Adsorption von elementarem Quecksilber aus diskontinuierlichen Abluftströmen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Jonas Moritz Ambrosy
aus
Hemer

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke

Tag der mündlichen Prüfung: 11.09.2020

I Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen.

Ein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dr. Dieter Bathen für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, diese interessante Thematik bearbeiten zu dürfen. Ohne die kontinuierliche Unterstützung und Förderung während meiner Zeit am Lehrstuhl hätte die Arbeit in dieser Form nicht realisiert werden können.

Den akademischen Oberräten, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn PD Dr. Michael Luckas, möchte ich für die herausragende fachliche Unterstützung danken. Insbesondere Christoph Pasel hat durch die vielen tiefgehenden Diskussionen, Hilfestellungen und Anregungen erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Den technischen Angestellten Anja Elsner und Guido Schraven danke ich für die Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlage, sowie für die Unterstützung im Labor und bei den Modifikationen der Aktivkohlen. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung bedanken.

Bei meinen Arbeitskollegen Frederik Berg, Volkmar Chowanietz, Christian Bläker, Florian Birkmann, Dirk Bucher, Jan Birkmann, Johanna Muthmann, Sonja Schmittmann, Annika Starke, Jan Hojak und Volker Mauer bedanke ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre, die regen fachlichen Diskussionen und die entstandenen Freundschaften. Herrn Dr. Haep, Frau Dr. Bittig und Isabelle Kloefer vom Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V. möchte ich für die Unterstützung im Gemeinschaftsprojekt, den fachlichen Austausch und die jederzeit freundliche Atmosphäre bei unseren Treffen danken.

Meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften Dominik Toepel, Martin Schöneborn, Julian Steinhaus, Philipp Schön, Malgorzata Stramowska, Aastik Malhotra, Tjorven Steffen und Motaz Osman-Ahmend danke ich für die Unterstützung im Labor, sowie für die wertvollen fachlichen Anregungen zu dieser Arbeit.

Meiner Familie danke ich für die großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht und das entgegengebrachte Verständnis während meiner gesamten Ausbildungszeit. Für die einzigartige Unterstützung, sowie den bedingungslosen Rückhalt gilt der größte Dank meinen Eltern, meiner Frau Tina und meiner Tochter Enna Mo, ohne euch hätte ich diese Aufgabe nicht in dieser Weise bewältigen können.

Duisburg, September 2020 Jonas Moritz Ambrosy

II Inhaltsverzeichnis

I Danksagung II
II Inhaltsverzeichnis III
III Symbolverzeichnis VI
IV Abbildungsverzeichnis XI
V Tabellenverzeichnis XVI
1 Einleitung und Motivation 1
1.1 Quecksilberabscheidung 2
1.2 Stand der Forschung 5
1.3 Aufgabenstellung 12
2 Theoretischer Hintergrund 14
2.1 Grundlagen der Adsorption 14
2.1.1 Physisorption 15
2.1.2 Chemisorption 16
2.1.3 Kapillarkondensation 17
2.2 Adsorptionsgleichgewicht 18
2.2.1 Henry-Isotherme 19
2.2.2 Langmuir-Isotherme 19
2.2.3 Freundlich-Isotherme 20
2.3 Adsorptions- und Reaktionsenthalpie 20
2.3.1 Adsorptionsenthalpie 21
2.3.2 Standard-Reaktionsenthalpie 22
2.4 Kinetik der Adsorption 22
2.4.1 Diffusionsmechanismen 24
2.4.2 Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen 26
2.5 Dynamik des Adsorptionsprozesses 28
3 Modellierung und Simulation dynamischer Adsorptionsprozesse 31
3.1 Massenbilanz der fluiden Phase 31
3.2 Massenbilanz der festen Phase 32

3.2.1 Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption 32
3.2.2 Chemisches Modell der temperaturabhängigen Gasphasendesorption 34
3.3 Energiebilanzen 36
3.4 Rahmenbedingungen und Hilfsgleichungen 38
3.5 Methodik der Simulation 39
4 Experimentelles 40
4.1 Stoffsysteme 40
4.1.1 Aktivkohlen 40
4.1.2 Adsorptiv Hg^0 und Trägergas N_2 45
4.2 Versuchsanlage 47
4.3 Versuchsdurchführung 51
4.3.1 Messung von Einzeldurchbruchskurven 52
4.3.2 Kumulative Messung von Isothermen 53
4.3.3 Gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsversuche mit CSA 54
4.3.4 Gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD 54
4.4 Fehlerdiskussion 55
4.4.1 Fehler bei der Konzentrationsbestimmung und Kalibrierung 56
4.4.2 Fehler bei der Berechnung von Beladungen 58
4.4.3 Fehler bei der Bestimmung des Massenverhältnisses aus adsorbierter und desorbierter Masse 59
4.5 Reproduzierbarkeit 60
5 Ergebnisse und Diskussion 63
5.1 Dynamik der Hg^0-Adsorption 63
5.2 Physisorption von Hg^0 68
5.2.1 Auswahl geeigneter Adsorbentien 68
5.2.2 Diskussion der Adsorptionsgleichgewichte und -enthalpie 72
5.2.3 Diskussion der Adsorptionskinetik 75
5.2.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse 80
5.3 Chemisorption von Hg^0 - Einfluss von O_2 82

5.3.1 Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 und CSC AK 05 mit O_2 in der Gasphase 82

5.3.2 Parameterstudie der Desorption von Hg^0 87

5.3.3 Quantitative Auswertung der TPD-Experimente 91

5.3.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse 100

5.4 Chemisorption von Hg^0 - Einfluss von Chlor 101

5.4.1 Modifikation der Aktivkohlen 101

5.4.2 Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Hg^0 an unbehandelten und modifizierten Aktivkohlen 102

5.4.3 Quantitative Auswertung der TPD-Experimente 107

5.4.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse 112

5.5 Abbildung zyklischer Prozesse 113

5.5.1 Überprüfung der Validität des physikalischen Modells 114

5.5.2 Systematik der Simulation eines Krematoriums 117

5.5.3 Simulation der Rauchgasreinigung bei der Kremation 119

5.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Handlungsempfehlungen 128

6 Zusammenfassung und Ausblick 129

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse 129

6.2 Kritische Diskussion der Arbeit 131

6.3 Ausblick 132

VI Literaturverzeichnis XVIII

VII Anhang XXV

III Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
A	m^2	Querschnittsfläche des Adsorbers
A, B, C, D, E	-	Empirische Parameter (Gl. 7-49, Gl. 7-50)
A_p	m^2	Querschnittsfläche der Pore
$A_{partikel}$	m^2	Oberfläche des Adsorbenspartikels
A_s	m^2	Oberfläche der Pore
A_{sp}	$m^2\ m^{-3}$	Spezifische Oberfläche des Adsorbenspartikels
b	m^{-3} µg	Energetischer Faktor der Langmuir-Isotherme
B	-	Parameter (Einheitszellenmodell Zehner/Bauer/Schlünder)
Bi_m	-	Biotzahl der Stoffübertragung
c_a	µg m^{-3}	Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase
$c_{a,0}$	µg m^{-3}	Adsorptivkonzentration an der Oberfläche des Adsorbens
$c_{a,s}$	µg m^{-3}	Konzentration des Adsorptivs in der sorbierten Phase
$c_{Hg,ein}$	µg m^{-3}	Konzentration Hg^0 am Eingang des Adsorbers
$c_{Hg,aus}$	µg m^{-3}	Konzentration Hg^0 am Ausgang des Adsorbers
$c_{p,A}$	J kg^{-1} K^{-1}	Spezifische Wärmekapazität des Adsorptivs
$c_{p,G}$	J kg^{-1} K^{-1}	Spezifische Wärmekapazität der Gasphase
$c_{p,s}$	J kg^{-1} K^{-1}	Spezifische Wärmekapazität des Adsorbens
$c_{p,W}$	J kg^{-1} K^{-1}	Spezifische Wärmekapazität der Adsorberwand
d	m	Durchmesser des Adsorbers
d_a	m	Außendurchmesser des Adsorbers
$d_i = d$	m	Innendurchmesser des Adsorbers
$d_{Küv}$	m	Wegstrecke des Lichts in der Küvette
d_p	m	Durchmesser der Äquivalentkugel
d_p	m	Partikeldurchmesser
d_{pore}	m	Mittlere Porenweite
D_i	$m^2\ s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
D_{12}	$m^2\ s^{-1}$	Binärer Diffusionskoeffizient
D_{ax}	$m^2\ s^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
D_{eff}	$m^2\ s^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Film}	$m^2\ s^{-1}$	Diffusionskoeffizient im Grenzfilm
D_G	$m^2\ s^{-1}$	Freier Gas-Diffusionskoeffizient

D_{Kn}	$m^2\ s^{-1}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_p	$m^2\ s^{-1}$	Porendiffusionskoeffizient
D_s	$m^2\ s^{-1}$	Oberflächendiffusionskoeffizient
E	-	Extinktion
E_A	$J\ mol^{-1}$	Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion
$E_{A,Chem,hin}$	$J\ mol^{-1}$	Aktivierungsenergie der chemischen Hinreaktion
$E_{A,Chem,rück}$	$J\ mol^{-1}$	Aktivierungsenergie der chemischen Rückreaktion
E_{kin}	$J\ mol^{-1}$	Kinetische Energie
E_{pot}	$J\ mol^{-1}$	Potentielle Energie
I_0	$W\ m^2$	Intensität des Lichts zum Zeitpunkt der Nullpunktjustierung
I_1	$W\ m^2$	Intensität des Lichts zum Zeitpunkt der Messung
I_S	$W\ m^2$	Intensität der Streu- und Störstrahlung
k	$g^n\ \mu g^{-n}\ s^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen
k_0	$g^n\ \mu g^{-n}\ s^{-1}$	Präexponentieller Faktor bzw. Frequenzfaktor
k_c	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient (Zehner/Bauer/Schlünder)
k_{eff}	s^{-1}	Effektiver Stoffdurchgangskoeffizient
k_F	$m^3\ g^{-1}$	Freundlich-Koeffizient
k_H	$m^3\ g^{-1}$	Henry-Koeffizient
Kn	-	Knudsen-Zahl
L	m	Länge des Festbetts
$\dot{m}$	$kg\ s^{-1}$	Massenstrom
m_A	kg	Adsorptivmasse
$\dot{m}_D$	$kg\ s^{-1}$	Dispersions-Massenstrom
$\dot{m}_{Film}$	$kg\ s^{-1}$	Massenstrom durch den Grenzfilm
m_G	kg	Trägergasmasse
$\dot{m}_{Hg,ads}$	$kg\ s^{-1}$	Hg^0-Massenstrom
$\dot{m}_K$	$kg\ s^{-1}$	Konvektiver Massenstrom
m_S	kg	Masse der Adsorbensschüttung
$\dot{m}_s$	$kg\ s^{-1}$	Massenstrom auf der Oberfläche
$\dot{m}_p$	$kg\ s^{-1}$	Massenstrom durch die Gasphase der Pore
m_W	kg	Masse der Adsorberwand
M	$g\ mol^{-1}$	Molare Masse
M_A	$g\ mol^{-1}$	Molare Masse Adsorptiv
M_G	$g\ mol^{-1}$	Molare Masse Trägergas
n	-	Heterogenitätskonstante der Freundlich-Isotherme
n_i	-	Reaktionsordnung einer Komponente
$\dot{n}_{ein}$	$mol\ s^{-1}$	In den Adsorber eintretender Stoffstrom

N	-	Parameter (Einheitszellenmodell Zehner/Bauer/Schlünder)
Nu	-	Nußelt-Zahl
p	bar	Systemdruck
p_0	Pa	Systemdruck unter Normbedingungen
p_a	Pa	Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht
Pr	-	Prandtl-Zahl
$\dot{Q}$	J s^{-1}	Wärmestrom
$\dot{Q}_{Ads}$	J s^{-1}	Wärme des Adsorptionsstroms
$\dot{Q}_D$	J s^{-1}	Dispersions-Wärmestrom
$\dot{Q}_K$	J s^{-1}	Konvektiver Wärmestrom
Q_{Sp}	J s^{-1}	Gespeicherte Wärme
$\dot{Q}_V$	J s^{-1}	Wärmeverluststrom
$\dot{Q}_{W\ddot{U}}$	J s^{-1}	Wärmeübergang zwischen der Schüttung und der Gasphase
$\dot{Q}_{W\ddot{U},i}$	J s^{-1}	Wärmeübergang zwischen Adsorberinnerem und der Wand
$\dot{Q}_{W\ddot{U},a}$	J s^{-1}	Wärmeübergang zwischen der Wand und der Umgebung
r	M	Radius des Partikels
r	s^{-1}	Desorptionsrate (Gl. 3-13)
R	J mol^{-1} K^{-1}	Universelle Gaskonstante (8,314 J·(mol·K)$^{-1}$)
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
Re	-	Reynolds-Zahl
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
t	s	Zeit
t_{DB}	s	Durchbruchszeit
t_{GGW}	s	Gleichgewichtszeit
T	K	Temperatur
T_0	K	Temperatur unter Normbedingungen
T_0	K	Temperatur im Referenzzustand (Gl. 3-21, Gl. 3-22)
T_G	K	Temperatur der Gasphase
T_S	K	Temperatur der festen Phase
T_U	K	Umgebungstemperatur
T_W	K	Temperatur der Adsorberwand
u	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung
u_{LR}	m s^{-1}	Leerrohrgeschwindigkeit
$\dot{V}_G$	m^3 s^{-1}	Volumenstrom innerhalb des Adsorbers
X	µg g^{-1}	Mittlere Beladung der festen Phase
X_{Ads}	µg g^{-1}	Hg^0-Beladung der Aktivkohlen bei der Adsorption

X_{CSA}	µg g^{-1}	Während der CSA desorbierte Masse an Hg^0
X_{GGW}	µg g^{-1}	Gleichgewichtsbeladung
$X_{initial}$	µg g^{-1}	Initiale Beladung des Adsorbers
X_{TPD}	µg g^{-1}	Während der TPD desorbierte Masse an Hg^0
X_{mon}	µg g^{-1}	Sättigungsbeladung
y_i	-	Stoffmengenanteil der Komponente i
z	m	Axiale Position im Festbett

Griechische Buchstaben / Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
α_p	W m^{-2} K^{-1}	Wärmeübergangskoeffizient zwischen fluider und fester Phase
$\alpha_{w,i}$	W m^{-2} K^{-1}	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gasphase und Adsorberwand
$\alpha_{w,a}$	W m^{-2} K^{-1}	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Umgebung
β	K min^{-1}	Steigung der Temperaturrampe
β_{Film}	m s^{-1}	Stoffübergangskoeffizient im Grenzfilm
δ	m	Dicke des Grenzfilms
Δh_{ads}	kJ mol^{-1}	Adsorptionsenthalpie
Δh_R	kJ mol^{-1}	Reaktionsenthalpie
Δh^0_B	kJ mol^{-1}	Standard-Bildungsenthalpie
Δh^0_R	kJ mol^{-1}	Standard-Reaktionsenthalpie
ε	m^2 µg^{-1}	Extinktionskoeffizient
ε_L	-	Lückengrad der Schüttung
ε_p	-	Porosität des Adsorbens
η_G	Pas	Dynamische Viskosität des Trägergases
θ	-	Bedeckungsgrad
λ_D	W m^{-1} K^{-1}	Axial dispersiver Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
λ_F	m	Freie Weglänge der Moleküle
λ_{eff}	W m^{-1} K^{-1}	Effektiver Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
λ_G	W m^{-1} K^{-1}	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Trägergases
μ_G	-	Tortuosität der freien Gas-Diffusion
μ_{Kn}	-	Tortuosität der Knudsen-Diffusion
μ_s	-	Tortuosität der Oberflächendiffusion
π	-	Kreiszahl
ρ_G	kg m^{-3}	Dichte der Gasphase
ρ_p	kg m^{-3}	Feststoffdichte des Adsorbens

ρ_s	kg m^{-3}	Scheinbare Dichte
ρ_W	kg m^{-3}	Dichte der Adsorberwand
ν	m^2 s^{-1}	Kinematische Viskosität

Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Bezeichnung
Ads	Adsorbiert
BET	Brunauer, Emmet und Teller
$BImSchV$	Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
BVT	Besten verfügbaren Techniken
CSA	Concentration Swing Adsorption
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EN	Elektronegativität
FEP	Fluorethylen-Propylen
GGZ	Gleichgewichtszone
GGW	Gleichgewicht
$IUPAC$	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDF	Linear Driving Force
MFC	Mass Flow Controller
MTZ	Massentransferzone
$NLDFT$	Non Localized Density Functional Theory
PFA	Perfluoralkoxyl-Polymere
$PTFE$	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
$PRTR$	Pollutant Release and Transfer Register
PSA	Pressure Swing Adsorption
REM	Rasterelektronenmikroskop
TPD	Temperature Programmed Desorption
TSA	Temperature Swing Adsorption
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

IV Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [76].....14
Abbildung 2-2: Potentielle Energie in Abhängigkeit von dem Abstand des Teilchens zur Oberfläche bei der Physisorption in Anlehung an [78].....16
Abbildung 2-3: Potentielle Energie in Abhängigkeit von dem Abstand des Teilchens zur Oberfläche bei der Physisorption in Anlehung an [78].....17
Abbildung 2-4: Thermodynamisches Gleichgewicht bei der Adsorption in Anlehnung an [76] 18
Abbildung 2-5: Gruppierung der physisorptiven Adsorptionsisothermen nach IUPAC [76]....19
Abbildung 2-6: Darstellung der Ermittlung der isosteren Adsorptionsenthalpie [84] 21
Abbildung 2-7: Wärme- und Stofftransport während des Adsorptionsprozesses [76,84].....23
Abbildung 2-8: Diffusionsmechanismen im Porensystem in Anlehnung an [76] 25
Abbildung 2-9: Konzentrationsfront im Festbettadsorber zum Zeitpunkt t [76,84] 28
Abbildung 2-10: Verlauf einer charakteristischen Durchbruchskurve [76,84] 29
Abbildung 3-1: Bilanzraum für die Energiebilanzen der festen Phase, der fluiden Phase und der Wand in Anlehnung an [76].....37
Abbildung 4-1: Differentielles Porenvolumen in Abhängigkeit von der Porenweite für alle Adsorbentien 45
Abbildung 4-2: Schematisches Fließbild und Foto der Versuchsanlage: a = Wasserbad; b = Verdampfer; c = Kühler; d = temperierter Reaktor; MFC = Massendurchflussregler.....48
Abbildung 4-3: Schematischer Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers; I_0 = Intensität zum Zeitpunkt der Nullpunktjustierung (t = 0); I_1 = Intensität zum Zeitpunkt der Messung (t < 0).....50
Abbildung 4-4: Schema der kumulativen Messung von Isothermen.....53
Abbildung 4-5: Temperatur (links) und Konzentration am Ausgang des Adsorbers (rechts) während eines gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsversuches mit CSA und TPD 55
Abbildung 4-6: Konzentrationsstufen des Quecksilbers bei Leerrohr-Messungen.....56
Abbildung 4-7: Vergleich des kalkulierten und gemessenen Sättigungsdampfdruckes [107] 57
Abbildung 4-8: Drei Messungen von charakteristischen Durchbruchskurven an CSC AK 0460
Abbildung 4-9: Kumulativ und einzeln ermittelte Gleichgewichtsbeladungen von Hg^0 auf CSC AK 04 bei 25 °C.....61
Abbildung 4-10: Drei TPD-Experimente an CSC AK 02.....62

Abbildung 5-1: Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an den Aktivkohlen CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus bei 25 °C und 57 µg m^{-3}.....63
Abbildung 5-2: Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an der Aktivkohlen CSC AK 06 bei 25 °C und 57 µg m^{-3}.....64
Abbildung 5-3: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an den Aktivkohlen CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus.....65
Abbildung 5-4: TPD-Experiment von Hg^0 an CSC AK 04 mit einer einstündigen Beladung bei 25 und 100 °C.....66
Abbildung 5-5: Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an den Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C und 57 µg m^{-3}.....68
Abbildung 5-6: Adsorptionsisothermen von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 02 (links oben), CSC AK 03 (rechts oben), CSC AK 04 (links unten) und CSC AK 05 (rechts unten) bei 25 °C.....69
Abbildung 5-7: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten von den Aktivkohlen CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus.....71
Abbildung 5-8: Adsorptionsisothermen von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 - 100 °C.....72
Abbildung 5-9: Isostere Adsorptionsenthalpie von Hg^0 an CSC AK 04 und CSC AK 05 im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie.....73
Abbildung 5-10: Adsorptionsisothermen von Hg^0 an CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C (links) und differentielles Porenvolumen in Abhängigkeit von der Porenweite CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 (rechts).....75
Abbildung 5-11: Experimentelle (kontinuierliche Linie) und modellierte (heterogenes Modell, gestrichelte Linie) Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an Aktivkohle CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C zwischen 50 und 800 µg m^{-3}.....76
Abbildung 5-12: Experimentelle (kontinuierliche Linie) und modellierte (heterogenes Modell, gestrichelte Linie) Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an Aktivkohle CSC AK 04 bei 55 µg m^{-3} zwischen 25 und 100 °C.....78
Abbildung 5-13: Oberflächendiffusionskoeffizienten der Hg^0-Adsorption an Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 55 µg m^{-3} und im Temperaturbereich zwischen 25 und 100 °C.....80
Abbildung 5-14: Durchbruchskurven von Hg^0 mit 132 µg m^{-3} und 0 bis 40 Vol.-% O_2 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C (oben) und 100 °C (unten).....82
Abbildung 5-15: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an den Aktivkohlen CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) nach Adsorption bei 25, 50 und 100 °C.....84

Abbildung 5-16: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an den Aktivkohlen CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) nach Adsorption bei 100 °C und 0 – 40 Vol.-% O_2 85
Abbildung 5-17: Desorbierte Masse während der CSA- und TPD-Experimente an Hg^0 für CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) 86
Abbildung 5-18: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten mit simultaner (durchgezogene Linien) und nacheinander ablaufender (gestrichelte Linie) Adsorption von Hg^0 und O_2 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) mit 20 (oben) und 30 (unten) Vol.-% O_2 87
Abbildung 5-19: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten für Adsorbentien mit einem einzelnen Adsorptionsplatz für Hg^0 mit einer Reaktionsordnung von $n = 1$ bis $n = 2$ 88
Abbildung 5-20: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten in Abhängigkeit der initialen Beladung [µg g^{-1}] (oben), des Frequenzfaktors [g^{n-1} µg^{n-2} s^{-1}] (Mitte) und der Aktivierungsenergie der Desorption [kJ mol^{-1}] (unten) bei einer Desorptionsreaktion erster Ordnung (links) und zweiter Ordnung (rechts) ..89
Abbildung 5-21: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten in Abhängigkeit der Temperaturrampe bei einer einzelnen Desorptionsreaktion (oben, Mitte) und drei Desorptionsreaktionen (unten) erster (links) und zweiter (rechts) Ordnung 90
Abbildung 5-22: Experimentelle und simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 04 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 10 Vol.-% (links oben), 20 Vol.-% (links unten), 30 Vol.-% (rechts oben) und 40 Vol.-% (rechts unten) 93
Abbildung 5-23: Experimentelle und mit gemittelten Parametern simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 04 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 10 Vol.-% (links oben), 20 Vol.-% (links unten), 30 Vol.-% (rechts oben) und 40 Vol.-% (rechts unten) 95
Abbildung 5-24: Experimentelle und mit individuellen (links) und gemittelten (rechts) Reaktionsparametern simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 05 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 10 % (oben), 20 % (Mitte) und 30 % (unten) 96
Abbildung 5-25: Vereinfachtes Energieschema für den Ablauf einer Reaktion in Anlehnung an [80] 97
Abbildung 5-26: Vorschlag für den Reaktionsablauf bei der Chemisorption von Hg^0 und O_2 in Anlehnung an [79,102] 98

Abbildung 5-27: Durchbruchskurven von Hg^0 mit 132 µg m^{-3} an unbehandelten (oben) und modifizierten (unten) Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus bei 100 °C 102
Abbildung 5-28: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an unbehandelten (gestrichelte Linie) und modifizierten (durchgezogene Linie) Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus nach Adsorption bei 100 °C 103
Abbildung 5-29: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an modifizierten CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts, (Modifikation mit Salzsäure bei 25 °C in Luft, bei 25 °C in N_2 und 100 °C in Luft)) nach Adsorption bei 100 °C 104
Abbildung 5-30: Experimentelle und simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an modifizierter CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus 108
Abbildung 5-31: Aktivierungsenergie der Desorption E_A und Frequenzfaktor k_0 für TPD-Experimente an modifizierten CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05, GCN 830 Plus 108
Abbildung 5-32: Experimentelle und mit ab- und aufgerundeter Reaktionsordnung simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus nach Adsorption bei 100 °C 109
Abbildung 5-33: Vorschlag für den Reaktionsablauf bei der Protonierung einer Pyron-Gruppe in Anlehnung an [119,120] 110
Abbildung 5-34: Vorschlag für den Reaktionsablauf bei der Chemisorption von Hg^0 an mit Salzsäure modifizierten Aktivkohlen in Anlehnung an [57,106,119,120] ... 111
Abbildung 5-35: Schematischer Aufbau des Mehrschichtadsorbers 113
Abbildung 5-36: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gestrichelte Linie) Durchbruchskurven von Hg^0 mit 110 µg m^{-3} an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C 114
Abbildung 5-37: Experimentelle (grün, durchgezogene Linie) und simulierte (schwarz, gestrichelte Linie) Hg^0-Konzentration bei TSA-Experimenten an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C und Hg^0-Eingangskonzentration von ca. 55 µg m^{-3} (schwarz, gepunktete Linie) 115
Abbildung 5-38: Experimentelle (grün, durchgezogene Linie) und simulierte (schwarz, gestrichelte Linie) Hg^0-Konzentration bei CSA-Experimenten an CSC AK 05 bei 25 °C und Hg^0-Eingangskonzentration von 50 – 500 µg m^{-3} (schwarz, gepunktete Linie) 116

Abbildung 5-39: Experimentell ermittelte (grün, durchgezogene Linie) und der Simulation vorgebene (schwarz, gestrichelte Linie) Konzentration von Hg^0 im Rohgas eines Krematoriums 117
Abbildung 5-40: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) im Rauchgas eines Krematoriums während der ersten Tagesschicht....119
Abbildung 5-41: Simuliertes Konzentrationsprofil von Hg^0 im Adsorber in der Schüttung mit CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) während der Nachtschicht....120
Abbildung 5-42: Isotherm simuliertes Konzentrationsprofil von Hg^0 im Adsorber in der Schüttung mit CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) während der Nachtschicht....120
Abbildung 5-43: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) aus dem Rauchgas eines Krematorium während der zweiten Tagesschicht....121
Abbildung 5-44: Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (oben) und CSC AK 05 (unten) mit variierender Schütthöhe aus dem Rauchgas eines Krematoriums während der ersten (links) und zweiten (rechts) Tagesschicht....122
Abbildung 5-45:Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 mit variierenden Rauchgastemperaturen während der ersten (oben) und zweiten (unten) Tagesschicht....123
Abbildung 5-46:Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 05 mit variierenden Rauchgastemperaturen während der ersten (oben) und zweiten (unten) Tagesschicht....1234
Abbildung 5-47: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 50 °C und 1,95 m Adsorberdurchmesser....125
Abbildung 5-48: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 bei 100 °C und einfacher, zweifacher und vierfacher Gleichgewichtskapazität....126
Abbildung 5-49: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 05 bei 100 °C und einfacher, zweifacher und vierfacher Gleichgewichtskapazität....126
Abbildung 6-1: Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (oben) und CSC AK 05 (unten) mit variierender Schütthöhe aus dem Rauchgas eines Krematoriums während der ersten (links) und zweiten (rechts) Tagesschicht....XXXVII

V Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Freisetzung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in Luft verschiedener Industriebranchen in Anlehnung an [8] 2
Tabelle 1-2: Grenzwerte für Quecksilber im Abgas [9–12] 3
Tabelle 4-1: Chemische Zusammensetzung und strukturelle Eigenschaften von CSC AK 02 - CSC AK 06 und GCN 830 Plus 43
Tabelle 4-2: Strukturelle Eigenschaften von CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05, CSC AK 06 und GCN 830 Plus bestimmt durch Stickstoffisothermen 44
Tabelle 4-3: Arbeitsbereiche der eingesetzten thermischen Massenflussregler (MFC) 49
Tabelle 5-1: Hg^0-Kapazitäten von CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus bei 25 °C und 57 µg m^{-3} nach 10 Stunden 64
Tabelle 5-2: Isothermenparamter und Regressionskoeffizienten von Hg^0 an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C 70
Tabelle 5-3: Freundlich-Parameter und Regressionskoeffizienten der Hg^0-Adsorption an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 - 100 °C 72
Tabelle 5-4: Effektive Diffusionskoeffizienten $D_{eff,homo}$ der Hg^0-Adsorption im untersuchten Konzentrationsbereich an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C 77
Tabelle 5-5: Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{Kn}, freie Gasdiffusionskoeffizienten D_{12} und Oberflächendiffusionskoeffizienten D_s der Hg^0-Adsorption an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C 77
Tabelle 5-6: Effektive Diffusionskoeffizienten $D_{eff,homo}$ der Hg^0-Adsorption im untersuchten Temperaturbereich an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei einer Quecksilberkonzentration von 55 µg m^{-3} 78
Tabelle 5-7: Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{kn}, freie Gasdiffusionskoeffizienten D_{12} und Oberflächendiffusionskoeffizienten D_s der Hg^0-Adsorption im untersuchten Temperaturbereich an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei einer Quecksilberkonzentration von 55 µg m^{-3} 79
Tabelle 5-8: Parameter für die Oberflächendiffusionskoeffizienten der Hg^0-Adsorption an den Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 55 µg m^{-3} und einem Temperaturbereich zwischen 25 und 100 °C. 80
Tabelle 5-9: Massenverhältnis aus gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25, 50 und 100 °C 84
Tabelle 5-10: Massenverhältnis aus gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD an CSC AK 04 und CSC AK 05 nach Adsorption bei 100 °C und 0 – 40 Vol.-% O_2 86

Tabelle 5-11: Ausgangswerte der initialen Beladung X_i, der Aktivierungsenergie der Desorption E_A, dem Frequenzfaktor k_0 und der Reaktionsordnung *n* für die Sensitvitätsanalysen 88
Tabelle 5-12: Initiale Beladungen der einzelnen Peaks der TPD-Experimente an CSC AK 04 und CSC AK 05 92
Tabelle 5-13: Aktivierungsenergie der Desorption E_A, Frequenzfaktor k_0 und Reaktionsordnung n für TPD-Experimente an CSC AK 04 mit vorheriger Quecksilberbeladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 0 - 40 Vol.-% in der Gasphase 94
Tabelle 5-14: Aktivierungsenergie der Desorption E_A, Frequenzfaktor k_0 und Reaktionsordnung *n* für die TPD-Experimente an CSC AK 05 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 0 - 30 Vol.-% 96
Tabelle 5-15: Massenverhältnis aus gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD an modifizierter CSC AK 04 und CSC AK 05 105
Tabelle 5-16: Initiale Beladung der einzelnen Peaks, Aktivierungsenergie der Desorption E_A, Frequenzfaktor k_0 und Reaktionsordnung *n* für TPD-Experimente an modifizierten CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05, GCN 830 Plus nach Adsorption bei 100 °C 107
Tabelle 5-17: Auf- und abgerundete Werte der Reaktionsordnung n für die Simulationen der TPD-Experimente an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus 109
Tabelle 6-1: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an CSC AK 04 bei 25 - 100 °C XXXIII
Tabelle 6-2: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an CSC AK 04 bei 25 - 100 °C XXXIII
Tabelle 6-3: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 02 bei 25 °C XXXIV
Tabelle 6-4: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 03 bei 25 °C XXXIV
Tabelle 6-5: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 04 bei 25 °C XXXV
Tabelle 6-6: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 05 bei 25 °C XXXVI

1 Einleitung und Motivation

Sobald Quecksilber in die Umwelt gelangt, wird es Teil des globalen Kreislaufes zwischen Luft, Land und Wasser. Insbesondere in aquatischen Systemen entsteht über mikrobielle Prozesse Methylquecksilber, das aufgrund der starken Toxizität ein großes Risiko für Menschen und Tiere darstellt [1]. Um dieser zunehmenden Umweltverschmutzung entgegenzuwirken, ist eine effiziente Gasaufbereitung bei den Quecksilber-emittierenden Prozessen zwingend notwendig [1].

Die ein- oder mehrstufige Abscheidung von Quecksilber aus dem Abgas großer Emittenten wie Kohlekraftwerken, Zementwerken und Müllverbrennungsanlagen und eine Überwachung der Emissionen sind Stand der Technik. Kleine und mittlere Unternehmen hingegen produzieren vielfach diskontinuierliche Abluftströme mit stark wechselnden Quecksilberkonzentrationen, deren effiziente Aufbereitung bisher nicht gewährleistet ist. Für die Abscheidung von Quecksilber aus Abgasen eignet sich neben den großtechnisch etablierten Verfahren (absorptive Gaswäsche [2], Flugstromadsorption [3]) die Festbettadsorption, die prinzipiell auch im diskontinuierlichen Betrieb eingesetzt werden kann [4].

Für die Auslegung und Optimierung solcher Prozesse werden thermodynamische und kinetische Stoffdaten benötigt. Die Messung der Quecksilberadsorption ist schwierig, weil Quecksilber toxisch ist [1], auf der Oberfläche vieler Werkstoffe adsorbiert (zum Beispiel auf Rohrleitungen und Ventilen) [5–7] und die reproduzierbare Bereitstellung von Quecksilberdampf große experimentelle Sorgfalt erfordert. In der Literatur finden sich dementsprechend nur wenige einschlägige Arbeiten. Darüber hinaus existiert aufgrund der schwierigen experimentellen Randbedingungen und der Komplexität der Quecksilberadsorption bislang keine genaue Kenntnis der ablaufenden Adsorptionsmechanismen. Dies betrifft vor allem die Wechselwirkungen mit der Oberfläche der eingesetzten Adsorbentien und, speziell im Falle von Aktivkohlen, den damit verbundenen Einfluss der Heteroatome auf das Gleichgewicht und die Kinetik.

Aufgrund der fehlenden systematischen Messungen konnte bislang kein leistungsfähiges Vorhersagemodell der Quecksilberadsorption entwickelt werden. Somit ist die Auslegung des Adsorptionsprozesses von Quecksilber bislang nur mit erheblichen Unsicherheiten und dementsprechend ökonomischem und verfahrenstechnischem Mehraufwand möglich.

1.1 Quecksilberabscheidung

Das Umweltprogramm der vereinten Nationen (UN Environment) veröffentlicht im Global Mercury Assessment 2018 Hochrechnungen der globalen Quecksilberemissionen anhand aktueller Forschungsergebnisse. Weltweit wurden im Jahr 2015 2220 Tonnen emittiert, wobei eine Steigung in der Tendenz von 20 % im Vergleich zu 2010 beobachtet wurde. Die jährliche Emission von Quecksilber in die Luft kann zu 30 % auf anthropogene Quellen, zu 10 % auf natürliche Quellen und zu 60 % auf Umweltprozesse, von denen ein Großteil das Re-Emittieren von anthropogenem Quecksilber aus Böden und Gewässern ausmacht, zurückgeführt werden. Anthropogene Quellen sind unter anderem Goldminen, der Energieerzeugungssektor und die Chlor-Alkali-Industrie, aber auch Abfälle aus Konsumgütern wie zum Beispiel Energiesparlampen oder amalgamhaltige Zahnfüllungen [1].

