	56
$\text{Cl}_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-(aq)$	-334	-263	-138	-50
$\text{Br}_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-(aq)$	-274	-211	-95	-12
$\text{I}_2(g) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-(aq)$	-173	-122	-20	58
$\text{Hg}(g) + \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgO}(s) + \text{NO}(g)$	-95	-55	-14	4
$4 \text{Hg}(g) + 2 \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons 4 \text{HgO}(s) + \text{N}_2(g)$	-675	-464	-242	-144
$6 \text{Hg}(g) + 2 \text{NH}_3(g) \rightleftharpoons 6 \text{HgH}(g) + \text{N}_2(g)$	1155	1133	1106	1092
$\text{Hg}(g) + \text{N}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{HgO}(s) + \text{N}_2(g)$	-234	-194	-153	-135
$\text{Hg}(g) + \text{SO}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgO}(s) + \text{SO}(g)$	150	189	229	247
$\text{Hg}(g) + \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgSO}_4(s)$	-472	-326	-171	-101
$\text{HgCl}_2(g) + \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgSO}_4(s) + \text{Cl}_2(g)$	-264	-150	-27	27
$\text{HgBr}_2(g) + \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgSO}_4(s) + \text{Br}_2(g)$	-294	-179	-55	0
$\text{HgI}_2(g) + \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{HgSO}_4(s) + \text{I}_2(g)$	-332	-216	-92	-37
$\text{Hg}(g) + \text{H}_2\text{S}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{HgS}(s)$	-94	-44	7	28
$2 \text{CaBr}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{CaO}(s) + 2 \text{Br}_2(g)$	-438	-359	-273	-235
$2 \text{CaBr}_2(g) + 2 \text{NO}(g) \rightleftharpoons 2 \text{CaO}(s) + 2 \text{Br}_2(g) + \text{N}_2(g)$	-619	-532	-439	-397
$2 \text{HgBr}_2(g) + 2 \text{NO}(g) \rightleftharpoons 2 \text{HgO}(s) + 2 \text{Br}_2(g) + \text{N}_2(g)$	-129	-58	17	51
$\text{HgBr}_2(g) + \text{N}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{HgO}(s) + \text{Br}_2(g) + \text{N}_2(g)$	-56	-47	-37	-34
$\text{Hg}(g) + \text{V}_2\text{O}_5(s) \rightleftharpoons \text{HgO}(s) + \text{V}_2\text{O}_4(s)$	-29	11	44	59

**Tabelle 4.1: Reaktionsenthalpie und freie Reaktionsenthalpie der untersuchten Gasphasenreaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen**

## 4.2 Reaktionen und Wechselwirkungen in der wässrigen Phase

### 4.2.1 Einleitende Erläuterungen zum Redoxpotential

Anknüpfend an Abschnitt 2.3.1 soll das Redoxpotential einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

Zur Ermittlung von Normalpotentialen ist ein Bezugspunkt erforderlich; das ist die Wasserstoff-Halbreaktion (Gleichung (2.38): Reduktion von  $H^+$  zu gasförmigem  $H_2$ ), welcher ein Normalpotential von 0 V zugeordnet ist. Eine wässrige Lösung mit einem Redoxpotential über 0 V wird allgemein als oxidierend bezeichnet, bei Potentialen unter 0 V spricht man von reduzierenden Bedingungen. Im Zusammenhang mit Reaktionen ist das Redoxpotential als relative Größe zu sehen, wie im Folgenden gezeigt werden soll. [1]

Beispielhaft soll eine wässrige Lösung mit molekularem Iod und Iodid-Ionen betrachtet werden. Anhand des Redoxpotentials der Lösung kann basierend auf Reaktion (4.24) festgestellt werden, in welchen Konzentrationen die Spezies gerade vorliegen.



Das Normalpotential  $\Delta E^0$  von Reaktion (4.24) beträgt 0,64 V. Nach der freien Reaktionsenthalpie würde ausschließlich das Produkt der Reaktion vorliegen.

Wird nun das Redoxpotential  $\Delta E$  der Lösung gemessen, können unter Anwendung von Gleichung (2.32), unter der Voraussetzung bekannter Anfangskonzentrationen und wenn nur die Reaktanden in der Lösung vorhanden sind, entsprechend Gleichung (4.25) (gültig bei 25°C) die aktuellen Konzentrationen der Reaktanden berechnet werden.

$$\Delta E = 0,64 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[I^-]^2}{[I_2]} \quad (4.25)$$

Als weiteres Beispiel dient die Reduktion von Quecksilber in wässriger Lösung. Die Reaktion findet entsprechend Gl. (4.26) statt und hat ein Normalpotential von 0,85 V.

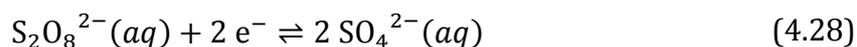
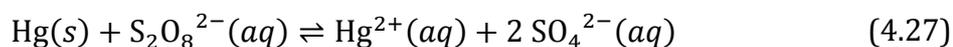


Aus der freien Reaktionsenthalpie folgt, dass die Reaktion nach rechts abläuft und irreversibel ist. Jedoch hat auch das Redoxpotential der Lösungsmatrix einen Einfluss.

Ist das Redoxpotential in der Lösung unterhalb von 0,85 V, liegt elementares Quecksilber vor. Oberhalb von 0,85 V ist das Quecksilber in Oxidationsstufe II in Lösung.

Das Normalpotential gilt für eine Quecksilberkonzentration von 1 mol/l. Bei einer geringeren  $\text{Hg}^{2+}$ -Konzentration verschiebt sich das Potential entsprechend Gleichung (2.32) etwas nach oben, da das Argument des Logarithmus kleiner als 1 wird und sein Ergebnis ein negatives Vorzeichen annimmt.

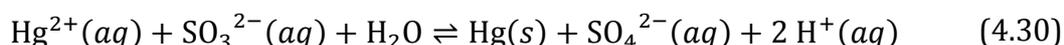
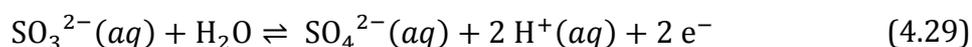
Wird der wässrigen Quecksilberlösung das starke Oxidationsmittel Peroxodisulfat  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  zugesetzt, verändert sich die Situation. Gleichung (4.27) veranschaulicht die Reaktion von Peroxodisulfat und elementarem Quecksilber. Quecksilber wird durch die irreversible Reaktion zu seiner zweiwertigen Form oxidiert.



Das Normalpotential der  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Reduktion (Gl. (4.28)) beträgt 1,95 V. Aus dem Vergleich mit dem Normalpotential von 0,85 V von Reaktion (4.26) kann abgeleitet werden, dass Quecksilber durch Peroxodisulfat zu  $\text{Hg}^{2+}$  oxidiert wird.

Durch Addition von Reaktion (4.28) zur umgekehrten Reaktionsgleichung (4.26) erhält man Reaktion (4.27). Das Normalpotential der so erhaltenen Reaktion lässt sich aus der Summe der Normalpotentiale der ursprünglichen Reaktionen ermitteln. Die Umkehr von Edukten und Produkten in Reaktion (4.26) ist durch Vorzeichenwechsel des Normalpotentials zu berücksichtigen. Auf diese Weise erhält man für Reaktion (4.27) ein Normalpotential von etwa 1,10 V.

Zum Vergleich wird Sulfit in der wässrigen Quecksilberlösung betrachtet, wie es nach der Absorption von  $\text{SO}_2$  aus dem Rauchgas in der Lösung gebildet wird. Sulfit-Ionen ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) wirken als Reduktionsmittel auf  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\Delta E^0 = 0,85 \text{ V}$ ) und können entsprechend Gleichung (4.29) zu Sulfat-Ionen oxidiert werden. Gleichung (4.29) hat ein Normalpotential von 0,11 V. Das Gleichgewicht der reversiblen Reaktion liegt auf der Produktseite.



Sinkt das Redoxpotential der Lösung durch die Anwesenheit der Sulfid-Ionen unter 0,85 V (Normalpotential von Gl. (4.26)) ab, wird oxidiertes Quecksilber nach Gleichung (4.30) zu elementarem Hg reduziert. Die freie Reaktionsenthalpie von Reaktion (4.30) beträgt bei 25°C etwa -185 kJ/Formelumsatz, es handelt sich also um eine irreversible Reaktion.

Ist die Differenz zwischen dem Redoxpotential der Lösung und dem Normalpotential des Redoxpaares  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$  größer als ungefähr  $\Delta E = 200$  mV, entsprechend einem Redoxpotential kleiner als 0,65 V, wird ionisches Quecksilber vollständig reduziert und liegt elementar vor. Bei einer kleineren Potentialdifferenz ist  $\Delta_R G$  relativ klein (Betrag kleiner als etwa 20 kJ/mol) und die Reaktion läuft nicht eindeutig in eine Richtung ab.

Sind  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen an den in einer Lösung ablaufenden Reaktionen beteiligt, so besteht ein Zusammenhang zwischen Redoxpotential und pH-Wert der Lösung. Das Redoxpotential sinkt dann mit steigendem pH-Wert. Beispiele für solche Reaktionen sind (4.29) und (4.30) und die Wasserstoff-Halbreaktion. Das Normalpotential der Wasserstoff-Halbreaktion (Gl. (2.38)) bei  $\text{pH} = 0$  beträgt wie oben erwähnt definitionsgemäß 0 V. Aus Gleichung (2.41) (siehe Abschnitt 2.3.2) ist ersichtlich, dass das Redoxpotential bei pH-Werten über 0 auf Werte unter 0 V absinkt.

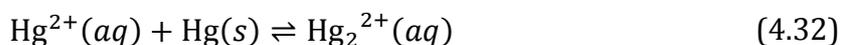
Tabelle 4.2 beinhaltet eine Gesamtübersicht der in Kapitel 4.2.1 betrachteten Reaktionen mit den berechneten Werten für die Reaktionsenthalpie, die freie Reaktionsenthalpie und das Normalpotential bei 25°C.

	$\Delta_R H^0$	$\Delta_R G^0$	$\Delta E^0$
(alle Angaben gültig bei 25°C)	kJ/FU	kJ/FU	V
$2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0	0	0
$\text{I}_2(g) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-(aq)$	-173	-122	0,64
$\text{Hg}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(s)$	-171	-164	0,85
$\text{Hg}(s) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(aq) + 2 \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-303	-210	1,10
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-474	-374	1,95
$\text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$	12	-21	0,11
$\text{Hg}^{2+}(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 \text{H}^+(aq)$	-159	-185	0,96

**Tabelle 4.2: Reaktionsenthalpie, freie Reaktionsenthalpie und Normalpotential der untersuchten Reaktionen bei 25°C**

### 4.2.2 Quecksilberionen

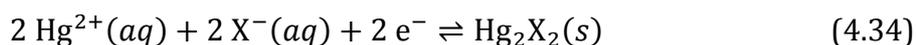
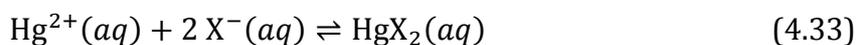
Die Reduktion von ionogenem Quecksilber in wässriger Lösung nach Gl. (4.31) wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 (siehe Gl. (4.26)) behandelt. Nach Holleman et al. [1] liegt Quecksilber in wässriger Lösung bevorzugt als  $\text{Hg}_2^{2+}$  vor (siehe auch Abschnitt 2.5.5 bzw. [20]), was durch die negative freie Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion der diatomaren Spezies (Gl. (4.32)) untermauert wird. Die Reaktion ist aber reversibel und der Betrag der freien Reaktionsenthalpie ist mit etwa 11 kJ/Formelumsatz relativ klein. Es ist aufgrund dessen zu erwarten, dass in einer wässrigen Quecksilberlösung die Ionen  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Hg}_2^{2+}$  sowie festes Hg gleichzeitig vorliegen.



In der Regel befinden sich praktisch keine Quecksilberionen in REA-Suspensionen, da Hg mit Bestandteilen der Lösung (wie Halogenen) Verbindungen eingeht. Welche Bindungspartner in welchen Verbindungen dabei bevorzugt werden, wird in den folgenden Abschnitten behandelt.

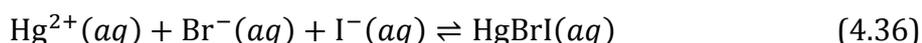
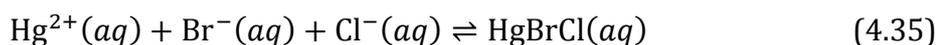
### 4.2.3 Verbindungen des Quecksilbers mit Halogenen, Hydroxid und Sulfit

Quecksilber bildet mit den Halogenen Chlor, Brom und Iod die Verbindungen  $\text{HgX}_2$  (Gl. (4.33)) und  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  (Gl. (4.34)). Beide Reaktionen laufen jeweils mit allen drei Halogenen irreversibel nach rechts ab. Die freie Reaktionsenthalpie nimmt mit der Ordnungszahl des Halogens zu und ist für die  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ -Bildung höher als für die  $\text{HgX}_2$ -Bildung. Bei hohen Halogenidkonzentrationen wird die Entstehung von Quecksilberhalogeniden weiter verstärkt.



