

Untersuchungen zur kontrollierten Desorption von Quecksilber aus Industrieabwässern

Dipl.-Ing. Barna Heidel und Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht
Universität Stuttgart
Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)
Pfaffenwaldring 23
70569 Stuttgart

1 Einleitung und Grundlagen

Technische Prozesse gelten als bedeutende anthropogene Quecksilberemittenten. Um die Gefährdung für Mensch und Umwelt zu reduzieren, müssen alle emittierten Quecksilberstoffströme weitestgehend minimiert werden. Im durchgeführten Forschungsvorhaben wurde ein innovatives Verfahren zur Verminderung von gasförmigen Hg Emissionen bei der Behandlung von quecksilberbelasteten industriellen Abwässern am Beispiel der nassen Rauchgasentschwefelung in der Kraftwerkstechnik untersucht. Quecksilber wird im Kessel in seiner elementaren Form (Hg^0) freigesetzt und bei der Abkühlung sowie durch vorhandene Rauchgasreinigungsanlagen oxidiert. Gasförmige oxidierte Quecksilberspezies (Hg^{2+}) werden aufgrund ihrer im Vergleich zu Hg^0 höheren Wasserlöslichkeit durch die nasse Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) abgetrennt. Bei der Verfeuerung von chloridhaltigen Brennstoffen ist HgCl_2 die dominante Hg^{2+} Verbindung im Rohgas der REA. Absorbierte Quecksilberspezies können dabei in der wässrigen Phase der in der REA umgewälzten Suspension auf vielfältige Weise mit weiteren gelösten Stoffen wechselwirken. Durch unterschiedliche Mechanismen kann dabei eine Re-emission von zuvor abgeschiedenem Hg ausgelöst werden. Ungeladene Verbindungen des Hg^{2+} können aufgrund ihres hohen Dampfdrucks wieder aus der Lösung desorbieren, gleichzeitig wird Hg^{2+} unter reduzierenden Bedingungen in Form von Hg^0 re-emittiert. Durch die Absorption von SO_2 im Absorber wird der Suspension ein kontinuierlicher Stoffstrom von Schwefelverbindungen in der Oxidationsstufe +IV (S(IV)) zugeführt, des Weiteren erfolgt eine Anreicherung der Suspension mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen durch den Eintrag von feinen Flugaschepartikeln. Diese Reduktionsmittel können gelöstes Hg^{2+} nach Gleichung (1) zu Hg^0 reduzieren, das aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit in die Gasphase desorbiert.



In Gegenwart von gelösten Anionen bildet Hg^{2+} zahlreiche Komplexe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Geladene Hg^{2+} Komplexe werden dem Phasengleichgewicht entzogen, des Weiteren kann durch die Komplexbildung die Reduktion des Hg^{2+} vermindert oder sogar unterbunden werden. Hg^0 Re-emissionen in Zusammenhang mit dem REA Prozess sind Gegenstand aktueller Forschung. Dabei wird beobachtet, dass insbesondere durch rasche Konzentrationsänderungen aufgrund von Gleichgewichtsverschiebungen kurzzeitig ausgeprägte Hg^0 Re-emissionen initiiert werden [1],[2]. Als wesentlicher Faktor für die Stabilität von Hg^{2+} in Lösung wird unter anderem der pH-Wert identifiziert. Diese Beobachtung lässt ebenfalls Rückschlüsse auf das Hg Verhalten in der nachgeschalteten REA Abwasseraufbereitung (RAA) zu. Hier erfolgt nach einer Flüssig-/Fest-Trennung zunächst eine alkalische Fällung der im Filtrat gelösten Schwermetalle, die aufgrund der niedrigen Löslichkeitsprodukte ihrer Hydroxide als Feststoff abtrennbar sind. Hierfür wird der pH-Wert der Lösung durch den Zusatz von löslichen Hydroxiden angehoben. Nach der Abtrennung der ausfallenden Schwermetallhydroxide wird durch Zugabe von weiteren Fällungs- und Flockungsmitteln (z.B. Sulfide und Eisenchloride) die Schwermetallkonzentration des Abwassers auf den erlaubten Grenzwert eingestellt. Die Hauptsenke für Hg^{2+} in der RAA stellt dabei aufgrund der physikalischen Eigenschaften der relevanten Hg Spezies der anfallende Schlamm in der sulfidischen Fällungstrennstufe dar. Es ist kaum zu erwarten, dass Hg^{2+} in der Form von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ bzw. HgO bei der Alkalisierung in der ersten Behandlungsstufe ausfällt. Die zuvor beschriebene pH-Abhängigkeit der Hg^{2+} Reduktion deuten eher auf eine mögliche Desorpti-