Deutschland hat sich wie alle EU-Mitgliedstaaten in der Verordnung über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR-Verordnung) dazu verpflichtet, die Freisetzungen von Schadstoffen u. a. in die Luft aus bestimmten industriellen Tätigkeiten der Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Hierbei werden nur die Emittenten berücksichtigt, die einen Schwellenwert von 10 kg „Quecksilber und Verbindungen (als Hg)“ pro Jahr überschreiten. Tabelle 1-1 zeigt für das Berichtsjahr 2017 für unterschiedliche Industriebranchen die freigesetzte Quecksilbermasse mit entsprechenden relativen Anteilen. Die emittierte Gesamtmasse in Deutschland liegt bei ca. 6,2 Tonnen und macht nur einen geringen Anteil (0,28 %) der weltweiten Schadstoffbelastung der Luft aus. [8]

Tabelle 1-1: Freisetzung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in Luft verschiedener Industriebranchen in Anlehnung an [8]

Industriebranche	Betriebe	(%)	Freisetzung (kg a^{-1})	(%)
Energiesektor	39	47,0	4657	75,40
Mineralverarbeitende Industrie	26	31,3	736	11,90
Metallindustrie	10	12,0	590	9,560
Chemische Industrie	5	6,02	154	2,490
Abfall- und Abwasserbewirtschaftung	2	2,41	25,5	0,413
Lebensmittelindustrie	1	1,20	10,7	0,173
Summe	83	100	6173	100

Um der zunehmenden Belastung der Umwelt mit Quecksilber vorzubeugen, wurden gesetzliche Grenzwerte in Deutschland eingeführt (Tabelle 1-2). Die Emissionen werden durch die

Technische Anleitung zum Schutz vor Luftverunreinigung (TA-Luft) begrenzt [9]. Spezielle Regelwerke liegen als Verordnungen unter dem Regelungskreis des Bundesimmissonsschutzgesetzes beispielsweise für Stein- und Braunkohlekraftwerke (13. BImSchV), Müllverbrennungsanlagen (17. BImSchV) und Krematorien (27. BImSchV) vor. [9–12]

Tabelle 1-2: Grenzwerte für Quecksilber im Abgas [9–12]

Anlagentyp	Richtlinie	Grenzwert		
Großfeuerungsanlagen bei Einsatz fester Brennstoffe	13. BImSchV	Jahresmittelwert: 0,01 mg m^{-3}	Tagesmittelwert: 0,03 mg m^{-3}	Halbstundenmittelwert: 0,05 mg m^{-3}
Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen	17. BImSchV	Jahresmittelwert: 0,01 mg m^{-3}	Tagesmittelwert: 0,03 mg m^{-3}	Halbstundenmittelwert: 0,05 mg m^{-3}
Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung	27. BImSchV	Kein Grenzwert		
Technische Anlagen	TA-Luft	0,05 mg m^{-3}		

Bei den großen Emittenten (>10 kg a^{-1}) liegen die Abgaskonzentrationen des Quecksilbers häufig deutlich unter dem Grenzwert [2], weshalb in den letzten Jahren die Freisetzung nur geringfügig abgenommen hat [8].

Im Sinne einer Reduzierung des Gesamtausstoßes in die Atmosphäre wird deshalb in naher Zukunft eine Herabsetzung der Grenzwerte angestrebt. In einem Entwurf für die Neuauflage der TA-Luft aus dem Jahr 2018 ist vorgesehen, den allgemeinen Emissionswert von bislang 0,05 mg m^{-3} auf 0,01 mg m^{-3} zu senken [13]. Novellierungen der 13. BImSchV und 17. BImSchV in Anlehnung an die BVT-Schlussfolgerungen der Europäischen Union sind in Bearbeitung, jedoch können bislang aufgrund des frühen Stadiums noch keine belastbaren Aussagen zum zukünftigen Anforderungsniveau seitens des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit getroffen werden [14].

Für die Abscheidung von Quecksilber aus großen kontinuierlichen Abgasströmen mit gleichmäßiger Beladung existieren bewährte großtechnische Verfahren wie Staubabscheider, absorptive Gaswäsche oder Flugstromadsorption. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit liegt Quecksilber in Abgasen überwiegend in gasförmigem Zustand vor, das sich teilweise adsorptiv an Partikel (z.B. Ruß) bindet und mit dem Staub über Filter abgetrennt werden kann. In Großfeu-

erungsanlagen wurden mit Elektro- oder Gewebefiltern Abscheidegrade von bis zu 40 % beobachtet [15]. Durch absorptive Trennverfahren kann zweiwertiges Quecksilber (Hg^{2+} z.B. in wasserlöslichem $HgCl_2$) abgetrennt werden, während elementares Quecksilber (Hg^0) kaum wasserlöslich ist und nur schwierig in die wässrige Phase überführt werden kann [2]. Durch Eindüsung von Halogenen als Oxidationsmittel oder speziellen Oxidationskatalysatoren vor dem Nasswäscher kann die Oxidation von elementarem Quecksilber zu zweiwertigem Quecksilber unterstützt werden. Gegenstand der Forschung ist die Minderung der unerwünschten Bildung von elementarem Quecksilber aus zweiwertigem Quecksilber im Wäscher, das ausgestrippt und über die Abgase freigesetzt wird [15]. Technische Adsorber unterscheiden sich vor allem in der Strömungsführung des zu reinigenden Gases und der Anordnung des Adsorbens [4]. Bei der Quecksilberabscheidung werden Festbett-, Wanderbett- und Flugstromadsorber eingesetzt. Beim Flugstromverfahren wird das Sorbens in den Abgaskanal eingedüst und die Partikel anschließend auf einem Filter (Gewebe- oder Elektrofilter) abgeschieden [15]. Der Adsorptionsprozess findet während der Flugstromphase oder auf dem Filter statt. Das Verfahren eignet sich für die Abscheidung geringer Quecksilberkonzentration aus großen Volumina. Beim Wanderbettverfahren wird das Abgas durch kontinuierliche Zugabe von frischen und Abzug von verbrauchten Adsorbentien aufbereitet. Hierbei verläuft die Strömungsrichtung im Gegenstrom oder quer und wird durch jalousienartig angeordnete Bleche realisiert. Das Wanderbettverfahren zeichnet sich durch ein geringes Anlagenvolumen (ständiger Austausch der Adsorbentien möglich) und durch geringe Druckverluste im Adsorber aus, weshalb sich das Verfahren auch für große Volumenströme eignet. Die eingesetzten Adsorbentien müssen eine relativ hohe Härte und Abriebfestigkeit aufweisen, was insbesondere bei Aktivkohlen oder Aktivkoksen nicht immer gewährleistet ist [16].

Gegenstand dieser Dissertation ist die Quecksilberabscheidung aus kleinen und mittleren Unternehmen, wie zum Beispiel Humankrematorien. Hier müssen stark schwankende Quecksilberkonzentrationen (0 - 500 µg m^{-3}) und diskontinuierliche Volumenströme (0 - 4000 m^3 h^{-1}) berücksichtigt werden. Für diese Prozesse ist die Festbettadsorption eine geeignete Methode, die sich durch eine hohe Sicherheit gegenüber Schadstoffspitzen auszeichnet [3]. Das Adsorbens ruht auf einem Tragerost und wird meistens während der Adsorptionsphase von unten nach oben durchströmt. Alternativ kann bei größeren Volumenströmen auch eine horizontale Auslegung des Adsorbers mit einer größeren Anströmfläche realisiert werden, wobei der maximale Volumenstrom durch auftretende Druckverluste in der Schüttung limitiert ist [16]. Die Quecksilberabscheidung erfolgt zu einem großen Teil über chemisorptive Prozesse, die unter wirtschaftlichen Rahmenbedingungen nicht reversibel sind. Die Festbettschüttung muss in regelmäßigen Abständen gegen Frischmaterial ausgetauscht werden, was mit einem Stillstand des Adsorbers verbunden ist. Es werden keine zyklischen Adsorptionsprozesse (TSA, CSA

oder PSA) gefahren, weshalb der Betrieb eines einzelnen Festbettes für die Aufbereitung der Abgase ausreicht [3].

Eine Möglichkeit zur Optimierung der Quecksilberabscheidung mit der Festbettadsorption stellt die Entwicklung und Modifikation von geeigneten Adsorbentien dar. Hierzu müssen die Adsorptionseigenschaften von Quecksilber zunächst systematisch untersucht werden, was bis zum jetzigen Zeitpunkt nur begrenzt durchgeführt wurde. Die Erkenntnisse zu den Mechanismen der Quecksilberadsorption können auf andere adsorptive Verfahren (Flugstrom- oder Wanderbettadsorption) übertragen werden. Da elementares Quecksilber auf Grund der hohen Flüchtigkeit deutlich schwächer adsorbiert als zweiwertiges Quecksilber, wird im Rahmen dieser Dissertation ausschließlich die Adsorption von Hg^0 untersucht.

1.2 Stand der Forschung

Aus wirtschaftlichen und technischen Gründen sind Aktivkohlen besonders geeignet, deren Entwicklung und Untersuchung den größten Teil der Literatur ausmacht (z.B. [17–29]). Für die Adsorption von elementarem Quecksilber (Hg^0) werden sowohl nicht imprägnierte (z.B. [17–21,30–36]) als auch imprägnierte Aktivkohlen (z.B. [17–19,21–25,27–29,37–42]) verwendet. Die Autoren konzentrieren sich in ihren häufig sehr praxisnahen Studien auf spezifische technische Anwendungen und vergleichen Durchbruchskurven verschiedener Adsorbentien in einem kleinen Temperatur- und Konzentrationsbereich miteinander. Daher gibt es trotz der vergleichsweise großen Zahl von Publikationen kein tiefes wissenschaftliches Verständnis der Adsorptionsmechanismen. Der aus den vorhandenen Publikationen extrahierte aktuelle Wissensstand über die Mechanismen der Quecksilberadsorption wird im Folgenden beschrieben.

Adsorption von Hg^0 als Einzelkomponente

Krishnan et al. untersuchten die Adsorption und Desorption von Hg^0 an handelsüblichen Aktivkohlen im Konzentrationsbereich von 30 bis 60 ppb bei 23 und 140 °C. Bei nicht imprägnierten Aktivkohlen verringert sich die Adsorptionskapazität mit Erhöhung der Temperatur, während eine Erhöhung der Quecksilberkonzentration zu einer linearen Erhöhung der Kapazität führt. Die Autoren unterscheiden zwischen physisorptiven und chemisorptiven Wechselwirkungen, die auf funktionelle Sauerstoffgruppen mit sehr langsamer Reaktionskinetik zurückgeführt werden. [20,30]

Ho et al. veröffentlichten experimentelle Daten zur Adsorptionskapazität von nicht imprägnierter Aktivkohle bei 25 °C und Konzentrationen von 25,3 µg m^{-3} in einem Festbett-Adsorber. Die Ergebnisse wurden zusammen mit Daten von Korpiel und Vidic [17] und Krishnan et al. [20,30]

zur Anpassung von Isothermenmodellen (Henry, Freundlich und Langmuir) verwendet. [32,43–46]

Karatza et al. veröffentlichten Einzeldurchbruchskurven und Langmuir-Isothermen der Hg^0-Adsorption an einer handelsüblichen nicht imprägnierten Aktivkohle bei 90 bis 150 °C und Quecksilberkonzentrationen von 0,3 bis 3 mg m^{-3}. [21,33]

Skodras et al. bestimmten Parameter von Langmuir- und Henry-Isothermen für die Hg^0-Adsorption im Bereich von 50 bis 200 °C bei Quecksilberkonzentrationen von 350 µg m^{-3} [18,19,31,34]. Aus TPD-Experimenten (temperaturprogrammierte Desorption) schlossen sie, dass funktionelle sauerstoffhaltige Gruppen (insbesondere Lacton- und Carbonylgruppen) die chemisorptive Adsorptionskapazität erhöhen. Sie gehen davon aus, dass die positive Teilladung am Kohlenstoffatom der funktionellen Gruppe einen Elektronentransfer von Quecksilber an die Oberfläche unterstützt und damit die Oxidation von Quecksilber bei der Bildung einer kovalenten Bindung mit der Oberfläche erleichtert [19]. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommen Kim et al. [47] und Zhou et al. [48].

Sun et al. [26] und Li et al. [49,50] untersuchten den Einfluss der funktionellen Sauerstoffgruppen, indem nicht imprägnierte Aktivkohlen unterschiedlich aktiviert und die sauerstoffhaltigen Gruppen mit der Boehm-Titration bestimmt wurden. Anschließend wurden die Aktivkohlen mit Quecksilber beladen und TPD-Versuche durchgeführt. Aus den gemessenen Konzentrationsverläufen wurde abgeleitet, dass neben der Physisorption Wechselwirkungen mit Ester- und Carbonyl-Gruppen auftreten. Zhang et al. bestätigten die Ergebnisse von Sun et al. durch ähnliche Experimente [51]. Li et al. vermuten, dass die Adsorbensoberfläche bei der Chemisorption von Quecksilber als Elektronenakzeptor fungiert. Ein Vorschlag ist, dass die gute Verschiebbarkeit von delokalisierten π-Elektronen im aromatischen Kohlenstoffnetzwerk zur Ausbildung von positiven Partialladungen führt, die Elektronen des Quecksilbers aufnehmen. Alternativ wird diskutiert, dass chinonähnliche Strukturen auf der Oberfläche wie bei der Chinhydronelektrode in Anwesenheit von Protonen zu Hydrochinon reduziert werden und dabei Elektronen des Quecksilbers aufnehmen. In analoger Weise könnten Carbonylgruppen zu Hydroxylgruppen reduziert werden. [19,49,50]

Liu et al. verwendeten die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Abschätzung von Adsorptionsenthalpien von Hg^0 auf kohlenstoffhaltigen Oberflächen und an funktionellen Gruppen nicht imprägnierter Aktivkohlen. Bei der Wechselwirkung mit Lacton-, Carbonyl- und Semichinongruppen wurden im Vergleich zur Kohlenstoffoberfläche höhere, an Phenol- und Carboxylgruppen dagegen niedrigere Adsorptionsenthalpien ermittelt. Nach Ansicht der Autoren wechselwirkt Quecksilber nicht direkt mit den sauerstoffhaltigen Gruppen, sondern mit den benachbarten

Kohlenstoffatomen, die durch elektronenziehende Effekte der sauerstoffhaltigen Gruppen positiv polarisiert sind [35]. Padak et al. führten ähnliche Berechnungen bezüglich der Wechselwirkungen von elementarem Quecksilber mit der Graphit-Oberfläche von Aktivkohlen durch und bestätigen die Befunde von Liu et al. zur Physisorption von Quecksilber auf der Kohlenstoffoberfläche. [52,53]

Konkurrierende Adsorption von Hg^0 und O_2 und/oder H_2O

Diamantopoulou et al. zeigten anhand von Einzeldurchbruchskurven, dass bei einer Adsorptionstemperatur von 50 °C und einer Quecksilberkonzentration von 350 µg m^{-3} durch Erhöhung des Sauerstoffanteils auf 10 vol.-% die Kinetik der Adsorption deutlich verlangsamt und die adsorbierte Quecksilber-Menge verzehnfacht wird. Als Ursache vermuten sie, dass sauerstoffhaltige Oberflächengruppen gebildet werden, die zusätzliche Adsorptionsplätze für Quecksilber bereitstellen [18,19]. Ähnliche Schlussfolgerungen ziehen Liu et al. [22], Olson et al. [41] und Yan et al. [42] aus ihren Experimenten.

Karatza et al. veröffentlichten Einzeldurchbruchskurven und Langmuir-Isothermen der Hg^0-Adsorption an einer handelsüblichen nicht imprägnierten Aktivkohle bei einer Quecksilberkonzentration von 0,3 bis 3 mg m^{-3}, einem Partialdruck von Sauerstoff von 0 bis 99,3 kPa in Stickstoff und einer Adsorptionstemperatur von 120 °C. Die geringste Kapazität für Quecksilber wurde gefunden, wenn nur Quecksilber und Stickstoff in der Gasphase vorlagen; eine Begasung der Aktivkohle durch Sauerstoff vor dem Adsorptionsprozess führte zu einer Kapazitätssteigerung, eine simultane Beaufschlagung mit Sauerstoff und Quecksilber führte zu den höchsten Quecksilber-Kapazitäten. [21]

Hall et al. [54] untersuchten die homogene Oxidation von Quecksilber durch Sauerstoff in Stickstoff zwischen 20 und 700 °C in der Gasphase und die Adsorption von Quecksilber an Aktivkohle in Anwesenheit von Sauerstoff im Bereich von 0,1 % und 10 % in der Gasphase bei 100 bis 200 °C. Sie beobachteten keine homogene Oxidation von Quecksilber. Die Adsorptionskapazität der Aktivkohle für Quecksilber stieg in Anwesenheit von Sauerstoff und erreichte das Maximum bei 200 °C, was auf eine heterogene Reaktion zurückgeführt wurde.

Sun et al. [26] bestimmten die Menge sauerstoffhaltiger Gruppen auf Aktivkohlen mit der Boehm-Titration und ordneten in TPD-Experimenten einen Desorptionspeak bei 110 °C physisorptiven Wechselwirkungen und zwei Peaks bei 230 °C und 320 °C Wechselwirkungen des Quecksilbers mit Ester- und Carbonyl-Gruppen zu.

Tan et al. führten Adsorptionsversuche an einer Aktivkohle bei 90 °C mit einer Quecksilberkonzentration von 32 µg m^{-3} und einem Sauerstoffanteil in der Gasphase von 5 bis 12 vol.-%

durch und beobachteten eine Kapazitätszunahme der Aktivkohle mit steigendem Sauerstoffanteil. Die Autoren vermuten, dass ein höherer Sauerstoffanteil die Geschwindigkeit der Oxidation von Quecksilber zu Quecksilber(II)-oxid in der Gasphase oder auf der Oberfläche erhöht, das nachfolgend besser adsorbiert als elementares Quecksilber. Hierzu unterbreiten sie folgenden mechanistischen Vorschlag: Zunächst bildet der adsorbierte Sauerstoff funktionelle Gruppen wie Carbonyl-, Carboxyl- oder Ester-Gruppen aus. Anschließend findet in Anwesenheit von Wasser auf der Oberfläche eine Redox-Reaktion statt, bei dem Carbonylgruppen zu Hydroxylgruppen reduziert werden und Quecksilber oxidiert wird. Die adsorbierten Quecksilberkationen reagieren anschließend zu Quecksilberoxiden. Für diesen Schritt wird aber keine Erklärung angeboten [24,25]. Sun et al. (nicht identisch mit den o.g. Autoren von [26]) entwickelten einen komplementären Vorschlag zu Tan et al.: Sie postulieren, dass in Anwesenheit von Wasser die meisten funktionellen Gruppen schwach sauer und nach Protonenabgabe teilweise negativ geladen (bspw. CO- oder COO-) sind und dass diese Ladung zu einer starken ionischen Wechselwirkung mit Quecksilberkationen führt [55].

Li et al. führten Adsorptionsversuche bei Raumtemperatur und einer Quecksilberkonzentration von 476 µg m^{-3} an Aktivkohlen mit einer Wasserbeladung von ca. 2 Gew.-% und mit einer ausgeheizten wasserfreien Aktivkohle durch. Die Adsorption von Quecksilber wurde durch die Anwesenheit von Wasser begünstigt. Als Ursache vermuten die Autoren chemisorptive Wechselwirkungen. [49,50]

Liu et al. führten Adsorptionsversuche mit einer Quecksilberkonzentration von 55 µg m^{-3} bei einer Temperatur von 140 °C durch. Ab einer relativen Feuchte von 5 % tritt verstärkt Kapillarkondensation auf; ab 10 % befüllten die Wassermoleküle die Mikroporen vollständig, so dass die Adsorptionsplätze für Hg^0 blockiert wurden und die Adsorptionskapazität reduziert wurde [22]. Dieser Befund wurde in [42,56] bestätigt.

Einfluss von Cl auf die Hg^0-Adsorption

Olson et al. [41,57] verwendeten die Dichtefunktionaltheorie, um Adsorptionsenthalpien während der Oxidation von Hg^0 auf der kohlenstoffhaltigen Oberfläche in Gegenwart von HCl im Rauchgas abzuschätzen. Nach Angaben der Autoren werden stabile Carbene auf der Kohlenstoffoberfläche durch die Säure zu Carbeniumionen protoniert. Die Adsorption von Hg^0 führt zu einem nucleophilen Angriff von Hg^0 auf die positive Ladung. Ein organisches Quecksilberkation entsteht durch Oxidation von Quecksilber durch Kohlenstoff. Die Berechnungen deuten darauf hin, dass schwache reversible Bindungen zwischen Quecksilber und der kohlenstoffhaltigen Oberfläche mit einem großen Abstand zwischen den Atomen entstehen. Das Chloridion reagiert dann mit dem organischen Quecksilberzwischenprodukt zu einer Kohlenstoff-Quecksilber-Chlor-Verbindung mit einem kürzeren Abstand zwischen den Atomen. Uddin et

al. [58] führten ähnliche Untersuchungen durch und gingen davon aus, dass Hg^0 direkt mit HCl oder mit adsorbiertem Chlor reagiert. Anschließend wird auf der Oberfläche der Aktivkohle eine adsorbierte Quecksilberspezies gebildet. Die Autoren diskutieren nicht, ob HCl chemisorptiv oder physisorptiv an die Oberfläche gebunden ist.

Zeng et al. [59] führten Adsorptionsexperimente von Hg^0 an mit $ZnCl_2$ imprägnierter Aktivkohle durch. Sie vermuteten, dass Hg^0 mit einem Chloridion zu einer Quecksilberchloridspezies reagiert, die an der Oberfläche adsorbiert. Die Autoren machen aber keinen vollständigen Vorschlag zum Reaktionsmechanismus. Lee et al. [40] spülte Aktivkohle mit verdünnter HCl-Lösung bei 70°C. Die Aktivkohle wurde anschließend durch Vakuumfiltration und Trocknung bei 110 °C aufbereitet. Der Massenanteil an Chlor kann durch Imprägnierung auf bis zu 1,73 Gew.-% erhöht werden, bei einer leichten Verringerung der spezifischen Oberfläche. Adsorptionsexperimente zeigten hohe Kapazitäten für Hg^0. Untersuchungen mit REM-EDS und XPS zeigten die Bildung von Quecksilberchlorid auf der Oberfläche der Aktivkohle, wobei ein detaillierter Mechanismus nicht beschrieben wurde.

Einfluss von S auf die Hg^0-Adsorption

Viele Studien haben gezeigt, dass die Schwefelimprägnierung die Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle für Hg^0 deutlich erhöht (z.B. [17,23,27–29,37–39]). Krishnan et al. [20] untersuchten die Adsorption und Desorption von Hg^0 an handelsüblicher Aktivkohle im Konzentrationsbereich von 30 bis 60 ppb bei 23 und 140 °C. An mit elementarem Schwefel imprägnierter Aktivkohle wird Hg^0 bei 140 °C durch die Reaktion mit Schwefel zu Quecksilbersulfid chemisorptiv gebunden. Bei 23 °C finden sowohl die Chemisorption mit Schwefel als auch die Physisorption an der kohlenstoffhaltigen Oberfläche statt. Otani et al. [39] beobachteten eine Erhöhung der Adsorptionskapazität von Aktivkohlen für Hg^0 mit steigendem Schwefelgehalt (0 - 13,1 Gew.-%). Hg^0 reagiert mit elementarem Schwefel unter Bildung von Quecksilbersulfid, wobei ein Teil des Schwefels chemisorptiv an die Oberfläche der Aktivkohle gebunden ist und nicht zur Reaktion zur Verfügung steht.

Hsi et al. [28,29,38] imprägnierten Adsorbentien mit elementarem Schwefel in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und führten Adsorptionsversuche mit Hg^0 durch. Während der Imprägnierung beobachteten sie eine Erhöhung des Schwefelgehalts und eine Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Mikroporenvolumens. Adsorptionsexperimente von Hg^0 bei 163 °C und Konzentrationen von 50 µg m^{-3} zeigten signifikant höhere Kapazitäten an imprägnierten Adsorbentien als das Ausgangsmaterial. Ein großes Porenvolumen der Adsorbentien macht schwefelhaltige Adsorptionsstellen zugänglich und erhöht die Kapazität für Hg^0. Die höchste Adsorptionskapazität für Hg^0 wurde bei einer Imprägnierungs-

temperatur von 400 °C beobachtet, da bei dieser Temperatur thermisch stabile Schwefelgruppen gebildet werden und ein Teil der porösen Struktur der Adsorbentien erhalten bleibt. Die Anpassung der Beladungskurven an formalkinetische Ansätze zeigte eine sehr langsame Kinetik der Hg^0-Adsorption an den imprägnierten Aktivkohlen.

Simulation der Hg^0-Adsorption

Um umfassende Berechnungen zu vermeiden, passen viele Autoren formalkinetische Gleichungen oder physikalisch begründete Transportgleichungen an experimentelle Beladungskurven an, um kinetische Parameter und Transportkoeffizienten zu bestimmen. Beladungskurven zeigen die Beladung des Adsorbens als Funktion der Zeit, die durch Aufzeichnung des Adsorptionsprozesses mit thermogravimetrischen Analysegeräten oder durch Auswertung experimenteller Durchbruchskurven bestimmt werden. Insbesondere bei Chemisorptionsprozessen werden das Pseudo-First- und Pseudo-Second-Order-Modell verwendet. Cai et al. [60] und Jang et al. [61] passten das Pseudo-Second-Order-Modell an die Beladungskurven der Adsorption von Hg^0 an Aktivkohlen an, die mit KI und KBr und KI, HCl und S imprägniert waren. Mehrere Autoren verglichen die Anpassung der Beladungskurven mit dem Pseudo-First- und dem Pseudo-Second-Order-Modell. Nach Skodras et al. [31], Zhou et al. [62] und Hsi et al. [38] kann die Adsorption an mit Brom oder Schwefel imprägnierter Aktivkohle durch das Pseudo-Second-Order-Modell besser dargestellt werden. Die Anpassung an die Beladungskurven an Aktivkohle durch Zhang et al. [51] und Fuente-Cuesta et al. [63] und an sauerstoffmodifizierte Aktivkohle durch Zhang et al. lieferte gute Ergebnisse für beide Ansätze.

Ein weiterer formaler Ansatz zur Modellierung chemisorptiver Adsorptionsprozesse ist die Elovich-Gleichung [64], die von Skodras et al. [31] erfolgreich zur Beschreibung experimenteller Beladungskurven verwendet wurde. Ausgehend vom zweiten Fickschen Gesetz entwickelten Boyd [65] und Barrer [66] eine Gleichung für das fraktionierte Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Fuente-Cuesta et al. [63] und Skodras et al. [31] beobachten eine gute Übereinstimmung bei der Anpassung dieser Gleichung an experimentelle Messungen der Quecksilberadsorption an Aktivkohlen. Im Vergleich zum Pseudo-First-Order-Modell und zum Pseudo-Second-Order-Modell war die Anpassung an das Ficksche Diffusionsmodell weniger genau.

Ho et al. [32,43–45], Meserole et al. [67] und Karatza et al. [21,33,68] führten dynamische Simulationen von Adsorptionsprozessen an Aktivkohlen mit einem kinetischen Ansatz und inkrementeller Lösung von Massenbilanzen durch. Ho et al. und Meserole et al. verwendeten den LDF-Ansatz für die Beschreibung der Kinetik. Der kinetische Ansatz von Karatza et al. geht von einer Reaktion zweiten Ordnung von Quecksilber aus der Gasphase mit dem Adsorptionsplatz aus.

Chung et al. [69] verwendeten einen kinetischen Ansatz, der das Produkt aus zwei Termen beinhaltet, die zwei Adsorptionsstellen mit unterschiedlicher Zugänglichkeit beschreiben. Für beide Adsorptionsstellen wird der Ansatz von Karatza et al. verwendet, wobei die Desorptionsrate vernachlässigt wird. Sie gehen davon aus, dass bei chemisorptiven Wechselwirkungen eine irreversible Reaktion und keine Desorption stattfindet. Skodras et al. [70] verwendeten ein Modell für die zweidimensionale Simulation unter Berücksichtigung radialer Abhängigkeiten, um den dynamischen Adsorptionsprozess von elementarem Quecksilber zu beschreiben.

TPD-Experimente mit vorheriger Hg^0-Beladung

TPD-Experimente mit vorheriger Hg^0-Beladung werden in mehreren Literaturstellen beschrieben. Sun et al. [26] und Li et al. [49,50] untersuchten den Einfluss funktioneller Sauerstoffgruppen auf die Adsorption von Hg^0, indem sie nicht imprägnierte Aktivkohlen unterschiedlich aktivierten, mit Hg^0 beluden und TPD-Experimente durchführten. Sun et al. [26] haben die sauerstoffhaltigen Gruppen mit der Boehm-Titration bestimmt und zwei Desorptionspeaks bei 230 °C und 320 °C den Wechselwirkungen von Quecksilber mit Ester- und Carbonylgruppen zugeordnet. Ein Desorptionspeak bei 110 °C ergab sich aus der Desorption einer Restbeladung von physisorptiv gebundenem Hg^0. Li et al. [49,50] beobachteten ebenfalls drei Desorptionspeaks bei 100 °C, 200 °C und zwischen 250 °C und 350 °C, wobei die chemisorptiven Wechselwirkungen von Quecksilber nicht bestimmten funktionellen Sauerstoffgruppen zugeordnet werden konnten. Wang et al. [71] imprägnierten Aktivkohlen mit Chlor, indem sie mit HCl gewaschen, mit deionisiertem Wasser gespült und im Ofen erhitzt wurden. Anschließend wurden die modifizierten Kohlen mit Hg^0 beladen und TPD-Experimente durchgeführt. Die gemessenen Konzentrationskurven zeigten zwei Desorptionsspitzen bei 283 bis 351 °C. Chen et al. [72], Ochiai et al. [73] und Murakami et al. [74] verwendeten neben Hg^0 auch HCl während der Beladung der Aktivkohlen. In späteren TPD-Experimenten beobachteten Chen et al. einen Peak bei 247 °C. In den Experimenten von Ochiai et al. und Murakami et al. trat ein einzelner Peak bei 300 °C auf. Eine Simulation von TPD-Experimenten hat bislang noch nicht stattgefunden.

Fazit zum Stand der Forschung

Die Literatur zeigt, dass sowohl physisorptive als auch chemisorptive Wechselwirkungen eine Rolle bei der Adsorption von Quecksilber an Aktivkohlen spielen. Die thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen sind aufgrund der schwierigen experimentellen Randbedingungen in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich sehr fragmentarisch. Wenige Arbeiten untersuchten den Mechanismus der Chemisorption und postulieren widersprüchliche Vorschläge zum Einfluss funktioneller sauerstoffhaltiger Gruppen. Häufig wurden nur einzelne

Aspekte des komplexen Bereichs der Hg^0-Adsorption betrachtet, was zu einer Fehlinterpretation der Adsorptionsmechanismen führte. Aus den beschriebenen Literaturstellen können dennoch einige Erkenntnisse zusammengefasst werden:

- Die Adsorptionskapazitäten von nicht imprägnierten Aktivkohlen für Hg^0 sind gering.
- Hg^0 geht chemisorptive Wechselwirkungen mit bspw. S, Cl, Br, I und funktionellen Sauerstoffgruppen ein.
- TPD-Experimente eignen sich für die Untersuchung der Chemisorption von Hg^0.
- Das Pseudo-First- und Pseudo-Second-Order-Modell eignet sich für die Simulation der Adsorption von Hg^0.

1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst eine Versuchsanlage und Methodik für die systematische Untersuchung des komplexen Adsorptionsprozesses von Hg^0 an kommerziellen Aktivkohlen zu entwicklen, mit der die schwierige Messung von Quecksilber möglich ist. Anschließend sollten geeignete Adsorbentien für die Untersuchung der Hg^0-Physisorption und Hg^0-Chemisorption gefunden werden. Mit Hilfe der Messung der Adsorption und Desorption von Hg^0 sollten dann thermodynamische und kinetische Parameter bestimmt und fundierte mechanistische Rückschlüsse gezogen werden.

Für Stoffsysteme mit rein physisorptiven Adsorptionsprozessen wurden in einem durchströmten Festbettadsorber Einzeldurchbruchskurven und kumulative Durchbruchskurven im Konzentrationsbereich von 50 bis 1000 µg m^{-3} und Temperaturen von 25 bis 100 °C aufgenommen. Aus den Messungen wurden Adsorptionsisothermen sowie isostere Adsorptionsenthalpien berechnet, die Informationen zur Art und Stärke der Wechselwirkungen sowie zu energetischen Homogenität der Plätze bei der Adsorption liefern. Neben der thermodynamischen sollte eine kinetische Auswertung mit mathematischen Simulationen auf Basis eines Stofftransportmodells durchgeführt und der Einfluss von Konzentration und Temperatur auf Stofftransportparameter abgeschätzt werden.

Die chemisorptive Adsorption von Hg^0 sollte durch gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsversuche bei einer Konzentration von 130 µg m^{-3} und Temperaturen von 25 bis 550 °C im durchströmten Festbettadsorber untersucht werden. Für die Auswertung der Experimente sollten ein erweitertes Transportmodell für Simulationen entwickelt und Reaktionsparameter bestimmt werden. Anhand der simulativen Ergebnisse sollte der komplexe Prozess der chemisorptiven Adsorption von Hg^0 auf molekularer Ebene mechanistisch verstanden und quantitativ beschrieben werden.

Das entwickelte tiefergehende mechanistische Verständnis liefert die Grundlage für die Modifikation von Adsorbentien. Zusätzlich kann anhand der mathematischen Modelle und kinetischen und thermodynamischen Daten eine optimierte Adsorberauslegung durchgeführt werden. In der Arbeit sollten beispielhaft die Einkomponenten-Adsorption von Hg^0 an nicht imprägnierten Aktivkohlen im Adsorber eines Krematoriums simuliert und Handlungsempfehlungen für die optimierte Auslegung oder den effizienten Betrieb formuliert werden.

2 Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Adsorption mit den auftretenden Wechselwirkungen sowie die Grundlagen der Thermodynamik, Kinetik und Dynamik von Adsorptionsprozessen erläutert.

2.1 Grundlagen der Adsorption

Die Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren zur Abtrennung von Schadstoff- oder Produktkomponenten geringer Konzentration aus Gas- bzw. Flüssigkeitsgemischen an der Oberfläche poröser Feststoffe. Der Umkehrprozess der exothermen Adsorption ist die endotherme Desorption mit der Zurückführung der angelagerten Atome oder Moleküle in die fluide Phase. Bei dem Prozess der Adsorption lagert sich der zu adsorbierende Stoff (Adsorptiv) an den Feststoff (Adsorbens) an und wird zum Adsorpt. Die gesamte Phase mit dem Grenzfilm, Adsorbens und Adsorpt wird als Adsorbat bezeichnet. Abbildung 2-1 zeigt die grundlegende Begriffsdefinition des Adsorptionsprozesses. [75]

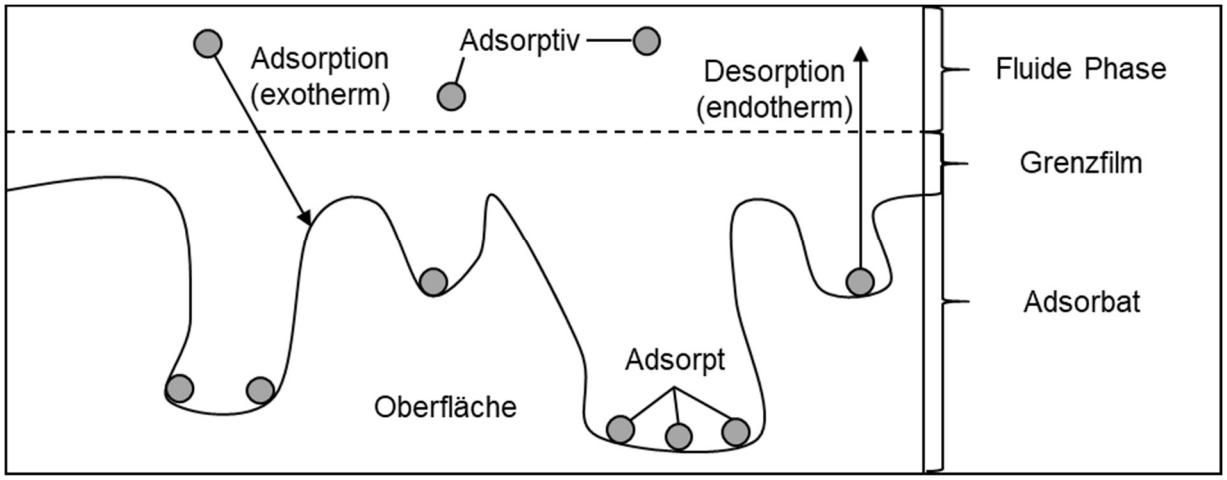

Abbildung 2-1: Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [76]

Die Adsorption ist der Ausgleich eines Ungleichgewichts, das sich durch Gradienten im chemischen Potential, im Druck und in der Temperatur zwischen zwei Phasen beschreiben lässt. Durch Anlagerung von Atomen oder Molekülen aus der fluiden Phase an der Oberfläche des Adsorbens wird ein energetisch günstigerer Zustand erreicht und die Energiedifferenz in Form von Wärme freigesetzt, die im Verlauf des exothermen Adsorptionsprozesses abgegeben wird. In Abhängigkeit von der Art und Stärke der Bindung wird zwischen Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation unterschieden. [76]

2.1.1 Physisorption

Die Physisorption verändert nicht die Struktur oder Beschaffenheit des Adsorbens und der Prozess ist unter wirtschaftlichen Bedingungen reversibel. Die freiwerdende Bindungsenthalpie liegt bei vielen Systemen bei dem 2 – 3-fachen der Verdampfungsenthalpie. Physisorptive Mechanismen zwischen Adsorbens und Adsorptiv beruhen hauptsächlich auf intermolekularen Wechselwirkungen. Die ausgebildeten Kräfte werden in schwache (z.B. Induktions-, Disperisons- und Repulsionswechselwirkungen) und starke elektrostatische Anziehungskräfte (z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) unterschieden. [77]

Bei Induktionswechselwirkungen induziert ein polares Molekül in ein zweites, polarisierbares Atom oder Molekül ein Dipolmoment. Hierbei kommt es zu einer Ladungsverschiebung durch eine Verzerrung der Elektronendichte oder der Kernposition, was nur temporär auftritt und verschwindet, sobald das induzierende Feld abgeschaltet wird. Es werden anziehende Wechselwirkungen zwischen den Molekülen (bzw. Atomen) ausgebildet, wobei eine niedrige Polarisierbarkeit des unpolaren Atoms oder Moleküls in einer schwachen Induktionswechselwirkung resultiert. Anziehungskräfte können auch zwischen zwei unpolaren Molekülen bzw. Atomen aufgrund induzierter Wechselwirkungen ausgebildet werden, obwohl sie kein permanentes Dipolmoment aufweisen. Aufgrund von Fluktuationen in der Elektronendichteverteilung wird bei Atomen und Molekülen die elektrische Ladung temporär verschoben, und es kann zu kurzlebiger Ausbildung von Dipolmomenten kommen. Benachbarte unpolare Moleküle werden durch das elektrische Feld ebenfalls polarisiert und es finden Wechselwirkungen zwischen den Dipolmomenten statt. Diese Art der Wechselwirkungen wird als Dispersionswechselwirkung bezeichnet. Bei Repulsionswechselwirkungen kommt es zu einer Abstoßung von Atomen und Molekülen aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Elektronen [78]. Bei der physisorptiven Adsorption von unpolarem Hg^0 an Aktivkohlen treten ausschließlich Induktions, Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen auf, weshalb auf eine Beschreibung der starken elektrostatischen Wechselwirkungen verzichtet wird.