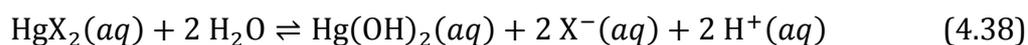
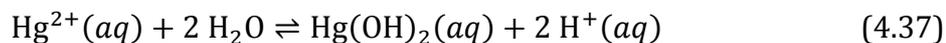
In Abschnitt 2.5.5 wurde angegeben, dass Hg(II)-Halogenide sehr wenig dissoziiert sind [20], was hier bestätigt wird. Gemäß [20] sind Hg(I)-Halogenide nicht beständig, sie dissoziieren stark und es bildet sich  $\text{HgX}_2$ , sofern ausreichend  $\text{X}^-$ -Ionen vorhanden sind. Dies steht vermeintlich im Widerspruch zu Reaktion (4.34), es tritt aber eine Disproportionierung von  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  auf, auf die später noch eingegangen wird (siehe Gl. (4.59)).

Auch Mischverbindungen von Quecksilberhalogeniden sind möglich. Nach [20] wurde Quecksilber(II)-bromidchlorid in einer Lösung nachgewiesen. Aus der freien Reaktionsenthalpie der irreversiblen Reaktionen (4.35) und (4.36) im Vergleich mit Reaktion (4.33) ist eine Tendenz zu Verbindungen mit Halogenen höherer Atommasse erkennbar. Zur Veranschaulichung hier die Reihung nach dem Betrag der (für alle Reaktionen negativen) Reaktionsenthalpie:  $\text{HgCl}_2 < \text{HgBrCl} < \text{HgBr}_2 < \text{HgBrI} < \text{HgI}_2$ .



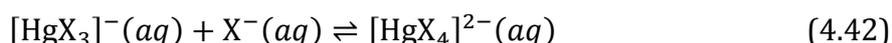
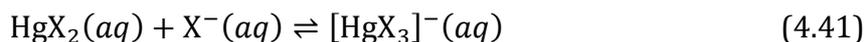
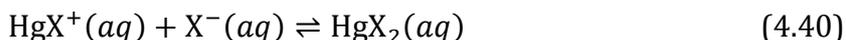
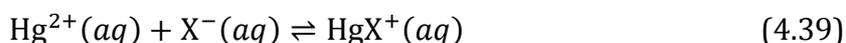
Wie in der Gasphase (siehe Abschnitt 4.1) sind auch in der Flüssigphase Umbildungen von Quecksilberhalogeniden möglich. Es ist wie bei den Hg-X-Mischverbindungen und im Gegensatz zur Gasphase die Tendenz zu Verbindungen mit schwereren Halogenen vorhanden, was mit Aussagen in [41] übereinstimmt. Trifft  $\text{HgCl}_2$  auf Bromid bzw. Iodid, entsteht  $\text{HgBr}_2$  bzw.  $\text{HgI}_2$ , bei Kontakt von Hg(II)-bromid und  $\text{I}^{-}$ -Ionen bildet sich ebenfalls  $\text{HgI}_2$ . Zwei der drei Umbildungsreaktionen sind reversibel, die genauen Reaktionen und Daten sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Da die Löslichkeit mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens abnimmt [20], werden demnach die leichter löslichen Verbindungen durch die schwerer löslichen Verbindungen entsprechend dem Erwartungswert aus der freien Standardreaktionsenthalpie „verdrängt“.

In [20] wird erwähnt, dass in einer wässrigen Lösung mit Quecksilber und Chloriden auch eine beträchtliche Menge  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  festzustellen war (siehe Abschnitt 2.5.5). Riethmann [18] berichtet ebenfalls von der Bildung von  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , er betrachtet das Quecksilberhydroxid bei dem in der REA-Suspension vorliegenden pH-Wert und Chloridüberschuss aber als wenig relevant.



Quecksilberionen können mit Wasser nach der reversiblen Reaktion (4.37) aufgrund der positiven freien Reaktionsenthalpie nur wenig Quecksilberhydroxid bilden. Die Entstehung von  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  aus Quecksilberhalogeniden gemäß Gleichung (4.38) ist nicht möglich, da die Reaktion irreversibel nach links verläuft. Es ist damit unwahrscheinlich, dass in der Lösung eine relevante Menge an  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  vorhanden ist.

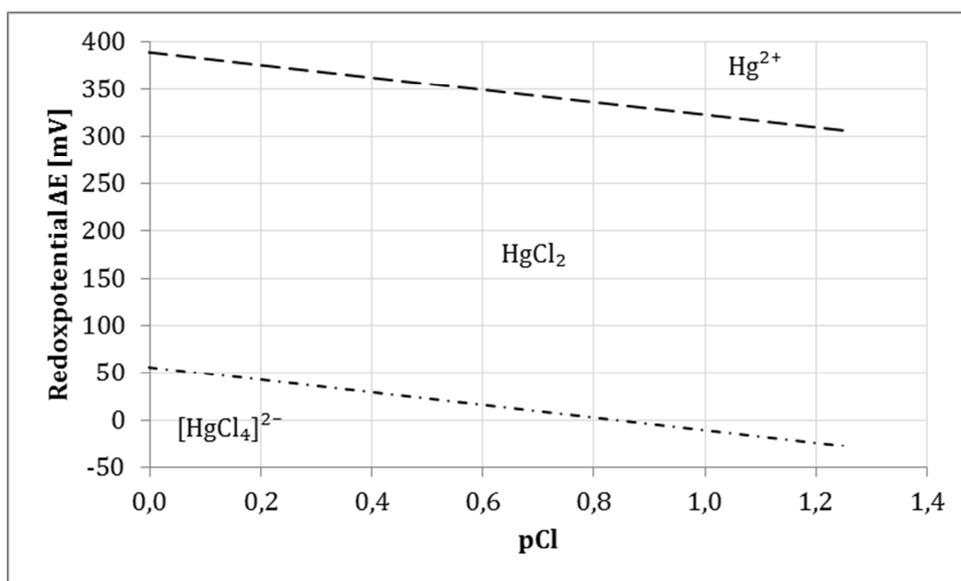
Die Reaktionen (4.39) bis (4.42) zeigen die schrittweise Komplexierung des Ions  $\text{Hg}^{2+}$  durch die mit X zusammengefassten Liganden Chlor, Brom und Iod. Den Werten der zugehörigen freien Reaktionsenthalpien ist zu entnehmen, dass sich bevorzugt Tetrahalogenomercuratkomplexe bilden.



Gleichungen (4.41) und (4.42) sind Gleichgewichtsreaktionen mit einem  $\Delta_{\text{RG}}$  zwischen -4 und -23 kJ/Formelumsatz bei 60°C. Bei den Gleichungen (4.39) und (4.40) liegt das Gleichgewicht weiter auf der Produktseite. Es kann basierend auf diesen Informationen angenommen werden, dass  $\text{HgX}_2$ ,  $[\text{HgX}_3]^{-}$  und  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  gleichzeitig in der Lösung vorliegen und auch geringere Konzentrationen von  $\text{HgX}^{+}$  vorhanden sind. Höhere Halogenidkonzentrationen, wie sie in REA-Suspensionen üblich sind, ergeben aufgrund des verschobenen Gleichgewichts auch erhöhte  $[\text{HgX}_4]^{2-}$ -Konzentrationen.

Anhand des Pourbaix-Diagramms (Abbildung 4.1) für  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  in wässriger Lösung sollen die Zusammenhänge bei der Hg-Komplexierung veranschaulicht werden. Aus dem Diagramm ist abzulesen, dass bei höherem Redoxpotential tendenziell weniger Hg-Komplexe in der Lösung vorhanden sind. Details zu Konstruktion und Interpretation eines Pourbaix-Diagramms sind in Kapitel 2.3.2 zu finden.

Das Diagramm in Abbildung 4.1 ist für eine Temperatur von 60°C und eine Quecksilberkonzentration von 0,5 mg/l (entnommen aus Tabelle 3.1 bei Normalbetrieb) gültig. Da die Hg-Komplexierung (Reaktionen (4.39) bis (4.42)) unabhängig vom pH-Wert ist, ist das Redoxpotential in Abhängigkeit vom pCl-Wert, also dem negativen dekadischen Logarithmus der  $\text{Cl}^{-}$ -Ionenkonzentration in mol/l, aufgetragen. Die pCl-Skala von 0 bis 1,25 entspricht in etwa den in REA-Suspensionen üblichen  $\text{Cl}^{-}$ -Konzentrationen (siehe Tabelle 3.1) zwischen 2.000 und 40.000 mg/l.



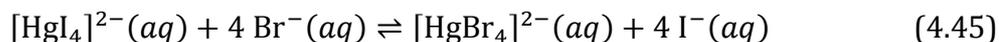
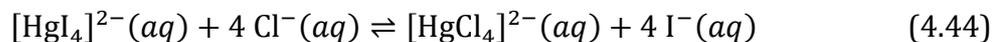
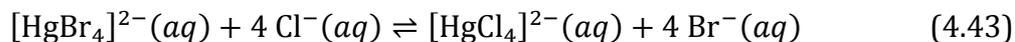
**Abbildung 4.1: Pourbaix-Diagramm für das System  $\text{Hg}^{2+}/\text{HgCl}_2/[\text{HgCl}_4]^{2-}$  in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration**

In Riethmann [18] ist der qualitative Einfluss eines Chloridüberschusses auf die Quecksilberkomplexe dargestellt. Das entsprechende Diagramm veranschaulicht, dass die nicht komplexierte Verbindung  $\text{HgCl}_2$  durch  $[\text{HgCl}_3]^-$  und  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  verdrängt wird, sobald ein bestimmter Ligandenüberschuss vorliegt [42].

Einem von Riethmann [18] dargestellten Pourbaix-Diagramm ist zu entnehmen, dass  $\text{HgCl}_2$  in dem für REA-Suspensionen typischen Bereich von pH-Wert (3-5) und Redoxpotential (200-800 mV) gegenüber Quecksilberhydroxidverbindungen dominiert. Dieses Erkenntnis hat im Zusammenhang mit der Hg-Komplexierung allerdings eine geringe Aussagekraft. Außerdem ist das Diagramm für einen pCl-Wert von 3,1 gültig, was einer Konzentration von etwa 30 mg/l entspricht und damit um drei Größenordnungen unter der im Normalbetrieb in der REA vorhandenen Chloridkonzentration liegt.

In Kapitel 3 wird an mehreren Stellen die Ligandenstärke im Zusammenhang mit Quecksilberhalogenokomplexen diskutiert. Stoffe mit höherer Ligandenstärke verdrängen in einem Komplex Liganden niedrigerer Stärke. Dies kann auch im Zusammenhang mit der Stabilität der Komplexe gesehen werden. Ist die Komplexstabilität hoch, kann die Komplexbildung bereits bei relativ geringer Ligandenkonzentration in der Lösung einsetzen. Wie in 3.1.4 und 3.1.6 beschrieben, ist Iodid der stärkste Ligand und bildet die stabilsten Komplexe. Chlorid ist der schwächste Ligand unter den drei relevanten Halogeniden und kann in Hg-Komplexen von Bromid

und Iodid verdrängt werden. Es ist dementsprechend auch eine höhere Halogenidkonzentration in der Lösung notwendig (als bei  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ ), damit die Komplexbildung mit  $\text{Cl}^-$  einsetzt. [18, 20, 41]



In den Gleichungen (4.43) bis (4.45) sind die Umbildungsreaktionen angeführt. Nach [18] sind diese Reaktionen kinetisch nicht gehemmt. Alle drei Reaktionen laufen nach links ab, womit die zuvor beschriebenen Sachverhalte bezüglich der Ligandenstärke bestätigt sind.