on in die Gasphase hin. In diesem Bericht wird ein Verfahren vorgestellt, das gezielt die hohe Flüchtigkeit von Hg in der alkalischen RAA Stufe ausnutzt, um seine Konzentration in der flüssigen Phase durch Strippping mit Luft zu reduzieren. Durch die Senkung der Hg^{2+} Konzentration des Abwassers wird der Bedarf an Fällungsmitteln in den folgenden RAA Stufen gesenkt und die unkontrollierte Emission von Hg vermieden.

2 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Versuche werden mit dem in Abbildung 1 skizzierten experimentellen Aufbau durchgeführt. Die Versuchsanlage besteht aus einer kontinuierlich betriebenen REA im Labormaßstab und einem nachgeschalteten Reaktor für die Behandlung der entstehenden Abwässer. Die REA behandelt ein synthetisches Rauchgasgemisch, bestehend aus 3,5 Vol.-% O_2 , 15 Vol.-% CO_2 und $2000 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$ SO_2 (Rest: N_2). Die umgewälzte Waschsuspension besitzt einen Feststoffanteil von 3,5 Massen-%. Der Feststoff setzt sich zu über 99 % aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) zusammen. Die Spurenbestandteile des Feststoffes sind CaCO_3 und CaSO_3 . Die Absorption des SO_2 erfolgt im Gegenstromverfahren. Durch die Eindüsung von Oxidationsluft in den REA Sumpf wird die absorbierte S(IV) Fracht zu Sulfaten (S(VI)) oxidiert. Im elektrisch beheizten und gerührten REA Sumpf werden Suspensionstemperatur, pH-Wert und Redoxpotential in der flüssigen Phase kontinuierlich aufgezeichnet. Temperatur und pH-Wert der Suspension werden auf Werte von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und pH 5,1 geregelt. Die pH-Regelung erfolgt durch die automatisierte Nachdosierung von CaCO_3 Suspension. Die Hg^{2+} Konzentration der Suspension wird durch Zugabe einer $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ Standardlösung eingestellt. Versuchsabhängig wird die Chloridkonzentration der Suspension durch Zugabe von festem NaCl in Analysenreinheit vorgegeben.

Zusätzlich zu den Versuchsreihen mit synthetischen Suspensionen wird ein Vergleichsversuch mit einer realen Suspension aus der REA einer technischen Verbrennungsanlage bei identischem Versuchsaufbau durchgeführt. Die Zusammensetzung dieser Suspension ist weitaus komplexer, da sie aus der Behandlung eines realen, kohlestämmigen Rauchgases resultiert. Für direkte Vergleichbarkeit wird die Hg^{2+} Konzentration in der wässrigen Phase der Suspensionen bei allen Versuchen auf einen Wert von $250 \text{ } \mu\text{g/l}$ eingestellt.