Abbildung 2-2 zeigt das Lennard-Jones-Potential, das den Verlauf der potenziellen Energie bei der Annäherung eines Teilchens (Atom bzw. Molekül) an eine Oberfläche darstellt. In großer Entfernung zur Oberfläche (z_1) wirken noch keine anziehenden oder abstoßenden Kräfte auf das Teilchen, sodass hier der Nullpunkt der potentiellen Energie definiert wird. Ab einem bestimmten Abstand (z_2) wirken schwache anziehende elektrostatische Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Waals-Kräfte). Das Teilchen nähert sich der Oberfläche unter Abnahme der potentiellen Energie, bis ein Kräftegleichgewicht aus anziehenden und abstoßenden Kräften (z_3) im physisorptiven Gleichgewichtszustand vorliegt. Die abgegebene potentielle Energie entspricht der Adsorptionsenthalpie E_{ads} der Physisorption (Δh_{ads}). Bei weiterer Annäherung an

die Oberfläche (z_4) überwiegen abstoßende gegenüber anziehenden Kräften, sodass sich das Teilchen auf den energetisch günstigeren Zustand z_3 zurückbewegt [78].

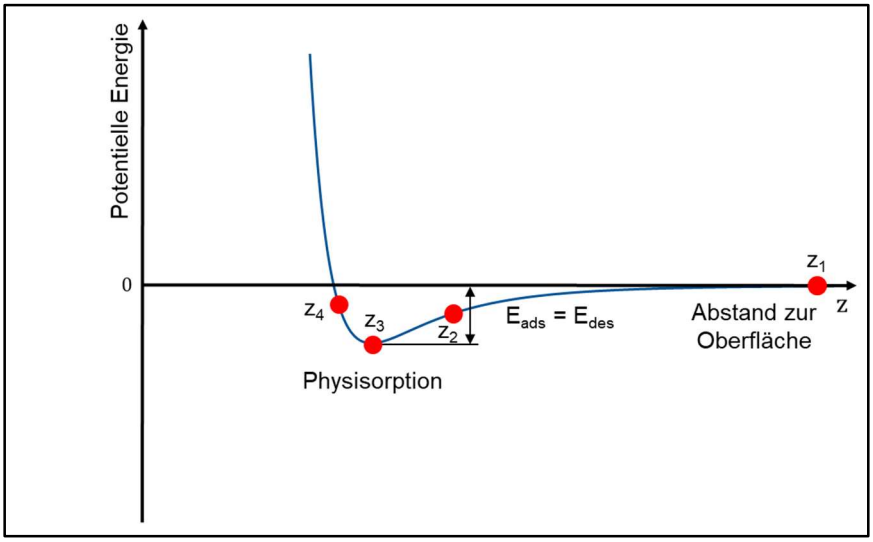

Abbildung 2-2: Potentielle Energie in Abhängigkeit von dem Abstand des Teilchens zur Oberfläche bei der Physisorption in Anlehung an [78]

Ein physisorbiertes Teilchen kann allein durch die Eigenschwingung (Frequenzfaktor k_0) in z-Richtung aus dem Potenzialminimum angehoben werden und von der Oberfläche desorbieren [78]. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Desorption folgt dem Produkt aus dem Frequenzfaktor und dem Boltzmann-Faktor (Arrhenius-Ansatz) [79]. Im Fall der Physisorption entspricht die Aktivierungsenergie der Desorption der Adsorptionsenthalpie.

2.1.2 Chemisorption

Bevor die chemisorptiven Adsorption stattfindet, durchlaufen die Teilchen zunächst die Zwischenzustände der Physisorption (Abbildung 2-2, Zustand z_1-z_3). Bei weiterer Annäherung kann es aufgrund der katalytischen Wirkung der Oberfläche zu einer Bindungstrennung oder –dehnung kommen, wofür meist eine Potentialbarriere in Höhe der Aktivierungsenergie der chemisorptiven Adsorption $E_{A,Chem,hin}$ durch kinetische Energie E_{kin} überwunden werden muss (Abbildung 2-3, Zustände z_4-z_6). Die Höhe der Potentialbarriere kann für Stoffsysteme unterschiedlich ausfallen, was die Kinetik der Chemisorption bestimmt. Eine Chemisorption mit hoher Aktivierungsenergie läuft langsamer als eine Chemisorption mit geringer Aktivierungsenergie ab [78].

Im Anschluss erfolgt die Ausbildung einer kovalenten, ionischen oder koordinativen Bindung zwischen den dissozierten Adsorpt-Molekülen (bzw. –Atomen) und exponierten Atomen an der Adsorbensoberfläche [80]. Im Fall einer kovalenten Bindung erreichen die beteiligten Atome die Edelgaskonfiguration, indem ein oder mehrere Bindungselektronenpaare geteilt und Moleküle gebildet werden. Es findet kein Elektronenübergang statt. In Abhängigkeit der

Elektronegativitätsdifferenz der Atome werden symmetrische (z.B. O_2, N_2, H_2) oder polare (z.B. HCl, H_2O) kovalente Bindungen ausgebildet. Bei sehr großen Differenzen in der Elektronegativität ($\Delta EN > 1{,}7$) werden ein oder mehrere Elektronen zwischen den Atomen übertragen und entgegengesetzt geladene Ionen gebildet. Die entstehenden Kationen und Anionen ziehen sich gegenseitig an und bilden eine Gitterstruktur aus [81]. Die tiefe Potentialmulde des chemisorptiven Gleichgewichtszustandes (Abbildung 2-3, Zustand z_7) kann aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Desorption $E_{A,Chem,rück}$ nicht alleine durch die Eigenschwingung des Teilchens verlassen werden [78]. Die Desorption ist daher unter wirtschaftlichen Bedingungen meist nicht realisierbar, weshalb chemisorptiv bindende Materialien bei Spezialanwendungen als sogenannte „Polizeifilter“ eingesetzt werden [76].

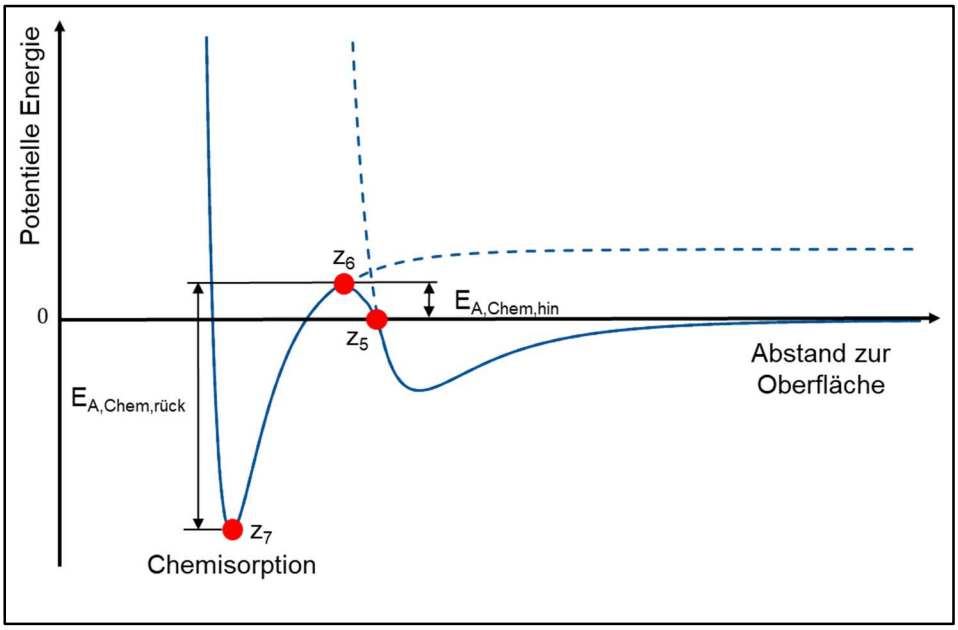

Abbildung 2-3: Potentielle Energie in Abhängigkeit von dem Abstand des Teilchens zur Oberfläche bei der Chemisorption in Anlehung an [78]

2.1.3 Kapillarkondensation

Die Kapillarkondensation stellt den Phasenübergang von einem Dampf in eine Flüssigkeit dar und kann bei hohen Relativdrücken in den (Meso-)Poren nach einer Mehrschichtadsorption ablaufen. Durch Überlagerung von Adsorpt-Molekülen am Poreneingang bildet sich ein Flüssigkeitsmeniskus aus, der häufig zu einer Reduktion des Dampfdruckes führt und dementsprechend in einer Kondensation resultiert. Die freiwerdende Energie der Kapillarkondensation entspricht aufgrund der dominierenden Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs [75].

2.2 Adsorptionsgleichgewicht

Durch den Adsorptionsprozess wird ein Ungleichgewicht in Form einer Druck-, Temperatur- oder chemischen Potentialdifferenz zwischen fluider und adsorbierter Phase ausgeglichen. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand wird durch drei unterschiedliche Abbildungsarten dargestellt. Die Adsorptionsisotherme zeigt den Zusammenhang zwischen der Beladung im Gleichgewicht (X_{GGW}) und der Konzentration (y_A) in der fluiden Phase. Alternativ kann im Fall der Gasphasenadsorption auch der Partial- (p_A) bzw. Relativdruck (p/p_0) anstelle der Konzentration aufgetragen werden. Das thermodynamische Gleichgewicht wird durch die Adsorptionsisostere als Linie konstanter Beladungen über der Temperatur und durch die Adsorptionsisobare als Beladung in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem (Partial-) Druck dargestellt. Die am häufigsten gewählte Darstellungsart ist die Adsorptionsisotherme. [76]

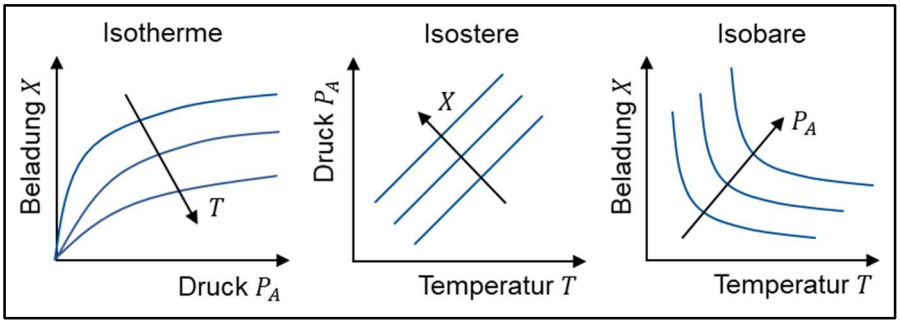

Abbildung 2-4: Thermodynamisches Gleichgewicht bei der Adsorption in Anlehnung an [76]

Zur Klassifizierung der Form der Adsorptionsisotherme definiert die IUPAC sechs Isothermentypen. Isothermenverläufe vom Typ I zeigen mit zunehmender Adsorptiv-Konzentration zunächst einen steilen, nahezu linearen Anstieg und nähern sich anschließend einem Sättigungsplateau. Mathematisch kann der Verlauf mit Langmuir-Isothermen beschrieben werden. Bei Isothermen vom Typ II findet nach Erreichen eines Zwischenplateaus eine Mehrschichtadsorption mit anschließender Kondensation bei hohen Konzentrationen statt. Dieser Typ kann oft mit der BET-Gleichung abgebildet werden. Typ III-Isothermen zeichnen sich durch einen potential-funktionalen Zusammenhang zwischen Adsorbens-Beladung und Adsorptiv-Konzentration aus und es kommt nicht zu einer identifizierbaren Monoschichtbildung. Eine mathematische Beschreibung kann über Freundlich-Gleichungen erfolgen. Mit der BET-Gleichung kann auch eine mathematische Darstellung der wellenförmigen Typ IV-Isotherme mit Zwischenplateau erfolgen. Kapillarkondensation resultiert bei Typ IV und Typ V-Isothermenverläufen in einer Hysterese zwischen Adsorption und Desorption. Typ V-Isothermen zeigen zusätzlich eine s-Form und stellen eine Kombination aus Typ I- und Typ III-Isothermen dar. [76]

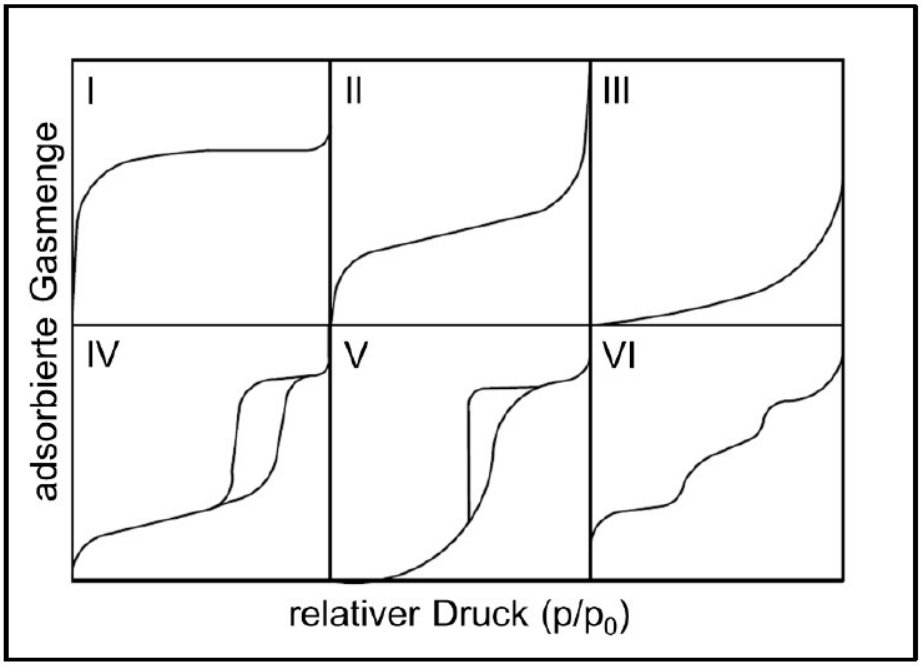

Abbildung 2-5: Gruppierung der physisorptiven Adsorptionsisothermen nach IUPAC [76]

Die Henry-, Langmuir- und Freundlich-Isothermen zählen zu den häufig angewandten Reinstoffisothermen der Gasphasenadsorption und finden auch in dieser Arbeit Verwendung.

Bei der Einkomponentenadsorption verhalten sich alle Komponenten der fluiden Phase bis auf eine Komponente inert. [77]

2.2.1 Henry-Isotherme

Die Henry-Gleichung beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht $X_{GGW}(T)$ als lineare Funktion der Konzentration y_A mit der Henrykonstante $k_H(T)$ als Proportionalitätskonstante. Es wird die Annahme getroffen, dass alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind und besetzt werden können [76]. Es finden keine Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen statt und die Gasphase folgt dem idealen Gasgesetz [77]. Diese Bedingungen sind häufig bei sehr geringen Konzentrationen in der fluiden Phase und entsprechend geringen Beladungen erfüllt [76].

$$X_{GGW}(T) = k_H(T) \cdot y_a \qquad 2\text{-}1$$

Die Henry-Isotherme ist thermodynamisch nicht ableitbar [76].

2.2.2 Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme ist durch Gleichsetzen der Adsorptions- und Desorptionsrate aus der kinetischen Gastheorie herleitbar [76]. In Analogie zur Henry-Isotherme wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und besetzt werden können. Die

fluide Phase folgt dem idealen Gasgesetz. Im Unterschied zur Henry-Isotherme liegt eine begrenzte Anzahl an Adsorptionsplätzen vor. Die Isotherme nähert sich bei hohen Adsorptiv-Konzentrationen asymptotisch einem Sättigungsplateu an, das einer monomolekularen Bedeckung der Adsorbensoberfläche entspricht. Es findet keine Mehrschichtadsorption oder Kapillarkondensation statt. Die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens $X_{GGW}(T)$ bei einer Adsorptiv-Konzentration y_A wird bei der zweiparametrigen Langmuir-Isotherme mit dem Faktor $X_{mon}(T)$ für die monomolekulare Bedeckung und dem energetischen Faktor $b(T)$ angepasst. Letzterer ergibt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption und der Adsorptionsenthalpie [82].

$$X_{GGW}(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot y_a}{1 + b(T) \cdot y_a} \qquad 2\text{-}2$$

2.2.3 Freundlich-Isotherme

Die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes $X_{GGW}(T)$ in Abhängigkeit von der Adsorptiv-Konzentration y_A erfolgt bei der zweiparametrigen Freundlich-Isotherme über die temperaturabhängige Konstante $k_F(T)$ und dem temperaturabhängigen Exponenten $n(T)$ [76].

$$X_{GGW}(T) = k_F(T) \cdot {y_a}^{n(T)} \qquad 2\text{-}3$$

Im Fall energetisch heterogener Oberflächen können konkave, lineare oder konvexe Isothermenformen auftreten, die durch die Freundlich-Isotherme abhängig von dem Zahlenwert $n(T)$ abgebildet werden können. Für ein energetisch homogenes System nimmt der Heterogenitätsparameter den Wert eins an und die Freundlich-Isotherme geht in eine Henry-Gleichung über. Im Fall einer konkaven Isotherme liegen deutlich weniger energetisch hochwertige als minderwertige Plätze vor und der Exponent hat Werte kleiner als eins. Bei einer konvexen Isotherme treten laterale Wechselwirkungen bei höheren Beladungen auf, was durch einen Heterogenitätsparameter größer als eins abgebildet wird [84].

Im Unterschied zur Langmuir-Isotherme konvergiert die Freundlich-Isotherme im Bereich hoher Beladung nicht gegen einen Grenzwert. In dieser Arbeit wird die Adsorption mit Konzentrationen im Spurenbereich betrachtet, weshalb auf die Beschreibung von Isothermenmodellen (z.B. Toth oder Sips) für hohe Beladungen verzichtet wird [84].

2.3 Adsorptions- und Reaktionsenthalpie

Die bei dem exothermen Adsorptionsprozess freiwerdende Energie bzw. Wärme entspricht bei der Physisorption der Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} und bei der Chemisorption der Reaktions-

wärme Δh_R. In beiden Fällen beschreibt sie die Enthalpiedifferenz zwischen dem Gleichgewichtszustand des Adsorptivs in der Gasphase und dem physisorptiven (Abbildung 2-2, Zustand z.3) bzw. chemisorptiven (Abbildung 2-3, Zustand z.4) Adsorptionsgleichgewicht auf der Adsorbensoberfläche.

2.3.1 Adsorptionsenthalpie

Die freiwerdende Adsorptionsenthalpie der Physisorption Δh_{ads} kann experimentell beispielsweise durch sensorgaskalorimetrische oder mikrokalorimetrische Messungen bestimmt oder durch mathematische Methoden berechnet werden. Eine wichtige Berechnungsmethode stellt die Isosterenmethode in Anlehnung an Clausius-Clapeyron dar (Gleichung 2-3). Hier wird ein Gleichgewicht der chemischen Potentiale in Gas und Adsorbatphase und eine Temperaturunabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie vorausgesetzt. [76,84]

$$\Delta h_{Ads} = -R \cdot \left.\frac{\partial \ln\,(p_a)}{\partial \frac{1}{T}}\right|_X \qquad \text{2-4}$$

Zur Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpie wird in einem Isosterenfeld der logarithmierte Partialdruck $ln(p_a)$ gegenüber der inversen Temperatur $1\ T^{-1}$ aufgetragen. Unter der Annahme, dass über den betrachteten Temperaturbereich die Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} konstant ist, kann diese durch Bestimmung der Steigung der Isosteren mittels linearer Regression ermittelt werden (Abbildung 2-6) [76]. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit kann nicht quantifiziert werden, was insbesondere bei stark temperaturabhängigen Systemen zu unrealistischen Adsorptionsenthalpien führt. Auf die Beschreibung der weiteren Berechnungsmethoden, wie die van´t Hoff-Gleichung oder das Polanyi-Potential, wird in dieser Arbeit verzichtet.

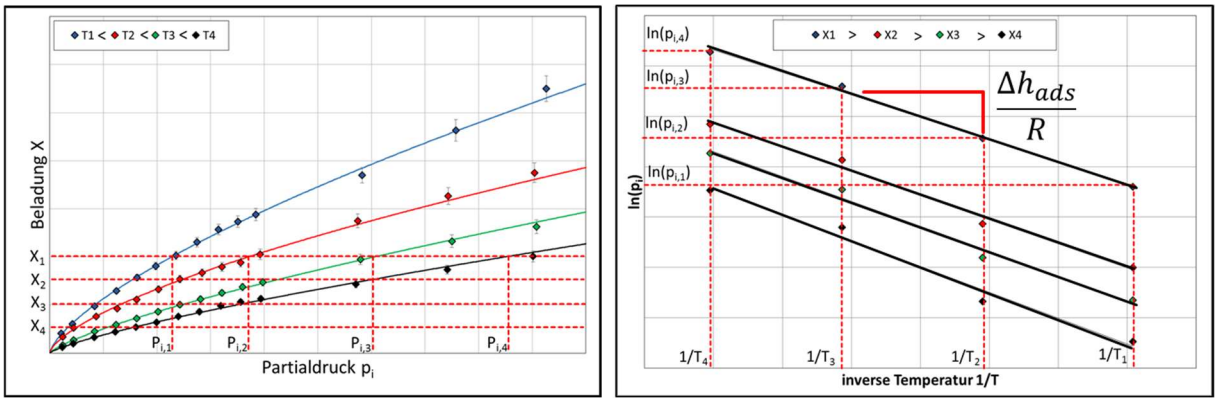

Abbildung 2-6: Darstellung der Ermittlung der isosteren Adsorptionsenthalpie [84]

Die Wertigkeit der Adsorptionsplätze beeinflusst maßgeblich die Adsorptionsenthalpie mit zunehmender Beladung eines Stoffsystems. So werden z.B. im Fall energetisch heterogener Oberflächen zunächst energetisch hochwertige Plätze mit einer hohen Adsorptionsenthalpie

und anschließend energetisch minderwertige Plätze mit einer geringen Adsorptionsenthalpie besetzt. Dementsprechend fällt die Adsorptionsenthalpie mit zunehmender Beladung, bis bei der Kapillarkondensation die Größenordnung der Verdampfungsenthalpie erreicht wird. Im Gegensatz dazu ist bei einem energetisch homogenen System unabhängig von der Beladung eine konstante Adsorptionsenthalpie zu erwarten [84].

2.3.2 Standard-Reaktionsenthalpie

Die Standard-Reaktionsenthalpie Δh^0_R entspricht der molaren Enthalpieänderung beim Übergang von den Reaktanten in ihrem Referenzzustand zu den Produkten in deren Referenzzustand [78]. Im einfachen Fall der Bildung eines Stoffes aus den Elementen im jeweiligen Referenzzustand entspricht die Standard-Bildungsenthalpie Δh^0_B der Standard-Reaktionsenthalpie Δh^0_R. Der Referenzzustand ist die stabilste Form eines Elementes bei der gegebenen Temperatur und einem Druck von 1 bar. Im Referenzzustand ist die Standardbildungsenthalpie eines Elementes bei jeder Temperatur null [78]. Standardbildungsenthalpien für eine Vielzahl von Quecksilberverbindungen sind in [85] tabellarisiert.

Bei komplexen Reaktionen entspricht die Standard-Reaktionsenthalpie nicht der Standardbildungsenthalpie einer Komponente. Für eine komplexe Reaktion könnte modellhaft angenommen werden, dass die Ausgangsstoffe zunächst in die Elemente zerlegt und anschließend zu den Produkten umgesetzt werden. Die Enthalpie der Gesamtreaktion entspricht dann der Bildungsenthalpie bei der Zerlegung der Reaktanten und der Enthalpie der Bildung des Produktes aus den Elementen. [78]

2.4 Kinetik der Adsorption

Unter Kinetik wird die Geschwindigkeit verstanden, mit der die Adsorption oder Desorption ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht ausgleicht [86]. Sieben Teilschritte des Stoff- und Wärmetransportes haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Kinetik bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes (Abbildung 2-7) [76].

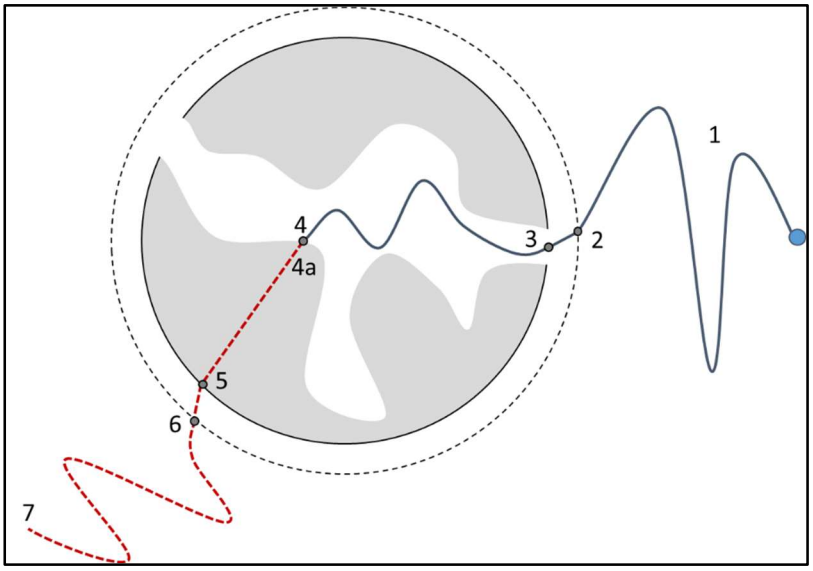

Abbildung 2-7: Wärme- und Stofftransport während des Adsorptionsprozesses [76,84]

Durch konvektiven und diffusiven Stofftransport (1-2) gelangt das Adsorptiv an den äußeren Grenzfilm des Adsorbenskorns. Anschließend diffundieren die Teilchen durch den Grenzfilm (2-3) und durch das Porensystem des Partikels (3-4). Im letzten Teilschritt des Stofftransportes findet die exotherme Anlagerung bzw. Adsorption an der Oberfläche des Adsorbens statt (4-4a) [76]. Der letzte Teilschritt verläuft bei der physisorptiven Adsorption näherungsweise instantan [76]. Die Stofftransportwiderstände im Grenzfilm und im Inneren des Porensystems können daher als die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Physisorption aufgefasst werden und werden im Detail in Kapitel 2.4.1 erläutert. Zwischen dem Zustand der physisorptiven und chemisorptiven Bindung an der Oberfläche muss meist eine Potentialbarriere zum Brechen oder zumindest Dehnen bestehender Bindungen überwunden werden. Die Potenzialbarriere kann klein sein, und die potenzielle Energie des Systems steigt nie über den Wert für unendliche Entfernung des Teilchens von der Oberfläche [78]. Häufig ist die Potentialbarriere groß und es wird eine Aktivierungsenergie für die Adsorption benötigt (siehe Lennard-Jones-Potential, Abbildung 2-3) [83]. In diesem Fall ist die Kinetik der Chemisorption langsam, und die Reaktion stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten chemisorptiven Adsorption mit Diffusionsprozessen dar [78]. Das Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen wird daher zusätzlich zu den Diffusionsmechanismen in Kapitel 2.4.3 beschrieben.

Der exotherme Prozess der physisorptiven und chemisorptiven Adsorption setzt Wärme innerhalb des Porensystems frei, die durch das Adsorbenskorn (4a-5) und den Grenzfilm (5-6) in die fluide Phase gelangt [76].

2.4.1 Diffusionsmechanismen

In Analogie zum Fickschen Gesetz wird für die Diffusionsmechanismen angenommen, dass der Massenstrom $\dot{m}$ des Adsorptivs abhängig vom Diffusionskoeffizienten D_i, der spezifischen Partikeloberfläche A_{sp} und dem Gradienten $\frac{\partial Y}{\partial r}$ als Triebkraft ist. In Abhängigkeit von dem Mechanismus beschreibt die Potentialgröße Y die Totaldruck-, Partialdruck- oder Beladungs-/Konzentrations-Differenz [76].

$$\dot{m} = -D_i \cdot A_{sp} \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \qquad \text{2-5}$$

Im Folgenden werden die Filmdiffusion und Diffusion im Porensystem näher erläutert.

Filmdiffusion

Die Oberfläche eines Adsorbens ist unabhängig von den hydrodynamischen Bedingungen von einer laminaren Grenzschicht umgeben, durch die der Transport nur durch molekulare Diffusion erfolgen kann [87]. Die Filmdiffusion ist der Stoffübergang des Adsorptivs durch diesen partikelumgebenden Grenzfilm [76]. Es wird angenommen, dass der Massenstrom $\dot{m}$ durch den Diffusionskoeffizienten im Grenzfilm D_{Film}, durch die Partikeloberfläche $A_{partikel}$ und dem Gradienten der Konzentration über den Radius $\frac{\partial c_a}{\partial r}$ beschrieben werden kann. Der Konzentrationsgradient kann durch die Differenz der Konzentration in der fluiden Phase c_a und an der Oberfläche des Adsorbens $c_{a,0}$ bezogen auf die Dicke des Grenzfilms δ abgeschätzt werden. Im Stoffübergangskoeffizienten β_{Film} werden der Diffusionskoeffizient und die Dicke des Grenzfilms δ zusammengefasst [76,87]:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{Film} &= D_{Film} \cdot A_{partikel} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \approx D_{Film} \cdot A_{partikel} \cdot \frac{(c_a - c_{a,0})}{\delta} \\ &\approx \beta_{Film} \cdot A_{partikel} \cdot (c_a - c_{a,0}) \end{aligned} \qquad \text{2-6}$$

Inwiefern der Diffusionswiderstand dieses externen Fluidfilms signifikant ist, hängt maßgeblich von der Dicke der Grenzschicht ab, die wiederum durch die Adsorptiv- bzw. Fluideigenschaften und die Strömungsbedingungen um das Adsorbenskorn beeinflusst wird [86,87]. Die Biotzahl der Stoffübertragung Bi_m beschreibt das Verhältnis von der Stofftransportgeschwindigkeit durch den Grenzfilm und der Diffusionsgeschwindigkeit im Porensystem und bietet eine Möglichkeit, den Einfluss der Filmdiffusion abzuschätzen [88].

$$Bi_m = \frac{0{,}357}{2 * \varepsilon_L} \cdot \frac{D_{12}}{D_{eff}} \cdot Re^{1-0{,}359} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \; bei \; 3 < Re < 2000 \qquad \text{2-7}$$

Die Filmdiffusion kann bei Werten der Biotzahl deutlich größer eins vernachlässigt werden [87,88].

Diffusion im Porensystem

Die Diffusion in den Poren besteht aus mehreren sich teilweise überlagernden Diffusionsprozessen. Die Stofftransportwiderstände im Porensystem sind die Knudsendiffusion, die freie Gasdiffusion, die viskose Strömung und die Oberflächendiffusion, die teilweise parallel und teilweise nacheinander ablaufen. Der Porendiffusionsmechanismus der viskosen Strömung wird aufgrund der geringen Gesamtdrücke (1,01 bar) als vernachlässigbar klein eingeschätzt und im Rahmen dieser Arbeit nicht erläutert [76].

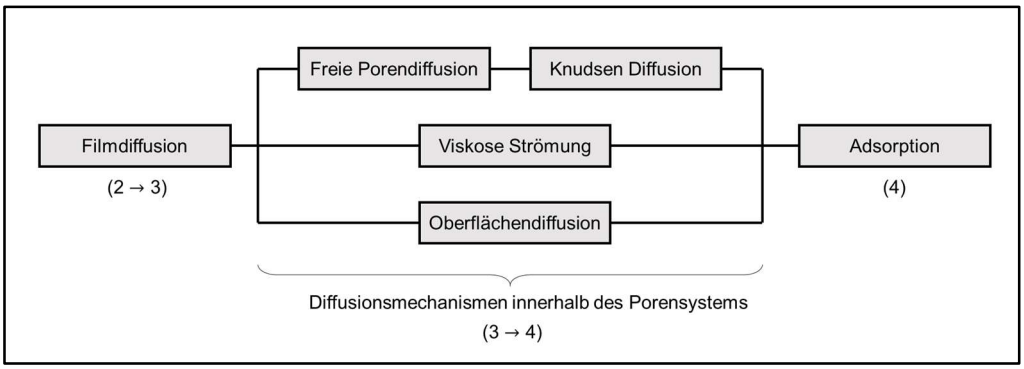

Abbildung 2-8: Diffusionsmechanismen im Porensystem in Anlehnung an [76]

In Anlehnung an das Ficksche Gesetz wird der Massenstrom des Adsorptivs durch die fluide Phase der Porenstruktur des Adsorbens durch das Produkt von dem Porendiffusionskoeffizient in der Gasphase D_p, der spezifischen Oberfläche A_{sp} und dem Konzentrationsgradienten in der Gasphase $\frac{\partial c_a}{\partial r}$ berechnet. [76]

$$\dot{m}_p = D_p(T) \cdot A_{sp} \cdot \frac{\partial c_a}{\partial r} \qquad 2\text{-}8$$

Ist der Porendurchmesser d_{Pore} deutlich kleiner als die freie Weglänge im Gas λ_F ($\frac{\lambda_F}{d_{Pore}}$>10), so bestimmt die Knudsendiffusion den Stofftransport. Die freie Weglänge wird aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet. Die Knudsendiffusion ist ein Diffusionsprozess, bei dem Zusammenstöße zwischen Adsorptiv und Porenwand den Stoffstrom dominieren. Sie wird aus dem Verhältnis des mittleren Porendurchmesser d_{pore} und der Tortuosität der Knudsendiffusion μ_{Kn} berechnet (Gleichung 2-9). Der Tortuositätsfaktor beschreibt die Verlängerung der Diffusionswege durch Umlenkungen und Umwege in den Porenkanälen. [76,86]

$$D_{Kn} = \frac{4}{3} \cdot \frac{d_{Pore}}{\mu_{Kn}} \cdot \sqrt{\frac{R * T}{2\pi * M}} \qquad 2\text{-}9$$

Die freie Porendiffusion bestimmt den Stofftransport, solange der Porendurchmesser d_{Pore} deutlich größer als die freie Weglänge λ_F ist ($\frac{\lambda_F}{d_{Pore}}$<0,1). Hier dominieren die Stöße der

Adsorptiv-Moleküle untereinander. Eine mathematische Beschreibung des Diffusionskoeffizienten erfolgt durch den binären Diffusionskoeffizienten D_{12} des Adsorptivs im Trägergas und den Tortuositätsfaktor der freien Gasdiffusion μ_G. [76,86]

$$D_G = \frac{D_{12} \cdot M}{R * T \cdot \mu_G} \qquad 2\text{-}10$$

Bei Adsorbentien mit multimodaler Porenstruktur befindet sich die freie Weglänge häufig im Bereich des mittleren Porendurchmessers ($0{,}1 < \frac{\lambda_F}{d_{Pore}} < 10$). In diesem Übergangsbereich kommt es zur Überlagerung der freien Porendiffusion und der Knudsendiffusion. Durch die reziproke Addition der freien Gasdiffusion D_G und der Knudsendiffusion D_{Kn} wird in diesem Fall ein Porendiffusionskoeffizient definiert. [76]

$$D_P = \left(\frac{1}{D_{Kn} + D_G}\right)^{-1} \qquad 2\text{-}11$$

Neben dem Stofftransport des Adsorptivs in der fluiden Phase der Pore durch Knudsendiffusion oder freie Gasdiffusion ist ein Transport in der sorbierten Phase längs der Porenwände möglich [86]. Der Massenstrom des Adsorpts durch die sorbierte Phase wird in Anlehnung an das Ficksche Gesetz durch Multiplikation des Oberflächendiffusionskoeffizienten D_S, der Oberfläche der Porenwand A_S und der Konzentrationsdifferenz der sorbierten Phase $\frac{\partial c_{a,s}}{\partial r}$ berechnet [76].

$$\dot{m}_s = D_S(T, c_{a,s}) \cdot A_S \cdot \frac{\partial c_{a,s}}{\partial r} \qquad 2\text{-}12$$

Die Oberflächendiffusion als aktivierter Prozess ist stark temperatur- und konzentrationsabhängig [87]. In der Literatur existieren viele Berechnungsmöglichkeiten für den Oberflächendiffusionskoeffizienten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erläutert werden [87,89].