Nach einer Studie [65] kann das Anion  $\text{SO}_3^{2-}$  auch als stabilisierender Ligand für Quecksilber statt als Reduktionsmittel (siehe folgende Absätze) betrachtet werden. Die Ligandenstärke von Sulfid kann nach [32] im Bereich des Chlorids eingeordnet werden. [18]

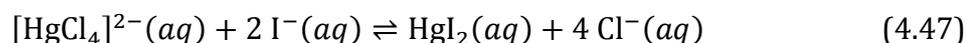


Reagiert ein nach Reaktion (4.60) (siehe Abschnitt 4.2.5) gebildetes Quecksilbersulfid mit einem weiteren Sulfid-Ion, entsteht ein Sulfidomercurat-Komplex (Gl. (4.46)). Die Komplexbildungsreaktion läuft sehr schnell ab. Der geladene Komplex kann nicht in die Gasphase entweichen und das Quecksilber ist stabilisiert (siehe dazu auch [66]). Eine unvollständige Reaktion kann dagegen unter bestimmten Bedingungen über Reaktion (4.61) zu Reemissionen führen. [18]

Da zu dem Sulfidomercurat-Komplex keine freie Reaktionsenthalpie verfügbar ist, kann zum Reaktionsgleichgewicht von Gleichung (4.46) keine Aussage getroffen werden.

Wie bei  $\text{HgX}_2$  gibt es auch bei den Hg-Komplexen mit 3 oder 4 Halogeniden Mischverbindungen. In [20] wird über den Nachweis verschiedener gemischter Komplexe mit Bromid und Chlorid berichtet (siehe Abschnitt 2.5.5). Nach [41] treten bei Zugabe von Iodid zur REA-Waschsuspension trotz Chloridüberschuss in der Lösung  $\text{HgI}_2$ -Reemissionen auf (Abschnitt 3.1.6). Dies spricht gegen eine Bildung von Mischkomplexen mit  $\text{Cl}^-$  und  $\text{I}^-$ . Chlorid wird offenbar gemäß Reaktion (4.47) von Iodid

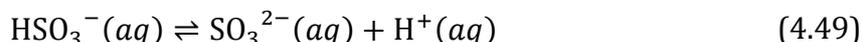
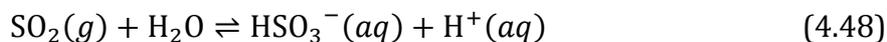
aus den Komplexen verdrängt, da aber Iod nicht in ausreichender Konzentration für eine Komplexbildung vorhanden ist, bildet sich nur das flüchtige  $\text{HgI}_2$ .



Aufgrund fehlender thermodynamischer Daten kann die mögliche Bildung von Mischkomplexen an dieser Stelle nicht weiter untersucht werden.

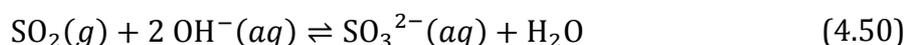
#### 4.2.4 Schwefelverbindungen in REA-Suspensionen

Schwefeldioxid wird aus der Gasphase absorbiert und dissoziiert nach [18] in der Lösung vollständig zu Hydrogensulfit und Sulfit (Reaktionen (4.48) und (4.49)).

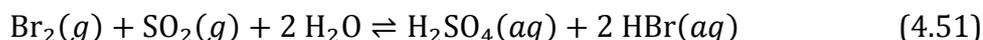


Gleichung (4.48) ist jedoch eine reversible Reaktion mit dem Gleichgewicht auf der Eduktseite. Der geringe Wert der freien Reaktionsenthalpie spricht gegen eine quantitative Umwandlung von absorbiertem  $\text{SO}_2$  in Hydrogensulfit. Die ebenfalls reversible Reaktion (4.49) läuft praktisch nicht (nach rechts) ab, also dissoziieren die gebildeten  $\text{HSO}_3^{-}$ -Ionen kaum weiter in  $\text{SO}_3^{2-}$ .

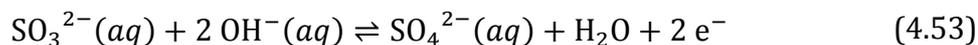
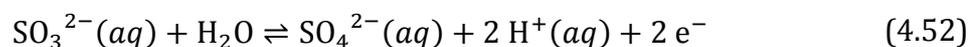
Riethmann [18] gibt mit Gleichung (4.50) die Bruttoreaktion des Umwandlungsmechanismus von  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3^{2-}$  an, der in einer Kalkmilch-REA abläuft. Demnach sind Calcium-Ionen an der Umwandlung beteiligt, die in der Bruttoreaktion aber herausfallen. Über die freie Reaktionsenthalpie von Gl. (4.50) wird festgestellt, dass der Mechanismus wie in [18] angegeben stattfinden kann.



Nach [18] ist die Reaktion von gelöstem  $\text{SO}_2$  mit ebenfalls aus dem Rauchgas absorbiertem Brom zu Schwefelsäure gemäß Gl. (4.51) (Brom-Bunsen-Reaktion) wahrscheinlich [67]. Die Reaktion läuft irreversibel nach rechts ab, womit diese Aussage bestätigt ist.

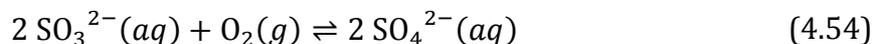


Die Oxidation von Sulfid in wässriger Lösung ist neben dem Redoxpotential auch vom pH-Wert abhängig. In Gleichung (4.52) ist die in Abschnitt 4.2.1 bereits diskutierte Sulfitoxidation im sauren Milieu formuliert, Gleichung (4.53) enthält die Reaktion für den basischen Bereich.

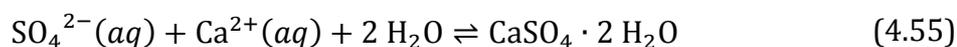


Das Normalpotential von Gl. (4.52) beträgt wie erwähnt etwa 0,11 V, jenes von Gl. (4.53) 0,94 V. Das Gleichgewicht beider Reaktionen liegt auf der Seite der Produkte, Gl. (4.52) ist im Gegensatz zu Gl. (4.53) aber reversibel. Die Sulfitoxidation läuft demnach im basischen Bereich vollständiger ab als im sauren.

Da in einer REA häufig Sauerstoff eingebläst wird, um die Sulfitoxidation zu unterstützen (Zwangsoxidation), kann diese Reaktion auch nach Gl. (4.54) formuliert werden. Die Oxidation von Sulfid zu Sulfat mit Luftsauerstoff ist aufgrund der sehr stark negativen freien Reaktionsenthalpie offenbar sehr effektiv. Es handelt sich daher nicht wie in [18] angegeben um eine Gleichgewichtsreaktion.



Gleichung (4.55) zeigt die Bruttoreaktion der Gipskristallbildung, die nach [18] abläuft, sobald Sulfat in der Wäsche oberhalb der Sättigungskonzentration vorliegt und Kristallkeime vorhanden sind. Die Entstehung von Calciumsulfat-Dihydrat aus Calcium- und Sulfat-Ionen geschieht nach einer reversiblen Reaktion mit dem Gleichgewicht auf der Produktseite.



Bei Temperaturen über 60°C entsteht Calciumsulfat entsprechend Gleichung (4.56). Die Reaktion ist wie Gl. (4.55) reversibel mit dem Gleichgewicht auf der Produktseite.



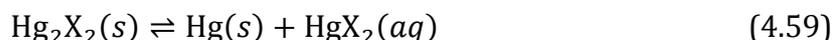
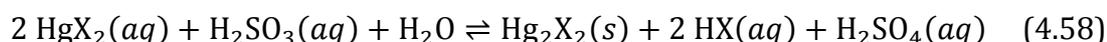
Zu erwähnen ist natürlich auch Reaktion (4.57), deren negativer Temperaturexponent in der Rauchgasentschwefelung zu beachten ist (Löslichkeit nimmt mit steigender

Temperatur ab). Das ist insofern von Bedeutung, als kristallines Sulfit bei der Abkühlung rückgelöst wird und dadurch das Redoxpotential sinken kann.

#### 4.2.5 Wechselwirkungen von Quecksilberverbindungen und Sulfit-Ionen

Riethmann [18] verweist auf mehrere Literaturstellen [66, 68, 69], in denen die Wechselwirkung von Quecksilber und Sulfiten beschrieben wird. Die Einwirkung der Ionen  $\text{SO}_3^{2-}$  und  $\text{HSO}_3^-$  auf die gelösten Hg(II)-Verbindungen führt in Zwischenschritten zur Reduktion des Quecksilbers zu Hg(I) und elementarem Hg. Die in hohen Konzentrationen vorliegenden Sulfat-Ionen  $\text{SO}_4^{2-}$  wirken dagegen nur als schwaches Reduktionsmittel auf Quecksilber. Die mögliche Hg-Reduktion durch andere Stoffe in der REA-Suspension wird als vergleichsweise untergeordnet angesehen. [18]

Der Einfluss von Sulfit auf Quecksilberhalogenide kann entsprechend Reaktion (4.58) über undissoziierte Schwefelige Säure stattfinden [68]. Das entstandene Hg(I)-halogenid disproportioniert nach [18] gemäß Reaktion (4.59) leicht zu  $\text{HgX}_2$  und elementarem Quecksilber und es kommt zur Hg-Freisetzung in die Gasphase. [18]



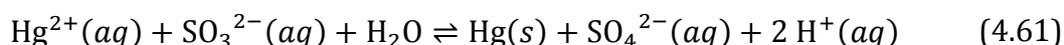
Die Untersuchung der freien Reaktionsenthalpie zeigt, dass das Gleichgewicht der exothermen Reaktion (4.58) für die Halogene Chlor, Brom und Iod auf der Produktseite liegt. Mit Chlor und Brom handelt es sich um eine irreversible Reaktion. Die Disproportionierungsreaktion (4.59) ist reversibel, das Gleichgewicht liegt für alle drei Halogene relativ weit auf der Seite der Edukte.

In Reaktion (4.60) ist einer der während der Quecksilberreduktion durch Sulfit ablaufenden möglichen Zwischenschritte formuliert [18, 70]. Aufgrund fehlender thermodynamischer Daten zu Quecksilbersulfit ( $\text{HgSO}_3$ ) ist eine weitere Untersuchung nicht möglich.



Reaktion (4.61) beschreibt wie Gl. (4.58) die Reduktion von Hg(II) bei gleichzeitiger Oxidation von Sulfit zu Sulfat. In Gl. (4.61) treten die Schwefelverbindungen in

dissoziierter Form auf. Es wird von Riethmann angenommen, dass dieser direkte Mechanismus von großer Bedeutung ist. [18]



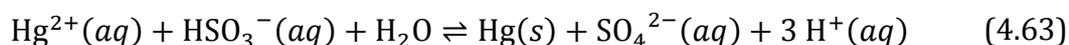
Im Unterschied zu Gl. (4.58) entsteht in Gl. (4.61) aus ionogenen Hg-Spezies elementares Quecksilber. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, dass Quecksilber in Anwesenheit von Halogeniden entsprechend der Reaktionen (4.33) und (4.34) kaum als  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion vorliegt (siehe auch Abschnitt 2.5.5), die Bedeutung von Reaktion (4.61) ist daher in Frage zu stellen.

Aus der freien Reaktionsenthalpie von Gl. (4.61) lässt sich feststellen, dass die Reaktion irreversibel ist, und dass die Edukte in dieser Kombination nicht beständig sind. Aus der Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dass wie bei der isoliert betrachteten Sulfitoxidation (Gl. (4.52)) eine Abhängigkeit vom pH-Wert besteht. Bei niedrigerem pH-Wert ist die Konzentration an  $\text{H}^+$ -Ionen entsprechend größer und das Gleichgewicht wandert in Richtung Edukte. Da die freie Standardreaktionsenthalpie aber in der Größenordnung von -190 kJ pro Formelumsatz liegt, kann dieser Einfluss ohne die Berücksichtigung weiterer Faktoren als gering eingeschätzt werden.

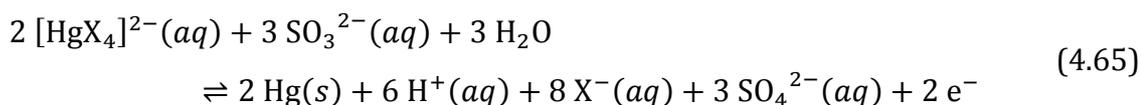
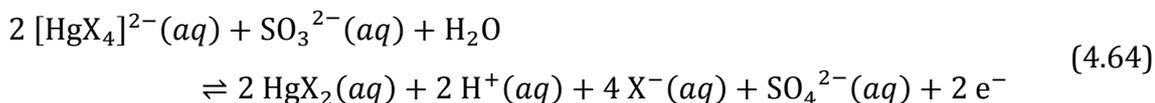
Alternativ zu Reaktion (4.61) kann auch die Reduktion von  $\text{HgX}_2$  zu elementarem Quecksilber durch Sulfit-Ionen (Gl. (4.62)) formuliert werden. Auch diese Reaktion ist pH-Wert-abhängig und das Gleichgewicht liegt auf der Produktseite. Mit Chlor und Brom ist Reaktion (4.62) irreversibel, mit Iod ist sie reversibel.