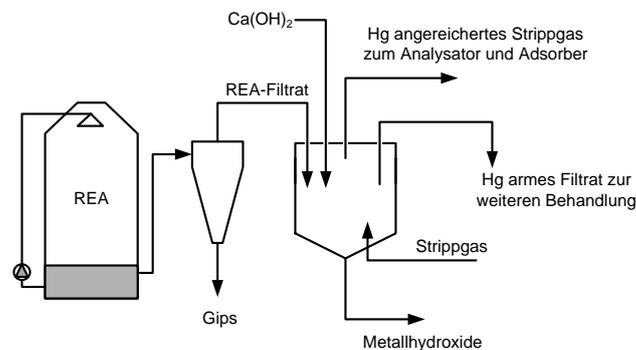


Abbildung 1: Labor-REA mit nachgeschalteter Abwasserbehandlung

Die Abwasseraufbereitung erfolgt im Batchbetrieb. Die Suspension der REA wird hierfür zunächst filtriert, anschließend wird das Filtrat in den Alkalisierungsreaktor überführt. Der Alkalisierungsreaktor wird gerührt und elektrisch beheizt, dabei werden pH-Wert, Redoxpotential und Temperatur der Lösung kontinuierlich erfasst. Durch Zudosierung einer gesättigten Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird der pH-Wert stufenweise erhöht. Als Stripppgas wird Luft über einen Massendurchflussregler durch die Lösung geleitet. Die Desorption von Hg wird durch das Strippen beschleunigt, wodurch sich das Stripppgas mit Hg anreichert. Die Konzentration des desorbierten Hg im austretenden Stripppgas wird kontinuierlich mit einem Hg Gasanalysator ermittelt. Das Stripppgas wird im letzten Schritt über einen Aktivkohleadсорber zur sicheren Abscheidung des desorbierten Quecksilbermassenstroms geleitet.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die detaillierte Charakterisierung der Abscheidung von HgCl_2 und SO_2 aus dem Rauchgas mithilfe der eingesetzten Versuchsanlage wird in diesem Bericht nicht ausgeführt, hierzu wird auf die Literatur verwiesen [1],[3]. Die Betriebsparameter der Labor-REA sind derart gewählt, dass das resultierende Gipsprodukt sehr hohe Reinheit aufweist. Die S(IV) Konzentration der Suspension ist folglich sehr gering und liegt in der Größenordnung von mmol/m^3 . Dies wird durch eine Korrelation zwischen iodometrisch bestimmter S(IV) Konzentration und dem Redoxpotential der Suspension in der Größenordnung von $\sim 300 \text{ mV}$ bestätigt. Nach Erreichen des stationären Betriebszustandes der Labor-REA werden der Kontakt der Suspension mit dem synthetischen Rauchgas und die Belüftung des Sumpfes abgestellt. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat in den Alkalisierungsreaktor überführt. Die Temperatur des Filtrats wird auf dem konstanten Wert des vorangegangenen REA Betriebes gehalten. Dieser beträgt im Referenzfall $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Schrittweise wird eine gesättigte Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zudosiert, gleichzeitig wird die Lösung mit einem definierten, konstanten Luftvolumenstrom gestrippt.