2.4.2 Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt wird im Geschwindigkeitsgesetz als Funktion der Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Spezies ausgedrückt. Meistens ist die Reaktionsgeschwindigkeit υ proportional zu einer Potenz n_i der Konzentrationen der Reaktanten. Die Konstante k im Potenzansatz ist die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion und ist von der Temperatur abhängig. [78]

$$\upsilon = k(T) \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \ldots \qquad 2\text{-}13$$

Chemische Reaktionen laufen meistens nicht in einem einzigen Schritt, sondern in mehreren Elementarreaktionen mit Beteiligung von einem oder mehreren Molekülen oder Ionen ab. Die

Geschwindigkeit der Bruttoreaktion hängt von dem geschwindigkeitsbestimmenden bzw. langsamsten Schritt im Mechanismus ab. [78]

Reaktionsordnung

Die Potenz einer Komponente n_i im Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion entspricht der Reaktionsordnung in Bezug auf diese Komponente. Die Summe der Ordnungen aller beteiligten Substanzen ist die Gesamtordnung der chemischen Reaktion. Neben ganzzahligen Reaktionsordnungen (z.B. nullter, erster oder zweiter Ordnung) können auch gebrochene Reaktionsordnungen auftreten. [78]

Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Kinetik einer chemischen Reaktion als aktivierter Prozess profitiert meistens von einer Temperaturerhöhung und nimmt mit höheren Temperaturen zu. Dieses Verhalten wird durch die Arrhenius-Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante k erfasst. Die Arrhenius-Parameter sind der präexponentielle Faktor k_0 und die Aktivierungsenergie der Reaktion E_A. [78]

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT} \qquad \text{2-14}$$

Im Verlauf einer chemischen Reaktion steigt die potenzielle Energie der beteiligten Ausgangsstoffe zunächst auf ein Maximum an. In diesem Übergangszustand liegen die Reaktanten in engem Kontakt und stark verzerrt vor und bilden einen sogenannten aktivierten Komplex. Nach Überwinden dieses Übergangszustandes relaxieren die Atome in dem neu entstandenen Produktmolekül, und die potenzielle Energie sinkt auf den Wert des Produktmoleküls (siehe Lennard-Jones-Potenzial, Abbildung 2-2 und 2-3 Zustand z_1 bis z_7). Die Aktivierungsenergie $\mathrm{E_A}$ entspricht der minimalen kinetischen Energie, über die die Ausgangsstoffe verfügen müssen, damit diese Potenzialschwelle überwunden wird und sich Produkte bilden können [78]. Die Reaktion läuft bei einer niedrigen Aktivierungsenergie schnell und bei einer hohen Aktivierungsenergie langsam ab [78,80].

Bei einer bimolekularen Reaktion stoßen zwei Teilchen gegeneinander und erfahren eine Veränderung. In diesem Fall ist der präexponentielle Faktor k_0 ein Maß für die Stoßrate unabhängig von der Energie der einzelnen Stöße. Der Anteil der Stöße, deren kinetische Energie ausreicht, um die Potenzialschwelle der Aktivierungsenergie E_A zu überwinden, damit die Reaktion tatsächlich stattfindet, ist durch die Boltzmann-Verteilung $e^{-E_A/RT}$gegeben. Der Arrhenius-Ansatz mit dem Produkt aus prä-exponentiellem Faktor und der Boltzmann-Verteilung entspricht bei bimolekularen Reaktionen dementsprechend der Rate erfolgreicher Stöße. [78]

Im Fall einer unimolekularen Reaktion zerfällt ein Molekül ohne Beteiligung eines weiteren Reaktanten [78]. Hier entspricht der prä-exponentielle Faktor k_0 der Schwingungsfrequenz der

Bindung. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Schwingung ausreicht, um das bindende Potenzial zu verlassen, indem die Aktivierungsenergie E_A aufgebracht wird, ist durch die Boltzmann-Verteilung $e^{-E_A/RT}$ gegeben [79]. Das Produkt aus prä-exponentiellen Faktor und der Boltzmann-Verteilung entspricht im Fall der unimolekularen Reaktion der Rate erfolgreicher Schwingungen.

2.5 Dynamik des Adsorptionsprozesses

Die Dynamik des Adsorptionsprozesses im Festbett kann anhand von örtlichen und zeitlichen Konzentrations- und Beladungsprofilen untersucht werden. Im einfachsten Fall der isothermen Gasphasenadsorption einer Einzelkomponente i (Trägergas ist inert) mit idealen Strömungsbedingungen bildet sich ein charakteristisches Konzentrationsprofil mit drei Zonen (*GGZ*$_1$, *MTZ* und *GGZ*$_2$) im Adsorber aus. Das Konzentrationsprofil (blaue Kurve) im vertikal durchströmten Adsorber ist in Abbildung 2-9 dargestellt. Zusätzlich sind die vorgegebene Eintrittskonzentration $c_{i,0}$ und die gemessene Austrittskonzentration $c_i(t)$ angegeben. Das Konzentrationsprofil wandert mit der Zeit durch den Adsorber. [76]

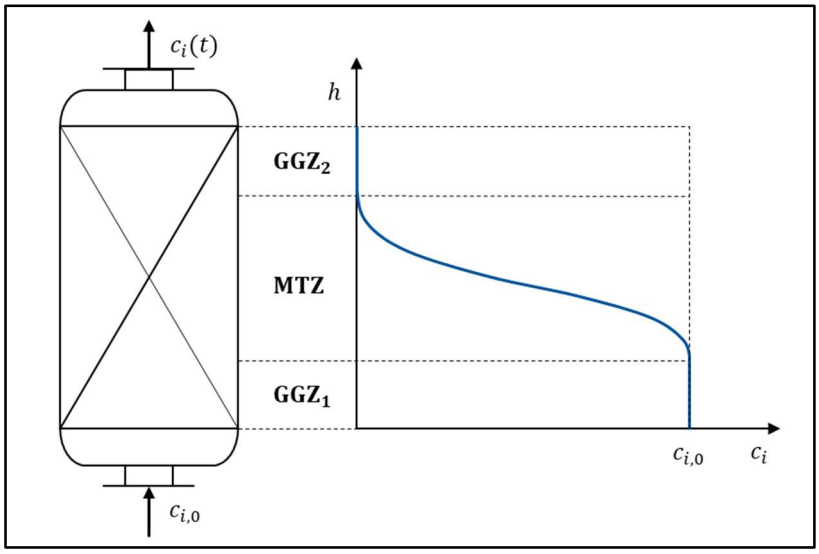

Abbildung 2-9: Konzentrationsfront im Festbettadsorber zum Zeitpunkt t [76,84]

Gleichgewichtszone 1 (GGZ$_1$)

Das Adsorbens ist in dieser Zone gemäß dem thermodynamischen Gleichgewicht vollständig beladen und die Gasphasenkonzentration entspricht der Konzentration am Eingang des Adsorbers. Diese Zone nimmt am Ende der Adsorption den kompletten Adsorber ein. [76]

Massentransferzone (MTZ)

Der Adsorptionsprozess findet ausschließlich in dieser Zone statt, die während des Prozesses durch das Festbett wandert und die Gleichgewichtszone 2 verdrängt. Die stoffspezifische Thermodynamik und Kinetik der Adsorption bestimmen maßgeblich die Form und Breite dieser Konzentrationsfront. [76]

Gleichgewichtszone 2 (GGZ_2)

Das Adsorptiv wird vollständig in der Massentransferzone adsorbiert, weshalb hier die Gasphasenkonzentration der zu adsorbierenden Komponente null ist. Gemäß dem thermodynamischen Gleichgewicht ist diese Zone vollständig unbeladen. [76]

Das Konzentrations- und Beladungsprofil in der Schüttung des Festbetts kann messtechnisch nur schwer erfasst werden. Daher werden für die Ableitung der Dynamik des Adsorptionsprozesses charakteristische Durchbruchskurven aufgezeichnet. Eine Durchbruchskurve ist das zeitabhängige Konzentrationsprofil am Ausgang des Adsorbers bei gegebener Eingangskonzentration. Abbildung 2-10 zeigt die gemessene Ausgangsganzkonzentration $c_i(t)$ normiert auf die Eingangskonzentration $c_{i,0}$ als Funktion der Zeit t. [76]

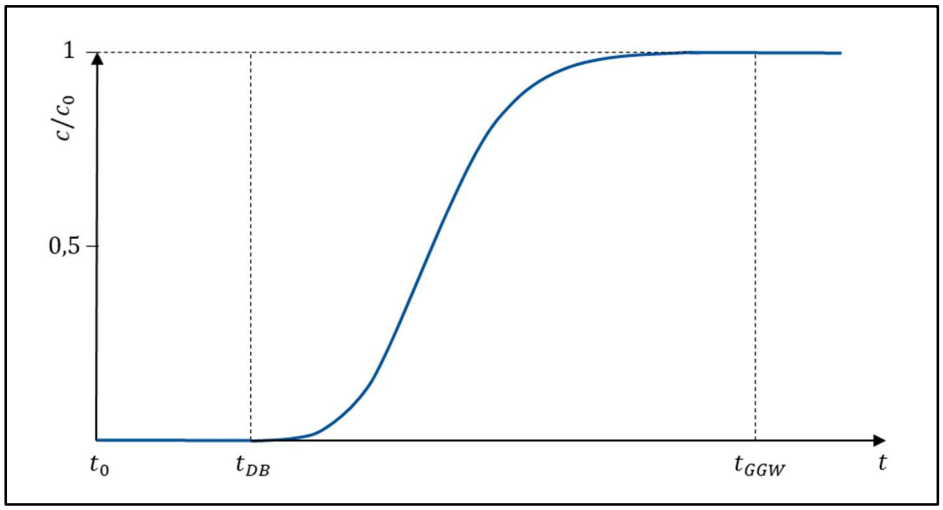

Abbildung 2-10: Verlauf einer charakteristischen Durchbruchskurve [76,84]

Das Adsorptiv wird durch den Adsorptionsprozess im Zeitraum t_0 bis t_{DB} vollständig zurückgehalten, und dementsprechend wird keine Adsorptivkonzentration am Ausgang des Adsorbers detektiert. Die Konzentration steigt erst mit dem Zeitpunkt des Durchbruchs t_{DB} an, und wenn die Massentransferzone das Bettende erreicht hat. In der Massentransferzone steigt die Adsorptivkonzentration an, bis zum Zeitpunkt t_{GGW} der Gleichgewichtszustand erreicht ist und die Ausgangskonzentration der Eingangskonzentration entspricht. Die Breite und Form der

charakteristischen Durchbruchskurve werden stark durch die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption beeinflusst. [76]

3 Modellierung und Simulation dynamischer Adsorptionsprozesse

Zur Simulation dynamischer Adsorptions- und Desorptionsprozesse in einem durchströmten Festbettadsorber werden mathematische Modelle auf Basis eines dispersed-plug-flow-Modells entwickelt. Das Adsorberbett wird in eine feste Anzahl von gleich großen Inkrementen mit der Höhe *dz* unterteilt. Für jedes Inkrement wird ein Satz von partiellen Differentialgleichungen, die Stoff- und Wärmetransportprozesse beschreiben, durch ein Finite-Differenzverfahren nach Euler iterativ gelöst. Durch Lösung des Differentialgleichungssystems aus Massen- und Energiebilanzen wird ein örtliches und zeitliches Profil der Adsorptivkonzentration, Beladung und Temperatur in der fluiden und der festen Phase geliefert. [76]

Folgende Vereinfachungen werden getroffen:

- Idealisierte Pfropfenströmung in der Schüttung
- Ideales Gasverhalten der fluiden Phase
- Einkomponenten-Adsorption (das Trägergas adsorbiert nicht)
- Gleichmäßiger Durchmesser der Adsorbenspartikel
- Vernachlässigung radialer Gradienten von Temperatur und Konzentration
- Druckabfall im Festbett wird nicht berücksichtigt
- Abschätzung des Massentransports durch den äußeren Grenzfilm durch die Sherwood-Korrelation mit dem Filmdiffusionskoeffizienten β_{Film} [89,90]
- Berechnung der axialen Dispersion nach dem Ansatz von Wakao [91]

In den folgenden Abschnitten werden die Massen- und Energiebilanzen sowie die Rahmenbedingungen und Hilfsgleichungen erläutert.

3.1 Massenbilanz der fluiden Phase

In der Massenbilanz der fluiden Phase entspricht der eintretende konvektive und dispersive Massenstrom ($\dot{m}_K$ und $\dot{m}_D$) der Summe aus austretenden konvektiven und dispersiven Massenströmen unter Berücksichtigung der zeitlichen und örtlichen Änderungen plus einem Speicher- und Austauschterm zwischen fluider und fester Phase. [76,92]

$$\dot{m}_K + \dot{m}_D = \dot{m}_K + \frac{\partial \dot{m}_K}{\partial z} dz + \dot{m}_D + \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz + d\dot{m}_{Ads} + \frac{\partial}{\partial t}(c_a \cdot \varepsilon_L \cdot A \cdot dz) \qquad 3\text{-}1$$

Durch Einsetzen entsprechender Gleichungen für den Massenstrom und durch Umstellungen wird die Massenbilanz der fluiden Phase berechnet (siehe Literaturstelle [76,92]):

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D_{ax}\frac{\partial^2 c_a}{\partial z^2} - \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L}\frac{\partial c_a}{\partial z} - \frac{c_a}{A \cdot \varepsilon_L}\frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} - \rho_s \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L}\frac{\partial X}{\partial t} \qquad 3\text{-}2$$

Parameter c bezeichnet die Hg^0-Konzentration in der fluiden Phase, D_{ax} den axialen Dispersionskoeffizienten, $\dot{V}_G$ den Volumenstrom, ε_L den Lückengrad der Schüttung, A_{sp} die spezifische Partikeloberfläche in der Schüttung, ρ_s die scheinbare Partikeldichte und A den Kolonnenquerschnitt.

3.2 Massenbilanz der festen Phase

3.2.1 Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption

Bei der physikalischen Adsorption ist der Anlagerungsschritt des Quecksilbers schnell und die Diffusion innerhalb des Porengefüges limitiert den dynamischen Prozess [76]. Zur Beschreibung des Stoffübergangs können verschiedene Modellansätze verwendet werden, die im Rahmen dieser Arbeit in Kinetik- und Diffusionsmodelle gruppiert werden. Die Modelle unterscheiden sich im Detailgrad der Beschreibung und dementsprechend im numerischen Aufwand zur Lösung des Differentialgleichungssystems.

Kinetisches Modell (Linear-Driving-Force-Ansatz)

Bei dem LDF-Ansatz werden alle Stofftransportwiderstände in einen hypothetischen Grenzfilm ausgelagert und in einem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten k_{eff} zusammengefasst. Die Triebkraft des Adsorptionsprozesses ist die Differenz zwischen der zur momentan gegebenen Hg^0-Konzentration gehörenden Gleichgewichtsbeladung X_{GGW} und der zu dieser Zeit erreichten Beladung X. A_{sp} steht für die spezifische Oberfläche der Adsorbenspartikel. [76]

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{eff} \cdot \frac{A_{sp}}{\rho_s} \cdot (X_{GGW} - X) \qquad 3\text{-}3$$

Für die Herleitung der Diffusionsmodelle wurden zwei Annahmen getroffen. Erstens werden in den Diffusionsmodellen die Stofftransportmechanismen über eine Vereinfachung der Maxwell-Stefan-Diffusion für den Grenzfall der Fickschen Diffusion abgebildet (Gleichung 3-4) [87]. Die Vereinfachung ist möglich, weil es sich bei den betrachteten Stoffsystemen um nahezu ideal verdünnte Systeme handelt, die durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden können. [92]

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_a}{\partial r}\right) \qquad 3\text{-}4$$

Dabei bezeichnet c_a die Hg^0-Konzentration in der fluiden Phase und r den Partikelradius. Der Konzentrationsgradient entlang des Partikelradius für jede Phase wird als Triebkraft angenommen. Zweitens wird der Stofftransport als in Reihe geschaltete Grenzfilm- und Porendiffusion

aufgefasst. Eine ausführliche Herleitung der Diffusionsmodelle und Beschreibung der getroffenen Annahmen ist in [92] zu finden.

Homogenes Diffusionsmodell

Im homogenen Diffusionsmodell wird der effektive Stoffdurchgangskoeffizient k_{eff} des LDF-Ansatzes in einen Anteil der Filmdiffusion und einen Anteil der Diffusion innerhalb des Porengefüges unterteilt. [86,92–94]

$$k_{eff} = \frac{\rho_s}{A_{sp}} \cdot \frac{15}{r^2} \cdot \frac{D_{eff}}{\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial X}{\partial c_a}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_p \cdot 15 \cdot D_{eff}}{r^2 \cdot \beta_{Film} \cdot A_{sp}}} \qquad 3\text{-}5$$

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} fasst sämtliche Diffusionsmechanismen im Inneren des Porensystems in einem Parameter zusammen. Der Einfluss der Thermodynamik auf die Adsorptionsdynamik wird durch die reziproke Abhängigkeit von der Isothermensteigung $\frac{\partial X}{\partial c_a}$ berücksichtigt. ρ_p steht für die Feststoffdichte des Adsorbens und ε_p für die Porosität des Adsorbens. Der Beitrag der externen Filmdiffusion auf den Stoffdurchgangskoeffizienten k_{eff} wird durch den Parameter β_{Film} geprägt, der durch den Ansatz von Wakao und Kaguei abgeschätzt wird. [90]

$$\beta_{Film} = \frac{D_{12}}{d_p} \cdot \left(2 + 1{,}1 \cdot Re^{0{,}6} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}\right) \qquad 3\text{-}6$$

Dabei beschreibt D_{12} den Diffusionskoeffizienten für die freie Gasdiffusion des Adsorptivs Hg^0 in N_2, der empirisch nach Massman [95] bestimmt wurde.

$$D_{12} = 1.211 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right) \cdot \left(\frac{T_G}{T_0}\right)^{1.81} \qquad 3\text{-}7$$

p_0 und T_0 stehen für den Druck und die Temperatur unter Normbedingungen.

Heterogenes Diffusionsmodell

Im heterogenen Diffusionsmodell ist eine Differenzierung der einzelnen Mechanismen möglich. Hierzu wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} aus der Summe der Diffusionsmechanismen in der Gasphase und in der adsorbierten Phase auf der Partikeloberfläche formuliert. [92]

$$D_{eff} = \frac{D_P}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s}{\mu_s} \cdot \frac{\rho_p}{\varepsilon_P} \cdot \frac{\partial X}{\partial c_a} \qquad 3\text{-}8$$

Dabei beschreibt D_S die Oberflächendiffusion und μ die Tortuositäten. Die Abhängigkeit der Oberflächendiffusion von der Thermodynamik wird durch die Isothermensteigung $\frac{\partial X}{\partial c}$ berücksichtigt. Die Diffusion in der Gasphase wird durch den Diffusionskoeffizienten D_P dargestellt, der sich aus der reziproken Summe von freier Gasphasendiffusion D_{12} und Knudsendiffusion D_{kn} berechnen lässt. [87]

$$D_{pore} = \left(\frac{\mu_{Kn}}{D_{Kn}} + \frac{\mu_G}{D_{12}}\right)^{-1} \qquad 3\text{-}9$$

Die Knudsen-Diffusion in Schlitzporen wird mit dem Ansatz von Karger (Gleichung 3-10) berechnet [87].

$$D_{kn} = \frac{4}{3} \cdot \frac{d_{pore}}{\mu_{Kn}} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T_G}{2\pi \cdot M}} \qquad 3\text{-}10$$

Der Parameter M bezeichnet die molare Masse. Der durchschnittliche Porendurchmesser des Adsorbens d_{pore} wird aus der Porenweitenverteilung berechnet. Die Tortuositätsfaktoren μ_{Kn} und μ_G werden mit dem Ansatz von Akanni et al. [96] für die Diffusion in Aktivkohle abgeschätzt (Gleichung 3-11 und Gleichung 3-12). Da es keinen Ansatz für den Tortuositätsfaktor der Oberflächendiffusion μ_s gibt, wird dieser gleich dem Tortuositätsfaktor der Knudsen-Diffusion gesetzt.

$$\mu_G = 1 + 0.5 \cdot (1 - \varepsilon_P) \qquad 3\text{-}11$$

$$\mu_{Kn} = \frac{\varepsilon_P}{0.4 \cdot \varepsilon_P - 0.0328} \qquad 3\text{-}12$$

3.2.2 Chemisches Modell der temperaturabhängigen Gasphasendesorption

Bei der Chemisorption ist im Vergleich zur physisorptiven Adsorption der Anlagerungsschritt meistens langsam und die intrapartikuläre Diffusion im Vergleich schnell [80]. Die chemische Reaktion stellt daher häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der chemisorptiven Ad- und Desorption dar, weshalb Reaktionsgeschwindigkeiten anstelle von Stofftransportmodellen für die Herleitung der Massenbilanz der festen Phase genutzt werden.

Für die Modellierung der temperaturabhängigen Gasphasendesorption wird die Beladung des Adsorbens *X(t)* in der Literatur häufig aus dem Vergleich der gemessenen Konzentration $c(t)$ mit der Eingangskonzentration mittels einer Integration berechnet. Alternativ kann die Beladung auch direkt gravimetrisch bestimmt werden [97]. Mit der monomolekularen Beladung X_{mon} ergibt sich der Bedeckungsgrad $\theta(t) = \frac{X(t)}{X_{mon}}$. Die Desorptionsrate r wird als Ableitung des Bedeckungsgrades nach der Zeit $\frac{d\theta}{dt}$ berechnet. Gängige Auswertemethoden der TPD-

Experimente am Einzelkorn oder mit kleineren Probenmengen basieren auf der Polanyi-Wigner-Gleichung, die die thermische Desorption über eine einfache Potenz-Kinetik beschreibt (Gleichung 3-13). Bei einer Temperaturrampe ist die Temperatur über die Steigung $\frac{dT_G}{dt} = \beta$ mit der Zeit verknüpft. [98]

$$r(\theta) = -\frac{d\theta}{dt} = k_0(\theta) \cdot \theta^n \cdot \exp\left[-\frac{E_A(\theta)}{R \cdot T_G}\right] \qquad 3\text{-}13$$

Dabei bezeichnet n die Reaktionsordnung der Desorptionsreaktion. Gewöhnlich wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie E_A und der prä-exponentielle Faktor k_o unabhängig vom Bedeckungsgrad sind. Durch Logarithmieren erhält man aus der Polanyi-Wigner-Gleichung die Form einer Geradengleichung:

$$\ln\big(r(\theta)\big) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_G} + \ln(k_0 \cdot \theta^n) \qquad 3\text{-}14$$

Die logarithmierte Desorptionsrate wird gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen [98]. Aus der Steigung $m = \frac{-E_A}{R}$ der Gerade kann die Aktivierungsenergie E_A der Desorption und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate $b = \ln(k_0 \cdot \theta^n) = n \cdot \ln(\theta) + \ln(k_0)$ der prä-exponentielle Faktor k_0 der Desorption berechnet werden. Zur Überprüfung der oben getroffenen Annahme wird die Aktivierungsenergie mehrfach aus TPD-Versuchen im gleichen Stoffsystem mit unterschiedlicher Anfangsbeladung bestimmt. Wenn man beim Plot der Aktivierungsenergien gegen die initiale Beladung eine Horizontale erhält, ist die Aktivierungsenergie tatsächlich unabhängig von der Beladung. [98,99]

Weil bei der Hg^0-Adsorption aufgrund sehr langsamer Adsorptionskinetik und sehr hoher Kapazität imprägnierter Aktivkohlen für Hg^0 häufig nicht bis ins Gleichgewicht gemessen werden kann, kann keine monomolekulare Beladung bestimmt werden. Aus diesem Grund wird bei der Beschreibung der Desorptionsrate anstelle des Bedeckungsgrades die Beladung in Analogie zum Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen verwendet. Zusätzlich wird angenommen, dass die durch die chemische Reaktion entstandenen Quecksilberverbindungen ausschließlich zu Hg^0 zerfallen, die Reaktionsenthalpie aufgrund geringer Beladungen keinen Einfluss auf das Gleichungssystem hat und die Re-Adsorption von Hg^0 vernachlässigt werden kann. Dann erhält man Gleichung 3-15 für die Desorptionsrate und als Massenbilanz für die feste Phase, wobei X der Beladung des Adsorbens und dementsprechend der Konzentration des adsorbierten Quecksilbers an der Oberfläche der Aktivkohle entspricht.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{R \cdot T_G}\right] \cdot X^n \qquad 3\text{-}15$$

In der Gleichnung bezeichnet k_0 den prä-exponentiellen Faktor der jeweiligen Desorptionsreaktion, E_A die Aktivierungsenergie und n die Reaktionsordnung.

Treten bei der temperaturabhängigen Gasphasendesorption von Hg^0 mehrere Peaks auf, setzt sich die Massenbilanz der festen Phase aus mehreren Termen zusammen.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial X_1}{\partial t} + \frac{\partial X_2}{\partial t} + \cdots + \frac{\partial X_i}{\partial t} \qquad 3\text{-}16$$

Jeder Term steht für die Desorptionsrate eines einzelnen Adsorptionsmechanismus und kann mit Gleichung 3-15 beschrieben werden.

3.3 Energiebilanzen

Da in dieser Arbeit die Adsorption im Spurenbereich untersucht und dementsprechend nur wenig Wärme freigesetzt wird, kann die Adsorption isotherm simuliert und dabei auf Energiebilanzen verzichtet werden. Für den Fall der nicht-isothermen Adsorption und bei der Desorption müssen Energiebilanzen berücksichtigt werden. Die beschriebenen Energiebilanzen sind an die Literaturstelle [76] angelehnt.

In der Energiebilanz der festen Phase werden die instationär gespeicherte Wärme Q_{Sp}, der Wärmeübergang im Adsorptionsstrom $\dot{Q}_{W\ddot{U}}$ und der Energieaustausch zwischen der Gas- und festen Phase $\dot{Q}_{Ads}$ berücksichtigt (Abbildung 3-1 links). Die Energiebilanz der fluiden Phase enthält den energetischen Austausch zwischen fester und fluider Phase $\dot{Q}_{W\ddot{U}}$, die Transportterme der Konvektion $\dot{Q}_K(z) - \dot{Q}_K(z + dz)$ und der Dispersion $\dot{Q}_D(z) - \dot{Q}_D(z + dz)$ und den Energieeintrag durch den Wärmestrom der festen Phase $\dot{Q}_{Ads}$. Zusätzlich werden der Speicherterm Q_{Sp} der fluiden Phase und der Wärmeverlust über die Adsorberwand $\dot{Q}_V$ berücksichtigt (Abbildung 3-1 Mitte). Der Wärmeeintrag im Adsorber über die Rohrwand wird in einer weiteren Energiebilanz beschrieben, die einen Term für die Wärmespeicherung in der Wand Q_{sp}, einen Wärmeübergangsterm von der Wand zur Umgebung $\dot{Q}_{W\ddot{U},a}$ und einen Wärmeübergangsterm vom Inneren des Adsorbers zur Wand $\dot{Q}_{W\ddot{U},i}$ enthält (Abbildung 3-1 links).

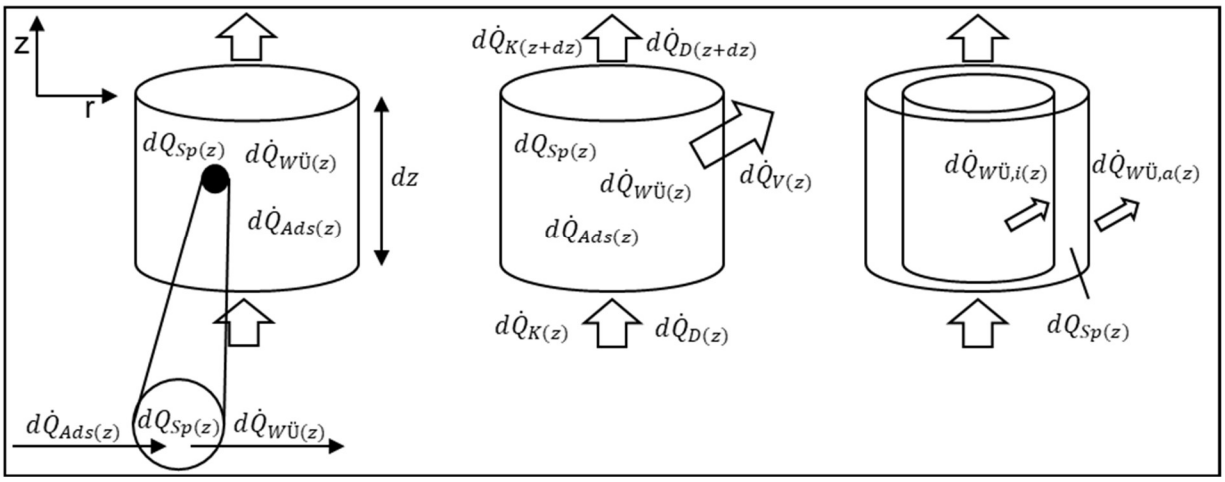

Abbildung 3-1: Bilanzraum für die Energiebilanzen der festen Phase, der fluiden Phase und der Wand in Anlehnung an [76]

Mit Einsetzen der Massenbilanzen und Energiebilanzen ergeben sich nach einigen Umformungen folgende Gleichungen für die Energiebilanz der festen Phase $\frac{\partial T_S}{\partial t}$ (Gleichung 3-17), der Fluiden Phase $\frac{\partial T_G}{\partial t}$ (Gleichung 3-18) und der Wand $\frac{\partial T_W}{\partial t}$ (Gleichung 3-19). Die ausführlichen Herleitungen der Energiebilanzen sind im Anhang A 1 beschrieben.

$$\frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{-\alpha_p \cdot A_{sp}}{\rho_S \cdot (c_{p,S} + X \cdot c_{p,A})} \cdot (T_S - T_G) + \frac{\Delta h_{Ads}}{M_A \cdot (c_{p,S} + X \cdot c_{p,A})} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \qquad 3\text{-}17$$

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} \cdot \frac{T_G}{A \cdot \varepsilon_L} - \frac{\partial \rho_G}{\partial z} \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot T_G}{A \cdot \varepsilon_L \cdot \rho_G} - \frac{\partial T_G}{\partial z} \cdot \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L}$$

$$+ \frac{\lambda_D}{\rho_G \cdot c_{p,G}} \cdot \frac{\partial^2 T_G}{\partial (z)^2} + \frac{\alpha_p \cdot (1-\varepsilon_L) \cdot A_{sp}}{\rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} \cdot (T_S - T_G) \qquad 3\text{-}18$$

$$-\frac{\rho_S \cdot (1-\varepsilon_L) \cdot c_{p,A}}{\rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} \cdot (T_S + T_G) \cdot \frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\alpha_{w,i}}{d_i \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} \cdot (T_G - T_W)$$

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \frac{4}{(d_a^2 - d_i^2) \cdot c_{p,W} \cdot \rho_W} \left(\alpha_{w,i} \cdot d_i \cdot (T_G - T_W) - \alpha_{w,a} \cdot d_a \cdot (T_W - T_U)\right) \qquad 3\text{-}19$$

Die Parameter α_p, $\alpha_{w,i}$ und $\alpha_{w,a}$ stehen für die Wärmeübergangskoeffizienten von der fluiden in die feste Phase, von der Gasphase an die Adsorberinnenwand und von der Adsorberaußenwand in die Umgebung. Die Größen $c_{p,s}$, $c_{p,A}$, $c_{p,G}$ und $c_{p,W}$ bezeichnen die spezifischen Wärmekapazitäten des Adsorbens, des Adsorptivs, der Gasphase und der Adsorberwand. Zusätzlich werden die Dichte der Gasphase ρ_G und der Wand ρ_W und der dispersive Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ_D verwendet. d_a und d_i sind die Durchmesser der Wand außen und innen des Adsorbers.

3.4 Rahmenbedingungen und Hilfsgleichungen

Zur Lösung des aufgestellten Differentialgleichungssystems aus Massen- und Energiebilanzen werden Anfangs- und Randbedingungen vorgegeben [76]. Zum Zeitpunkt $t = 0$ gelten folgende Anfangsbedingungen:

$$c_a(z, t = 0) = 0 \tag{3-20}$$

$$T_S(z, t = 0) = T_0 \tag{3-21}$$

$$T_G(z, t = 0) = T_0 \tag{3-22}$$

Bei der Simulation der physisorptiven Adsorption liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht ohne Beladung des Adsorbens in den Inkrementen vor.

$$X(z, t = 0) = 0 \tag{3-23}$$

Für die Simulation der temperaturabhängigen Gasphasendesorption wird angenommen, dass eine initiale Beladung mit homogener Verteilung innerhalb des Adsorbers vorliegt.

$$X(z, t = 0) = X_{initial} \tag{3-24}$$

Für das nullte Berechnungsinkrement werden folgenden Annahmen getroffen:

$$\dot{V}_G(z = 0, t) = \dot{V}_{G,ein} \tag{3-25}$$

$$\rho_G(z = 0, t) = \rho_{G,ein} \tag{3-26}$$

$$c(z = 0, t) = c_{i,ein} \tag{3-27}$$

$$T_G(z = 0, t) = T_{G,ein} \tag{3-28}$$

Für die Simulationen wird ein halboffenes Modell ohne Rückströmungen in den Adsorber verwendet, d.h. die Terme für Dispersion und Wärmeleitung entfallen.

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}(z = L, t) = 0 \tag{3-29}$$

$$\frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2}(z = L, t) = 0 \tag{3-30}$$

Zusätzlich werden einige Hilfsgleichungen und –größen benötigt, die ausführlich in Anhang A 2 beschrieben sind:

- die Änderung des Volumenstroms in Abhängigkeit des Inkrements dz
- der axiale Diffusionskoeffizient für die Dispersion der Gasphase
- der Diffusionskoeffizient des Adsorptivs im Trägergas

- die Fluiddichte
- die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten
- die Strömungsgeschwindigkeit
- die Wärmeübergangskoeffizienten
- der temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
- die temperaturabhängige dynamische Viskosität

3.5 Methodik der Simulation

Bei der Simulation der physikalischen Gasphasenadsorption werden beim homogenen Diffusionsmodell der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} und beim heterogenen Diffusionsmodell der Oberflächendiffusionskoeffizient D_S als Fit-Parameter verwendet. Bei der Simulation der temperaturabhängigen Gasphasendesorption werden der prä-exponentielle Faktor k_0, die Aktivierungsenergie E_A und die Reaktionsordnung n an experimentell gemessene Kurven angepasst. Hierzu wird im Solver ein Werkzeug zur automatischen Anpassung von einem oder mehreren Fit-Parametern an hinterlegte Datensätze verwendet. Das Werkzeug variiert iterativ die Fit-Parameter mit dem Ziel die Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Kurve von den Messpunkten zu minimieren. Als Abbruchkriterium für die Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird das Bestimmtheitsmaß R^2 mit einem Wert von 0,9999 genutzt.

4 Experimentelles

Für die experimentellen Untersuchungen wurde eine Versuchsanlage für die systematische Untersuchung des komplexen Adsorptionsprozesses von Hg^0 an kommerziellen Aktivkohlen aufgebaut und in Betrieb genommen. Das eingesetzte Stoffsystem und die entwickelte Versuchsanlage mit Versuchsdurchführung sowie der experimentelle Fehler und die Reproduzierbarkeit der Messungen werden im Folgenden beschrieben.

4.1 Stoffsysteme

Wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert werden im industriellen Anwendungsfeld überwiegend Aktivkohlen für die physisorptive und chemisorptive Quecksilberadsorption eingesetzt.

4.1.1 Aktivkohlen

Aktivkohle gehört zur Gruppe der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien und wird aus organischen Materialien, wie z.B. Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Torf oder Nussschalen hergestellt [76]. In thermischen und chemischen Aktivierungsprozessen können gezielt die Porenstruktur, das Porenvolumen, die Größe der inneren Oberfläche sowie die Oberflächenchemie eingestellt werden. Bei der thermischen Aktivierung werden reaktive Gase (z.B. Wasserdampf oder Kohlendioxid) eingesetzt [76,100]. Die chemische Aktivierung erfolgt mit Säuren (z.B. Phosphorsäure). Die chemische Struktur der Oberfläche hängt von den Aktivierungsparametern (Aktivierungszeit, Aktivierungstemperatur und Aktivierungsart) und dem Ausgangsmaterial ab [76]. Die poröse Struktur der Aktivkohlen ist multimodal mit Oberflächen von 200 bis 1500 $m^2\ g^{-1}$ und Porenvolumina von 0,2 bis 0,6 $cm^3\ g^{-1}$, wobei im Bereich der Gasphasenadsorption häufig Aktivkohlen mit einem hohen Mikroporenanteil verwendet werden [100]. Neben der Hauptkomponente Kohlenstoff (ca. 95 %) besteht Aktivkohle vor allem aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Mineralien (Asche) [76,101]. Der Kohlenstoff liegt überwiegend in einer graphitähnlichen Plattenstruktur vor, die Heteroatome und Fehlstellen enthält und daher unregelmäßig aufgebaut ist. Die Oberfläche von Aktivkohlen ist weitgehend unpolar. Aktive polare Zentren werden gebildet, wenn Sauerstoff und Wasserstoff während des Aktivierungsprozesses kovalente Bindungen mit nicht-abgesättigten Kohlenstoffatomen eingehen [101].