Auch Chang et al. [58] gibt an, dass Quecksilber durch Sulfit und Hydrogensulfit reduziert wird, wodurch es in der Folge zu Reemissionen kommt. Nach [60] erfolgt die Quecksilberreduktion in der Lösung gemäß Gleichung (4.63) durch  $\text{HSO}_3^-$  (siehe auch Abschnitt 3.3). Diese Reaktion läuft irreversibel nach rechts ab. Auch ist wie bei Reaktion (4.61) anzumerken, dass Quecksilber in REA-Suspensionen in der Regel nicht dissoziiert vorliegt.



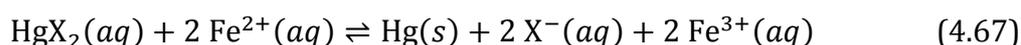
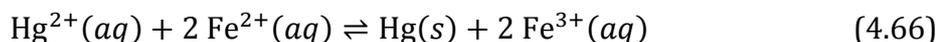
Es stellt sich die Frage, ob auch die (in Kapitel 4.2.3 bereits untersuchten) relativ stabilen Quecksilberhalogenokomplexe direkt durch Sulfit-Ionen reduziert werden können. In den Gleichungen (4.64) und (4.65) ist dieser Vorgang dargestellt. Die Reaktionen unterscheiden sich dahingehend, dass der Komplex in Gl. (4.64) zu  $\text{HgX}_2$  und in Gl. (4.65) zu elementarem Hg reduziert wird.



Reaktion (4.64) ist reversibel mit dem Gleichgewicht auf der Eduktseite. Bei Reaktion (4.65) verhält es sich entgegengesetzt, Quecksilberhalogenokomplexe können durch Sulfit-Ionen irreversibel zu elementarem Quecksilber reduziert werden.

#### 4.2.6 Wechselwirkungen von Quecksilber und Eisenhydroxid

In einer REA-Suspension können Eisenverbindungen wie das Eisen(II)-hydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) vorkommen. Eisen(II)-hydroxid kann zu  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  dissoziieren. Das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion ist ein mögliches Reduktionsmittel für das zweiwertige Quecksilber.



Gleichung (4.66) ist eine Gleichgewichtsreaktion, das Gleichgewicht liegt mit einem  $\Delta_{\text{RG}}$  von ca. -7 kJ/FU bei 60°C schwach auf der Produktseite. Die Reduktion von  $\text{Hg}^{2+}$  durch Eisen(II)-Ionen ist damit möglich, kann aber nur in geringem Maße stattfinden. Das Vorhandensein größerer Mengen der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Lösung verstärkt diese Reaktion.

Gleichung (4.67) beschreibt die Reduktion von Quecksilber(II)-halogeniden durch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, die aufgrund der relativ hohen positiven freien Reaktionsenthalpie nicht stattfinden kann.

#### 4.2.7 Betrachtungen im Zusammenhang mit Quecksilber-Reemissionen

Quecksilber-Reemissionen treten auf, wenn zweiwertiges Quecksilber in der REA-Waschlösung durch verschiedene Einflüsse zu elementarem Quecksilber reduziert wird und daraufhin verdunstet. Zu diesen Einflüssen zählen Sulfit- und Eisen(II)-Ionen, deren

Wechselwirkungen mit Quecksilberionen und Quecksilberverbindungen zuvor erläutert wurden. Es kann auch zu Reemissionen kommen, wenn in der Lösung flüchtige Quecksilberverbindungen (wie  $\text{HgI}_2$ ) gebildet werden, die daraufhin ebenfalls verdunsten.

Da eine wässrige Lösung ladungsneutral ist, sind zu den Hg-Komplexen immer auch Gegenionen vorhanden. Kommt es zur vollständigen Verdunstung eines quecksilberhaltigen Suspensionstropfens, so bilden sich aus den in der Lösung vorhandenen Quecksilberkomplexen entsprechende Salze wie  $\text{HgX}_2$  oder  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ . Je nach Flüchtigkeit dieser Verbindungen verdunsten sie oder bleiben als Feststoff zurück.

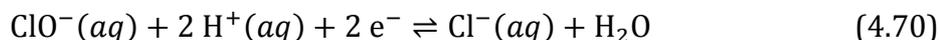
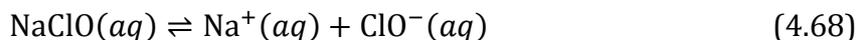
In [57] wird festgestellt, dass die Reemissionen von elementarem Quecksilber bei pH-Wert-Senkung durch Zusatz von Schwefelsäure reduziert werden können (siehe auch Kapitel 3.3). Riethmann gibt in Übereinstimmung dazu an, dass eine lokale pH-Wert-Anhebung eine Hg-Reduktion und Reemissionen nach sich zieht (Abschnitt 3.1.7). Die Bildung von Quecksilberhalogenokomplexen ist, wie oben zu Abbildung 4.1 erläutert wurde, vom pH-Wert unabhängig. Die Reduktion der Hg-X-Verbindungen durch Sulfit ist dagegen entsprechend der Reaktionen (4.62) und (4.65) aufgrund der Beteiligung von  $\text{H}^+$ -Ionen pH-abhängig. Bei niedrigerem pH-Wert ist die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration entsprechend höher und das Gleichgewicht wird in Richtung der Hg-Verbindung verschoben, wodurch weniger Reemissionen auftreten können. Die verminderte Hg-Reduktion durch Sulfit ist damit eine mögliche Erklärung für die geringeren Reemissionen bei niedrigerem pH-Wert.

### 4.2.8 Wechselwirkungen mit Natriumhypochlorit (Quecksilber-Desorption)

In der Abwasserreinigungsanlage wird das REA-Abwasser mit einem Oxidationsmittel wie Natriumhypochlorit behandelt (siehe auch Abschnitte 3.1.7 und 3.4.3). Das Redoxpotential der Lösung steigt an und das adsorptiv gebundene Quecksilber geht in Lösung. Diese Desorption findet im sauren Milieu statt. [2, 18, 24]

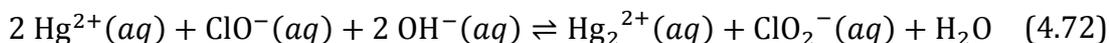
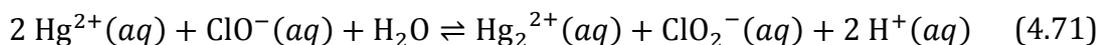
Natriumhypochlorit ( $\text{NaClO}$ ) ist ein starkes Oxidationsmittel, kann aber abhängig vom Reaktionspartner auch als Reduktionsmittel wirken.  $\text{NaClO}$  dissoziiert in wässriger Lösung entsprechend der Gleichgewichtsreaktion (4.68) zu  $\text{Na}^+$  und  $\text{ClO}^-$ . Wirkt  $\text{ClO}^-$  als Oxidationsmittel, reagiert es nach Gl. (4.69) mit einem Normalpotential von 1,51 V zu

$\text{ClO}_2^-$ .  $\text{ClO}^-$  als Oxidationsmittel reagiert nach Gl. (4.70) zu  $\text{Cl}^-$ , das Normalpotential beträgt 1,72 V.



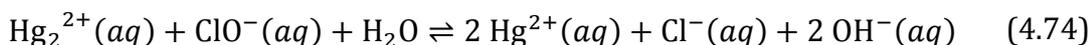
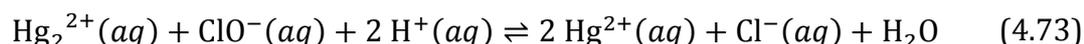
Die Gleichungen (4.69) und (4.70) sind für das saure Milieu formuliert. Beide Reaktionen sind sowohl im sauren wie auch im basischen Bereich exotherm und irreversibel und laufen nach rechts ab. Die für eine basische Lösung formulierten Reaktionen sind in Tabelle 4.3 zu finden.

Gleichung (4.71) zeigt die Reduktion von  $\text{Hg}_2^{2+}$  zu  $\text{Hg}^{2+}$  durch die Einwirkung von Hypochlorit-Ionen in saurer Lösung. Aufgrund der positiven freien Reaktionsenthalpie kann diese Reaktion nicht ablaufen, das Quecksilber kann nicht durch Hypochlorit reduziert werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Hg-Desorption mithilfe von Natriumhypochlorit nicht mit einer Reduktion des Quecksilbers verbunden ist.



Bei einem pH-Wert im basischen Bereich läuft die  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Reduktion durch Hypochlorit entsprechend Gleichung (4.72) ab. Es handelt sich um eine reversible Reaktion mit dem Gleichgewicht auf der Produktseite, eine Hg-Reduktion ist also möglich.

Da Quecksilber offenbar durch Hypochlorit bei dem während der Desorption eingestellten pH-Wert nicht reduziert wird, soll nun untersucht werden, ob stattdessen eine Hg-Oxidation möglich ist. Wieder wird die Reaktion von Quecksilber und  $\text{ClO}^-$  für den sauren wie für den basischen Bereich formuliert.



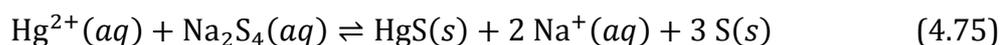
Gleichung (4.73) ist irreversibel und läuft nach rechts ab, Gleichung (4.74) ist eine Gleichgewichtsreaktion mit einer freien Reaktionsenthalpie von etwa 11 kJ/FU bei 60°C. Das Ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  wird folglich im sauren Milieu durch Hypochlorit-Ionen zu zweiwertigem

Quecksilber oxidiert, bei höheren (basischen) pH-Werten findet die Reaktion eher in die andere Richtung statt.

Es kann basierend auf den untersuchten Reaktionen (4.71) und (4.73) vermutet werden, dass die Desorption mit einer Hg-Oxidation verbunden ist. Infolgedessen ist es naheliegend, dass bei der Adsorption eine Reduktion des Quecksilbers stattfindet.

#### 4.2.9 Wechselwirkungen mit Additiven als Alternative zum Einsatz eines Adsorbens

Nach Riethmann et al. [24] und Wu et al. [56] bewirken sulfidhaltige Additive die Bildung schwerlöslicher Quecksilber-Schwefel-Verbindungen. In [56] werden dazu Natriumtetrasulfid ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ) und Natriumhydrogensulfid ( $\text{NaHS}$ ) angeführt, die in wässriger Lösung dissoziieren und zur Bildung von  $\text{HgS}$  führen (siehe Kapitel 3.3).



In den Gleichungen (4.75) und (4.76) sind die Reaktionen von  $\text{Hg}^{2+}$  mit den Additiven  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und  $\text{NaHS}$  zu Quecksilbersulfid formuliert. Beide Reaktionen laufen irreversibel nach rechts ab, eine Dissoziation der Additive ist demnach nicht notwendig, um das Quecksilber als Sulfid zu fällen. Auch wenn Quecksilber in Form von  $\text{HgX}_2$  vorliegt, bildet sich durch Reaktion mit dem jeweiligen Additiv schwerlösliches  $\text{HgS}$  (Reaktionen siehe Tabelle 4.3).

Das schwerlösliche Quecksilbersulfid kann im Gegensatz zu den Quecksilberhalogenidverbindungen nicht mehr durch Sulfid zu elementarem Quecksilber reduziert werden. [24, 56]

In Kapitel 3.3 wurde neben den schwefelhaltigen Additiven auch der erfolgreiche Einsatz von Iodwasserstoff zur Reduktion von Hg-Reemissionen beschrieben [56]. Der Effekt wird auf die Bildung von  $\text{HgI}_2$  zurückgeführt. Es ist aus den Ausführungen im Kapitel 4.2.3 bekannt, dass aus Quecksilberionen,  $\text{HgCl}_x$  und  $\text{HgBr}_x$  bei Anwesenheit von  $\text{I}^-$  bevorzugt Quecksilber-Iod-Verbindungen entstehen.

#### 4.2.10 Schlussfolgerungen

Die thermodynamische Analyse der Quecksilberchemie in der flüssigen Phase zeigt, dass das Quecksilber-Ion  $\text{Hg}^{2+}$  in wässriger Lösung nicht beständig ist.  $\text{Hg}^{2+}$  wird unmittelbar in elementares Quecksilber umgewandelt oder bildet mit  $\text{X}^-$ -Ionen Quecksilberhalogenide. Freie Hg-Ionen können nur entstehen, wenn wasserlösliche Quecksilberverbindungen nach der Absorption dissoziieren. In Kapitel 4.1 wurde festgestellt, dass Quecksilber mit hoher Wahrscheinlichkeit in Form von  $\text{HgX}_2$  absorbiert, wobei  $\text{HgX}_2$  kaum einer Dissoziation unterliegt.