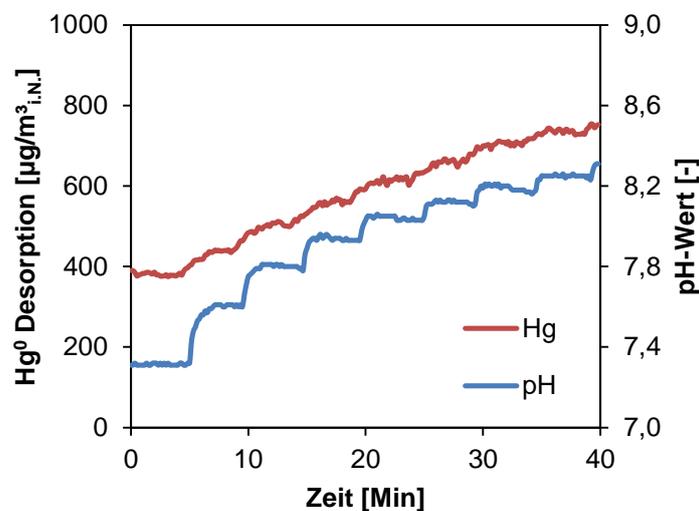


Abbildung 2: Hg^0 Desorption während der Alkalisierung des REA Abwassers

In Abbildung 2 ist der zeitliche Verlauf des pH-Wertes während der Alkalisierung des Filtrats beispielhaft für ein Filtrat mit einer Chloridkonzentration von 1 g/l dargestellt. Auf der primären Ordinate ist die resultierende Hg^0 Konzentration des aus dem Reaktor austretenden Strippgastromes abgebildet. Die beiden Kurven zeigen ein gleichsinniges Verhalten, für steigende pH-Werte nimmt der desorbierte Hg^0 Stoffstrom ebenfalls zu. Dieser qualitative Zusammenhang wird bei allen durchgeführten Versuchen, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Filtrate beobachtet. Die nachfolgenden Auswertungen stellen jeweils die Hg^0 Konzentration im Strippgas dar. Die Bestimmung der Speziation des Quecksilbers in der Gasphase hat übereinstimmend gezeigt, dass der desorbierte Hg Stoffstrom ausschließlich aus Hg^0 besteht. Gasförmige Verbindungen von Hg^{2+} wurden bei keiner Einstellung in relevanten Konzentrationen nachgewiesen. Die Schlussfolgerung hieraus ist, dass für die hier untersuchten Abwässer der Desorption stets eine chemische Reduktion von Hg^{2+} in der flüssigen Phase vorausgeht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Hg^{2+} mit Halogeniden stabile Komplexe bildet. Stabile Komplexe des Hg^{2+} sind für Redoxreaktionen weniger zugänglich, so dass über rückläufige Re-emissionen für steigende Halogenidkonzentrationen berichtet wird [2]. Insbesondere das Halogenid Chlorid ist in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung. Typische Brennstoffe, die in thermischen Prozessen verfeuert werden, enthalten üblicherweise um Größenordnungen höhere Gehalte an Chlor, als an den anderen Halogenen. Hieraus resultiert eine ebenfalls deutlich höhere Chloridkonzentration im Vergleich zu den anderen Halogeniden in der flüssigen Phase von Rauchgaswäschern. Um den Einfluss dieses Liganden auf den vorgestellten Prozess zu untersuchen, werden Suspensionen mit verschie-

denen Chloridkonzentrationen eingesetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgt bei ansonsten identischen Parametern analog zum oben beschriebenen Ablauf. Die grafische Darstellung der Ergebnisse dieser Versuchsreihen erfolgt in Abbildung 3a). Die Hg^0 Konzentration des aus dem Reaktor austretenden Stripppgases wird direkt als Funktion des gemessenen pH-Wertes für ansteigende Chloridkonzentrationen im für Rauchgaswäscher relevanten Bereich ausgewertet. Der qualitative Verlauf der Kurven ist für alle Filtrate vergleichbar. Die absoluten Hg^0 Konzentrationen unterschieden sich jedoch in Abhängigkeit der variierten Parameter. Für pH-Werte unter pH 8 ist der desorbierte Hg^0 Massenstrom für Chloridgehalte bis 5 g/l nahezu identisch. Die verminderte Reaktivität von $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ wird durch die niedrigste Hg^0 Konzentration im Stripppgas für das Filtrat mit der höchsten Chloridkonzentration bestätigt.