Thermische Aktivierung

Die gängige thermische Aktivierung erfolgt bei 800 bis 1000 °C mit H_2O oder CO_2 [76]. Die Reaktionen der beiden Moleküle mit Kohlenstoff sind endotherm [102]:

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad \Delta H = +117\ kJ\ mol^{-1} \tag{4-1}$$

$$C + CO_2 = 2CO \quad \Delta H = +159\ kJ\ mol^{-1} \tag{4-2}$$

Die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasser beschreibt die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion. [102]

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -41\ kJ\ mol^{-1} \tag{4-3}$$

Bei den Reaktionen von Wasser und Kohlendioxid mit Kohlenstoff werden funktionelle Sauerstoffgruppen an der Oberfläche der Aktivkohlen gebildet. Wenn Wasser auf zur Verfügung stehende Kohlenstoffatome C_f trifft, werden zunächst adsorbierte Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe $C(O)$ und Wasserstoff gebildet (Gleichung 4-4). Die Komplexe können als Kohlenmonoxid desorbieren (Gleichung 4-5) oder als stabilisierte funktionelle Sauerstoffgruppen zurückbleiben. Zusätzlich können Kohlenstoff-Wasserstoff-Komplexe an der Oberfläche entstehen (Gleichung 4-6). [102]

$$C_f + H_2O = C(O) + H_2 \tag{4-4}$$

$$C(O) = CO \tag{4-5}$$

$$2C_f + H_2 = 2C(H) \tag{4-6}$$

Wenn Kohlendioxid auf zur Verfügung stehende Kohlenstoffatome C_f trifft, werden zunächst adsorbierte Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe $C(O)$ und Kohlenmonoxid gebildet (Gleichung 4-7). Die Komplexe können ebenfalls als Kohlenmonoxid desorbieren (Gleichung 4-8) oder als stabilisierte funktionelle Sauerstoffgruppen zurückbleiben. [102]

$$C_f + CO_2 = CO + C(O) \tag{4-7}$$

$$C(O) = CO \tag{4-8}$$

Chemische Aktivierung

In der industriellen Anwendung wird die chemische Aktivierung mit Phosphorsäure (H_3PO_4) nahezu ausschließlich an Holzkohle durchgeführt und das Produkt findet Anwendung bei Entfärbungsprozessen. Nach der Aktivierung mit Säure befinden sich noch viele Säure-Reste in der Aktivkohle, weshalb die Kohle mit viel Wasser gewaschen werden muss. Holzkohle ist schwarz, was ein Indikator für eine ausgeprägte Graphitstruktur der Aktivkohle ist. Es liegen Holzreste in der Kohle vor, deren Struktur von der Phosphorsäure verändert wird. Es wird vermutet, dass die Säure nur einen geringen Einfluss auf die Graphitstruktur hat. Im Wesentlichen ist Holz ein komplexes Fasermatrix-Verbundmaterial aus natürlichen Polymeren, bei

dem das Fasergerüst aus kristallinen Cellulose-Mikrofibrillen mit einem Durchmesser von 2-5 nm besteht. Die Biopolymere bestehen in der Regel aus 42-50 % Cellulose, 19-25 % Hemicellulose und 16-25 % Lignin. [102]

Phosphorsäure verändert während des Aktivierungsprozesses die Holzkohle auf zwei Arten:

(i) als saurer Katalysator bei der Bindungsspaltung

Die glucosidische Bindung der Cellulose wird dabei gespalten. Weiterhin kommt es zu einer säurekatalysierten Hydrolyse von Etherbindungen im Lignin zu Ketonen. Gleichzeitig beobachtet man die Ausbildung von Querverbindungen durch Prozesse, wie z.B. Zyklisierung und Kondensation. [102]

(ii) Einbau des Phosphors in Form von an Kohlenstoff gebundenen Phosphaten in die organische Struktur

Der Einbau von Phosphatgruppen führt zu einer Ausdehnung der Struktur mit neuen Zugangsporen. Bei Temperaturen über 450 °C werden die Phosphatbindungen thermisch instabil. Dabei verringert sich die Vernetzungsdichte und es kommt zu einem Wachstum von polyaromatischen Clustern, wodurch eine dichtere gepackte Struktur mit einer Reduzierung der Porosität entsteht. [102]

TPD-Versuche haben gezeigt, dass an der Oberfläche der Aktivkohlen Carbonylgruppen vorliegen. [102]

Auswahl geeigneter Adsorbentien

Für die Ad- und Desorptionsmessungen in dieser Arbeit wurden Aktivkohlen der Firma Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG mit den Produktbezeichnungen CSC AK 02 - CSC AK 06 und der Firma Cabot Corporation mit der Produktbezeichnung GCN 830 Plus ausgewählt. Bei den Namen der Produkte der Firma Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG handelt es sich nicht um die handelsüblichen Bezeichnungen. Bis auf die Aktivkohle GCN 830 Plus (Zylinderform) liegen alle Proben in Granulatform mit einer Partikelgröße zwischen 1,6 und 2,0 mm als nicht imprägnierte Aktivkohlen vor. Ausschließlich das Produkt CSC AK 06 ist mit Schwefel imprägniert. Tabelle 4-1 zeigt einige wichtige Eigenschaften der Aktivkohlen.

Tabelle 4-1: Chemische Zusammensetzung und strukturelle Eigenschaften von CSC AK 02 - CSC AK 06 und GCN 830 Plus

Probe	Rohstoff	Aktivierung	BET-Oberfläche ($m^2 g^{-1}$)	Aschegehalt (m-%)	C	S	N	H	O
					(m-%)				
CSC AK 02	Steinkohle	Wasserdampf	676	13,8	73,5	0,40	0,62	1,3	10,4
CSC AK 03	Steinkohle	Wasserdampf	873	10,7	85,7	0,64	0,40	0,41	2,1
CSC AK 04	Anthrazit	Wasserdampf	1076	10,7	87,4	0,24	0,32	0,53	0,8
CSC AK 05	Kokosnuss	Säureaktiviert	1103	2,9	90,4	0,44	0,23	0,51	5,5
CSC AK 06	CSC AK 04 + S	Wasserdampf	154	10,5	60,0	24,6	0,62	0,63	3,6
GCN 830 Plus	Kokosnuss	Wasserdampf	1116	Asche reduziert	96,0	0	0	0,3	2,8

CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 06 wurden aus Steinkohle durch Aktivierung mit Wasserdampf hergestellt. CSC AK 06 basiert auf CSC AK 04 und ist mit elementarem Schwefel imprägniert. Die Art der Imprägnierung deutet darauf hin, dass auf der Oberfläche der Aktivkohle nur elementarer Schwefel vorhanden ist. CSC AK 05 und GCN 830 Plus basieren auf Kokosnussschalen und wurden mit Wasserdampf aktiviert. Darüber hinaus wurde GCN 830 Plus mit Salzsäure gewaschen, um die Asche zu reduzieren. Das Hauptelement der Adsorbentien ist Kohlenstoff sowie geringe Mengen an Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel (bis auf CSC AK 06). Man findet folgende Reihenfolge im Sauerstoffgehalt, wobei ein hoher Sauerstoffgehalt ein Indikator für das Vorhandensein von funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche ist:

CSC AK 04 < CSC AK 03 < GCN 830 Plus < CSC AK 05 << CSC AK 02

Mit einem volumetrischen Messgerät (*Belsorp-Max* der Firma *Bel-Japan, Inc.*) wurden zur Charakterisierung der Adsorbentien Stickstoffisothermen bei 77 K gemessen. Die Aktivkohlen wurden vor Beginn der Messung etwa zwei Stunden lang unter Vakuum (< 10^{-3} Pa) bei 175 °C

aufbereitet. Um den Schwefelgehalt der Aktivkohle CSC AK 06 zu erhalten, musste auf eine Konditionierung verzichtet werden. Die Adsorption von Wasser an der Oberfläche wurde vermieden, indem die Aktivkohle in einer mit trockenem Stickstoff gespülten Glovebox gelagert wurde. Nicht imprägnierte Aktivkohlen, die unter Stickstoff gelagert wurden, zeigten keine signifikante Massenänderung vor und nach dem Erhitzen. Die Porengrößenverteilung (siehe Abbildung 4-1) wurde mit der NLDFT-Methode unter Verwendung eines Schlitzporenmodells bestimmt [103]. Die spezifische Oberfläche wurde nach dem BET-Verfahren nach DIN ISO 9277 gemessen und das Mikroporenvolumen nach dem Dubinin-Radushkevich-Verfahren nach DIN 66135 berechnet [104]. Tabelle 4-2 zeigt die strukturellen Eigenschaften der Adsorbentien.

Tabelle 4-2: Strukturelle Eigenschaften von CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05, CSC AK 06 und GCN 830 Plus bestimmt durch Stickstoffisothermen

Eigenschaften	CSC AK 02	CSC AK 03	CSC AK 04	CSC AK 05	CSC AK 06	GCN 830 Plus
BET-Oberfläche [$m^2 \cdot g^{-1}$]	676	700	1076	956	154	1116
Gesamtes Porenvolumen [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	0,3268	0,3352	0,4960	0,3942	0,0859	0,4724
Mikroporenvolumen [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	0,2618	0,2697	0,3821	0,3761	0,0517	0,4418

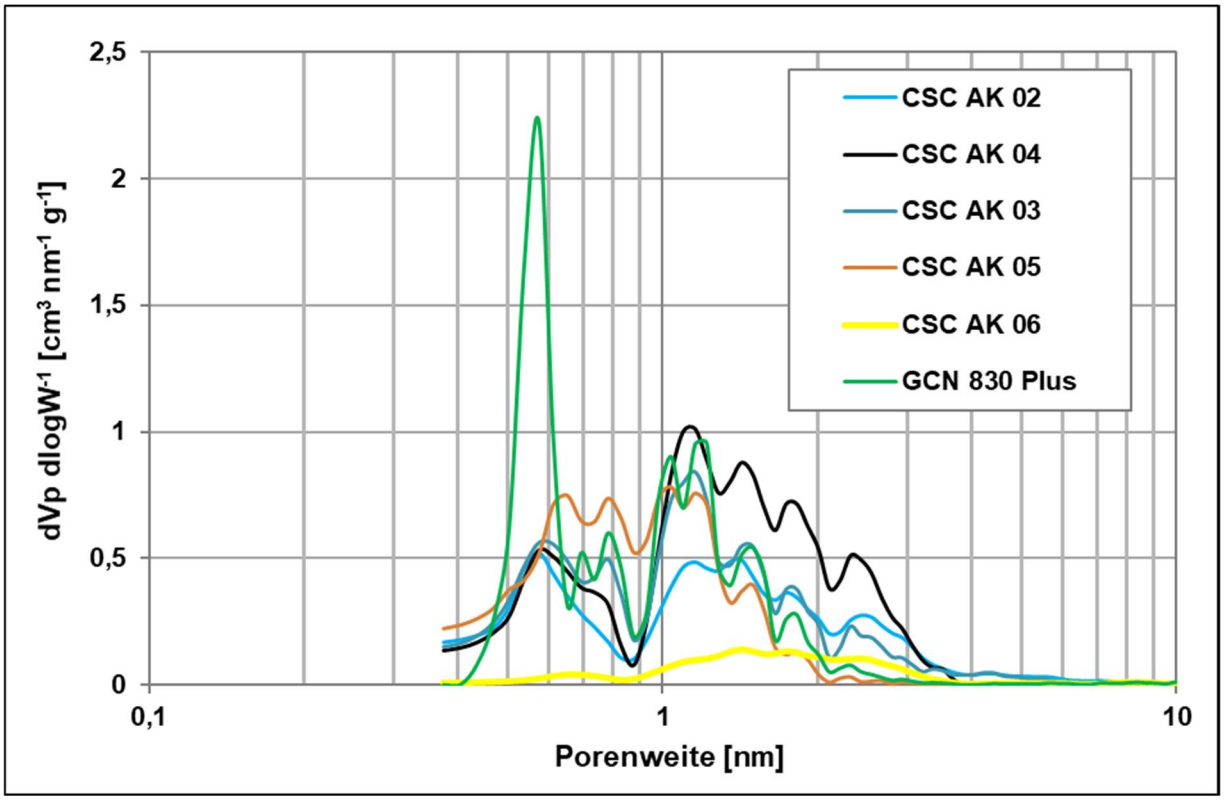

Abbildung 4-1: Differentielles Porenvolumen in Abhängigkeit von der Porenweite für alle Adsorbentien

4.1.2 Adsorptiv Hg^0 und Trägergas N_2

Das Adsorptiv ist Hg^0 in einem Stickstoffstrom als Trägergas. Der als Trägergas verwendete Stickstoff wurde über die vorhandene Infrastruktur bereitgestellt und verfügt über eine Reinheit von 99,999% und einen Taupunkt < - 80 °C.

Elementares Quecksilber

Hg^0 ist ein metallisches Element der 12. Hauptgruppe im Periodensystem [105] und zeigt für diese Elementklasse unübliche Eigenschaften. Mit einem niedrigen Schmelzpunkt (-38,83 °C) ist Hg^0 bei Raumtemperatur flüssig, hat eine nur geringe elektrische Leitfähigkeit und besitzt eine für Metalle hohe Flüchtigkeit [106]. Der Dampfdruck liegt bei Raumtemperatur bei 0,163 Pa, was unter idealen Annahmen einer Sättigung von ca. 13 mg m^{-3} bei Standardbedingungen entspricht [107]. Die für Metalle hohe Flüchtigkeit ist der Grund für die große Menge des Hg^0 in der Gas- bzw. Dampfphase nach der Verbrennung quecksilberhaltiger Brennstoffe. Hg^0 ist unpolar und im flüssigen Zustand eine nicht benetzende Flüssigkeit [106]. Die Besonderheiten können dadurch erklärt werden, dass Hg^0 bei Raumtemperatur keine metallische Bindung ausbildet.

An Atome gebundene Elektronen bewegen sich in Orbitalen mit verschiedenen Energieniveaus. Interagieren zwei oder mehrere Atome miteinander, kommt es zur Überlappung von

Atomorbitalen, die zu Hybridorbitalen in gleicher Anzahl mit neuen Energieniveaus verschmelzen. Betrachtet man eine Vielzahl von Atomen, die miteinander wechselwirken, steigt die Anzahl der erlaubten Energieniveaus entsprechend an und die Hybridorbitale verschmelzen zu gemeinsamen Energiebändern. Valenzelektronen in Energiebändern mit höherem Energieniveau sind schwächer gebunden, wechselwirken stark mit Nachbaratomen und können bei den meisten Metallen leicht von dem Atomrumpf abgetrennt werden. Das Valenzband ist dann das Energieband auf dem höchsten Energieniveau, das eindeutig einem Atom zugeordnet werden kann, und es ist vollständig mit Elektronen besetzt. Die Elektronen im Leitungsband besitzen ein unvollständig besetztes Energieband mit nochmal höherem Energieniveau und können einem einzelnen Atom nicht mehr direkt zugeordnet werden [108]. Die Atomkerne der Metalle mit der Rumpfladung bilden ein periodisch angeordnetes Gitter aus, in dem sich die abgegebenen Außenelektronen frei bewegen. Es kommt zur Ausbildung einer ungerichteten Bindung aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen den Atomrümpfen mehrerer Atome und dem Elektronengas. Diese metallische Bindung entsteht nur, wenn ein Atom Elektronen in das Elektronengas abgeben kann. Bei Hg^0 wird diese Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband aufgrund relativistischer Kontraktion und Lanthanoidenkontraktion durch Ausbildung von Hybridorbitalen nicht bzw. nur im reduzierten Maße überwunden [106].

Innerhalb einer Periode nimmt mit jedem weiteren Element die Protonenzahl und die positive Kernladung des Atoms zu, wodurch die Elektronen in den Orbitalen stärker angezogen werden. Es kommt zum Schrumpfen der Orbitale und Absinken auf ein niedrigeres Energieniveau. Gleichzeitig entsteht durch die Zunahme der Zahl besetzter innerer Orbitale ein gegenläufiger Effekt, da äußere Orbitale stärker vor der Anziehung durch den Kern abgeschirmt werden. In der fünften Periode gleichen sich diese Effekte ungefähr aus. Ab Lanthan in der sechsten Periode werden zunächst die großen 4f-Orbitale mit vierzehn Elektronen (Lanthanoide) und im Anschluss die 5d- und 6p-Orbitale besetzt. Gleichzeitig nimmt auch die positive Kernladung weiter zu. Aufgrund der diffusen Elektronenverteilung in den großen 4f-Orbitalen finden nur eine schwache Abschirmung und eine zunehmende Anziehung der äußeren Orbitale durch den Atomkern statt [106]. Diese Lanthanoidenkontraktion bewirkt eine Abnahme des Atomradius und ein erschwertes Überwinden der Bandlücke aufgrund stärker angezogener Elektronen in den äußeren Orbitalen.

Die Elektronen der kernnahen s- und inneren p-Orbitale bewegen sich aufgrund der hohen Kernladungszahl von Hg^0 und der Lanthanoidenkontraktion sehr schnell auf engen Bahnen um den positiv geladenen Atomkern. Bei diesen sehr hohen Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit nimmt die Masse gemäß der Relativitätstheorie zu, was eine zusätzliche Kontraktion und Energiesenkung (neben der Lanthanoidenkontraktion) der kernnahen inneren und äußeren s-Orbitale zur Folge hat. Zusätzlich werden vor allem die kernfernen d- und f-

Orbitale durch die kontrahierten Orbitale stärker abgeschirmt, und es kommt zur Expansion und Energieanhebung [106]. Bei Hg^0 sind alle Orbitale bis 6s (Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^2$) vollständig besetzt, weshalb die Ausbildung einer metallischen Bindung nur durch $6sp^3$-Hybridisierung als Leitungsband mit hohem p-Anteil und 5d-Orbital als Valenzband erfolgen könnte. Die Lanthanoidenkontraktion und der relativische Effekt senken das 6s-Orbital und haben keinen Einfluss auf das unbesetzte 6p-Orbital [108]. Die energetische Unähnlichkeit führt zu einer reduzierten 6 sp^3-Hybridisierung und somit auch zu einer reduzierten Ausbildung eines Leitungsbandes bzw. einer metallischen Bindung. Anstelle einer metallischen Bindung bildet Hg^0 bei Umgebungsbedingungen Van-der-Waals-Cluster aufgrund von auftretenden Dispersionswechselwirkungen zwischen mehreren Quecksilberatomen aus [109]. Diese im Verhältnis zu metallischen Bindungen schwache Bindungsart erklärt die im Verhältnis zu Metallen hohe Flüchtigkeit von Hg^0. Die große Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband und die damit verbundene geringere Anzahl an leicht beweglichen Elektronen im Elektronengas begründet die schlechte Leitfähigkeit von Hg^0 [106].

4.2 Versuchsanlage

Die experimentelle Untersuchung der Adsorption von Hg^0 ist schwierig, da Quecksilber giftig ist, auf der Oberfläche vieler Materialien adsorbiert [5–7] und die Erzeugung von Quecksilberdampf in klar definierten und reproduzierbaren Konzentrationen eine große experimentelle Sorgfalt erfordert.

Daher wurde ein spezielles Verdampfer-Kühlersystem für die Quecksilberdosierung entwickelt, das im nächsten Kapitel beschrieben wird. Die Polymere PFA und PTFE wurden als Material für Rohre, Dreiwegeventile, T-Stücke und Ventile ausgewählt, und für die Behälter wurde Glas oder Quarzglas verwendet, da diese Materialien nur geringe Wechselwirkungen mit Hg^0 eingehen.

Aus Sicherheitsgründen werden alle Quecksilbermessungen in einem Digestorium mit speziellen Handschuhen durchgeführt. Vor jedem Experiment wird die Dichtheit der Anlage überprüft. Die Anlage verfügt über ein automatisiertes Abschaltsystem, das die Quecksilberdosierung bei technischen Störungen stoppt. Die Quecksilberkonzentration in der Raumluft im Labor wird kontinuierlich mit einem Messgerät mit einer Genauigkeit von ± 0,1 µg m^{-3} gemessen. In der gesamten Bearbeitungszeit der Dissertation wurde keine messbare Konzentration in der Raumluft gefunden.

Die Festbett-Versuchsanlage zur Messung von charakteristischen Durchbruchskurven ist in Abbildung 4-2 skizziert und besteht im Wesentlichen aus einer Gasmischstrecke (roter Rahmen), dem Reaktor (blauer Rahmen), der analytischen Messeinheit (schwarzer Rahmen) und der Abgasaufbereitung (grauer Rahmen).

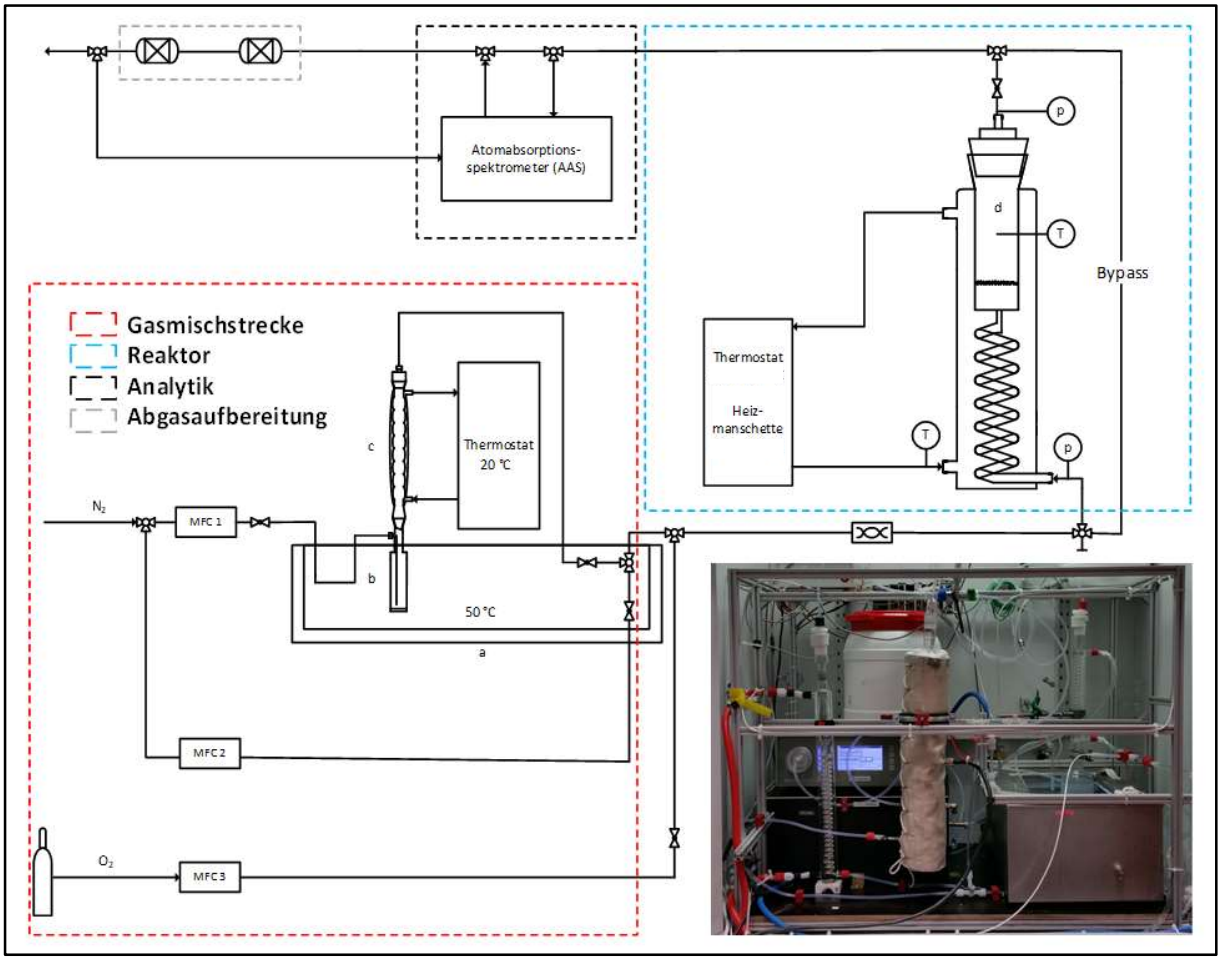

Abbildung 4-2: Schematisches Fließbild und Foto der Versuchsanlage: a = Wasserbad; b = Verdampfer; c = Kühler; d = temperierter Reaktor; MFC = Massendurchflussregler

Gasmischstrecke

Die Zusammensetzung des zu messenden Gases wird mit thermischen Massenflussreglern (MFC) der Firma Bronkhorst reguliert. Die Arbeitsbereiche der Massenflussregler sind in Tabelle 4-3 dargestellt. Das flüssige elementare Quecksilber wird in einem Glasgefäß durch ein Wasserbad auf 50 °C temperiert und in einen Volumenstrom von 0,02 – 0,4 l min^{-1} aus Stickstoff verdampft. Dieser Volumenstrom wird in einen Kühler oberhalb des Verdampfers geleitet und auf 20 °C abgekühlt. Ein Teil des Quecksilbers kondensiert und gelangt zurück in den Verdampfer. Am Ausgang des Kühlers liegt ein mit Quecksilber gesättigter Stoffstrom vor, der durch einen konstanten Volumenstrom aus 5 l min^{-1} verdünnt wird. Bei TPD-Experimenten

wird ein Volumenstrom von 2 l min^{-1} verwendet. Die Konzentration an Quecksilber im gesättigten Dampf hinter dem Kühler ergibt sich aus dem Sättigungsdampfdruck bei 20 °C (Landolt-Börnstein [107]: 13.344 µg m^{-3}). Die Temperatur der Umgebungsluft im Labor und Digestorium beträgt immer mehr als 20 °C, um Kondensation des Quecksilbers in den Rohrleitungen zu verhindern. Die Konzentration des Quecksilbers in der Gasphase im Bereich von 0 bis 1000 µg m^{-3} wird über die Variation des kleinen Volumenstroms im Bereich von 0,02 bis 0,4 l min^{-1} eingestellt, wobei die Veränderung des Gesamtvolumenstroms (kleiner und großer Volumenstrom) nie mehr als zehn Prozent beträgt. Sofern nicht anders angegeben, bezieht sich die Hg^0-Konzentration in dieser Arbeit auf Normkubikmeter. Die Strömungsgeschwindigkeit des Quecksilber-Stickstoff-Gemisches beträgt ca. 0,28 m s^{-1} im Reaktor und 6,90 m s^{-1} in den Schlauchleitungen. Die Strömung liegt bei Reynoldszahlen von ca. 388 bzw. 1940. Zur besseren Durchmischung des Quecksilbers und des Stickstoffes wurde ein statischer Mischer eingebaut. Darüber hinaus kann in die Gasphase Sauerstoff mit einem Anteil von 0-40 Vol.-% dosiert werden.

Tabelle 4-3: Arbeitsbereiche der eingesetzten thermischen Massenflussregler (MFC)

MFC – Bezeichnung	Verwendung	Arbeitsbereich [l_N min^{-1}]
E-Flow select	Bereitstellung großer Volumenstrom – MFC1	0 - 15
E-Flow select	Bereitstellung kleiner Volumenstrom – MFC2	0 - 1
E-Flow select	Bereitstellung Sauerstoff – MFC3	0 – 1

Reaktor

Hinter dem statischen Mischer kann der quecksilberhaltige Stickstoffstrom in den Reaktor oder durch eine Bypass-Rohrleitung geführt werden. Als Reaktoren stehen zwei Glasgefäße (Reaktor 1, Reaktor 2) mit unterschiedlicher Temperierung zur Verfügung. Bei beiden Systemen wird der Stoffstrom zunächst in einer Rohrschlange auf Sorptionstemperatur erwärmt und in das vertikale Festbett geleitet. Bei Reaktor 1 befinden sich Festbett und Rohrschlange in einem Doppelmantel, der mit Mineralöl durchströmt wird und durch ein Thermostaten im Bereich von 20 °C - 120 °C temperiert werden kann. Reaktor 2 besteht aus Quarzglas und kann durch eine Heizmanschette auf bis zu 600 °C erwärmt werden. Im Reaktor 1 hat das Festbett eine Höhe von 8 cm und einen Durchmesser von 2 cm, im Reaktor 2 hat das Bett eine Höhe von 12 cm und einen Durchmesser von 2,6 cm. Somit ist die technische Regel zur Adsorberauslegung mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 4:1 erfüllt [76]. Das resultierende Verhältnis des Durchmessers der Adsorberkolonne zum Durchmesser der Adsorbenspartikel

beträgt mindestens 10 und entspricht den geforderten technischen Grenzen zur Minimierung von Randeffekten [110].

Analytik

Zur Detektion der Quecksilber-Konzentration in der Gasphase wird das Messgerät *VM 3000* der Firma *Mercury Instruments GmbH* verwendet, das nach dem Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie misst. Der vereinfachte Aufbau des Messgerätes ist in Abbildung 4-3 dargestellt.

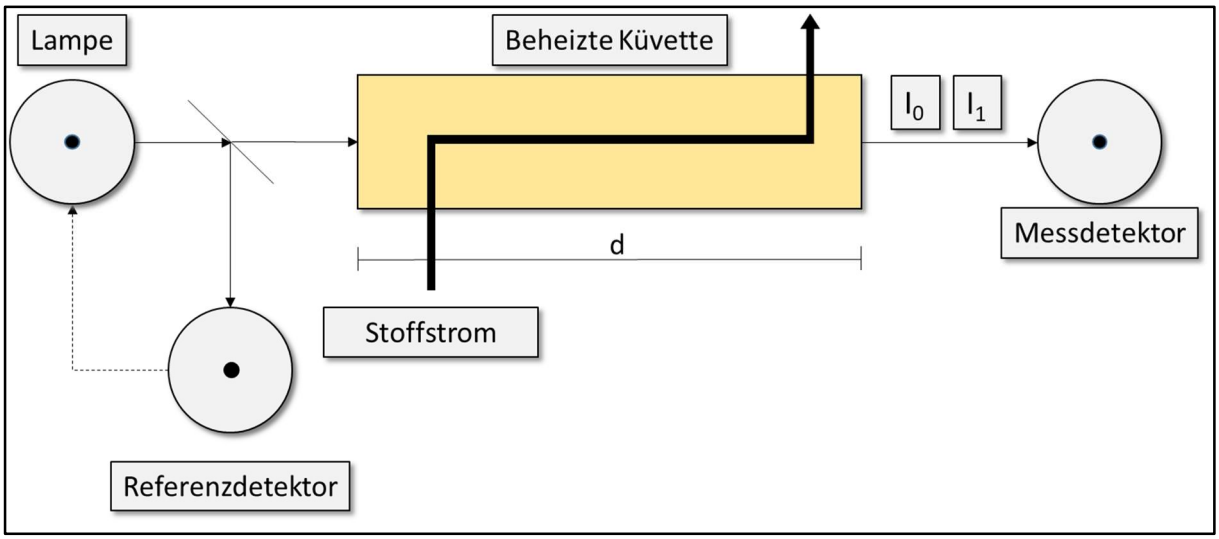

Abbildung 4-3: Schematischer Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers; I_0 = Intensität zum Zeitpunkt der Nullpunktjustierung (t = 0); I_1 = Intensität zum Zeitpunkt der Messung (t < 0)

Das Atomabsorptionsspektrometer leitet einen Volumenstrom von ca. 1 l min^{-1} der zu untersuchenden Probe über einen Massendurchflussregler durch eine auf 45 °C temperierte Küvette aus Quarzglas. UV-Licht einer Wellenlänge von 253,7 nm aus einer hochfrequenzangeregten elektrodenlosen Hg-Niederdrucklampe wird durch einen Strahlteiler in die Küvette geleitet. Die Intensität des Lichtes am Ende der Küvette wird mit einem SiC-Photometer (Messdetektor) gemessen. Das zweite SiC-Photometer (Referenzdetektor) dient zur Regulierung der Hg-Niederdrucklampe. Zu Beginn einer Messkampagne wird zunächst eine Nullpunktjustierung durchgeführt, indem der Referenzwert I_0 durch Vermessung einer aufbereiteten Umgebungsluftprobe ermittelt wird. Durch automatisches Umschalten eines Magnetventils wird die zu untersuchende Probe aus den Rohrleitungen der Versuchsanlage in die Küvette geleitet und im Sekundentakt die Intensität I_1 gemessen, aus der mit dem Lambert Beerschen Gesetz die Konzentration in µg m_s^3 oder ppb berechnet wird.

Abgasaufbereitung

Die Abgasaufbereitung erfolgt durch zwei hintereinandergeschaltete chemisorptive Adsorber mit Schwefel-imprägnierter Aktivkohle. Der Quecksilbergehalt des Abgasstroms wird regelmäßig kontrolliert und liegt unterhalb der Nachweisgrenze des Atomabsorptionsspektrometers.

Die thermische Prozessüberwachung der Anlage wird von Thermoelementen des Typs T mit einer Genauigkeit von ± 0,5 K und Thermofühlern des Typ PT 100 mit einer Genauigkeit von ± 0,1 K übernommen, die jeweils in den Gasauslassstellen des Kühlers und des Reaktors, in der Umgebungsluft und dem Wasserbad platziert sind.

Es gibt nur wenige Literaturstellen, die sich mit geeigneten Gefäßsystemen und Rohrleitungen für die Aufbewahrung und den Transport von Quecksilberdampf auseinandersetzen. Tölg [5] weist auf die Möglichkeit von Quecksilberverlusten in Schläuchen hin. Insbesondere nennt er Gummischläuche, die mit Ammoniumsulfiden versetzt sind und Quecksilber in Form von HgS an der Oberfläche binden, sowie PVC-Schläuche, die Quecksilber an nicht abgesättigten Chlorvalenzen zurückhalten [7]. Daniels und Wigfield [6] untersuchen den Verlust von Quecksilber an der Oberfläche von Rohrleitungen aus vierzehn unterschiedlichen Materialien. Die Autoren zeigen, dass sich Polytetrafluorethylen (PTFE), Pyrex und Kieselglas mit einem Verlust von weniger als 5 % am besten für den Einsatz in einer Versuchsanlage eignen. Welz und Sperling [7] bewerten Fluorethylenpropylen (FEP) als geeignetes Material für Gefäße und Rohrleitungen, da es eine nur geringe Benetzbarkeit und gegenüber PTFE eine geringere Permeabilität aufweist. Die Messgeräte-Hersteller *Seefelder Messtechnik GmbH* und *Mercury Instruments GmbH* empfehlen Schläuche aus Perfluoralkoxy (PFA)- und FEP-Teflon, weil aufgrund der unterschiedlichen Verarbeitungsweise im Vergleich zu PTFE nur eine geringfügige Oberflächenporosität vorliegt [111,112]. Als Material für die Schlauchleitungen, Drei-Wege-Hähne, T-Stücke und Ventilen wurde in dieser Arbeit aufgrund der im Vergleich zu FEP besseren thermischen Stabilität ausschließlich das Polymer PFA ausgewählt. Für die Gefäße wurde Glas bzw. Quarzglas verwendet.

4.3 Versuchsdurchführung

Vor Beginn eines Experimentes werden unbehandelte Aktivkohlen zunächst bei 175 °C und Umgebungsatmosphäre ca. 2 Stunden konditioniert. Bei imprägnierter Aktivkohle wird auf eine Konditionierung verzichtet, da Tests gezeigt haben, dass eine Wärmebehandlung mit einem erheblichen Verlust an Adsorptionsplätzen für Quecksilber verbunden ist. Damit eine möglichst geringe Menge an Wasser an der Oberfläche der imprägnierten Aktivkohle vorliegt, werden diese Materialien in einer mit Stickstoff durchströmten Glovebox aufbewahrt. Im Anschluss an die Konditionierung wird das Adsorbens in die Adsorberkolonne gefüllt und mit Stickstoff (< 1

ppm_v H_2O) gespült. Nach Erreichen der gewünschten Adsorptionstemperatur wird der Spülstrom durch einen handbetriebenen Drei-Wege-Hahn auf die parallel zum Reaktor eingebaute Bypassleitung zum Messgerät VM 3000 geleitet. Bei geschlossenem Reaktor wird zunächst das Quecksilber in die Gasphase dosiert und die Konzentration so lange gemessen, bis diese über einen Zeitraum von 20 Minuten konstant ist. Anschließend wird der Quecksilberdampf auf das Festbett geleitet und das Experiment gestartet.