Welche Quecksilberhalogenide vorliegen, ist abhängig von der Halogenidkonzentration in der Lösung. Bei ausreichend hohem Halogenidanteil sind überwiegend Tetrahalogenomercuratkomplexe vorhanden. Da die Komplexbildung schrittweise über Gleichgewichtsreaktionen stattfindet, ist aber davon auszugehen, dass die Verbindungen  $\text{HgX}_2$ ,  $[\text{HgX}_3]^-$ ,  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  und in geringen Konzentrationen auch  $\text{HgX}^+$  gleichzeitig in der Lösung zu finden sind.

Unter den Halogenen hat Iod die höchste Ligandenstärke, Chlor ist der schwächste Ligand und Brom liegt dazwischen. Iod bildet daher mit Quecksilber die stabilsten Verbindungen und kann Chlor und Brom aus Hg-Verbindungen verdrängen. Dadurch ist bei Iod eine geringere Konzentration in der Lösung erforderlich als bei Brom und Chlor, damit die Komplexbildung einsetzt.

Die hohe Ligandenstärke von Iod kann sich allerdings aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit von  $\text{HgI}_2$  nachteilig auswirken. Trifft Iod beispielsweise auf den Komplex  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ , werden die Chlor-Atome verdrängt. Sind nicht genügend  $\text{I}^-$ -Ionen für die Bildung von  $[\text{HgI}_3]^-$  oder  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  verfügbar, kann das flüchtige  $\text{HgI}_2$  in der Lösung verbleiben und in der Folge möglicherweise in die Gasphase entweichen.

Auf Basis der thermodynamischen Analyse ist unbestritten, dass Sulfit- und Hydrogensulfid-Ionen eine Reduktion von Hg-Verbindungen zu elementarem Quecksilber bewirken können. Auch die anionischen Komplexe  $[\text{HgX}_3]^-$  und  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  können durch Sulfid-Ionen direkt zu Hg reduziert werden. Sulfid wird leicht zu Sulfat oxidiert. Mögliche Einflussfaktoren für eine Inhibierung der Sulfid-Oxidation sind das Redoxpotential und die Abscheidung von Sulfid als Feststoff. Sulfid im Feststoff ist der Oxidation kaum zugänglich.

Tabelle 4.3 beinhaltet eine Gesamtübersicht der in Kapitel 4.2 betrachteten Flüssigphasenreaktionen mit den berechneten Werten für die Reaktionsenthalpie und die freie Reaktionsenthalpie bei unterschiedlichen Temperaturen.

#### 4.2.11 Gesamtübersicht der untersuchten Flüssigphasenreaktionen

(alle Angaben in kJ/Formelumsatz)	$\Delta_{\text{RH}}$	$\Delta_{\text{RG}}$	
	25°C	25°C	60°C
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{s})$	-171	-164	-164
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Hg}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	1	-11	-12
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{aq})$	-53	-75	-78
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(\text{aq})$	-89	-100	-102
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{aq})$	-140	-136	-136
$2 \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$	-273	-277	-278
$2 \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s})$	-303	-300	-300
$2 \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s})$	-351	-337	-336
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgBrCl}(\text{aq})$	-73	-91	-93
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgBrI}(\text{aq})$	-112	-121	-123
$\text{HgBr}_2(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq})$	36	25	24
$\text{HgI}_2(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$	87	61	58
$\text{HgI}_2(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$	52	35	34
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq})$	45	35	34
$\text{HgCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq})$	98	110	112
$\text{HgBr}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq})$	134	136	136
$\text{HgI}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq})$	186	171	170
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}^{+}(\text{aq})$	-23	-38	-40
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgBr}^{+}(\text{aq})$	-43	-52	-53
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgI}^{+}(\text{aq})$	-73	-73	-73
$\text{HgCl}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{aq})$	-30	-37	-38
$\text{HgBr}^{+}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgBr}_2(\text{aq})$	-45	-49	-49
$\text{HgI}^{+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{aq})$	-67	-63	-63
$\text{HgCl}_2(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgCl}_3]^{-}(\text{aq})$	-5	-4	-4
$\text{HgBr}_2(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgBr}_3]^{-}(\text{aq})$	-11	-12	-13

(alle Angaben in kJ/Formelumsatz)	$\Delta_{\text{RH}}$	$\Delta_{\text{RG}}$	
	25°C	25°C	60°C
$\text{HgI}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgI}_3]^{-}(\text{aq})$	-18	-22	-23
$[\text{HgCl}_3]^{-}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}(\text{aq})$	2	-6	-8
$[\text{HgBr}_3]^{-}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgBr}_4]^{2-}(\text{aq})$	-16	-7	-6
$[\text{HgI}_3]^{-}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}(\text{aq})$	-27	-12	-10
$[\text{HgBr}_4]^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{Br}^{-}(\text{aq})$	60	34	31
$[\text{HgI}_4]^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{I}^{-}(\text{aq})$	129	84	78
$[\text{HgI}_4]^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgBr}_4]^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{I}^{-}(\text{aq})$	70	50	48
$\text{HgSO}_3(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}(\text{aq})$		<i>keine Daten</i>	
$[\text{HgCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	-84	-50	-46
$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^{-}(\text{aq}) + \text{H}^{+}(\text{aq})$	-44	10	16
$\text{HSO}_3^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^{+}(\text{aq})$	-9	41	48
$\text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	-164	-109	-103
$\text{Br}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{HBr}(\text{aq})$	-315	-181	-165
$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-}$	12	-21	-25
$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^{-}$	-100	-181	-191
$2 \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-548	-516	-512
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1	-25	-28
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{s})$	18	-24	-29
$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3(\text{s})$	19	-36	-43
$2 \text{HgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-181	-96	-86
$2 \text{HgBr}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) + 2 \text{HBr}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-141	-68	-59
$2 \text{HgI}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-85	-34	-28
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{s}) + \text{HgCl}_2(\text{aq})$	49	37	36
$\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{s}) + \text{HgBr}_2(\text{aq})$	43	35	34
$\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{s}) + \text{HgI}_2(\text{aq})$	40	36	36
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgSO}_3(\text{aq})$		<i>keine Daten</i>	
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^{+}(\text{aq})$	-159	-185	-188

(alle Angaben in kJ/Formelumsatz)	$\Delta_{RH}$	$\Delta_{RG}$	
	25°C	25°C	60°C
$\text{HgCl}_2(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{Cl}^-(aq)$	-106	-110	-110
$\text{HgBr}_2(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{Br}^-(aq)$	-70	-85	-86
$\text{HgI}_2(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{I}^-(aq)$	-19	-49	-52
$\text{Hg}^{2+}(aq) + \text{HSO}_3^-(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 3 \text{H}^+(aq)$	-168	-144	-141
$2 [\text{HgCl}_4]^{2-}(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2 \text{HgCl}_2(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 4 \text{Cl}^-(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 e^-$	19	1	0
$2 [\text{HgBr}_4]^{2-}(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2 \text{HgBr}_2(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 4 \text{Br}^-(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 e^-$	66	18	13
$2 [\text{HgI}_4]^{2-}(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2 \text{HgI}_2(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 4 \text{I}^-(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 e^-$	102	47	41
$2 [\text{HgCl}_4]^{2-}(aq) + 3 \text{SO}_3^{2-}(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2 \text{Hg}(s) + 6 \text{H}^+(aq) + 8 \text{Cl}^-(aq) + 3 \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 e^-$	-194	-219	-221
$2 [\text{HgBr}_4]^{2-}(aq) + 3 \text{SO}_3^{2-}(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2 \text{Hg}(s) + 6 \text{H}^+(aq) + 8 \text{Br}^-(aq) + 3 \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 e^-$	-75	-152	-159
$2 [\text{HgI}_4]^{2-}(aq) + 3 \text{SO}_3^{2-}(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2 \text{Hg}(s) + 6 \text{H}^+(aq) + 8 \text{I}^-(aq) + 3 \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2 e^-$	65	-52	-64
$\text{Hg}^{2+}(aq) + 2 \text{Fe}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Hg}(s) + 2 \text{Fe}^{3+}(aq)$	-90	-16	-7
$\text{HgCl}_2(aq) + 2 \text{Fe}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Hg}(s) + 2 \text{Cl}^-(aq) + 2 \text{Fe}^{3+}(aq)$	-37	59	71
$\text{HgBr}_2(aq) + 2 \text{Fe}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Hg}(s) + 2 \text{Br}^-(aq) + 2 \text{Fe}^{3+}(aq)$	-1	85	95
$\text{HgI}_2(aq) + 2 \text{Fe}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Hg}(s) + 2 \text{I}^-(aq) + 2 \text{Fe}^{3+}(aq)$	50	120	129
$\text{NaClO}(aq) \rightleftharpoons \text{Na}^+(aq) + \text{ClO}^-(aq)$	0	0	0
$\text{ClO}_2^-(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{ClO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}$	-326	-291	-286
$\text{ClO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{ClO}^-(aq) + 2 \text{OH}^-(aq)$	-215	-131	-120
$\text{ClO}^-(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}$	-346	-332	-331
$\text{ClO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(aq) + 2 \text{OH}^-(aq)$	-234	-172	-165
$2 \text{Hg}^{2+}(aq) + \text{ClO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{ClO}_2^-(aq) + 2 \text{H}^+(aq)$	157	115	110

(alle Angaben in kJ/Formelumsatz)	$\Delta_{RH}$	$\Delta_{RG}$	
	25°C	25°C	60°C
$2 \text{Hg}^{2+}(aq) + \text{ClO}^{-}(aq) + 2 \text{OH}^{-}(aq)$ $\rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{ClO}_2^{-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$	45	-44	-56
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{ClO}^{-}(aq) + 2 \text{H}^{+}(aq)$ $\rightleftharpoons 2 \text{Hg}^{2+}(aq) + \text{Cl}^{-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$	-176	-157	-155
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{ClO}^{-}(aq) + \text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons 2 \text{Hg}^{2+}(aq) + \text{Cl}^{-}(aq) + 2 \text{OH}^{-}(aq)$	-64	3	11
$\text{Hg}^{2+}(aq) + \text{Na}_2\text{S}_4(aq) \rightleftharpoons \text{HgS}(s) + 2 \text{Na}^{+}(aq) + 3 \text{S}(s)$	-247	-279	-284
$\text{HgCl}_2(aq) + \text{Na}_2\text{S}_4(aq)$ $\rightleftharpoons \text{HgS}(s) + 2 \text{Na}^{+}(aq) + 3 \text{S}(s) + 2 \text{Cl}^{-}(aq)$	-194	-204	-205
$\text{HgBr}_2(aq) + \text{Na}_2\text{S}_4(aq)$ $\rightleftharpoons \text{HgS}(s) + 2 \text{Na}^{+}(aq) + 3 \text{S}(s) + 2 \text{Br}^{-}(aq)$	-159	-179	-181
$\text{HgI}_2(aq) + \text{Na}_2\text{S}_4(aq)$ $\rightleftharpoons \text{HgS}(s) + 2 \text{Na}^{+}(aq) + 3 \text{S}(s) + 2 \text{I}^{-}(aq)$	-107	-144	-148
$\text{Hg}^{2+}(aq) + \text{NaHS}(aq) \rightleftharpoons \text{HgS}(s) + \text{Na}^{+}(aq) + \text{H}^{+}(aq)$	-207	-222	-224
$\text{HgCl}_2(aq) + \text{NaHS}(aq)$ $\rightleftharpoons \text{HgS}(s) + \text{Na}^{+}(aq) + \text{H}^{+}(aq) + 2 \text{Cl}^{-}(aq)$	-154	-147	-146
$\text{HgBr}_2(aq) + \text{NaHS}(aq)$ $\rightleftharpoons \text{HgS}(s) + \text{Na}^{+}(aq) + \text{H}^{+}(aq) + 2 \text{Br}^{-}(aq)$	-118	-122	-122
$\text{HgI}_2(aq) + \text{NaHS}(aq)$ $\rightleftharpoons \text{HgS}(s) + \text{Na}^{+}(aq) + \text{H}^{+}(aq) + 2 \text{I}^{-}(aq)$	-67	-86	-88

**Tabelle 4.3: Reaktionsenthalpie und freie Reaktionsenthalpie der untersuchten Flüssigphasenreaktionen**

### 4.3 Mechanismus der Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle

Nach Scheffer et al. [22] ist bei der Adsorption im Allgemeinen zwischen Ionenaustausch (Physisorption), spezifischer Adsorption (Chemisorption) und Oberflächenfällung (Bildung einer neuen Festphase an der Adsorbensoberfläche) zu unterscheiden.

Der Mechanismus der Quecksilberadsorption an Aktivkohle ist derzeit noch nicht vollständig geklärt. In mehreren Arbeiten [18, 36] ist in diesem Zusammenhang von einer Kombination aus Chemisorption und Physisorption die Rede. Auch in [50] geht man von zwei unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen aus. Der Auftraggeber dieser Arbeit [2] hat festgestellt, dass die Hg-Adsorption bei relativ niedrigem Redoxpotential stattfindet, während bei höherem Redoxpotential Desorption auftritt (siehe Abschnitt 3.4.2).