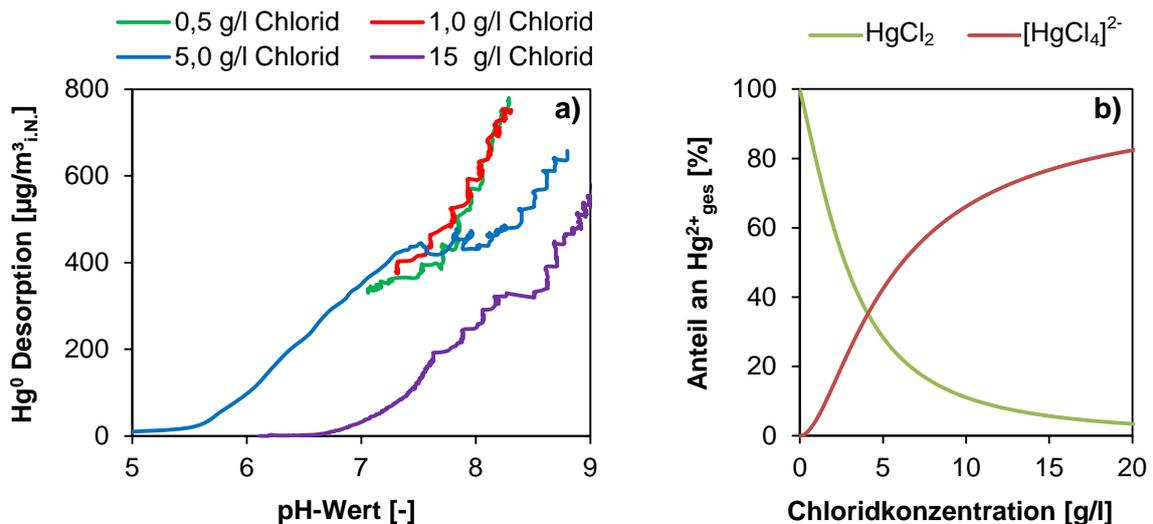
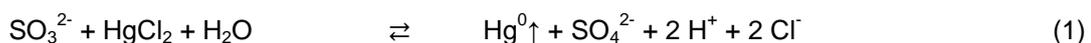


Abbildung 3: Hg^0 Desorption bei der Alkalisierung [3] (a) und Hg^{2+} Spezies über Cl^- Konzentration (b)

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den aus den Komplexstabilitätskonstanten berechneten relativen Anteilen von HgCl_2 und $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ an der gesamten Hg^{2+} Stoffmenge in der Lösung. Diese sind als Funktion der Chloridkonzentration in Abbildung 3b) dargestellt. Für pH-Werte über pH 8 erhöht sich der Umsatz der Hg^{2+} Reduktionsreaktion für alle untersuchten Filtrate überproportional, der desorbierte Hg^0 Massenstrom staffelt sich auch hier entgegengesetzt zum Chloridgehalt. Im Oberen pH-Bereich wird der Einfluss der Chloridkonzentration bereits bei geringeren Konzentrationen sichtbar. Dies wird durch den Vergleich der Hg^0 Desorption für die Filtrate mit 1,0 und 5 g/l Chloridgehalt deutlich.

Die weiterführende Auswertung der Versuche über das gesamte dargestellte pH-Intervall legt eine zusätzliche Schlussfolgerung nahe. So lassen sich zwei pH-Wert Bereiche identifizieren, in denen unterschiedliche Mechanismen der Hg^{2+} Reduktion vermutet werden können. Der erste Mechanismus bestimmt den Reaktionsumsatz für pH-Werte unter pH 8. Das in diesem Bereich dominante Reduktionsmittel ist der SO_3^{2-} Gehalt des Filtrats. Aus Abbildung 4a) wird deutlich, dass der berechnete Anteil an SO_3^{2-} an der gesamten S(IV) Stoffmenge als Funktion des pH-Wertes für $5 < \text{pH} < 8$ eine lineare Korrelation mit der resultierenden Hg^0 Desorption zeigt.



Somit kann der zugrundeliegende Mechanismus nach Reaktionsgleichung (1) angenommen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich mit einer Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der SO_3^{2-} Konzentration. Dieser Mechanismus steht weiterhin im Einklang mit den Überlegungen zur stabilisierenden Wirkung von Chlorid als Komplexliganden, da für zunehmenden Cl^- Gehalt die Konzentration des unkomplexierten HgCl_2 als Edukt der Reaktion sinkt.