4.3.1 Messung von Einzeldurchbruchskurven

Für die Messung von Einzeldurchbruchskurven (Abbildung 2-10) wird der quecksilberhaltige Stickstoffstrom über die Schüttung geleitet, bis die Ausgangskonzentration am Festbettende die Eingangskonzentration erreicht hat oder eine definierte maximale Versuchsdauer erreicht wird. Bei sehr langen Versuchsdauern mit am Ende nur sehr kleinen Änderungen der gemessenen Konzentration haben nicht vermeidbare wechselnde Umgebungsbedingungen einen größeren Einfluss auf die gemessene Konzentration hinter dem Adsorber als die Adsorptionsvorgänge. Als maximale Laufzeit für die Messung einer Einzeldurchbruchskurve wurden 10 Stunden als sinnvoll ermittelt (zeitliches Abbruchkriterium). Die Ausgangskonzentration am Festbettende $c_{Hg,aus}$ erreicht die Eingangskonzentration $c_{Hg,ein}$, wenn die Abweichung der Konzentration in der letzten Stunde nicht mehr als ein Prozent beträgt und die Konzentration innerhalb des statistischen Fehlers der Anfangskonzentration liegt (Abbruchkriterium für das Gleichgewicht). Für die Auswertung des Versuches lässt sich die Beladung des Adsorbens X durch Integration der Fläche oberhalb der gemessenen Durchbruchskurve ermitteln. Mit der Annahme, dass die Dichte des Gases am Eingang des Adsorbers der Dichte am Ausgang ρ entspricht und ausschließlich Quecksilber adsorbiert wird, kann aus der globalen Massenbilanz um den Adsorber die in Gleichung 4-9 gezeigte Beziehung zur Ermittlung der Beladung abgeleitet werden:

$$X = \frac{m_{Hg,ads}}{m_S} = \frac{\dot{V}_G}{m_S} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)} \right) \cdot \Delta t_i \qquad 4\text{-}9$$

Der Parameter $m_{Hg,ads}$ bezeichnet die Masse des Adsorptivs, m_S die Masse des Adsorbens und $\dot{V}_G$ den Volumenstrom des Gases.

Wenn am Ende des Experimentes die Ausgangskonzentration den Wert der Eingangskonzentration erreicht und konstant ist, kann von der Beladung im Gleichgewicht gesprochen werden. Wenn bei sehr langsamer Kinetik, etwa aufgrund von chemisorptiven Wechselwirkungen, das zeitliche Abbruchkriterium greift, bevor das Gleichgewicht erreicht wird, wird der Mittelwert der

gemessenen Konzentration der letzten halben Stunde für die Berechnung der Beladung verwendet. Es handelt sich um einen dynamischen Beladungspunkt, der nicht der Gleichgewichtsbeladung entspricht und der von der Messdauer abhängt.

4.3.2 Kumulative Messung von Isothermen

Für die kumulative Messung von Isothermen wird der Quecksilberdampf über die Schüttung geleitet, bis ebenfalls das Abbruchkriterium erfüllt wird. Im Anschluss wird die nächst höhere Konzentrationsstufe angefahren. Der Versuch ist beendet, wenn das Abbruchkriterium für die höchste Konzentrationsstufe erfüllt ist.

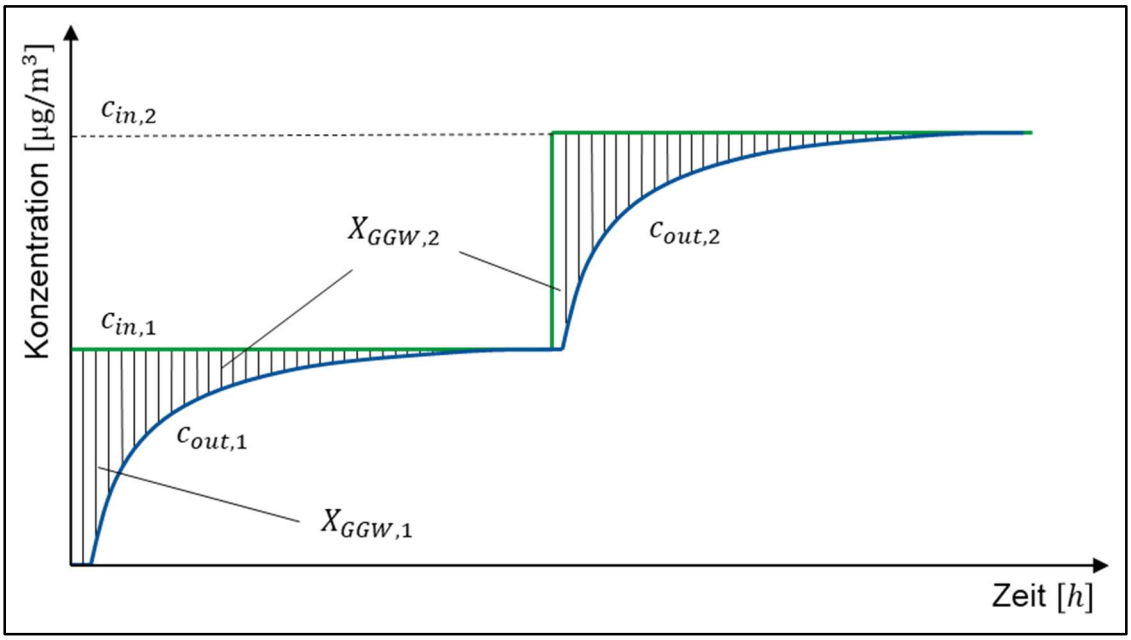

Abbildung 4-4: Schema der kumulativen Messung von Isothermen

Die Beladung des Adsorbens im thermodynamischen Gleichgewicht wird für den ersten Konzentrationsschritt durch Gleichung 4-9 berechnet. Nach dem Prinzip der kumulativen Auswertung muss für jeden weiteren Punkt die Beladung des vorherigen Konzentrationsschrittes X_{i-1} entsprechend Gleichung 4-10 hinzuaddiert werden.

$$X = X_{i-1} + \frac{\dot{V}_G}{m_S} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)} \right) \cdot \Delta t_i \qquad 4\text{-}10$$

Die bestimmten Gleichgewichtspunkte können mit der Henry-Gleichung (Gleichung 4-11) mit dem Henry Koeffizient k_H oder der Freundlich-Gleichung (Gleichung 4-12) mit dem Freundlich-Koeffizient k_f und dem Freundlich Exponent n beschrieben werden. [76]

$$q = k_H \cdot c \qquad 4\text{-}11$$

$$q = k_f \cdot c^n \qquad 4\text{-}12$$

Die Anpassung der Isothermen-Gleichungen an die gemessenen Beladungspunkte erfolgt durch nichtlineare Regression.

Aus den Gleichgewichtsisothermen kann analog zur Clausius-Claypron-Gleichung (Kapitel 2.3.1) die beladungsabhängige isostere Adsorptionsenthalpie Δh_{Ads} bestimmt werden (Gleichung 4-13) [77].

$$\Delta h_{Ads} = R \cdot \frac{\partial \ln (p_a)}{\partial \frac{1}{T}} \qquad 4\text{-}13$$

Bei der Methode wird ein Isosterenfeld durch Auftragung des Partialdruckes des Quecksilbers $\ln (p_a)$ gegenüber der inversen Temperatur 1 T^{-1} generiert (Abbildung 2-6). Unter Annahme, dass über den betrachteten Temperaturbereich die Adsorptionsenthalpie Δh_{Ads} konstant ist, kann diese durch Bestimmung der Steigung der Isosteren mittels linearer Regression ermittelt werden. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit kann nicht quantifiziert werden.

4.3.3 Gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsversuche mit CSA

Bei gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsexperimenten mit Konzentrationswechseladsorption (CSA) wird die frische Aktivkohle zunächst in einer kumulativen Messung beladen. Anschließend wird eine Konzentrationsänderung durch Spülen mit reinem Stickstoff durchgeführt. Die desorbierte Aktivkohle wird in einer weiteren kumulativen Messung erneut mit Quecksilber beladen.

Es wird angenommen, dass physikalisch gebundene Quecksilberatome während des Spülvorgangs desorbieren, während die stärkeren chemisorptiven Bindungen nicht gelöst werden. So stehen nach Abschluss des Desorptionszyklus alle physisorptiven Adsorptionsplätze zur Verfügung, während die chemisorptiven Adsorptionsstellen besetzt bleiben. Dies ermöglicht, die Gleichgewichtsbeladung der reinen Physisorption von den dynamischen Kapazitäten der Chemisorption an der Aktivkohle zu unterscheiden, und liefert Aufschluss über die Regenerierbarkeit der Aktivkohlen bei gewählter Sorptionstemperatur.

4.3.4 Gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD

Da die chemisch gebundenen Quecksilberatome während der CSA nicht desorbieren, werden temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente (TPD-Experimente) durchgeführt, um ihr Desorptionsverhalten zu untersuchen. Die frische Aktivkohle wird zunächst für eine Stunde mit Quecksilber beladen. Anschließend werden die physikalisch gebundenen Quecksilberatome von der Oberfläche der Aktivkohle durch Spülen mit reinem Stickstoff desorbiert. Sobald keine physisorptive Desorption mehr festgestellt werden kann, wird die Temperatur des Reaktors

unter Spülen mit Stickstoff erhöht und chemisorptiv gebundenes Quecksilber desorbiert (Abbildung 4-5, links). Durch den Nachweis der Quecksilberkonzentration im austretenden Gasstrom kann ein temperaturabhängiges Desorptionsprofil der Chemisorption gemessen werden (Abbildung 4-5, rechts).

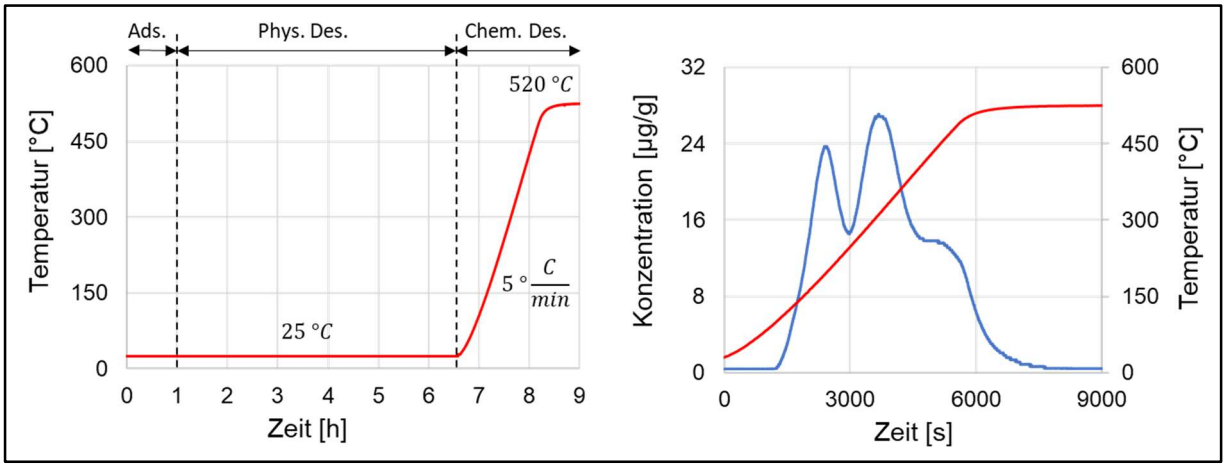

Abbildung 4-5: Temperatur (links) und Konzentration am Ausgang des Adsorbers (rechts) während eines gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsversuches mit CSA und TPD

Die Werte für die Hg^0-Beladung der Aktivkohlen bei der Adsorption X_{Ads} sowie die während der CSA (X_{CSA}) und TPD (X_{TPD}) desorbierten Massen an Hg^0 werden mit Gleichung 4-9 berechnet. Die Eingangskonzentration $c_{Hg,ein}$ bei der Auswertung der Desorptionsexperimente entspricht der Nulllinie des Messgerätes. Das Verhältnis von desorbierter (CSA + TPD) und adsorbierter Masse wird mit Gleichung 4-14 berechnet.

$$Massenverhältnis = \frac{X_{CSA}+X_{TPD}}{X_{Ads}} * 100\% \qquad 4\text{-}14$$

4.4 Fehlerdiskussion

Die gemessenen kumulativen Durchbruchskurven, Einzeldurchbruchskurven und temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe sowie die berechneten Beladungen sind mit einem Fehler behaftet, der im Folgenden quantifiziert wird. Grundsätzlich wird in der Fehlerbetrachtung zwischen systematischen und statistischen Fehlern differenziert [7]. Systematische Fehler entstehen z.B. durch Unzulänglichkeiten der Messmethode bzw. eine ungenaue Kalibrierung des Messgerätes, permanente Abweichungen bei der Temperaturüberwachung oder eine fehlerhafte Bereitstellung der Volumenströme durch die Massendurchflussregler (Mass flow controller, MFC). Beim statistischen Fehler weichen Einzelwerte zufällig von einem aus mehreren Messungen bestimmten Mittelwert ab und verteilen sich normal um einen zentralen Wert in einer Gaußverteilung. Im Folgenden werden die Fehler bei der Konzentrationsbestimmung und bei der Berechnung von ad- und desorbierten Quecksilbermengen beschrieben.

4.4.1 Fehler bei der Konzentrationsbestimmung und Kalibrierung

Für die Bestimmung des systematischen Fehlers der Erzeugung eines Quecksilberdampfes werden in der Versuchsanlage bei leerem Reaktor nacheinander mehrere Konzentrationsstufen eingestellt und die Konzentration über eine Dauer von 30 Minuten pro Stufe gemessen. Abbildung 4-6 zeigt die gemessenen Konzentrationsstufen in µg m_s^{-3} in Abhängigkeit von der Zeit.

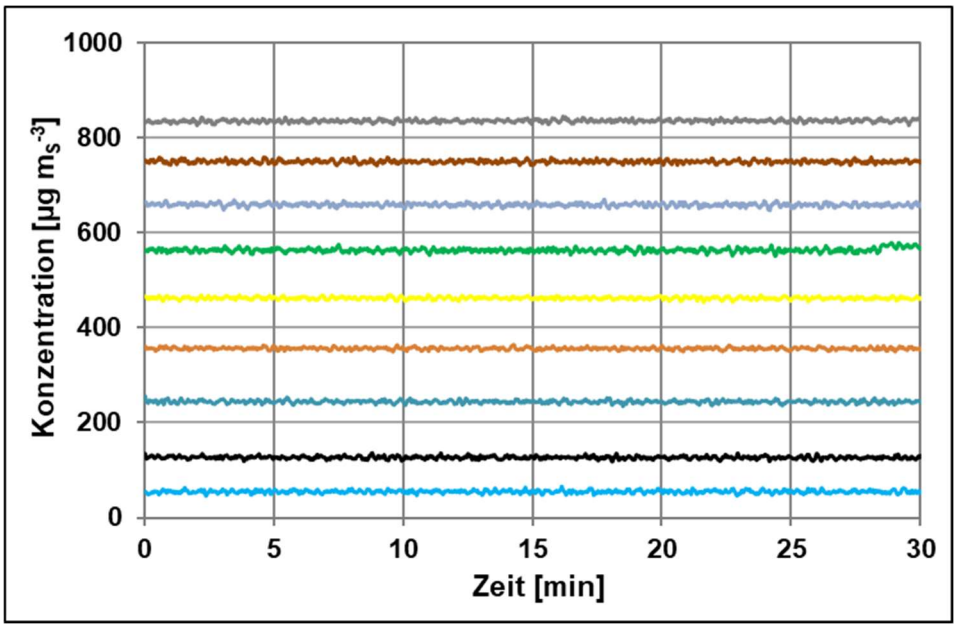

Abbildung 4-6: Konzentrationsstufen des Quecksilbers bei Leerrohr-Messungen

Die Konzentration des Quecksilbers kann wie oben beschrieben mit Hilfe einer Temperaturkorrelation für den Sättigungsdampfdruck berechnet werden. Die Abweichung der gemessenen Mittelwerte von der kalkulierten Konzentration nimmt mit steigender Konzentration systematisch zu (Abbildung 4-7). Dieser Effekt ist größtenteils auf das absorptionsspektrometrische Messprinzip zurückzuführen. Es gilt entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d_{Küv} = \log\left(\frac{I_0 + I_S}{I_1 + I_S}\right) \qquad 4\text{-}15$$

Parameter E bezeichnet die Extinktion, ε den Extinktionskoeffizient, d die Wegstrecke des Lichts in der Küvette und c die Stoffmengenkonzentration des Hg^0. Die Intensität des Lichts zum Zeitpunkt der Nullpunktjustierung (*t = 0*) wird mit I_0 und zum Zeitpunkt der Messung (*t < 0*) mit I_1 bezeichnet. Die Stör- und Streustrahlung wird durch I_S berücksichtigt. Entsprechend Gleichung 4-15 beeinflusst die Intensität der Streu- und Störstrahlung das Messergebnis deutlicher bei hohen Konzentrationen, wenn I_1 klein wird.

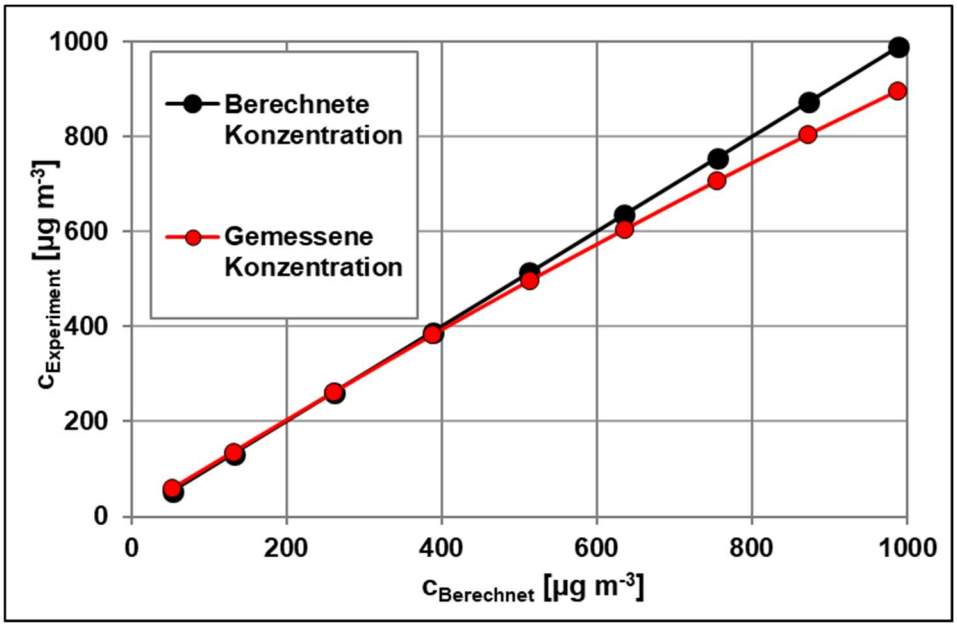

Abbildung 4-7: Vergleich des kalkulierten und gemessenen Sättigungsdampfdruckes [107]

Um den systematischen Fehler zu minimieren, wird der Messwert mit Hilfe von Kalibriermessungen korrigiert. Die Korrekturfunktion beschreibt die Differenz zwischen dem experimentellen Wert und dem theoretischen Wert aus der Sättigungsdampfdruckkurve.

Die Korrektur kann den Verlauf der Abweichung nicht perfekt beschreiben, weshalb der systematische Fehler nur minimiert und nicht ganz eliminiert werden kann. Es wird ein maximaler systematischer Restfehler für die Bereitstellung des Quecksilberdampfes in Höhe von $(\frac{\Delta c}{c})_{sys} = 4\ \%$ abgeschätzt. Für sehr genaue Messungen ist vor jedem Versuch eine neue Kalibrierung notwendig.

Der statistische Fehler der Eingangskonzentration vor dem Adsorber ergibt sich aus der Standardabweichung der Messung der einzelnen Konzentrationsstufen (siehe Abbildung 4-6) und beträgt maximal $(\frac{\Delta c}{c})_{stat} = 6{,}24\ \%$.

Es wird die Annahme getroffen, dass es bei dem systematischen und statischen Fehler um den maximalen Fehler der Versuchsanlage bei der Bestimmung der Konzentrationen des Hg^0 handelt. Der systematische und statistische Fehler bei der Bestimmung der Hg^0-Konzentration umfasst die Abweichung der Massendurchflussregler, der Kondensatortemperatur und der analytischen Messeinheit.

Aus der Summe des systematischen und statistischen Fehlers ergibt sich der gesamte relative Messfehler von $(\frac{\Delta c}{c})_{ges} = 10{,}24\ \%$ für die Bestimmung der Konzentration des Hg^0.

4.4.2 Fehler bei der Berechnung von Beladungen

Für die systematische Fehlerbetrachtung bei der Messung und anschließenden Berechnung von Beladungspunkten muss zunächst abgeschätzt werden, inwiefern der systematische Fehler bei der Bestimmung der Konzentration des Hg^0 einen Einfluss auf die Berechnung der Beladung hat. Hierzu wird die Bilanz zur Berechnung der Beladung aus Gleichung 4-16 unter Berücksichtigung von $(\frac{\Delta c}{c})_{sys}$ hinzugezogen:

$$X = \frac{m_{Hg,ads}}{m_S} = \frac{\dot{V}_G}{m_S} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} \cdot (1 \pm \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sys}) - c_{Hg,aus} \cdot (1 \pm \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sys})}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus} \cdot (1 \pm \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sys})}{\rho_G}\right)} \right) * \Delta t_i \qquad 4\text{-}16$$

Unter der Annahme, dass im Spurenbereich (µg m^{-3}) gemessen wird, ergibt sich im Nenner ein Wert von nahezu eins, weshalb der Nenner vernachlässigt werden kann.

$$X = \frac{m_{Hg,ads}}{m_S} = \frac{\dot{V}_G}{m_S} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(c_{Hg,ein} \cdot (1 \pm \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sys}) - c_{Hg,aus} \cdot (1 \pm \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sys}) \right) \cdot \Delta t_i \qquad 4\text{-}17$$

$$X = \frac{m_{Hg,ads}}{m_S} = \frac{\dot{V}_G}{m_S} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(1 \pm \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sys}\right) \cdot \left(c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}\right) \cdot \Delta t_i \qquad 4\text{-}18$$

Da angenommen wurde, dass der systematische Fehler zeit- und konzentrationsunabhängig ist, kann der Term vor das Integral gezogen werden.

$$X = \frac{m_{Hg,ads}}{m_S} = \frac{\dot{V}_G}{m_S} \cdot \left(1 \pm \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sys}\right) \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}\right) \cdot \Delta t_i \qquad 4\text{-}19$$

Für die Berechnung des systematischen Fehlers bei der Berechnung der Beladung muss demnach der systematische Fehler der Bestimmung der Quecksilber-Konzentration in voller Höhe berücksichtigt werden. Zusätzlich muss die Ungenauigkeit der Wägung in Höhe von $(\frac{\Delta m}{m})_{sys} = (\frac{0{,}02g}{m})_{sys}$ hinzugezogen werden. Für ein binäres System kann der relative systematische Fehler wie folgt berechnet werden:

$$(\frac{\Delta X}{X})_{sys} = (\frac{\Delta m}{m})_{sys} + (\frac{\Delta c}{c})_{sys} \qquad 4\text{-}20$$

Mit diesen Annahmen kann beispielhaft für die Messung des Stoffsystems aus CSC AK 04 und Hg^0 folgender maximaler systematischer Fehler berechnet werden:

$$(\frac{\Delta X}{X})_{sys} = (\frac{\Delta m}{m})_{sys} + (\frac{\Delta c}{c})_{sys} = \frac{0{,}02g}{11{,}91g} + 0{,}04 = \mp 4{,}17\ \% \qquad 4\text{-}21$$

Mittels der Gaußschen Fehlerfortpflanzung lässt sich der statistische Fehler für die Berechnung der Beladung bestimmen. Für eine Funktion $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ von n unabhängigen Einflussgrößen ergibt sich die allgemeine Form, in der die relativen statistischen Fehler Δx_n mit den partiellen Ableitungen der Einflussgrößen $\frac{\partial f}{\partial x_n}$ multipiziert werden. [113]

$$\Delta f = \sqrt{(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1)^2 + (\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2)^2 + \cdots + (\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n)^2} \qquad 4\text{-}22$$

Es wird angenommen, dass der Messfehler der Eingangskonzentration vernachlässigt werden kann, da diese aus mehreren Messpunkten der Ausgangskonzentration nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes arithmetisch gemittelt wird und somit der entstehende Fehler bereits in die Rechnung mit einfließt. Des Weiteren kann ein statistischer Fehler bezüglich der Zeitspanne ebenfalls ausgeschlossen werden. Für die Berechnung ergibt sich folgende Gaußsche Fehlerfortpflanzung:

$$(\frac{\Delta X}{X})_{stat} = \sqrt{\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial m}}{X}\right)^2 \cdot (\Delta m)^2 + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial c_{aus,1}}}{X}\right)^2 \cdot \left(\Delta c_{aus,1}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial c_{aus,n}}}{X}\right)^2 \cdot \left(\Delta c_{aus,n}\right)^2} \qquad 4\text{-}23$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung 4-9 für die Berechnung der Beladung und durch Umstellung und Differenzierung berechnet sich der statistische Fehler:

$$(\frac{\Delta X}{X})_{stat} = \sqrt{\left(-\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \frac{\sum_i^V \left(\frac{\frac{c_{Hg,aus}}{\rho} * \left(c_{Hg,ein} - 10^9 * \rho\right)}{\left(10^9 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho}\right)^2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta c_{Hg,aus}}{c_{Hg,aus}}\right)^2}{\left(\sum_i^V \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{10^9 * \rho}\right)}\right)\right)^2}} \qquad 4\text{-}24$$

Die Versuchsreihe an der CSC AK 04 hat unter Berücksichtigung der Reproduzierbarkeit der Waage von $\left(-\frac{\Delta m}{m}\right)_{stat} = \pm 0{,}01 g$ und dem statistischen Fehler bei der Konzentrationsbestimmung von $(\frac{\Delta c}{c})_{stat} = 6{,}24\ \%$ einen maximalen statistischen Fehler von $(\frac{\Delta X}{X})_{stat} = 0{,}3\ \%$.

Aus der Summe des systematischen und statistischen Fehlers ergibt sich der gesamte relative Messfehler. Für das hier aufgeführte Beispiel der CSC AK 04 beläuft er sich für den ersten Beladungspunkt auf $(\frac{\Delta X}{X})_{ges} = 4{,}47\ \%$.

4.4.3 Fehler bei der Bestimmung des Massenverhältnisses aus adsorbierter und desorbierter Masse

Für die Auswertung von gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD wird das Massenverhältnis von adsorbierter und desorbierter (CSA + TPD) Masse berechnet. Die berechneten Werte für die Hg^0-Beladung der Aktivkohlen bei der Adsorption und die während der CSA desorbierten Massen an Hg^0 unterliegen den in Kapitel 4.4.2 statistischen und systematischen Fehlern. Bei TPD-Experimenten werden Desorptionspeaks mit einer maximalen Konzentration von teilweise nur wenigen µg m^{-3} beobachtet. In diesem Bereich der unteren Bestimmungsgrenze der Analytik ist die Messunsicherheit besonders groß, und die Messwerte können im Bereich des absoluten Fehlers des Messgerätes liegen. Hier ist die

Aussagekraft der Zahlenwerte von statistischem und systematischem Fehler gering. Daher wurden anstelle einer Fehlerrechnung vielfach Wiederholungsmessungen mit kleinen Beladungen und entsprechend kleinen Desorptionspeaks (4 – 30 µg m^{-3}) durchgeführt. Diese zeigen ein Verhältnis von adsorbierter Masse zu desorbierter Masse (= Wiederfindungsrate) ≥ 85 %.

4.5 Reproduzierbarkeit

Für eine Überprüfung des angewendeten Verfahrens zur Messung von charakteristischen Durchbruchskurven werden Reproduzierbarkeitsmessungen mit drei Experimenten durchgeführt und die aus den Kurvenverläufen berechneten Beladungen verglichen. Abbildung 4-8 zeigt die Gegenüberstellung von drei charakteristischen Durchbruchskurven für das Beispielsystem Hg^0 auf CSC AK 04. Für jede Messung wird eine frische Probe der Aktivkohle verwendet. Der Vergleich der Beladungen (X_1 = 0,930 µg g^{-1}, X_2 = 0,929 µg g^{-1} und X_3 = 0,924 µg g^{-1}) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer mittleren Abweichung von 0,4 %. Die Abweichung liegt deutlich unter dem in Kapitel 4.4.1 abgeschätzten Gesamtfehler.

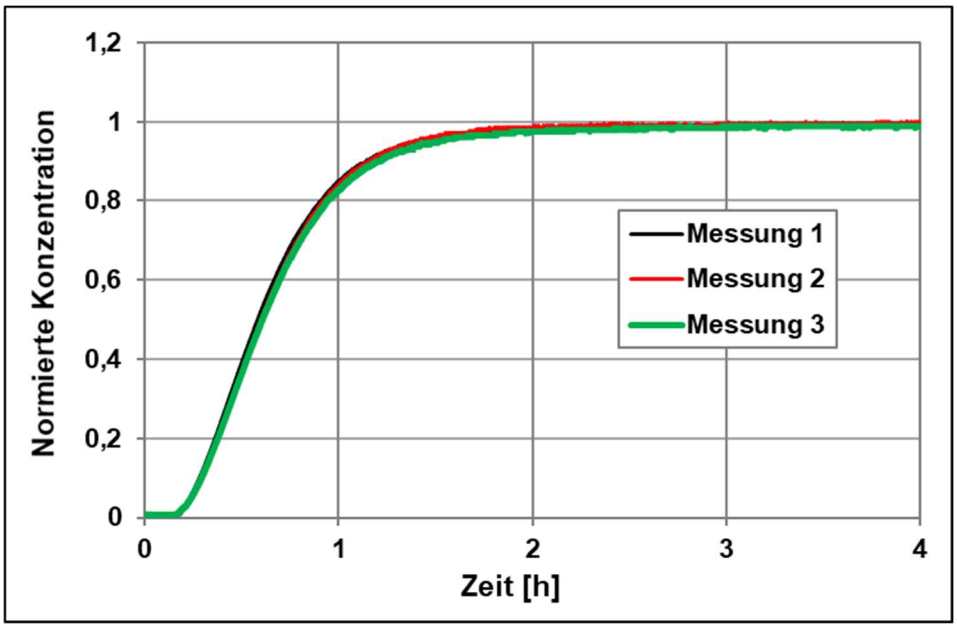

Abbildung 4-8: Drei Messungen von charakteristischen Durchbruchskurven an CSC AK 04

Für eine Überprüfung des angewendeten kumulativen Messprinzips werden die Gleichgewichtsisothermen mit Messungen von Einzeldurchbruchskurven mit hoher Eingangskonzentration des Quecksilbers validiert. Ein Vergleich zwischen den kumulativen Messungen bei 25 °C und der durch Einzelmessungen ermittelten Beladungen für das Stoffsystem Hg^0 auf CSC AK 04 ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Die prozentuale Abweichung der Validierung der

kumulativen Messung liegt zwischen 1,2 – 3,8 % und liegt unter dem Gesamtfehler eines einzelnen Beladungspunktes (4,47 %). Da kumulative Messungen die Grundlage für gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsversuche darstellen, kann die gute Reproduzierbarkeit auf dieses Verfahren übertragen werden.

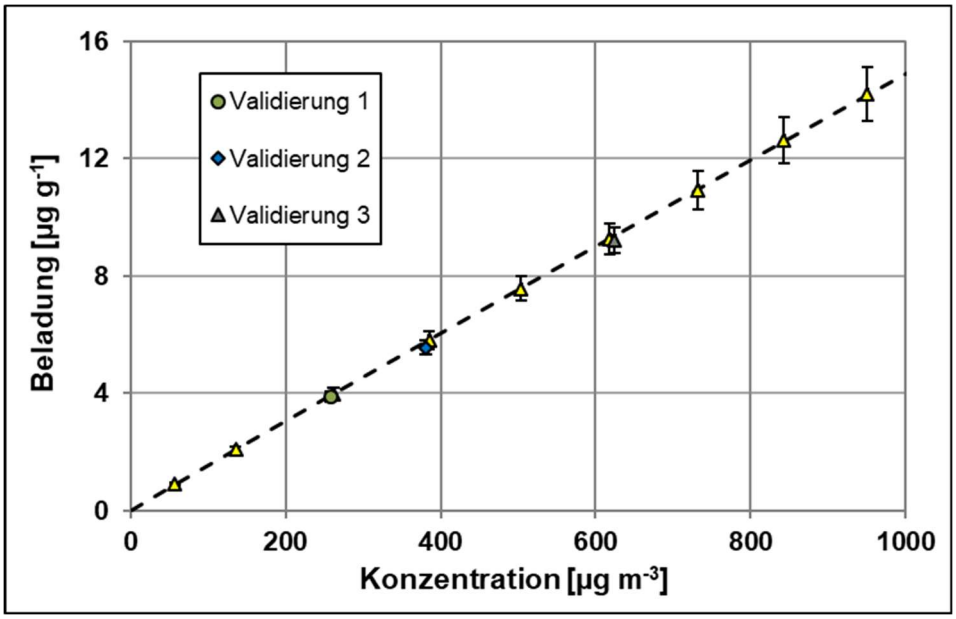

Abbildung 4-9: Kumulativ und einzeln ermittelte Gleichgewichtsbeladungen von Hg^0 auf CSC AK 04 bei 25 °C

Für eine Überprüfung der gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsversuche mit TPD-Experimenten wurden Reproduzierbarkeitsmessungen mit drei Experimenten durchgeführt und die aus den Kurvenverläufen berechneten Beladungen verglichen. Es wurde ein Stoffsystem mit signifikantem Anteil chemisorptiver Wechselwirkungen ausgewählt. Abbildung 4-10 zeigt die Gegenüberstellung von drei temperaturabhängigen Konzentrationsverläufen für das Beispielsystem Hg^0 auf CSC AK 02. Für Jede Messung wurde eine frische Probe der Aktivkohle verwendet. Der Vergleich der Beladungen (X_1 = 2,05 µg g^{-1}, X_2 = 1,93 µg g^{-1} und X_3 = 1,96 µg g^{-1}) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer mittleren Abweichung von 3,5 %.

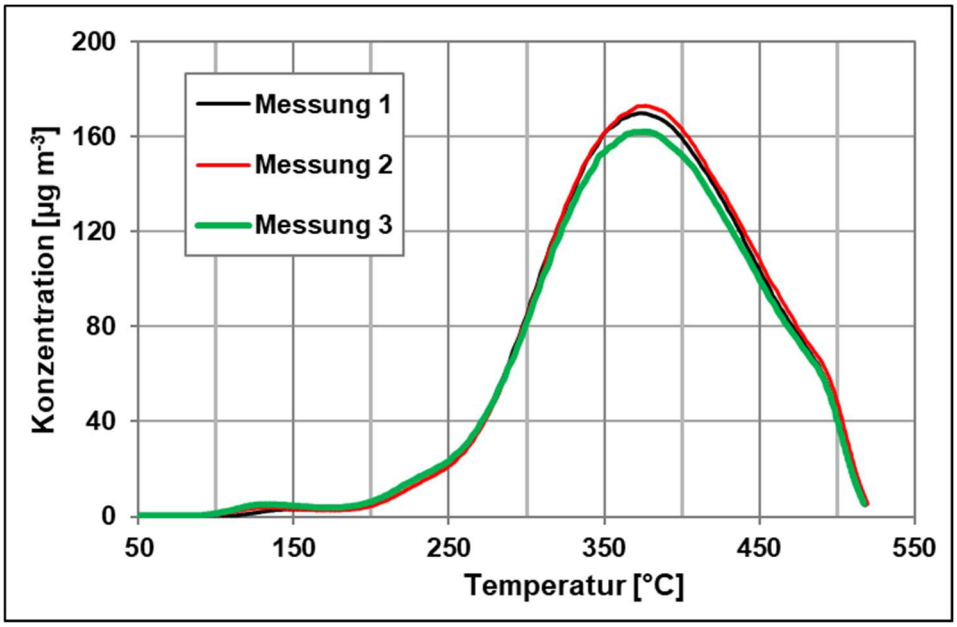

Abbildung 4-10: Drei TPD-Experimente an CSC AK 02

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Hauptteil dieser Arbeit wird zunächst die Dynamik des komplexen Adsorptionsprozesses von Hg^0 an kommerziellen Aktivkohlen vorgestellt. Anschließend erfolgt eine detaillierte Untersuchung der Physisorption und Chemisorption von Hg^0. Auf Grundlage der gewonnenen thermodynamischen und kinetischen Daten wird abschließend die Einkomponenten-Adsorption von Hg^0 an nicht imprägnierten Aktivkohlen am Beispiel eines Krematoriumsbetriebes modelliert. Die Ergebnisse sind Bestandteil der Veröffentlichungen [126] und [127].

5.1 Dynamik der Hg^0-Adsorption

Abbildung 5-1 zeigt Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an vier verschiedenen Aktivkohlen, die bei 25 °C und einer Hg^0-Konzentration von ca. 57 µg m^{-3} gemessen wurden. Es wird deutlich, dass die Kurven sehr unterschiedliche Charakteristiken aufweisen.