Die Quecksilber(II)-Verbindungen werden nach [36] in den Poren der Aktivkohle physikalisch adsorbiert, worauf eine Reduktion des zweiwertigen Quecksilbers folgt. In [37] werden unterschiedliche Adsorptionsmechanismen gegenübergestellt, meist wird dort von einer Chemisorption ausgegangen. Auch in [20], [38] und [39] wird die Hg-Adsorption an Aktivkohle als Chemisorption beschrieben, da das Quecksilber demnach an der Aktivkohleoberfläche reduziert wird.

Riethmann [18] vermutet, dass die unterschiedlichen Bindungsmechanismen des Quecksilbers an der Aktivkohle eine Erklärung für die in seinen Versuchen unvollständig stattfindende Desorption sind. Er gibt an, dass Quecksilber bei der Adsorption an basischen Oberflächengruppen reduziert wird und sich gleichzeitig Hg-Verbindungen an funktionellen Gruppen anlagern können. Nach einer Reduktion kann das Quecksilber gemäß [18] nicht mehr vollständig zurück in die Suspension gelangen.

Nach [46] wirken die hohen Anziehungskräfte polarer Adsorbensoberflächen auf geladene Quecksilberkomplexe. In diesem Fall hätte ein ausgeprägt negatives Zeta-Potential einen negativen Einfluss auf die Adsorption anionischer Komplexe wie  $[\text{HgX}_4]^{2-}$ .

In einer Untersuchung von Carrott et al. [50] wurde bei pH-Werten unter 7 die Adsorption signifikanter Mengen von  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  an Aktivkohlen mit einem isoelektrischen Punkt zwischen 6,2 und 11,8 festgestellt (siehe Abschnitt 3.2.3). Die

Adsorptionskapazität nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Bei Hg-Konzentrationen unterhalb von 2 mmol/l ist nach [50] die Oberflächenladung für die Adsorption ausschlaggebend. Diese Grenzkonzentration entspricht ungefähr 400 mg/l und liegt damit weit über den in REA-Suspensionen auftretenden Hg-Konzentrationen zwischen 0,1 und 2 mg/l (siehe Tabelle 3.1). Darauf basierend wäre anzunehmen, dass die Oberflächenladung der Aktivkohle auf die Hg-Adsorption in REA-Suspensionen einen entscheidenden Einfluss hat.

Eine Adsorption von (ungeladenem) partikulärem Quecksilber an Aktivkohle ist nicht möglich. Liegt das Quecksilber als Feststoff vor, ist eine Umwandlung in eine lösliche Verbindung erforderlich (beispielsweise durch Zugabe von Halogenid-Ionen), um eine Adsorption zu ermöglichen. Ist das Quecksilber in Form von Komplexen in Lösung, kann es nach den Aussagen in der Literatur [20] in den Aktivkohleporen adsorbieren. Dabei werden die Komplexe abgebaut und die frei werdenden Halogenid-Ionen wandern zurück in die Lösung. In [41] wird angegeben, dass Quecksilberkomplexe adsorbieren, während ungeladenes Quecksilber nicht adsorbierbar ist.

Sind geladene Quecksilberpartikel vorhanden, ist eine Anlagerung an der Aktivkohle möglich, wenn diese entgegengesetzt zu den Hg-Partikeln geladen ist. Das hätte allerdings den Nachteil, dass die Adsorptionskapazität der Aktivkohle bei weitem nicht genutzt werden könnte, auch da diese Anlagerung nicht unter die engere Definition einer Adsorption fällt. Quecksilber muss für eine erfolgreiche Adsorption also gelöst in der Suspension vorliegen. Elementares Quecksilber oder das in Wasser praktisch unlösliche  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  sind nachteilig für die Adsorption. Ionische Hg-Komplexe und  $\text{HgX}_2$ , dessen Löslichkeit weit über den in einer REA-Suspension vorhandenen Quecksilberkonzentrationen liegt, sind dagegen erwünschte Spezies.

Bei einer Chlorid-Ionenkonzentration oberhalb von 0,1 mol/l liegt das Quecksilber nach [50] überwiegend in Form von Tetrachloromercuratkomplexen  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  vor. Die Chloridkonzentration in REA-Suspensionen liegt nach [2] im Bereich von 2.000 bis 40.000 mg/l (siehe Tabelle 3.1), was etwa 0,06 bis 1,13 mol/l entspricht. Im Normalbetrieb sind es etwa 20.000 mg/l (0,6 mol/l). Demnach ist anzunehmen, dass das Quecksilber in der REA-Suspension bis auf seltene Ausnahmefälle überwiegend als  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  vorliegt, folglich ist es wahrscheinlich, dass diese Komplexe auch bevorzugt adsorbiert werden.

Andererseits ist es auch möglich, dass eine der in geringeren Konzentrationen vorliegenden Spezies  $\text{HgX}^+$ ,  $\text{HgX}_2$  und  $[\text{HgX}_3]^-$  bevorzugt adsorbiert wird. Die Verbindungen werden dem Lösungsgleichgewicht durch die Adsorption entzogen und können aus den anderen Spezies durch die Gleichgewichtsreaktionen (4.40) bis (4.42) (siehe Kapitel 4.2.3) wieder nachgebildet werden.

In Kapitel 4.2.8 wurde festgestellt, dass es aufgrund der erfolgreichen Desorptionsversuche mit Natriumhypochlorit [18] wahrscheinlich ist, dass die Hg-Adsorption mit einer Reduktion des Quecksilbers verbunden ist. Warum die Desorption in diesen Versuchen jedoch nur unvollständig stattfindet, ist unklar. Neben unterschiedlichen Bindungsmechanismen kann auch eine zu langsame Desorptionskinetik Ursache sein.

An einer Aktivkohle mit Sulfidverbindungen an der Oberfläche würde sich bei der Adsorption HgS bilden, in Folge wäre aber keine Desorption möglich, da die HgS-Bildung irreversibel ist. Für eine reversible Hg-Adsorption muss die Aktivkohle daher schwefelfrei sein.

### Einfluss der Aktivkohle

Bei Vorhandensein von Aktivkohle in der REA-Suspension lagert sich das Quecksilber an dem Adsorbens an und ist nur noch in geringen Konzentrationen in der Flüssigphase und an den anderen Feststoffen der Suspension nachweisbar [2]. Dies stimmt überein mit der Modellvorstellung zweier Phasen (Aktivkohle und sonstige Feststoffpartikel) mit dem zweiwertigen Quecksilber als phasengängige Komponente. Da Quecksilber in der Aktivkohle-Phase viel besser „löslich“ ist als in der anderen Phase, wandert es bei Zusatz von Aktivkohle unmittelbar vom Gips oder den sonstigen Partikeln auf die Aktivkohle.

Die Eigenschaften der Aktivkohle haben auf die Hg-Adsorption einen großen Einfluss. Schon unterschiedliche Holzsorten können einen wesentlichen Unterschied machen. Neben dem Rohstofftyp sind vor allem die Oberflächeneigenschaften (Polarität, spezifische Oberfläche, Oberflächengeometrie, isoelektrischer Punkt) der Aktivkohle ausschlaggebend, die teilweise durch die Bildung funktioneller Gruppen bei der Aktivierung definiert werden. Welche Adsorbenseigenschaften für die Hg-Adsorption optimal sind, kann auf experimentellem Weg ermittelt werden, indem verschiedene

Aktivkohlen in einer REA zum Einsatz kommen und die Ergebnisse mit den im Labor analysierten Aktivkohleeigenschaften verglichen werden.

### Theorien zum Adsorptionsmechanismus

Es sollen mögliche Adsorptionsmechanismen erläutert und überprüft werden.

Ein möglicher Mechanismus beinhaltet die Adsorption aufgrund von Oberflächenladungen. Die Aktivkohle besitzt eine kationische Oberfläche, an der sich anionische Quecksilberkomplexe anlagern können.

Allerdings verhalten sich das Redoxpotential und das Zeta-Potential als Maß für die Oberflächenladung in Bezug auf die Adsorption gegenläufig. Beide Potentiale sinken mit steigendem pH-Wert (siehe Abschnitte 3.4.1 bzw. 4.2.1). Sinkt das Zeta-Potential, so ist die Partikeloberfläche weniger positiv bzw. negativer geladen, was sich auf die Anlagerung anionischer Komplexe ungünstig auswirkt. Ein sinkendes Redoxpotential begünstigt dagegen die Adsorption.

Zu dem vorgeschlagenen Mechanismus ist außerdem zu sagen, dass der isoelektrische Punkt der eingesetzten Aktivkohle zwischen 3,15 und 3,7 liegt (Kapitel 3.4.1). Demnach ist die Aktivkohleoberfläche bei dem in der REA-Suspension üblichen pH-Wert-Bereich negativ geladen, was eine physikalische Adsorption der ebenfalls negativ geladenen Hg-Komplexe unwahrscheinlich macht.

Das Zeta-Potential ist ein Summensignal und beinhaltet die Oberflächenladungen aller in der Suspension vorhandenen Partikel. Ein negatives Zeta-Potential bedeutet im Grunde nur, dass die Partikel überwiegend negativ geladen sind. Es können aber gleichzeitig Teile der Oberfläche eines Partikels oder ganze Partikel positiv geladen sein und für die Anlagerung anionischer Komplexe zur Verfügung stehen.

Alternativ zur Theorie mit den Oberflächenladungen könnte das sinkende Redoxpotential eine Auflösung der anionischen Hg-Komplexe bewirken und  $\text{HgX}_2$  geht in Lösung. In weiterer Folge bildet sich an der Aktivkohleoberfläche  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ , das aufgrund seiner niedrigen Löslichkeit ausfällt und an der Aktivkohle verbleibt.

Gegen diesen Mechanismus spricht, dass bei sinkendem Redoxpotential entsprechend Abbildung 4.1 (siehe Kapitel 4.2.3) keine Auflösung der anionischen Komplexe stattfindet. Im Gegenteil, ein sinkendes Redoxpotential begünstigt die Komplexbildung. Es wäre daher möglich, dass die Komplexe selbst in die Poren der Aktivkohle diffundieren und dann als  $\text{HgX}_2$  oder  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  adsorbieren. Die frei werdenden Halogenid-Ionen wandern zurück in die Lösung.

Eine Reduktion zu Hg(I)-chlorid an der Aktivkohleoberfläche ist jedenfalls plausibel, die Adsorption wäre in diesem Fall durch Oxidation umkehrbar (reversible Adsorption). Dies stimmt auch mit der Vermutung aus Kapitel 4.2.8 überein, dass die Adsorption aufgrund der Wechselwirkungen von Hg mit NaClO mit einer Hg-Reduktion verbunden ist.

Führt man diese Theorie weiter, so stellt man fest, dass sich die während einer Erhöhung des Redoxpotentials stattfindende Desorption nachteilig auf die Komplexbildung auswirkt und dadurch Reemissionen auftreten könnten. Ob im Laufe von Desorptionsversuchen Reemissionen aufgetreten sind, ist nicht bekannt.

## 5 Zusammenfassung

Aufgabenstellung der vorliegenden Masterarbeit war die Auseinandersetzung mit der Chemie des Quecksilbers und der damit verbundenen chemischen Thermodynamik. Der Fokus lag auf dem Verhalten des Quecksilbers am Rauchgasweg und in der Waschsuspension einer Rauchgasentschwefelungsanlage. Ein Ziel der Arbeit war, durch die Untersuchungen Aussagen zur Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle in REA-Waschlösungen zu ermöglichen.

Zu Beginn erfolgte eine umfassende Auseinandersetzung mit den Grundlagen der Thermodynamik chemischer Reaktionen, relevanten Themengebieten aus der Elektrochemie und der Adsorption sowie den grundlegenden Eigenschaften des Elements Quecksilber (Kapitel 2).

Die Wechselwirkungen von Quecksilber und Halogenen in wässriger Lösung wurden untersucht. Daraus geht hervor, dass Hg mit den Halogenen Chlor, Brom und Iod (zusammengefasst als X) stabile Verbindungen der Form  $\text{HgX}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  eingeht.  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  ist praktisch wasserunlöslich.  $\text{HgX}_2$  löst sich besser in Wasser als  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ , dissoziiert kaum und verdrängt  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ , wenn ausreichend Halogene vorhanden sind. Bei höheren Halogenkonzentrationen werden Komplexe wie  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  gebildet.