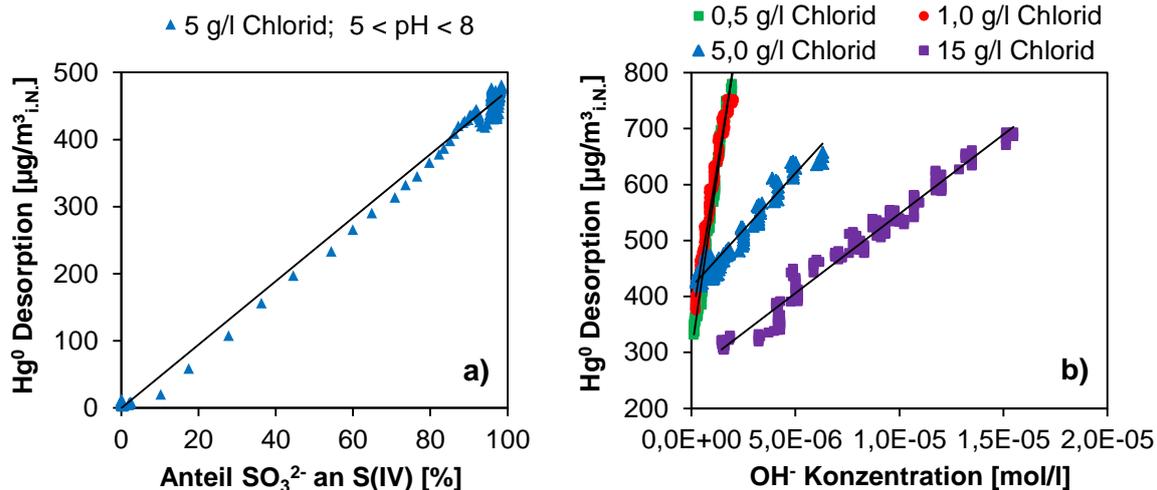
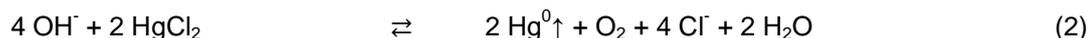


Abbildung 4: Linearisierte Hg⁰ Desorption als Funktion der SO₃²⁻ (a) und OH⁻ Konzentration (b) [3]

Die Lage des ersten Wendepunktes der Kurven in Abbildung 3a) wird demnach von den Säurekonstanten der Schwefligen Säure bestimmt. Bei den hinsichtlich dieses Aspektes auswertbaren Versuchen mit 5 g/l und 15 g/l Chloridgehalt im Filtrat liegen die abgelesenen Wendepunkte bei ca. pH 6,6 und pH 7,6 und damit tatsächlich sehr nahe am pK_{S2}-Wert der Schwefligen Säure von pK_{S2} = 6,99.

Für pH-Werte über pH 8, also rechts des zweiten Wendepunktes in Abbildung 3a) wird hingegen ein anderer Mechanismus vermutet. In diesem Bereich beträgt der relative Anteil von SO₃²⁻ an der gesamten S(IV) Stoffmenge nahezu 100 %, d.h. es erfolgt keine weitere Konzentrationsänderung dieser S(IV) Verbindung durch die Alkalisierung. Vielmehr ist zu diesem Zeitpunkt nach etwa 60 Minuten Luftstrippung davon auszugehen, dass relevante Anteile der gelösten S(IV) Stoffmenge bereits aufgrund der Oxidation durch O₂ zu S(VI) Verbindungen nicht mehr als Reduktionsmittel für Hg²⁺ zur Verfügung stehen. Bei Darstellung der gemessenen Hg⁰ Konzentration im Strippgas als Funktion der OH⁻ Konzentration für pH > 8 wird für alle durchgeführten Versuche ein linearer Zusammenhang beobachtet. Damit lässt sich die ablaufende Reaktion nach Gleichung 2 formulieren.