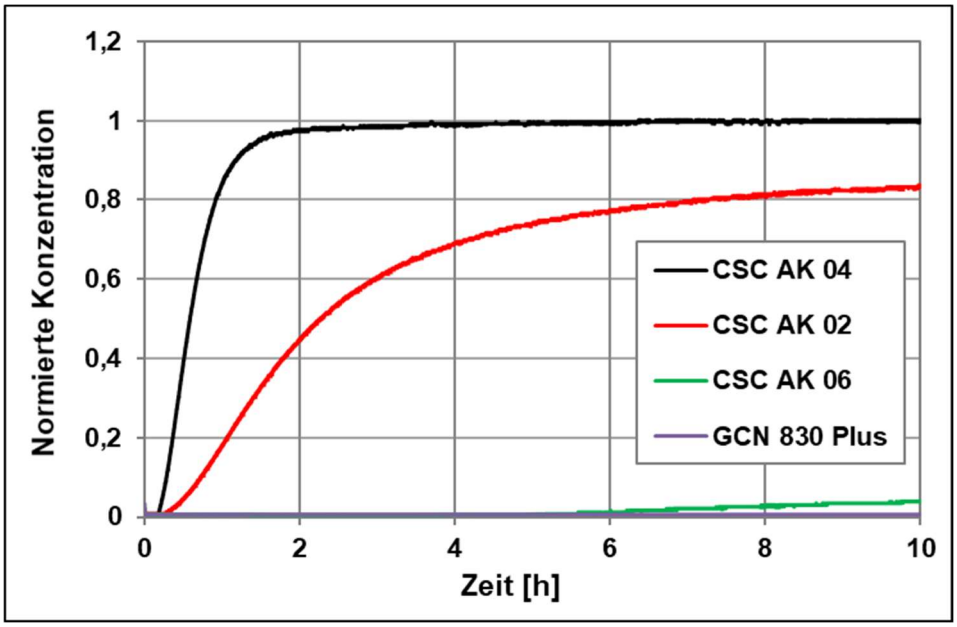

Abbildung 5-1: Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an den Aktivkohlen CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus bei 25 °C und 57 µg m^{-3}

Die Durchbruchskurve an CSC AK 04 zeigt eine typische S-Form mit einem frühen Durchbruch nach ca. 0,2 Stunden. Hier ist die Physisorption von Hg^0 der dominierende Mechanismus.

Bei den Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus erfolgt der Konzentrationsanstieg nach dem Durchbruch sehr langsam, sodass die Eingangskonzentration (und damit das Gleichgewicht) innerhalb von 10 Stunden nicht erreicht wird. Der Grund könnte ein langsamer chemisorptiver Adsorptionsmechanismus sein, der für viele Aktivkohlen zusätzlich zur Physisorption von Hg^0 beobachtet wird. Aufgrund der langsamen Chemisorption können für

solche Aktivkohlen unter den gegebenen Bedingungen keine Gleichgewichtskapazitäten bestimmt werden. Um die Problematik zu veranschaulichen, wurde an CSC AK 06 eine Durchbruchskurve bei 25 °C und einer Hg^0-Konzentration von ca. 57 µg m^{-3} über eine Versuchsdauer von 24 Stunden aufgezeichnet (Abbildung 5-2). Auch innerhalb dieser Versuchszeit wird kein Gleichgewicht erreicht.

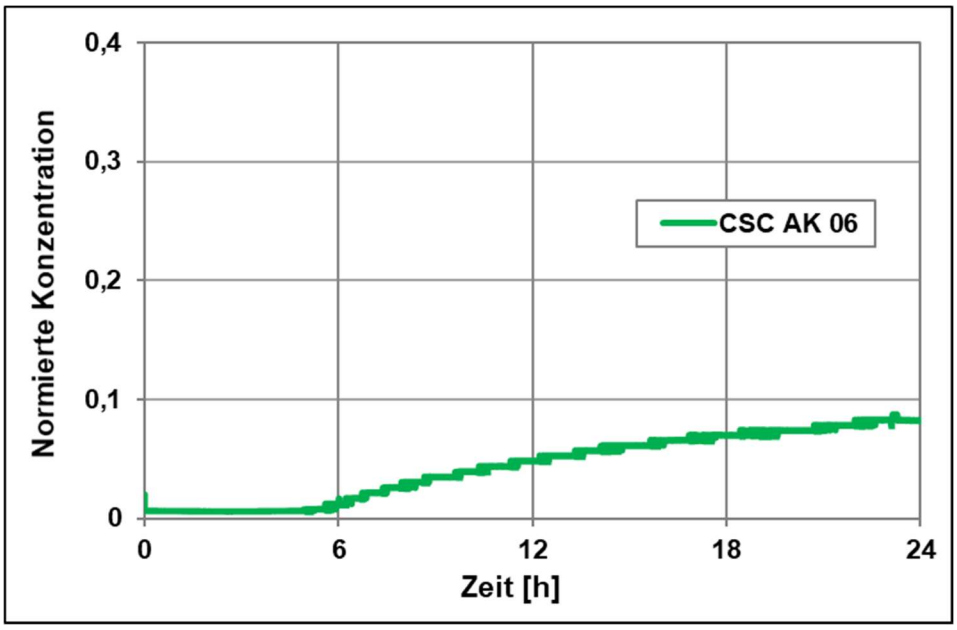

Abbildung 5-2: Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an der Aktivkohlen CSC AK 06 bei 25 °C und 57 µg m^{-3}

Im Falle sehr kleiner Konzentrationsänderungen können bereits geringfügig wechselnde Umgebungsbedingungen und statistische Schwankungen die gleiche Größenordnung erreichen, wie die durch den Adsorptionsprozess induzierte Veränderung. Zwar liegt eine entsprechend große Kapazität des Adsorbens für Hg^0 vor, jedoch kommt es aufgrund der langsamen Kinetik bereits nach einigen Stunden zum Durchbruch.

Die Gleichgewichtskapazität von CSC AK 04 und die formalen Kapazitäten von CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus nach zehn Stunden sind sehr unterschiedlich (Tabelle 5-1). Wir finden folgende Reihenfolge der Kapazität:

CSC AK 04 < CSC AK 02 < < CSC AK 06 < GCN 830 Plus

Tabelle 5-1: Hg^0-Kapazitäten von CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus bei 25 °C und 57 µg m^{-3} nach 10 Stunden

Eigenschaften	CSC AK 04	CSC AK 02	CSC AK 06	GCN 830 Plus
Beladung [µg·g^{-1}]	0,97	4,36	13,23	13,43

Die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen der Adsorbentien hat einen untergeordneten Einfluss auf die Adsorptionskapazität. Obwohl CSC AK 04 die größten Werte aufweist, liegt die geringste Kapazität vor.

Die hohe Kapazität von Aktivkohle CSC AK 02 im Vergleich zu Aktivkohle CSC AK 04 lässt sich vermutlich durch den hohen Sauerstoffgehalt von CSC AK 02 erklären, der auf sauerstoffhaltige Oberflächengruppen hinweisen kann, die die Chemisorption fördern [18,21,26].

Der hohe Schwefelanteil von CSC AK 06 korreliert mit der höheren formalen Kapazität für Hg^0 gegenüber CSC AK 04 und CSC AK 02. Hg^0 reagiert mit elementarem Schwefel zu Quecksilbersulfid und bindet an der Oberfläche (z. B. [17,23,27–29,37–39]).

Bei dem Adsorptionsprozess an GCN 830 Plus bindet Hg^0 vermutlich aufgrund der im Produktionsprozess erfolgten HCl-Wäsche der Aktivkohle. In der Literatur wird berichtet, dass die Wäsche von Aktivkohlen mit HCl zu einer Kapazitätssteigerung der Aktivkohlen für Hg^0 führt (z. B. [57–59]).

Zur Untersuchung der Quecksilberchemisorption wurden die Aktivkohlen CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus mit einer Hg^0-Konzentration von ca. 132 µg m^{-3} bei Raumtemperatur für 1h beladen. Anschließend wurden physisorptiv gebundene Quecksilberatome durch eine CSA mit reinem Stickstoff bei 25 °C desorbiert. Mit diesen Proben wurden dann TPD-Experimente durchgeführt, bei denen weiteres Quecksilber durch Erhöhung der Temperatur desorbiert wurde. Abbildung 5-3 zeigt die Konzentrationsverläufe des desorbierten Hg^0 in µg m^{-3} als Funktion der Temperatur in °C.

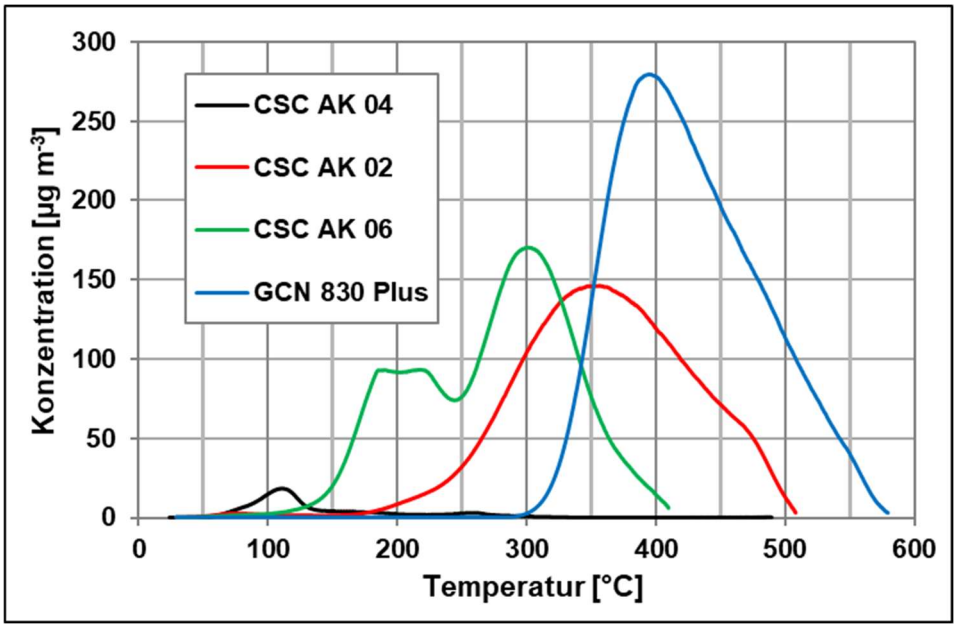

Abbildung 5-3: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an den Aktivkohlen CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus

Die Konzentrationspeaks treten bei den verschiedenen Aktivkohlen bei unterschiedlichen Temperaturen mit verschiedener Höhe und Breite auf, was auf unterschiedliche Adsorptionsmechanismen hinweist. Die TPD-Experimente lassen vermuten, dass Hg^0 während der einstündigen Beladung an CSC AK 04 überwiegend physisorptiv und an CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus überwiegend chemisorptiv gebunden wird.

Der Konzentrationsverlauf von CSC AK 04 zeigt einen Peak bei 112 °C mit einer im Vergleich sehr geringen maximalen Höhe von 20 µg m^{-3}. Bei höheren Temperaturen (≥ 140 °C) sind weitere sehr kleine Peaks zu erkennen, die wegen der geringen Ausprägung nicht interpretiert werden können. Aufgrund der diskutierten Beobachtungen bei den gemessenen Durchbruchskurven war allerdings nicht zu erwarten, dass im Falle der rein physisorptiv beladenen Aktivkohle CSC AK 04 nach der Konzentrationswechseldesorption bei 25 °C überhaupt weiteres Quecksilber bei Erhöhung der Temperatur desorbieren würde. Tatsächlich liegt die Menge des während des TPD-Experimentes noch desorbierenden Hg^0 im Bereich des experimentellen Fehlers bei der Bestimmung von Gleichgewichtskapazitäten. In einem identischen Experiment mit einer Adsorptionstemperatur von 100 °C ist der Konzentrationspeak bei 112 °C beim TPD-Schritt kaum noch zu detektieren (Abbildung 5-4). Die Erhöhung der Adsorptionstemperatur führt zu einer Kapazitätsabnahme, was auf physikalische Wechselwirkungen schließen lässt. Eine Chemisorption würde als aktivierter Prozess in diesem Temperaturbereich von einer Temperaturerhöhung profitieren. Vermutlich entsteht der Konzentrationspeak aus einer physisorptiven Restbeladung in sehr engen Mikroporen der Aktivkohle, in denen das Adsorptiv aufgrund von Wechselwirkungen mit mehreren Porenwänden stärker gebunden ist.

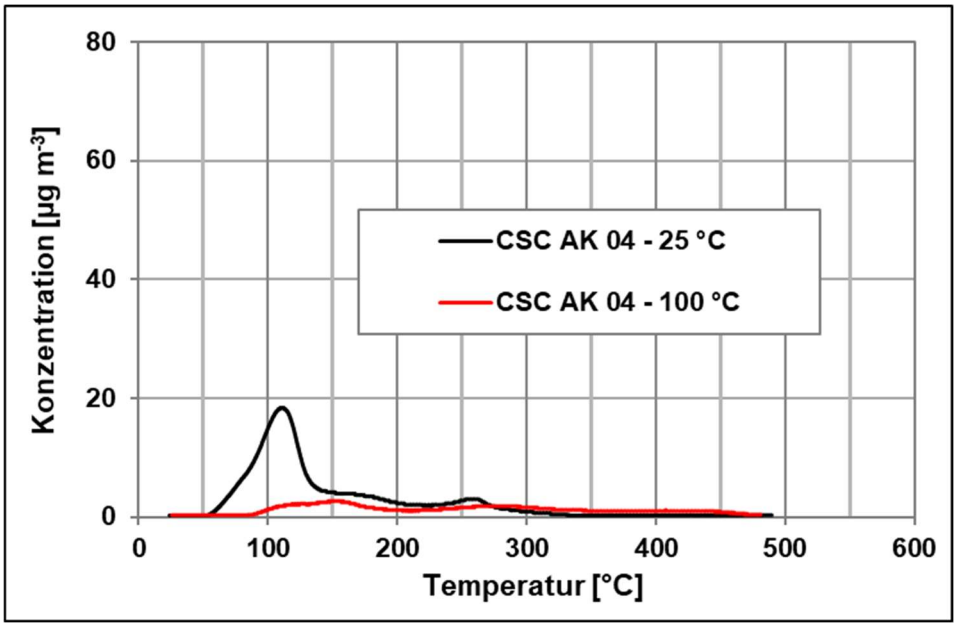

Abbildung 5-4: TPD-Experiment von Hg^0 an CSC AK 04 mit einer einstündigen Beladung bei 25 und 100 °C

Das TPD-Experiment an der Aktivkohle CSC AK 02 zeigt ein breites asymmetrisches Signal mit einer maximalen Ausprägung von 160 µg m^{-3}. Wahrscheinlich adsorbiert Hg^0 chemisorptiv an mehreren funktionellen Sauerstoffgruppen, deren Desorptionspeaks sich überlagern. Bislang liegen keine Informationen bezüglich der Art und Anzahl der funktionellen Sauerstoffgruppen vor.

Im TPD-Experiment an der Aktivkohle CSC AK 06 werden zwei Peaks bei 205 und 303 °C mit einer maximalen Höhe von 175 µg m^{-3} beobachtet. Durch die Imprägnierung mit Schwefelblüte zeigt die Aktivkohle CSC AK 06 einen deutlich größeren Schwefelgehalt als die anderen Aktivkohlen, was bei der Elementaranalyse bestätigt wird (Tabelle 4-1). Vermutlich liegt Schwefel elementar und als organische Schwefelverbindung vor. Beide Schwefelformen reagieren mit Hg^0 und binden es an der Oberfläche. [28]

Der Konzentrationsverlauf des TPD-Experimentes an der Aktivkohle GCN 830 Plus zeigt ein breites Signal im Bereich von 320 bis 500 °C mit einer maximalen Höhe von 290 µg m^{-3}. Im Zuge der bei der Produktion durchgeführten Aschereduzierung durch eine Wäsche mit Salzsäure wurde die Aktivkohle GCN 830 Plus vermutlich mit Chlor imprägniert, oder es liegen Säurereste in der Aktivkohle vor. Für das mechanistische Geschehen gibt es mehrere Vorschläge. Nach Olson et al. [57] protoniert Salzsäure stabile Carbene an der Kohlenstoff-Oberfläche zu Carbeniumionen, die mit Hg^0 und dem Chloridion zu einer Kohlenstoff-Quecksilber-Chlor-Verbindung reagieren. Uddin et al. [58] vermuten, dass Hg^0 mit HCl oder mit adsorbiertem Chlor reagiert und eine adsorbierte Quecksilberspezies an der Oberfläche der Aktivkohle entsteht.

Die Untersuchungen der Adsorption von Hg^0 an den charakteristischen Beispielen für Aktivkohlen zeigen, dass sowohl physisorptive als auch chemisorptive Mechanismen eine Rolle spielen. In Kapitel 5.2 dieser Arbeit werden experimentelle und simulative Untersuchungen des rein physisorptiven Adsorptionsprozesses im Konzentrationsbereich von 50 bis 1000 µg m^{-3} und Temperaturen von 25 bis 100 °C gezeigt. In Kapitel 5.3 und 5.4 wird der Einfluss von Sauerstoff und Chlor auf die Hg^0-Chemisorption beschrieben.

5.2 Physisorption von Hg^0

5.2.1 Auswahl geeigneter Adsorbentien

Die Messungen von Durchbruchskurven an einer Vielzahl von Aktivkohlen haben gezeigt, dass bei der Quecksilberadsorption an Aktivkohlen sowohl schnelle physikalische als auch langsame chemisorptive Mechanismen eine Rolle spielen. Für die systematische Untersuchung der Hg^0-Physisorption mussten zunächst geeignete Stoffsysteme gefunden werden. Hierzu wurde ein dreistufiger Ansatz gewählt.

1. Durchbruchskurven wurden verwendet, um die Dynamik der Hg^0-Adsorption zu beurteilen. Sie lassen erste Rückschlüsse auf die vorliegende Art der Adsorptionsmechanismen (Physisorption oder Chemisorption) zu.
2. Durch gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsexperimente können die Beiträge von Physisorption und Chemisorption unterschieden werden.
3. TPD-Experimente wurden durchgeführt, um Informationen über spezifische chemisorptive Bindungsstellen an der Oberfläche zu erhalten.

Durchbruchskurven von Hg^0 an nicht imprägnierten Aktivkohlen

Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an den Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C und einer Hg-Konzentration von 55 µg m^{-3} sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

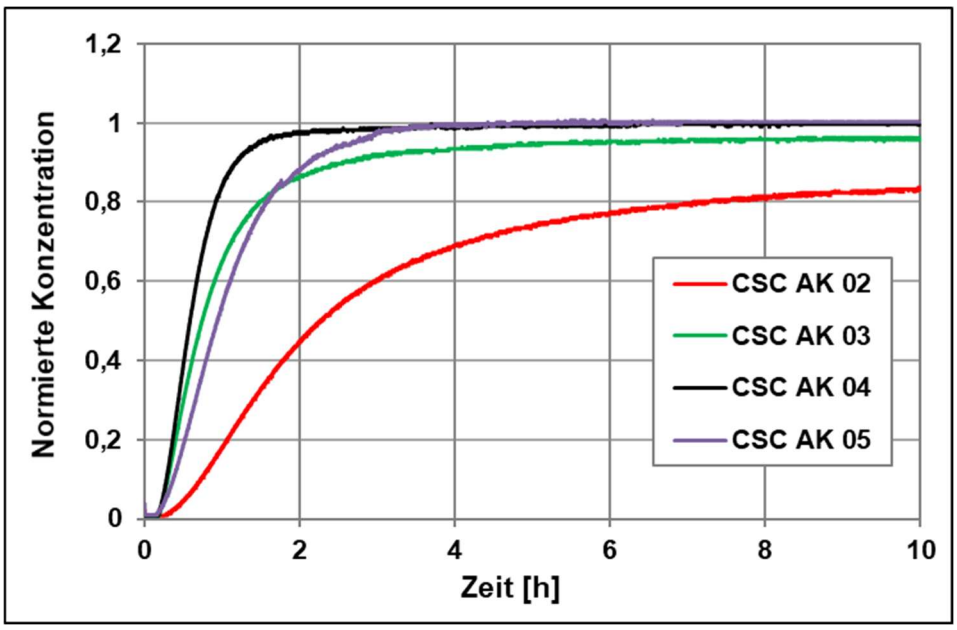

Abbildung 5-5: Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an den Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C und 57 µg m^{-3}

Alle Durchbruchskurven haben einen frühen Durchbruch nach ca. 0,2 Stunden. Die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 erreichen nach 4 bzw. 5 Stunden das Gleichgewicht. Bei den Aktivkohlen CSC AK 02 und CSC AK 03 ist der Konzentrationsanstieg während der Experimente sehr langsam, sodass die Eingangskonzentration (und damit das Gleichgewicht) innerhalb der vorgegebenen experimentellen Zeit nicht erreicht wird.

Gekoppelte Ad- und Desorptionsversuche

Die Durchführung von gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsversuchen stellt eine Möglichkeit dar, die Beiträge von Physisorption und Chemisorption am Adsorptionsprozess zu unterscheiden. Abbildung 5-6 vergleicht Gleichgewichtsisothermen für die Hg^0-Adsorption an frischer und desorbierter CSC AK 04 (links unten) und CSC AK 05 (rechts unten) und formale Kapazitäten für CSC AK 02 (links oben) und CSC AK 03 (rechts oben). Alle Adsorptions- und Desorptionsschritte wurden bei 25 °C durchgeführt.

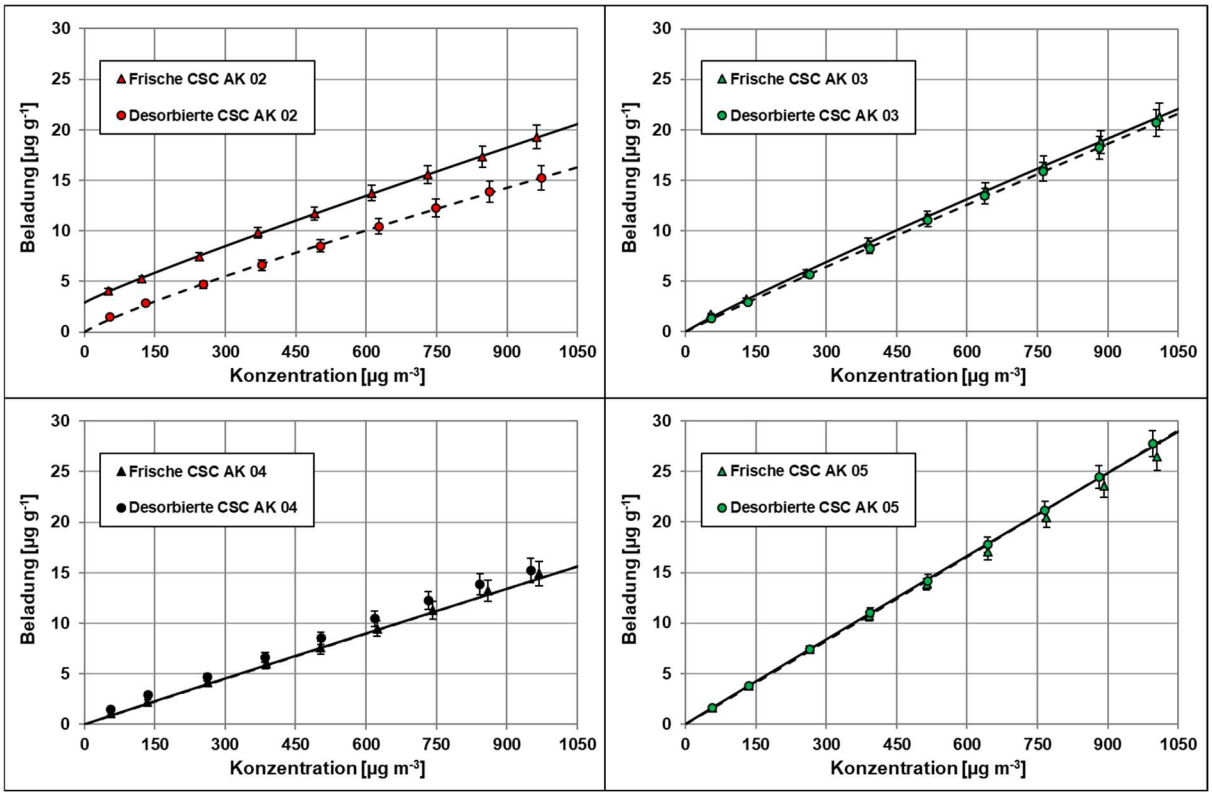

Abbildung 5-6: Adsorptionsisothermen von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 02 (links oben), CSC AK 03 (rechts oben), CSC AK 04 (links unten) und CSC AK 05 (rechts unten) bei 25 °C

Die Parameter der Freundlich-Isotherme wurden durch lineare Regression für die gemessenen Gleichgewichtsbeladungen von CSC AK 04 und CSC AK 05 und die formalen Kapazitäten von CSC AK 02 und CSC AK 03 bestimmt (Tabelle 5-2). Für die frische Isotherme an CSC AK 02 wurde in der Gleichung ein Offset verwendet.

Tabelle 5-2: Isothermenparamter und Regressionskoeffizienten von Hg^0 an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C

Aktivkohle	X_{Offset} [µg g^{-1}]	k_f [m^3 g^{-1}]	n	R^2
Frische CSC AK 02	2,92	0,02986	0,918	0,999
Desorbierte CSC AK 02	-	0,04039	0,863	0,999
Frische CSC AK 03	-	0,03507	0,926	0,999
Desorbierte CSC AK 03	-	0,02605	0,966	0,999
Frische CSC AK 04	-	0,01680	0,987	0,999
Desorbierte CSC AK 04	-	0,01565	0,993	0,999
Frische CSC AK 05	-	0,02978	0,989	0,999
Desorbierte CSC AK 05	-	0,02639	1,007	0,999

Die Abweichungen der Isothermen an CSC AK 04 und CSC AK 05 liegen im Bereich des experimentellen Fehlers, da in den gekoppelten Versuchen die gleiche Kapazität erreicht wird wie beim frischen Material. Die Adsorption verläuft reversibel, da alle Quecksilberatome physikalisch gebunden sind und vollständig desorbiert werden können. Es ist keine irreversible Bindung durch Chemisorption zu beobachten. Die Isothermen von CSC AK 02 verlaufen nahezu parallel, wobei die Isotherme an frischer Aktivkohle CSC AK 02 einen Versatz von ca. 2,92 µg g^{-1} aufweist. Im Gegensatz zu den Systemen Hg^0-CSC AK 04 und Hg^0-CSC AK 05 ist nur ein Teil des Quecksilbers physikalisch gebunden und kann desorbiert werden. Der andere Teil wird durch die Chemisorption irreversibel adsorbiert und die entsprechende Kapazität ist daher im sequentiellen Adsorptionsschritt nicht verfügbar. Der Versatz zwischen der physisorptiven (reversiblen) Isotherme und der kombinierten Isotherme ist die Kapazität der chemisorbierten Monoschicht auf der aktiven Oberfläche der Aktivkohle. Der berechnete Versatz-Parameter ist jedoch nur eingeschränkt interpretierbar, da lediglich formale Kapazitäten und keine Gleichgewichte bestimmt wurden. Die Adsorption an CSC AK 03 unterscheidet sich von der Adsorption an CSC AK 02, CSC AK 04 und CSC AK 05. Trotz der Tatsache, dass die Analyse der Durchbruchskurve auf chemisorptive Prozesse hinweist, können alle Adsorptionsstellen in Stickstoff bei 25 °C regeneriert werden. Ein chemisorptiver Teil der Adsorption wird in den Experimenten nicht nachgewiesen. Tatsächlich liegt die chemisorbierte Menge, die während der experimentellen Zeit des ersten Adsorptionsschrittes adsorbiert wird, im Bereich des experimentellen Fehlers.

TPD-Experimente zur Desorption von Hg^0

Zur Untersuchung der Quecksilberchemisorption wurden die Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 mit einer Hg^0-Konzentration von ca. 132 µg m^{-3} bei 100 °C für eine Stunde beladen. Bei dieser Adsorptionstemperatur kann die chemisorptive Adsorption unabhängig von der Physisorption von Hg^0 untersucht werden (siehe Kapitel 5.1). Anschließend wurden physisorptiv gebundene Quecksilberatome durch eine CSA mit reinem Stickstoff bei 25 °C desorbiert. Mit diesen Proben wurden dann TPD-Experimente durchgeführt (Abbildung 5-7). Das Verhältnis von desorbierter (CSA + TPD) und adsorbierter Masse lag bei allen Experimenten bei ≥ 85 %.

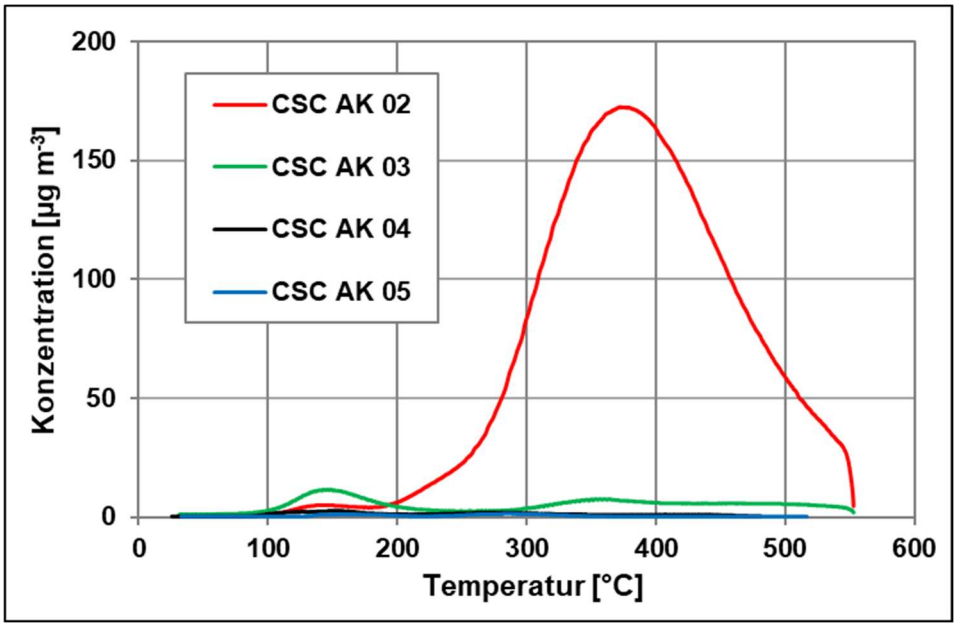

Abbildung 5-7: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten von den Aktivkohlen CSC AK 04, CSC AK 02, CSC AK 06 und GCN 830 Plus

Die temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe von CSC AK 04 und CSC AK 05 zeigen nur sehr kleine Peaks, die aufgrund der geringfügigen Ausprägung nicht interpretierbar sind. Die TPD-Experimente bestätigen die Ergebnisse der Durchbruchskurven und gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsversuche bei 25 °C, dass Hg^0 überwiegend physisorptiv an CSC AK 04 und CSC AK 05 gebunden ist.

Die temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe von CSC AK 02 und CSC AK 03 zeigen mehrere asymmetrische Signale. Hg^0 wird im Verlauf der einstündigen Beladung geringfügig chemisorptiv an CSC AK 03 und überwiegend chemisorptiv an CSC AK 02 gebunden.

Anhand des durchgeführten dreistufigen Ansatzes konnten die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 als geeignet für die Untersuchung der Hg^0-Physisorption bestimmt werden. Sowohl

CSC AK 02 als auch CSC AK 03 bieten eine signifikante Anzahl an chemisorptiven Adsorptionsplätzen für Hg^0 und sind daher nicht geeignet.

5.2.2 Diskussion der Adsorptionsgleichgewichte und -enthalpie

Abbildung 5-8 zeigt die Gleichgewichtsisothermen von Hg^0 an CSC AK 04 und CSC AK 05 aus kumulativen Durchbruchskurvenversuchen zwischen 25 und 100 °C. Die Diagramme stellen die Beladung in [µg g^{-1}] als Funktion der Konzentration in [µg m^{-3}] dar. Messpunkte werden durch Symbole dargestellt und die Isothermen an die Freundlich-Gleichungen (gestrichelte Linien) angepasst.

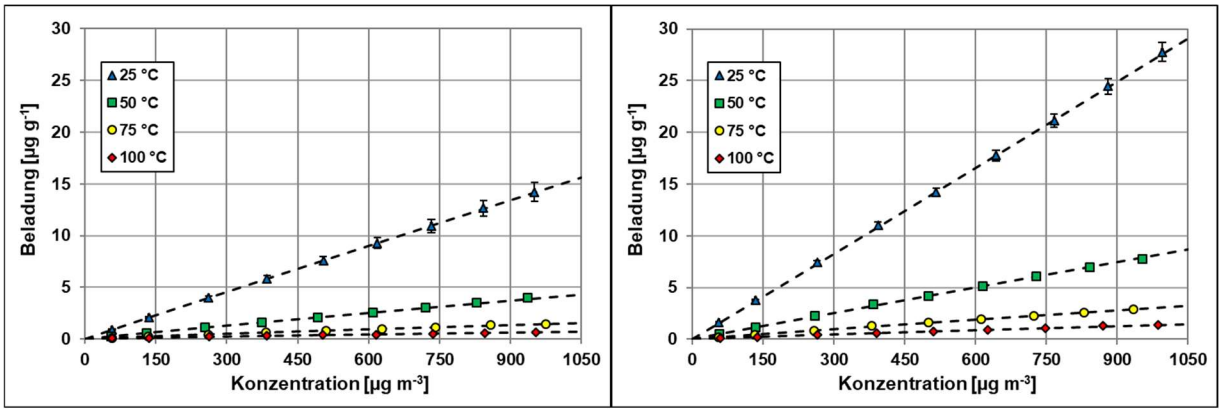

Abbildung 5-8: Adsorptionsisothermen von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 - 100 °C

Die Freundlich-Parameter sind in Tabelle 5-3 angegeben. Zusätzlich wurden die berechneten Beladungspunkte mit den temperaturabhängigen Freundlich-Parametern $k_f(T)$ und $n(T)$ [114] angepasst, wobei T in [K] angegeben ist (global fit).

Tabelle 5-3: Freundlich-Parameter und Regressionskoeffizienten der Hg^0-Adsorption an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 - 100 °C

	T [°C]	k_f [m^3 g^{-1}]	n	R^2
CSC AK 04	25	0,01565	0,993	0,999
	50	0,00586	0,948	0,999
	75	0,00360	0,871	0,998
	100	0,00207	0,841	0,996
	Global Fit	$k_f(T) = 28978{,}44 \cdot \exp(-0{,}0483 \cdot T)$	$n(T) = 1{,}73E-5 \cdot T + 0{,}98245$	
CSC AK 05	25	0,02639	1,007	0,999
	50	0,00926	0,984	0,999
	75	0,00412	0,958	0,999
	100	0,00276	0,899	0,998
	Global Fit	$k_f(T) = 1773{,}01 \cdot \exp(-0{,}0372 \cdot T)$	$n(T) = -0{,}00138 \cdot T + 1{,}41226$	

Die Gleichgewichtsisothermen sind fast linear, sodass sie auch mit der Henry-Gleichung angepasst werden könnten. Die Verwendung der Freundlich-Gleichung liefert jedoch eine etwas genauere Beschreibung der Beladungspunkte. Somit ist der Freundlich-Exponent n, insbesondere im Temperaturbereich von 25 bis 75 °C, nahezu eins. Eine signifikante Kapazitätssteigerung ist zu beobachten, wenn die Temperatur sinkt und/oder die Konzentration steigt, insbesondere im Temperaturbereich zwischen 25 und 50 °C. Diese ausgeprägte Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit ist typisch für physikalische Adsorptionsmechanismen und bestätigt die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1, dass bei den Stoffsystemen Hg^0-CSC AK 04 und Hg^0-CSC AK 05 physisorptive Adsorptionsmechanismen dominieren.

Isostere Adsorptionsenthalpie

Die isostere Adsorptionsenthalpie kann aus den angepassten Adsorptionsisothermen nach Gleichung 2-4 bestimmt werden. Für die Berechnung wurden nur die Beladungsbereiche verwendet, in denen mindestens drei Datenpunkte von Isothermen vorlagen. Abbildung 5-9 zeigt die isostere Adsorptionsenthalpie in [kJ mol^{-1}] als Funktion der Beladung [µg g^{-1}] für CSC AK 04 und CSC AK 05.