Im ersten Hauptteil der Arbeit wurde eine Literaturstudie durchgeführt und mit den Betriebserfahrungen des Auftraggebers als Basis für die Analyse und Diskussion im zweiten Teil zusammengefasst. Primäre Informationsquelle stellte die Dissertation von Riethmann [18] dar, der die Adsorption von Quecksilber (an Aktivkohle) in Rauchgasentschwefelungsanlagen umfassend untersucht und in diesem Rahmen auch zahlreiche Versuche im Labor, im Technikum und in drei Großanlagen realisiert hat (Kapitel 3.1). Ziel seiner Arbeit war, die Auswirkung der Zugabe von Calciumbromid zur Feuerung in Kombination mit der Dosierung von Aktivkohle im Absorbersumpf und einer zweistufigen Abwasserreinigung auf die Quecksilberabscheidung zu prüfen. Es zeigte sich, dass die hohen Erwartungen an dieses kombinierte Verfahren derzeit nicht erfüllt werden können. Es traten unkontrollierbare Reemissionen auf und in der durch Redoxpotentialerhöhung eingeleiteten Desorption in der Abwasserreinigung wurden maximal 70% des adsorbierten Quecksilbers wieder freigesetzt. Es ist nicht klar, welche

Hg-Reingaskonzentration unter Anwendung des kombinierten Verfahrens garantiert werden kann.

Weitere Studien (siehe Kapitel 0 und 3.3) thematisierten die Adsorption von Hg und Hg-Verbindungen an Aktivkohle in wässriger Lösung. Die Möglichkeit einer anschließenden Desorption wurde in keiner der Arbeiten untersucht. Es wurden vielmehr unterschiedliche Oberflächenbehandlungen der Aktivkohle über deren Adsorptionskapazität verglichen oder der Einfluss von pH-Wert und Halogenidkonzentration auf die Adsorption beurteilt. Es ist unklar, in welcher Verbindung Quecksilber adsorbiert und auch zum Adsorptionsmechanismus existieren unterschiedliche Vorschläge. In mehreren Arbeiten kam man zu dem Schluss, dass die Hg-Adsorption (im sauren Milieu) mit einer Reduktion des Quecksilbers an der Adsorbensoberfläche verbunden ist. Mehrfach wurde angenommen, dass Physisorption und Chemisorption gleichzeitig stattfinden, was sich entsprechend auf das Desorptionsverhalten auswirkt. Als Adsorptiv werden  $\text{HgCl}_2$  bzw. Hg(II)-Verbindungen sowie Quecksilberchlorokomplexe angegeben.

Es ist aufgrund der Betriebserfahrungen des Auftraggebers dieser Arbeit und aufgrund von Informationen aus mehreren Literaturstellen unbestritten, dass es in Anwesenheit von Sulfid und Hydrogensulfid zur Reduktion der Hg-Verbindungen kommt. Eine derartige Reduktion ist in der Regel unmittelbar mit Reemissionen von elementarem Quecksilber verbunden. Die Kontrolle bzw. Vermeidung von Reemissionen ist langfristiges Ziel des Auftraggebers der vorliegenden Arbeit.

Der zweite Hauptteil beinhaltet die Diskussion und Analyse der Aussagen aus der Literatur und den Betriebserfahrungen zum Verhalten von Quecksilber im Rauchgasweg einer Rauchgasentschwefelungsanlage.

Die Betrachtung einiger Gasphasenreaktionen (Kapitel 4.1) zeigte in Übereinstimmung mit den Aussagen von Riethmann [18], dass bei Vorhandensein einer ausreichend hohen Halogenkonzentration in der Gasphase eine vollständige Umwandlung des aus dem Brennraum austretenden elementaren Quecksilbers in  $\text{HgX}_2$  erfolgt. Brom stellt dabei ein wesentlich effizienteres Oxidationsmittel dar als Chlor.

Die Analyse einer Vielzahl von Flüssigphasenreaktionen bestätigte unter anderem, dass Quecksilber in Anwesenheit von Halogenidionen nicht dissoziiert in der Lösung vorliegt

und dass bevorzugt Quecksilberhalogenokomplexe gebildet werden. Sulfit-Ionen können selbst anionische Komplexe der Form  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  direkt zu elementarem Quecksilber reduzieren. Detaillierte Informationen zu den einzelnen chemischen Reaktionen sind dem Kapitel 4.2 zu entnehmen.

Abschließend wurden, wie in der Aufgabenstellung gefordert, mögliche Adsorptionsmechanismen vorgeschlagen und mit den Erfahrungen aus der Literatur und den Ergebnissen der Analyse der Flüssigphasenreaktionen verglichen (Kapitel 4.3). Eine Kombination aus Chemisorption und Physisorption ist sehr wahrscheinlich. Die Möglichkeit, dass Quecksilber in Form von  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  in die Poren der Aktivkohle diffundiert und anschließend als  $\text{HgX}_2$  oder  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  adsorbiert, erscheint basierend auf den vorhandenen Informationen plausibel.

## 6 Ausblick

Eine Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) ist ein äußerst komplexes System, insbesondere wenn man die Vorgänge und Mechanismen in Bezug auf Quecksilber berücksichtigt. Da kein umfassendes Verständnis der Abläufe gegeben ist, können zum jetzigen Zeitpunkt auch keine gezielten Vorhersagen getroffen werden.

Um die Quecksilberproblematik im Zusammenhang mit Kohlekraftwerken in den Griff zu bekommen, können zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen werden.

Eine Möglichkeit ist, durch detaillierte theoretische Betrachtungen unter Zuhilfenahme der chemischen Thermodynamik, der Reaktionskinetik sowie von Fest-Flüssig- oder Adsorptionsgleichgewichten (als Fortsetzung und Vertiefung der thermodynamischen Analyse in dieser Arbeit) tiefe Einblicke in Physik und Chemie der REA-Waschsuspension zu erlangen. Dies wäre mit Sicherheit ein sehr aufwändiges Unterfangen und man würde vermutlich trotzdem nicht umhin kommen, Laborversuche durchzuführen.

Zielführender ist wohl die zweite Möglichkeit, unter Fortführung der in dieser Arbeit angesprochenen Versuche in Labor, Technikum und Großanlagen oder mit der Durchführung eigener Versuchsreihen gezielt die Auswirkungen einzelner Betriebsparameter auf die Quecksilberabscheidung zu prüfen. Dabei ist ein umfassendes Versuchskonzept wichtig, um keinen potentiellen Einflussparameter undokumentiert zu lassen und um eine korrekte Interpretation der Ergebnisse zu ermöglichen. Auf diese Weise könnte man in absehbarer Zeit zu einem Punkt kommen, an dem die Quecksilberabscheidung weitgehend kontrollierbar wird und entsprechende Garantien für das Verfahren abgegeben werden können.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Holleman, A.F., Wiberg, N., 2007: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.
- [2] ANDRITZ Energy & Environment GmbH, 2014: *Unveröffentlichte Daten*.
- [3] Huemer, H., 2009: *Chemische Thermodynamik I*. Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik, Technische Universität Graz.
- [4] Gmehling, J., Kolbe, B., 1992: *Thermodynamik*. 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [5] Siebenhofer, M., 2009: *Reaktionstechnik I*. Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz.
- [6] Brown, T.L., LeMay, H.E., Bursten, B.E., 2007: *Chemie – Die zentrale Wissenschaft*. 10. Auflage, Pearson Studium, München.
- [7] Siebenhofer, M., 2011: *Chemisch-/thermische Abwasserreinigung*. 5. Auflage, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz.
- [8] Bard, A. J., Inzelt, G., Scholz, F., 2008: *Electrochemical Dictionary*. Springer-Verlag, Berlin.
- [9] Pourbaix, M., 1974: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2. Auflage, National Association of Corrosion Engineers, Texas.
- [10] Holze, R., 2011: *Pourbaix-Diagramme*. RÖMPP Lexikon Chemie (Online), Thieme, Stuttgart [Zugriff am 23.01.2014].
- [11] Bathen, D., Breitbach, M., 2001: *Adsorptionstechnik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [12] Sattler, K., 2001: *Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate*. 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- [13] Kienle, H., Bäder, E., 1980: *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Enke, Stuttgart.
- [14] Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1996: *Schadstoffe in der Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [15] Bund für Umwelt und Naturschutz, 2011: *BUND-Schwerpunkt Quecksilber*. Zu finden unter [http://www.bund.net/themen\\_und\\_projekte/chemie/chemie\\_und\\_gesundheit/bundschwerpunkte/quecksilber/](http://www.bund.net/themen_und_projekte/chemie/chemie_und_gesundheit/bundschwerpunkte/quecksilber/) [Zugriff am 16.06.2013].

- [16] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2004: *Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen* (13. BimSchV). Rechtsverordnung der Bundesrepublik Deutschland.
- [17] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2003: *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen* (17. BimSchV). Rechtsverordnung der Bundesrepublik Deutschland.
- [18] Riethmann, T., 2013: *Untersuchungen zur Sorption von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen und Nebenprodukten in Entschwefelungsanlagen*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- [19] Ahrens, R., 2010: *Zu viel Quecksilber auf Reisen*. VDI-Nachrichten 23/2010, VDI Verlag, Düsseldorf.
- [20] 1962 und 1967: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Quecksilber*, System-Nummer 34, Teil A, Lieferung 2: Elektrochemie, Chemisches Verhalten, Legierungen, Teil B, Lieferung 2: Quecksilber-Halogenverbindungen. 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim.
- [21] Keldenich, K., 1989: *Sorption von Quecksilber und anderen Schwermetallen an Aktivkohlen für die Reinhaltung von Wasser und Luft*. Dissertation, Universität Essen.
- [22] Scheffer, E., Schachtschabel, P., 2010: *Lehrbuch der Bodenkunde*. 16. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [23] Hancke, K., 2000: *Wasseraufbereitung. Chemie und chemische Verfahrenstechnik*. 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [24] Riethmann, T., Brüggendick, H., Winkler, H., Vosteen, B.W., Velten, M., 2011: *Großtechnische Versuche zur Sorption von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen zur Emissionsminderung und Qualitätssteigerung der Nebenprodukte*. Evonik Energy Services GmbH.
- [25] European Commission (EC), 2006: *IPPC Reference Document on best Available techniques for Large Combustion Plants* (07/2006). Zu finden unter [http://ec.europa.eu/environment/ippc/brefs/lcp\\_bref\\_0706.pdf](http://ec.europa.eu/environment/ippc/brefs/lcp_bref_0706.pdf) [Zugriff am 01.06.2014].
- [26] Winkler, H., 2009: *Verfahren zum Entfernen von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen*. Patent EP 2033702B1.
- [27] Vosteen, B., Beyer, J., Bonkhofer, T.-G., Fleth, O., Wieland, A., Pohontsch, A., Kanefke, R., Standau, E., Müller, C., Nolte, M., Köser, H., 2002: *Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen*. Patent DE 10233173, Patent EP 10233173, Patent US 6,878,358.

- [28] Hocquel, M., Hein, K.R.G., Unterberger, S., 2000: *Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung*. Studie im Auftrag des LUA-NRW Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart.
- [29] Rentz, O., Martel, C., 1998: *Analyse der Schwermetallströme in Steinkohlefeuerungen: Einfluss der Kohlesorte und des Lastzustandes*. Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), Karlsruhe, Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung.
- [30] Inoue, Y., Munemori M., 1979: *Coprecipitation of mercury (II) with iron(III) hydroxide*. Environ. Sci. Tech., 13, pp. 443-445.
- [31] Sarkar, D., Essington, M.E., Misra, K.C., 2000: *Adsorption of Mercury(II) by Kaolinite*. Soil Sci. Soc. Am J., 64, pp. 1968-1975.
- [32] Lidin, R.A., Andreyeva, L.L., And Molochko, V.A., 1995: *Constants of Inorganic Substances*. Begell House, New York.
- [33] Rodriguez, J.F, Bothwell, M.E., Harris, J.E., Soriaga, M.P., 1988: *Redox-Activated Adsorption/Desorption Processes: Iodine/Iodide at Polycrystalline Iridium in Aqueous Solvents*. J. Phys. Chem., 92, pp. 2102-2106.
- [34] Sabalitschka, T., Oehlke, K., 1928. Pharmazeutische Zentralhalle 69, 629.
- [35] Humenik, M. J., Schnoor, J. L., 1974: *Improving mercury(II) removal by activated carbon*. J. Am. Soc. Civil Eng. Environm. Eng. Div., 100, p. 1249.
- [36] Huang, C.P., Blankenship, D.W., 1984: *The removal of Hg(II) by dilute aqueous solution by activated carbon*. Water Res., 18, pp. 37-46.
- [37] McComish, M.F., Ong, J.H.: *Trace Elements*. In: Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., 1988: *Mercury in environmental inorganic chemistry. Properties, process and estimation methods*. Pergamon Press, New York.
- [38] Lopez-Gonzalez, J., Moreno-Castilla, C., Guerrero-Ruiz, A., Rodriguez-Reinoso, F., 1982: *Effect of Carbon-Oxygen and Carbon-Sulphur Surface Complexes on the Aqueous Solutions by Activated Carbons*. J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol. 32, pp. 575-579.
- [39] Mitsuo, K., Kaichi, T., Daira Jun, U., Kazuo, K., 1984: *Reduction of mercury (II) ions by activated carbon*. Nippon Kagaku Kaishi (Chemical Society of Japan) 3, p. 495.
- [40] Thiem, L., Badorek, D., O'Connor, J.T., 1976: *Removal of mercury from drinking water using activated carbon*. J. Am. Water. Works. Assoc., 68, pp. 447-451.
- [41] Gutberlet, H., 2013: *Mercury removal from flue gases*. ANDRITZ Experten Workshop „Quecksilber-Abscheidung“, 11.09.2013, Graz.