Die Kinetik dieser Reaktion ist somit von einer Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich der OH⁻ Konzentration. Die unterschiedlichen Steigungen der Regressionsgeraden können als Einfluss der freien gelösten HgCl₂ Konzentration interpretiert werden. Der jeweilige Anteil des unkomplexierten HgCl₂ nach Abbildung 3b) steht somit im Einklang mit der abnehmenden Steigung der Regressionsgeraden für steigenden Chloridgehalt des Filtrats in Abbildung 4b). Dieser von S(IV) Verbindungen unabhängige Reaktionsweg ist von besonderer Bedeutung, da er auch bei der Alkalisierung von quecksilberhaltigen Abwässern, die nicht aus dem Rauchgasentschwefelungsprozess stammen ablaufen kann. Die Existenz eines von S(IV) unabhängigen Reaktionsweges ist bemerkenswert und sollte weiterführend diskutiert werden. Es muss berücksichtigt werden, dass auch das Potential der SO₃²⁻/SO₄²⁻ Halbzelle entsprechend der Nernst-Gleichung vom pH-Wert beeinflusst wird. SO₃²⁻ ist demnach ein umso stärkeres Reduktionsmittel, je höher der pH-Wert gewählt wird. Die Linearität der Regression in Abbildung 4b) stützt jedoch eher den Mechanismus ohne SO₃²⁻ Beteiligung im oberen pH-Wert Bereich.

Für die Validierung der Ergebnisse mit synthetischen Abwässern wird ein Versuch mit dem realen Abwasser eines Rauchgaswäschers einer Kohlestaubfeuerungsanlage durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgt identisch zu den Experimenten mit synthetischen Abwässern. Die chemische Zusammensetzung dieses Abwassers ist sehr komplex, da der Wäscher eine Vielzahl von wasserlöslichen Rauchgaskomponenten absorbiert. Weiterhin erfolgt ein Eintrag von feinen Flugaschepartikeln und partikelgebundenen Verbindungen, die teilweise in der flüssigen Phase eluiert werden. Der Halogenidgehalt des Abwassers setzt sich aus 44,5 mg/l Fluorid, 1675 mg/l Chlorid, 10,8 mg/l Bromid und

0,92 mg/l Iodid zusammen. Die Komplexstabilitätskonstanten der Bromido- und Iodido-Komplexe des Hg^{2+} sind um Größenordnungen höher als die des Chlorido-Komplexes. Aufgrund der sehr geringen Bromid- und Iodidkonzentration ist jedoch davon auszugehen, dass auch beim untersuchten realen Abwasser der Chlorido-Komplex des Hg^{2+} maßgeblich das Hg^0 Desorptionsverhalten beeinflusst.