- [42] Bittig, M., 2011: *Zum Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Quecksilberabscheidung in absorptiven Abgasreinigungsstufen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Shaker Verlag Aachen.
- [43] Richardson, M., Blythe, G., Owens, M., Miller, C., Rhudy, R., 2008: *Wet FGD Additive for Enhanced Mercury Control*. URS Corporation, NETL (US Department of Energy), EPRI.
- [44] Fahlke, J., 1993: *Untersuchungen zum Verhalten von Spurenelementen an kohlebefeuchten Dampferzeugern unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen*. VGB Kraftwerkstechnik 73 (3), pp. 254-256.
- [45] Hopf, S., Schütze, S., Köser, H., 2010: *Untersuchungen zur Quecksilberadsorption in Korrosionsschutzgummierungen von Rauchgasentschwefelungsanlagen*. Chemie Ingenieur Technik, 82, p. 1448.
- [46] Hoell, W.H., Horst, J., 1997: *Description of sorption equilibrium for ions onto activated carbon using the surface complexation theory*. Water Sci. Technol., 35 (7), pp. 287-294.
- [47] Peldszus R.: *TMT 15/Natriumsulfid zur Quecksilberabscheidung*. VDI-Seminar Additive für Abfallverbrennungs- und Feuerungsanlagen, Seminar 431202, München, 09.10.-10.10.1995.
- [48] Keldenich, K., 1986: *Adsorption von Quecksilberverbindungen aus wässrigen Lösungen an modifizierten Aktivkohlen*. Diplomarbeit, Universität-Essen-Gesamthochschule.
- [49] Mac Naughton, M.G., James, R.O., 1974: *Adsorption of aqueous mercury (II) complexes at the oxide/water interface*. J. Col. Int. Science 47, pp. 431-440.
- [50] Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrot, M.M.L., Nabais, J.M.V, 1998: *Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons*. Carbon 36 (1-2), pp. 11-17.
- [51] Okura, T., Takeuchi, S., 1952: *Studies on the Commercial Active Carbon*. Tanso (Carbons) 2, pp. 98-105.
- [52] Sinha, R.K., Walker, P.L., 1972: *Removal of mercury by sulfurized carbons*. Carbon 10 (6), pp. 754-756.
- [53] Fuxelius, K.O.H., 1972. Ger. Off. 14, (CA 077 201 30425 T).
- [54] Hutchings, G.J., 1985: *Factors Affecting the Adsorption of Mercury (II) Chloride onto Activated Carbon*. South African Journal of Chemistry 38 (1), pp. 25-30.
- [55] Watanabe, N., Hyakawa, O., 1982. Mizu Shori Gijutsu (Water Treatment Technology) 23, p. 985.

- [56] Wu, C.-L., Cao, Y., He, C.-C., Dong, Z.-B., Pan, W.-P., 2010: *Study of elemental mercury re-emission through a lab-scale simulated scrubber*. Fuel 89 (8), pp. 2072-2080.
- [57] Nolan, P.S., Redinger, K.E., Amrhein, G.T., Kudlac, G.A., 2004: *Demonstration of additive use for enhanced mercury emissions control in wet FGD systems*. Fuel Processing Technology 85 (6-7), pp. 587-600.
- [58] Chang, J.C.S., Ghorishi, S.B., 2003: *Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber*. Environ. Sci. Technol. 37 (24), pp 5763-5766.
- [59] Niksa, S., Fujiwara, N., 2005: *The impact of wet FGD scrubbing on Hg emissions from coal-fired power stations*. J. Air Waste Manage. Assoc., Technical paper.
- [60] Renninger, S.A., Farthing, G.A., Ghorishi, S.B., 2004: *Effect of SCR catalyst, ammonia injection and sodium hydrosulfide on speciation and removal of mercury within a forced-oxidized limestone scrubber*. Mega Symposium. Washington DC, USA.
- [61] Ribitsch, V., 2014: *Bericht: Vorversuche zur Bestimmung des Zeta-Potentials von Aktivkohle*. Bestellnummer A17/4500003326, 24.04.2014. Institut für Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz.
- [62] Hall, B., Schager, P., Lindqvist, O., 1991: *Chemical Reactions of Mercury in Combustion Flue Gases*. Water, Air and Soil Pollution 56, pp. 3-14.
- [63] Senior, C., van Otten, B., Buitrago, P., Silcox, G., 2010: *Gas Phase Mercury Oxidation by Halogens: Effect of Bromine and Chlorine*. 7th Mercury Experts Conference (MEC7), Glasgow, UK.
- [64] Vosteen, B., Beyer, J., Hübner, M., Pohontsch, A., Wieland, A., Standau, E., Kanefke, R., 2002: *Verhalten von Quecksilber in Rauchgasen von Verbrennungsanlagen*. VDI Seminar 431801 „Quecksilber - Emissionen, Mess- und Minderungsstechniken“, 26.-27.09.2002, Düsseldorf.
- [65] van Loon, L.L., Mader, E.A., Scott, S.L., 2001: *Sulfite Stabilization and Reduction of the Aqueous Mercuric Ion: Kinetic Determination of Sequential Formation Constants*. J. Phys. Chem. 105, pp. 3190-3195.
- [66] Heidel, B., Farr, S., Brechtel, K., Scheffknecht, G., Thorwarth, H., 2011: *Auswirkung von Betriebszustandsänderungen auf das Verhalten von Quecksilber in nassen Rauchgasentschwefelungsanlagen*. Tagungsband, VGB-Konferenz Chemie im Kraftwerk, 26.-27. Oktober 2011, München.
- [67] Kanefke, R., 2008: *Durch Quecksilberbromierung verbesserte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen*. Dissertation, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg.

- [68] Braun, H., Metzger, M., Vogg, H., 1986: *Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen*. Müll und Abfall 2, pp. 89-95.
- [69] Braun, H., Metzger, M., Vogg, H., 1988: *Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Müllverbrennung*. Chem.-Ing.-Tech. 60 (2), p. 135.
- [70] Munthe, J., Xiao, Z. F., Lindqvist, O., 1991: *The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite*. Water, Air, and Soil Pollution 56, pp. 621-630.

## 8 Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
A	Helmholtzsche Energie	J, Nm
b	Parameter der Langmuir-Gleichung (Gasphase)	bar <sup>-1</sup>
b*	Parameter der Langmuir-Gleichung (Flüssigphase)	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
c	Konzentration	mol l <sup>-1</sup>
c <sub>A</sub>	Adsorptivkonzentration	kg m <sup>-3</sup>
E <sup>0</sup>	Standard-Redoxpotential bzw. Normalpotential einer Oxidations- oder Reduktions-Halbreaktion	V
ΔE	Redoxpotential einer Redoxreaktion	V
ΔE <sup>0</sup>	Standard-Redoxpotential bzw. Normalpotential einer Redoxreaktion	V
F	Faradaykonstante, F = 96485 A s mol <sup>-1</sup>	A s mol <sup>-1</sup> , J V <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
G	Gibbssche Enthalpie bzw. freie Enthalpie	J, Nm
Δ <sub>F</sub> G <sup>0</sup>	Gibbssche bzw. freie Standardbildungsenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>R</sub> G	Gibbssche bzw. freie Reaktionsenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>R</sub> G <sup>0</sup>	Gibbssche bzw. freie Standardreaktionsenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
g	molare Gibbssche bzw. freie Enthalpie	J mol <sup>-1</sup>
H	Enthalpie	J, Nm
Δ <sub>F</sub> H <sup>0</sup>	Standardbildungsenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>R</sub> H	Reaktionsenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
Δ <sub>R</sub> H <sup>0</sup>	Standardreaktionsenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
Δh <sub>Ads</sub>	Adsorptionseenthalpie	J mol <sup>-1</sup>
K	Gleichgewichtskonstante bzw. Massenwirkungskonstante	-
k <sub>1</sub>	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption	bar <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>2</sub>	Geschwindigkeitskonstante der Desorption	bar <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k*	Parameter der Freundlich-Isotherme	variabel
N	Stoffmenge	mol
n*	Parameter der Freundlich-Isotherme	-
P	Druck	bar
p <sub>A</sub>	Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase	bar
p <sub>Ads</sub>	Partialdruck des Adsorptivs in der Adsorptphase	bar
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration der H <sup>+</sup> -Ionen	-

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
Q	Wärme	J, Nm
q	Adsorbensbeladung (inkl. in der Porenflüssigkeit gelösten Adsorptivmolekülen)	kg kg <sup>-1</sup>
q* <sub>mon</sub>	monomolekulare Adsorbensbeladung (Parameter der Langmuir-Gleichung)	kg kg <sup>-1</sup>
R	Allgemeine Gaskonstante, R = 8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
S	Entropie	J K <sup>-1</sup>
S <sup>0</sup>	Standardentropie	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Δ <sub>R</sub> S	Reaktionsentropie	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Δ <sub>R</sub> S <sup>0</sup>	Standardreaktionsentropie	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
T	Temperatur	K, °C
U	Innere Energie	J, Nm
V	Volumen	m <sup>3</sup>
W	Arbeit	J, Nm
X	Adsorbensbeladung (exkl. in der Porenflüssigkeit gelösten Adsorptivmolekülen)	kg kg <sup>-1</sup>
X <sub>mon</sub>	monomolekulare Adsorbensbeladung (Sättigungsbeladung)	kg kg <sup>-1</sup>
Ẋ	Adsorptionsgeschwindigkeit	kg kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
z	Anzahl übertragener Elektronen	-

### Griechische Symbole

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
μ	Chemisches Potential	J mol <sup>-1</sup>
ν	stöchiometrischer Koeffizient	-
θ	Anteil belegter Adsorptionsplätze an der Adsorbensoberfläche (Oberflächenbeladung)	-

**Indizes**

---

Index	Beschreibung
0	Referenzzustand, Standard-
A	Adsorptiv
Ads	Adsorption, Adsorpt
i	Bezug auf eine Komponente
F	Bildungs- (Formation)
Gl	Gleichgewicht
mon	monomolekular
PZC	Ladungsnullpunkt (engl. point of zero charge)
R	Reaktions-
$\alpha$	Bezug auf eine Phase
$\beta$	Bezug auf eine Phase

---

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Pourbaix-Diagramm für Wasser .....	18
Abbildung 2.2: Isothermenfelder der Typen Langmuir (links) und Freundlich (rechts).24	
Abbildung 2.3: Elektrische Doppelschicht (links) und Ladungsverteilung an einem Partikel (rechts) [23].....	38
Abbildung 3.1: Vereinfachte Darstellung des Quecksilberpfads (oben) mit den idealisierten Einflüssen des kombinierten Verfahrens (unten) [18].....	45
Abbildung 3.2: Verhalten und Bindungen von Quecksilber und deren Einflussfaktoren im Rauchgasweg [18, 28] .....	46
Abbildung 3.3: Quecksilberkonzentrationen im Feststoff und in der Flüssigkeit in Abhängigkeit vom Redoxpotential in einer REA-Suspension [18] .....	57
Abbildung 3.4: Zeta-Potential von Aktivkohle als Funktion des pH-Werts in Lösungen der drei Salze $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgSO}_4$ und $\text{KCl}$ in unterschiedlicher Konzentration [62].....	73
Abbildung 4.1: Pourbaix-Diagramm für das System $\text{Hg}^{2+}/\text{HgCl}_2/[\text{HgCl}_4]^{2-}$ in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration.....	92

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Übersicht der wichtigsten Bestandteile und Betriebsparameter der Suspensionen in Rauchgasentschwefelungsanlagen [2].....	48
Tabelle 4.1: Reaktionsenthalpie und freie Reaktionsenthalpie der untersuchten Gasphasenreaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen.....	85
Tabelle 4.2: Reaktionsenthalpie, freie Reaktionsenthalpie und Normalpotential der untersuchten Reaktionen bei 25°C .....	88
Tabelle 4.3: Reaktionsenthalpie und freie Reaktionsenthalpie der untersuchten Flüssigphasenreaktionen.....	106