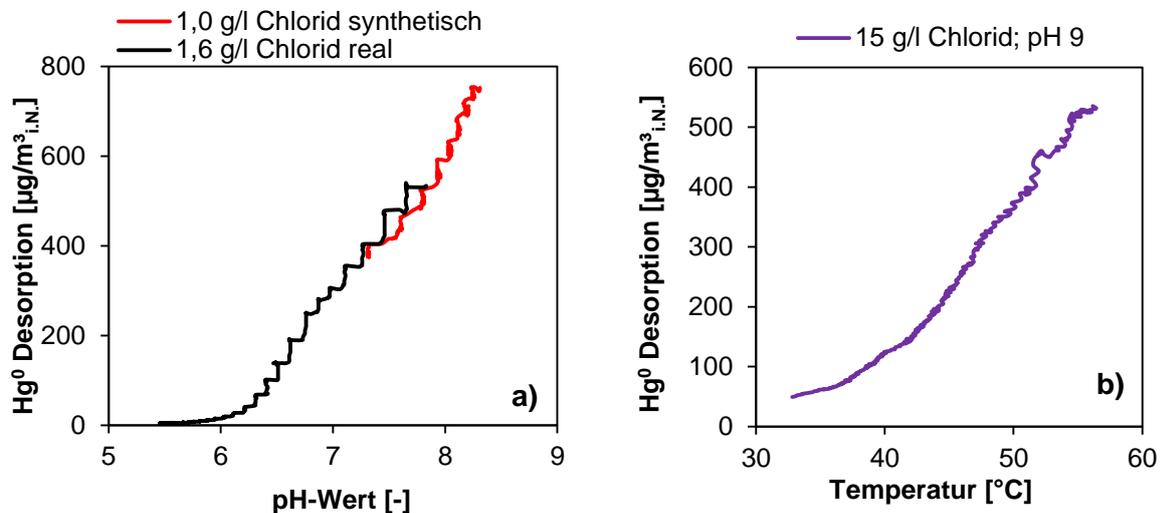


Abbildung 5: Hg^0 Desorption im realen Abwasser (a) und Temperatureinfluss auf die Desorption (b)

In Abbildung 5a) wird die Hg^0 Konzentration des Strippgases während der Alkalisierung des realen Abwassers mit den Ergebnissen des synthetischen Abwassers mit vergleichbarer Chloridkonzentration verglichen. Die Datensätze kommen im Überschneidungsbereich zur Deckung und zeigen damit eine gute Übertragbarkeit der Schlussfolgerungen aus synthetischen Experimenten auf die reale Anwendung. Der Einfluss der Temperatur auf den Prozess wird in Abbildung 5b) veranschaulicht. Es wird eine exponentielle Zunahme der Hg^0 Desorption bei konstantem pH-Wert beobachtet. Dies belegt das Arrhenius-Verhalten der chemischen Reduktionsreaktion, gleichzeitig wird die Hg^0 Desorption auch aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten von Hg^0 beschleunigt.

Um den Stoffübergang von Hg^0 aus der flüssigen in die gasförmige Phase zu charakterisieren, wird der Strippgasvolumenstrom variiert. Die Ergebnisse deuten auf einen nahezu konstanten desorbierten Hg^0 Massenstrom hin, der unabhängig vom Volumenstrom ist. Demnach ist es für die Energiebilanz des Prozesses vorteilhaft mit niedrigen Gasvolumenströmen zu arbeiten. Untersuchungen mit variabler Rührerdrehzahl während der Alkalisierung zeigen eine exponentiell anwachsende Hg^0 Desorption mit steigender Rührerdrehzahl. Für eine detaillierte Auswertung der Versuche zum Belüftungsvolumenstrom und der Rührgeschwindigkeit wird auf [3] verwiesen.

Zusammenfassend folgt, dass insbesondere bei pH-Werten über pH 9 bei allen untersuchten Abwässern ein signifikanter Anteil des gelösten Hg^{2+} durch den vorgeschlagenen Prozess mobilisiert wird. Dieser liegt in der Größenordnung von bis zu 25 % des gelösten Hg^{2+} Inventars der Lösung pro Stunde Belüftungsdauer. Das Verfahren bietet den Vorteil der Überführung von Hg^{2+} aus Abwässern in eine selektive Senke bei gleichzeitiger Vermeidung von unkontrollierten Hg Emissionen in der Abwasseraufbereitung. Die Versuchsergebnisse können weiterhin Hinweise zum Hg Verhalten in anderen industriellen Prozessen liefern, bei denen quecksilberhaltige Lösungen pH-Werten im alkalischen Bereich ausgesetzt werden.

4 Literatur

- [1] Heidel, B. et al.: Influencing factors on the emission of mercury from wet FGD slurries, VGB PowerTech; Heft 3/2012
- [2] Ochoa-González, R., Díaz-Somoano, M., Martínez, MR.: Effect of anion concentrations on Hg^{2+} reduction from simulated desulphurization aqueous solutions. Chem Eng J (2013); 214:165–71.
- [3] Heidel, B.; Rogge, T.; Scheffknecht, G.: Controlled re-emission of mercury in waste water treatment, Energy Procedia (2014), in press