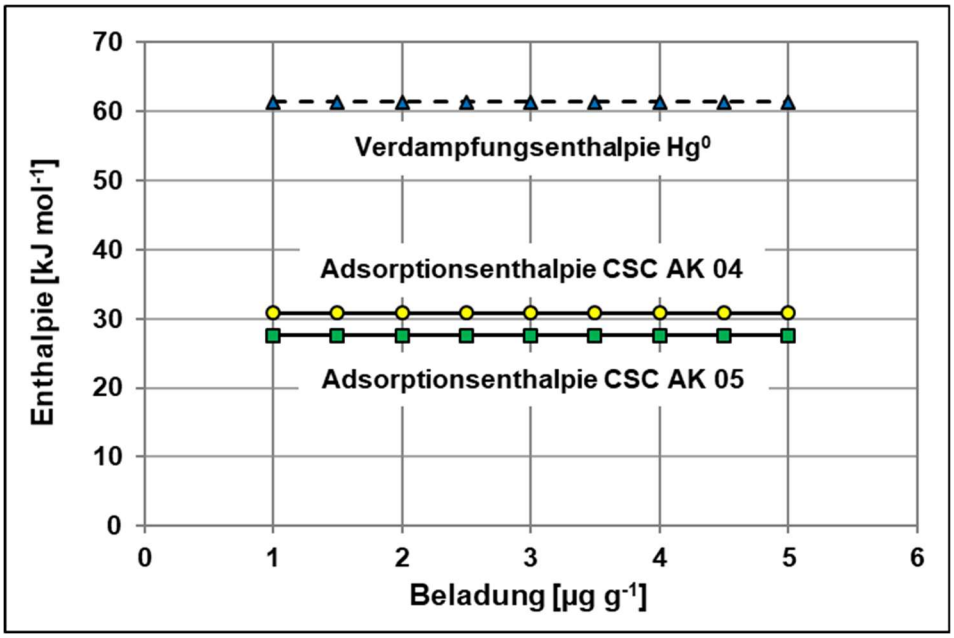

Abbildung 5-9: Isostere Adsorptionsenthalpie von Hg^0 an CSC AK 04 und CSC AK 05 im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie

Da die Isothermen im experimentellen Beladungsbereich nahezu linear verlaufen, ist die isostere Adsorptionsenthalpie der Quecksilberadsorption nahezu konstant und zeigt keine signifikante Beladungsabhängigkeit. Die berechneten Adsorptionsenthalpien von Hg^0 betragen nur etwa 50 % der Verdampfungsenthalpie. Dies zeigt, dass die physisorptive Adsorption von

Hg^0 exotherm ist, aber die Wechselwirkungen von Quecksilber mit der Oberfläche der Aktivkohle deutlich schwächer sind als die Wechselwirkungen zwischen Quecksilberatomen in der kondensierten Quecksilberphase. Dieses steht im Gegensatz zu den weit verbreiteten Erfahrungen mit der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohlen. Hier schätzen experimentelle Daten sowie industriell bewährte Faustregeln die Adsorptionswärme auf das zwei- bis drei- fache der Verdampfungsenthalpie über einen weiten Bereich von Partialdrücken [114,115]. Dieses Phänomen lässt sich durch die starken Wechselwirkungen in flüssigem Quecksilber erklären.

Wechselwirkungen Hg^0 mit der Oberfläche bei der Physisorption

Hg^0 bildet aufgrund der Lanthanoidenkontraktion und des relativistischen Effekts bei Standardbedingungen Van-der-Waals-Cluster und keine metallische, kovalente oder ionische Bindung aus [109]. Die Cluster entstehen aufgrund von Überlagerungen von Orbitalen mehrerer Atome, wobei es zu einer geringfügigen $6sp^3$-Hybridisierung kommt. In der Gasphase liegt Hg^0 einatomig vor und kann keine Cluster mit weiteren Hg^0-Atomen ausbilden. Die Wechselwirkungen von gasförmigem Hg^0 mit Atomen der graphitischen Oberfläche der Aktivkohle stellen einen energetisch günstigeren Zustand für Hg^0 dar. Die Adsorption ist bei Standardbedingungen reversibel (z.B. durch eine CSA). Es wirken schwache anziehende Kräfte, wie z. B. einfache Dispersionswechselwirkungen. Daher liegt die Adsorptionsenthalpie der Physisorption unterhalb der Verdampfungsenthalpie. Llewellyn und Maurin bestätigen dies im Rahmen einer Schätzung für Stoffsysteme mit sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbent, die Typ III- und Typ V-Isothermen zeigen [116].

Einfluss struktureller Eigenschaften auf die Hg^0-Adsorption

Die Gleichgewichtsisothermen der Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 und die formalen Kapazitäten der (beladenen und desorbierten) CSC AK 03 sind in Abbildung 5-11 (links) dargestellt. Bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 und CSC AK 05 ist die Physisorption der dominierende Mechanismus. Bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 03 lassen Durchbruchskurven zusätzlich zur Physisorption einen langsamen chemisorptiven Mechanismus an funktionellen Sauerstoffgruppen vermuten, was durch TPD-Experimente bestätigt wird. Gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsversuche zeigen jedoch, dass für Hg^0 nur sehr wenige chemisorptive Adsorptionsstellen zur Verfügung stehen und die chemisorbierte Menge im Bereich des experimentellen Fehlers bei der Bestimmung von Isothermen liegt. Aufgrund dieses geringen Einflusses der Chemisorption auf die Adsorption von Hg^0 an CSC AK 03 kann diese Aktivkohle ebenfalls für die Abschätzung des Einflusses struktureller Eigenschaften auf die Hg^0-Physisorption herangezogen werden. Es werden Isothermen an (beladenen und desorbierten) Aktivkohlen verwendet, um den Beitrag der Hg^0-Physisorption möglichst isoliert zu

betrachten. Zusätzlich wird in Abbildung 5-10 (rechts) die Porenweitenverteilung der Adsorbentien gezeigt.

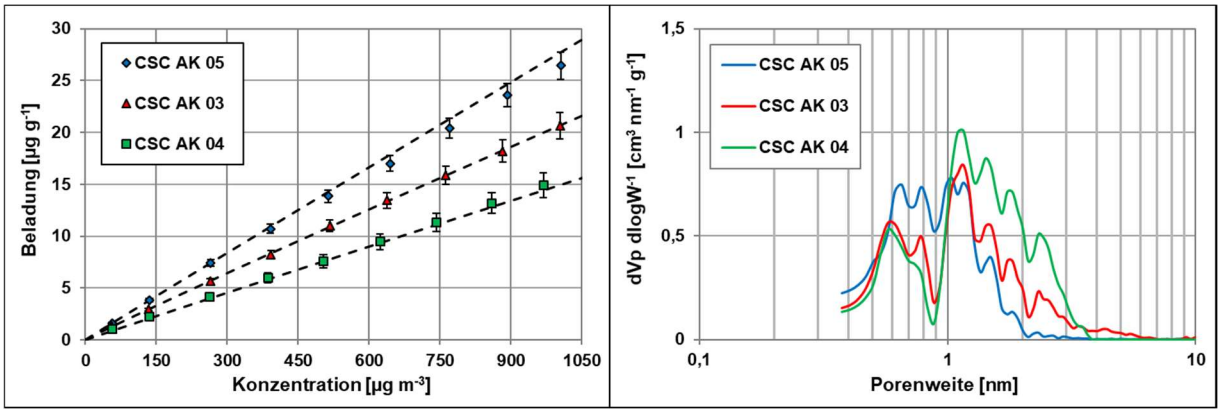

Abbildung 5-10: Adsorptionsisothermen von Hg^0 an CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C (links) und differentielles Porenvolumen in Abhängigkeit von der Porenweite CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 (rechts)

Wir finden folgenden Reihenfolge der Adsorptionskapazitäten: CSC AK 04 < CSC AK 03 < CSC AK 05.

CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 haben eine unterschiedliche spezifische Oberfläche (873 m^2 g^{-1}, 1076 m^2 g^{-1} bzw. 956 m^2 g^{-1}), die nicht mit den Adsorptionskapazitäten korreliert. Bei den Volumina im Bereich der kleinen Mikroporen (< 1 nm) liegt die gleiche Reihenfolge wie bei den Adsorptionskapazitäten vor. Dies deutet darauf hin, dass die Physisorption von Hg^0 überwiegend in kleinen Mikroporen stattfindet, während die großen Mikro-, Meso- und Makroporen für Transportvorgänge genutzt werden.

5.2.3 Diskussion der Adsorptionskinetik

Für die Stoffsysteme Hg^0-CSC AK 04 und Hg^0-CSC AK 05 wurden fünf Einzeldurchbruchskurven bei Quecksilberkonzentrationen von 50 bis 800 µg m^{-3} und einer Temperatur von 25 °C gemessen. Die Durchbruchskurven wurden mit dem homogenen und heterogenen Modell isotherm simuliert. Bei der Adsorption im Spurenbereich wird nur wenig Wärme freigesetzt und es kann auf die Verwendung von Energiebilanzen verzichtet werden. Abbildung 5-11 vergleicht gemessene und mit dem heterogenen Modell simulierte Durchbruchskurven für die Adsorption an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts). Die auf die Eintrittskonzentration normierte Quecksilberkonzentration (untere Diagramme) und die Quecksilberkonzentration in [µg m^{-3}] (obere Diagramme) werden auf der y-Achse über der Zeit in [h] auf der x-Achse dargestellt. Da die Form der simulierten Durchbruchskurven mit dem homogenen und heterogenen Modell sehr ähnlich ist, wird auf eine grafische Darstellung der Simulationen mit dem homogenen Diffusionsmodell verzichtet.

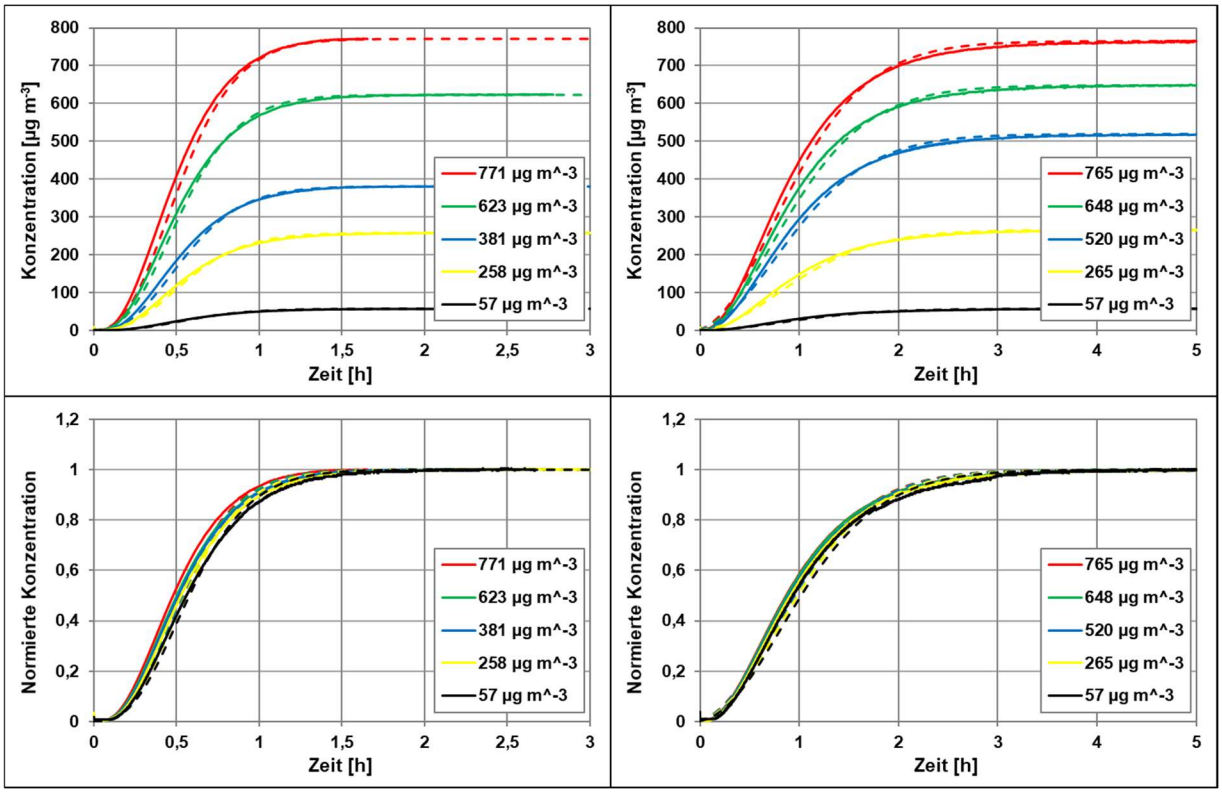

Abbildung 5-11: Experimentelle (kontinuierliche Linie) und modellierte (heterogenes Modell, gestrichelte Linie) Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an Aktivkohle CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C zwischen 50 und 800 µg m^{-3}

Die experimentellen Durchbruchskurven haben eine typische "S"-Form. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist die Form nahezu unabhängig von der Konzentration des Quecksilbers. Simulation und experimentelle Durchbruchskurven stimmen gut überein. Die auffallende Ähnlichkeit der normierten Durchbruchskurven bei verschiedenen Konzentrationen ist auf drei Gründe zurückzuführen:

a. Konstante Diffusionskoeffizienten (siehe Tabelle 5-6 und Tabelle 5-7)

b. Nahezu lineare Isothermen bei 25 °C mit einem Freundlich-Exponenten *n* nahe 1

c. Nahezu gleiche Masse an Adsorbens im Festbett

Die angepassten Werte für die homogenen Diffusionskoeffizienten werden in Tabelle 5-4 angegeben.

Tabelle 5-4: Effektive Diffusionskoeffizienten $D_{eff,homo}$ der Hg^0-Adsorption im untersuchten Konzentrationsbereich an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C

Aktivkohle	CSC AK 04	CSC AK 05
Konzentration	50 - 771 µg m^{-3}	57 - 765 µg m^{-3}
$D_{eff,homo}$	9E-06 $m^2 s^{-1}$	6E-06 $m^2 s^{-1}$

Die bei Verwendung des heterogenen Modells berechneten Werte für die Knudsen-Diffusion D_{Kn} und die freie Gasdiffusion D_{12} sowie die angepassten Koeffizienten für die Oberflächendiffusion D_S für CSC AK 04 und CSC AK 05 sind in Tabelle 5-5 dargestellt. Darüber hinaus werden die Beiträge der Porendiffusion (erster Term in Gleichung 3-8) und der Oberflächendiffusion (zweiter Term in Gleichung 3-8) sowie die daraus resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten des heterogenen Modells aufgelistet. Letzterer kann nur aufgrund der nahezu linearen Steigung der Isothermen berechnet werden. Weil die Isothermen fast linear sind, ergibt sich im homogenen und im heterogenen Modell ein nahezu konzentrationsunabhängiger Wert.

Tabelle 5-5: Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{Kn}, freie Gasdiffusionskoeffizienten D_{12} und Oberflächendiffusionskoeffizienten D_s der Hg^0-Adsorption an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25 °C

Adsorbens	Konzentration	D_S [$m^2 s^{-1}$]	D_{kn} [$m^2 s^{-1}$]	D_{12} [$m^2 s^{-1}$]	Term-Poren Diffusion	$Term_{Oberflächendiffusion}$	$D_{eff,hetero}$
CSC AK 04	50 - 771 µg m^{-3}	8E-10	3,78E-08	1,37E-05	1,26E-08	9,03E-06	9,04E-06
CSC AK 05	57 - 765 µg m^{-3}	2.7E-10	3,26E-08	1,37E-05	1,09E-08	5,59E-06	5,60E-06

Der Vergleich des ersten Terms für die Porendiffusion und des zweiten Terms für die Oberflächendiffusion mit dem resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten zeigt, dass der Beitrag der Oberflächendiffusion dominiert. Das ist auf den hohen Anteil an kleinen Mikroporen in den Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 zurückzuführen. In Makro- und Mesoporen (Porengröße größer als 2 nm) ist die molekulare Diffusion der Hauptmechanismus, während in Mikroporen (Porengröße kleiner als 2 nm) die Knudsen-Diffusion und die Oberflächendiffusion den Stofftransport bestimmen. Besonders in sehr kleinen Mikroporen (Porengröße kleiner als 1 nm) ist die Möglichkeit zur Gasphasendiffusion begrenzt, und die Oberflächendiffusion ist der vorherrschende Mechanismus. Der angepasste Koeffizient der Oberflächendiffusion ändert sich mit zunehmender Adsorptiv-Konzentration nicht. Dies legt nahe, dass die Oberfläche

für die physikalische Adsorption von Hg^0 im betrachteten Konzentrationsbereich eine energetische homogene Oberfläche ist. Das wird auch durch die lineare Steigung der Gleichgewichtsisothermen belegt.

Für die Stoffsysteme Hg^0-CSC AK 04 und Hg^0-CSC AK 05 wurden vier einzelne Durchbruchskurven bei einer Quecksilberkonzentration von ca. 55 µg m^{-3} und Temperaturen von 25 bis 100 °C gemessen. Abbildung 5-12 zeigt die gemessenen Kurven und die mit dem heterogenen Modell simulierten Kurven. Die gemessenen Durchbruchskurven wurden mit dem homogenen und heterogenen Modell simuliert. Da die Form der simulierten Durchbruchskurven mit dem homogenen und heterogenen Modell sehr ähnlich ist, wird erneut auf eine grafische Darstellung der Simulationen mit dem homogenen Diffusionsmodell verzichtet.

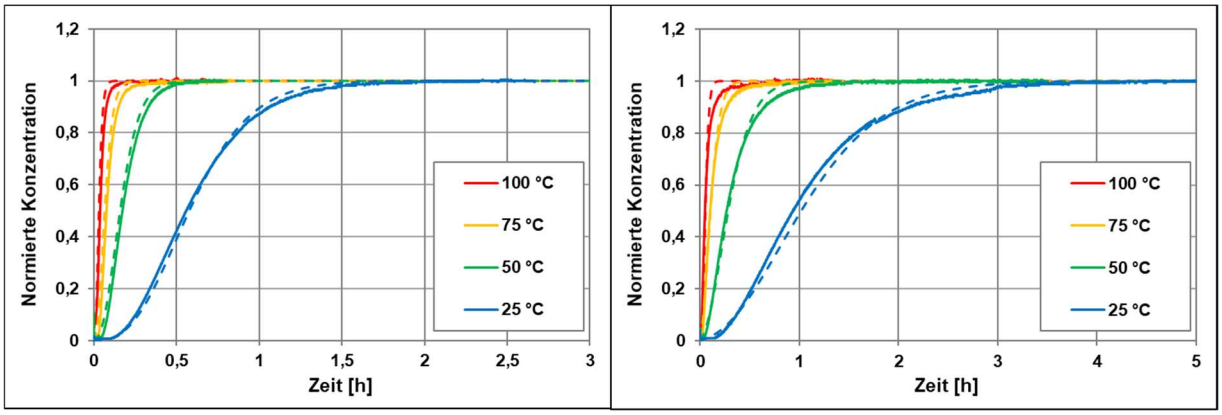

Abbildung 5-12: Experimentelle (kontinuierliche Linie) und modellierte (heterogenes Modell, gestrichelte Linie) Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption an Aktivkohle CSC AK 04 bei 55 µg m^{-3} zwischen 25 und 100 °C

Die angepassten Werte für die homogenen Diffusionskoeffizienten werden in Tabelle 5-6 angegeben.

Tabelle 5-6: Effektive Diffusionskoeffizienten $D_{eff,homo}$ der Hg^0-Adsorption im untersuchten Temperaturbereich an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei einer Quecksilberkonzentration von 55 µg m^{-3}

Temperatur	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
$D_{eff,homo}$ [m^2 s^{-1}] an CSC AK 04	9E-06	9E-06	9E-06	5E-06
$D_{eff,homo}$ [m^2 s^{-1}] an CSC AK 05	6E-6	6E-6	6E-6	6E-6

Der effektive Diffusionskoeffizient des homogenen Modells scheint in den Experimenten beider Systeme über den gesamten Temperaturbereich konstant zu sein. Da alle Diffusionsmechanismen innerhalb des Porensystems im effektiven Diffusionskoeffizienten zusammenge-

fasst sind, ist keine mechanistische Diskussion der Transportprozesse möglich. Um ein besseres Verständnis der Transportmechanismen zu entwickeln, wird die Simulation mit dem heterogenen Modell herangezogen.

Im heterogenen Modell steigen der Oberflächendiffusionskoeffizient und die Gasphasendiffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur kontinuierlich an (Abbildung 5-13). Die Koeffizienten für die Knudsen-Diffusion, für die freie Gasdiffusion und für die Oberflächendiffusionskoeffizienten sind für CSC AK 04 und CSC AK 05 in Tabelle 5-7 aufgeführt.

Tabelle 5-7: Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{kn}, freie Gasdiffusionskoeffizienten D_{12} und Oberflächendiffusionskoeffizienten D_s der Hg^0-Adsorption im untersuchten Temperaturbereich an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei einer Quecksilberkonzentration von 55 µg m^{-3}

	Temperatur	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
CSC AK 04	D_S [m^2 s^{-1}]	8,00E-10	2,00E-09	4,00E-09	9,00E-09
	D_{kn} [m^2 s^{-1}]	3,78E-08	3,94E-08	4,09E-08	4,23E-08
	D_{12} [m^2 s^{-1}]	1,37E-05	1,58E-05	1,81E-05	2,06E-05
CSC AK 05	D_S [m^2 s^{-1}]	2,7E-10	8,5E-10	2,4E-09	7E-09
	D_{kn} [m^2 s^{-1}]	3,26E-08	3,39E-08	3,52E-08	3,64E-08
	D_{12} [m^2 s^{-1}]	1,37E-05	1,58E-05	1,81E-05	2,06E-05

Die Oberflächendiffusion ist ein aktivierter Prozess, dessen Temperaturabhängigkeit mit einem exponentiellen Ansatz [117] mit Gleichung 5-1 beschrieben werden kann (Abbildung 11).

$$D_S = D_S^* \cdot e^{b \cdot T} \qquad 5\text{-}1$$

Der Parameter D_S^* bezeichnet den Oberflächendiffusionskoeffizienten und b die Konstante des Exponentialterms. Die Werte der Parameter sind in Tabelle 5-8 dargestellt.

Tabelle 5-8: Parameter für die Oberflächendiffusionskoeffizienten der Hg^0-Adsorption an den Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 55 µg m^{-3} und einem Temperaturbereich zwischen 25 und 100 °C.

	CSC AK 04	CSC AK 05
D_S^* [m^2 s^{-1}]	4E-10	9E-11
b [°C^{-1}]	0,0318	0,0432
R^2	0,999	0,997

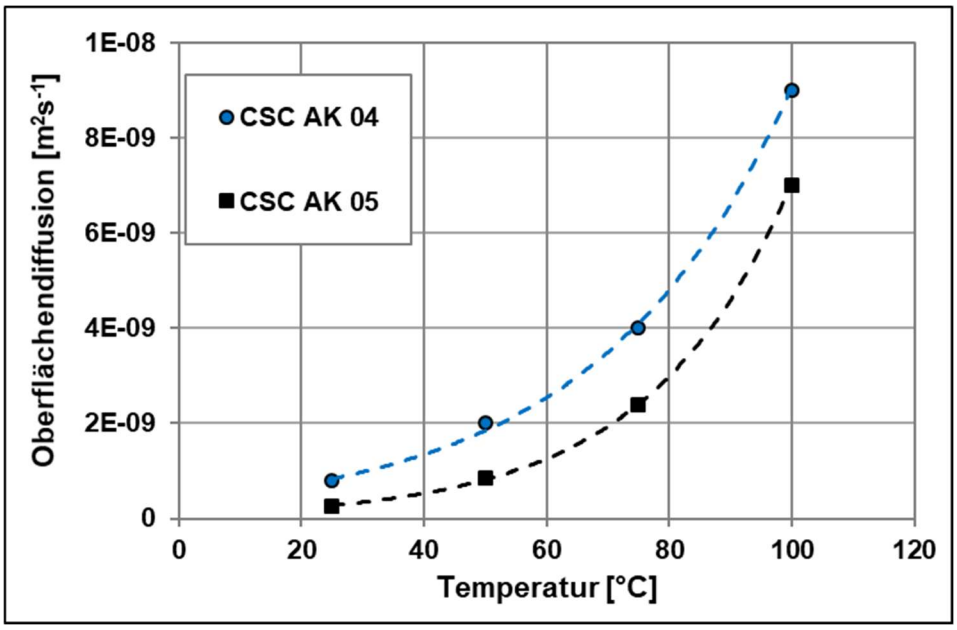

Abbildung 5-13: Oberflächendiffusionskoeffizienten der Hg^0-Adsorption an Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 55 µg m^{-3} und im Temperaturbereich zwischen 25 und 100 °C

5.2.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Um die Eigenschaften der Hg^0-Physisorption an Aktivkohlen zu verstehen, wurden experimentelle Untersuchungen an vier handelsüblichen nicht imprägnierten Aktivkohlen durchgeführt. CSC AK 04 und CSC AK 05 sind durch Desorption bei 25 °C innerhalb experimenteller Genauigkeit vollständig regenerierbar und weisen daher überwiegend physikalische Adsorptionsplätze auf. TPD-Versuche bestätigen diese Ergebnisse. Für diese Aktivkohlen wurden Gleichgewichtsisothermen und Durchbruchskurven im Temperaturbereich von 25 bis 100 °C gemessen. Es ergibt sich eine ausgeprägte Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit, die typisch für physisorptive Adsorptionsmechanismen ist. Die Adsorptionskapazität der Adsorbentien ist abhängig vom Porenvolumen im Bereich kleiner Mikroporen (> 1nm). Die isostere Adsorptionsenthalpie der Hg^0-Physisorption beträgt etwa 50 % der Verdampfungsenthalpie. Dies zeigt, dass die Wechselwirkungen von Quecksilber mit der Aktivkohleoberfläche schwächer sind als die Wechselwirkungen zwischen Quecksilberatomen in der kondensierten Quecksilberphase.

Dies lässt sich dadurch erklären, dass Hg^0 in der Flüssigphase starke Van-der-Waals-Cluster bildet, während bei der physikalischen Adsorption nur einzelne Dispersionswechselwirkungen ausgebildet werden. Dynamische Simulationen zeigen, dass die Oberflächendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Diffusionsprozess ist. Die Oberflächendiffusion von Hg^0 an den Aktivkohlen weist keine Konzentrationsabhängigkeit auf, sondern eine für aktivierte Prozesse typische starke Temperaturabhängigkeit.

5.3 Chemisorption von Hg^0 - Einfluss von O_2

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss von O_2 in der Gasphase auf die Chemisorption von Hg^0 anhand von Durchbruchskurvenmessungen und TPD-Experimenten mit simulativer Auswertung gezeigt. Als geeignete Adsorbentien für die Untersuchung wurden die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 ausgewählt, deren Einkomponentenadsorptionsverhalten von Hg^0 bereits ausführlich in Kapitel 5.2 beschrieben wurde.

5.3.1 Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 und CSC AK 05 mit O_2 in der Gasphase

Abbildung 5-14 zeigt experimentelle Durchbruchskurven der Adsorption von Hg^0 mit O_2 in der Gasphase an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C (oben) und 100 °C (unten). Die Konzentration des Hg^0 wurde dabei konstant auf ca. 132 µg m^{-3} gehalten (schwarz, durchgezogene Linie) und der Anteil des O_2 zwischen 0, 10 und 40 Vol.-% variiert. Die Standardabweichung der Eingangskonzentration ist durch die schwarzen gestrichelten Linien dargestellt.

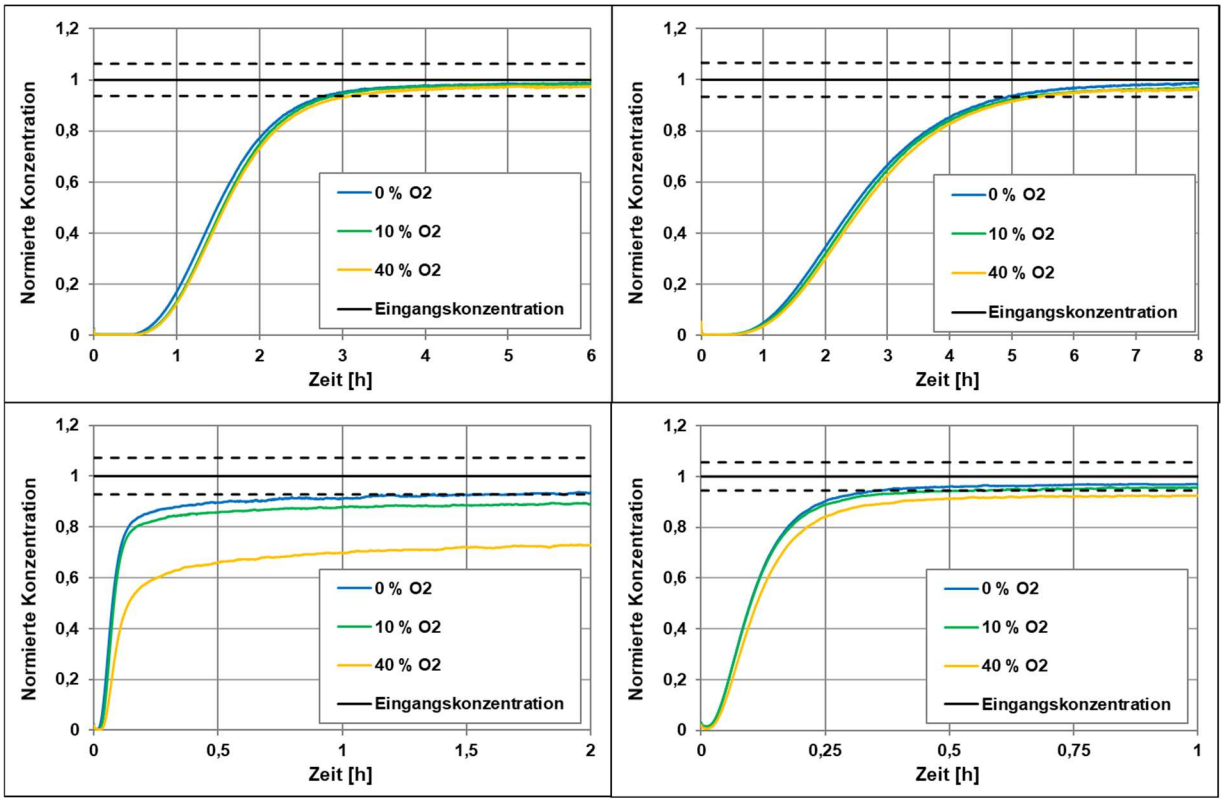

Abbildung 5-14: Durchbruchskurven von Hg^0 mit 132 µg m^{-3} und 0 bis 40 Vol.-% O_2 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C (oben) und 100 °C (unten)

Ein Vergleich der Durchbruchskurven bei 25 °C zeigt keinen signifikanten Einfluss von O_2 auf die Hg^0-Adsorption. Bei den Adsorptionsprozessen an beiden Aktivkohlen verlaufen die Durchbruchskurven der Hg^0-Adsorption bei unterschiedlichen O_2-Anteilen nahezu deckungsgleich.

Geringfügige Abweichungen können durch unterschiedliche Wägungen der Adsorbensmasse entstehen.

Die Durchbruchskurven bei 25 °C weisen eine typische S-Form auf und erreichen den Gleichgewichtszustand nach fünf bzw. sechs Stunden. Hier liegt ein einzelner schneller Adsorptionsmechanismus von Hg^0 vor. Die Erhöhung der Adsorptionstemperatur führt zu einer Veränderung der Form der Durchbruchskurven. Bei 100 °C dominiert zunächst ein schneller Adsorptionsmechanismus mit einem frühen Durchbruch und anschließendem schnellen Konzentrationsanstieg. Die Fläche oberhalb der Durchbruchskurve (Kapazität) hat in diesem Bereich im Vergleich zu den Messungen bei 25 °C deutlich abgenommen, was auf physikalische Wechselwirkungen hindeutet. Die Physisorption als exothermer Prozess hat bei höheren Temperaturen geringere Adsorptionskapazitäten. Im Verlauf des Experimentes nimmt der Konzentrationsstieg deutlich ab, sodass die Eingangskonzentration (das Gleichgewicht) bei Experimenten mit O_2 in der Gasphase innerhalb der vorgegebenen Zeit nicht erreicht wird. Der Grund ist ein langsamer Adsorptionsmechanismus, der zusätzlich zum schnellen Mechanismus auftritt. Der Effekt tritt verstärkt an Aktivkohle CSC AK 04 und bei einem höheren Sauerstoffgehalt in der Gasphase auf. Dass der langsame Adsorptionsmechanismus erst ab Adsorptionstemperaturen von 100 °C auftritt, deutet auf chemisorptive Wechselwirkungen hin. Da eine Chemisorption immer eine gewisse Aktivierungsenergie benötigt [78], profitiert sie von einer Temperaturerhöhung in diesem Temperaturbereich. Bei 25 °C kann die Potentialhürde der Aktivierungsenergie aufgrund der geringen kinetischen Energie der Atome nicht überwunden werden, sodass der O_2-Gehalt im Adsorptivstrom keinen Einfluss auf die Chemisorption von Hg^0 hat.

Zur weiteren Untersuchung der Quecksilberchemisorption wurden die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 mit einer Hg^0-Konzentration von ca. 132 µg m^{-3} bei einem O_2-Anteil in der Gasphase von 10 Vol.-% bei 25 °C, 50 °C und 100 °C für eine Stunde beladen. Anschließend wurden physisorptiv gebundene Quecksilberatome durch eine CSA mit reinem Stickstoff bei 25 °C desorbiert. Mit diesen Proben wurden dann TPD-Experimente durchgeführt, bei denen weiteres Hg^0 durch Erhöhung der Temperatur desorbiert wurde. Abbildung 5-15 zeigt die Konzentrationsverläufe des desorbierten Hg^0 in µg m^{-3} als Funktion der Temperatur in °C für CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei dem TPD-Experiment.

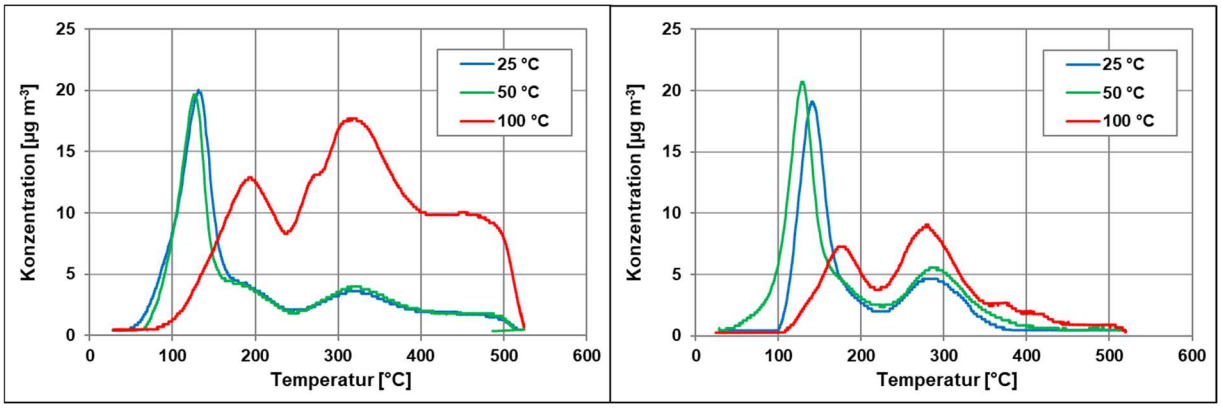

Abbildung 5-15: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an den Aktivkohlen CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) nach Adsorption bei 25, 50 und 100 °C

In Tabelle 5-9 sind die berechneten Werte für die Hg^0-Beladung der Aktivkohlen bei der Adsorption sowie die während der CSA und TPD desorbierten Massen an Hg^0 aufgelistet. Das Verhältnis von desorbierter (CSA und TPD) und adsorbierter Masse wurde mit Gleichung 4-14 berechnet und lag bei allen Experimenten bei ≥ 85 %.

Tabelle 5-9: Massenverhältnis aus gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD an CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 25, 50 und 100 °C

Material	Adsorptions temperatur [°C]	Masse Hg^0			Massen-verhältnis
		Ads. [µg g^{-1}]	CSA [µg g^{-1}]	TPD [µg g^{-1}]	
CSC AK 04	100	0,38	- 0,11	- 0,29	1,06
CSC AK 04	50	0,74	- 0,54	- 0,11	0,88
CSC AK 04	25	1,97	- 1,59	- 0,12	0,87
CSC AK 05	100	0,23	-0,15	-0,09	1,04
CSC AK 05	50	1,11	-0,84	-0,11	0,86
CSC AK 05	25	2,30	-2,00	-0,08	0,91

Die Konzentrationsverläufe für die Experimente mit einer Beladung bei 25 °C und 50 °C zeigen einen Desorptionspeak bei 130 °C mit einer maximalen Höhe von 21 µg m^{-3} für CSC AK 04 und CSC AK 05. Bei dem identischen Experiment mit einer Adsorptionstemperatur von 100 °C ist dieser Peak nicht mehr zu detektieren. Die Erhöhung der Adsorptionstemperatur führt also bei diesem Peak zu einer Kapazitätsabnahme, was auf physikalische Wechselwirkungen schließen lässt. Dass eine physisorbierte Menge Hg^0 nach Adsorption bei 25 und 50 °C auch nach der Desorption mit Stickstoff noch nachweisbar ist, deutet auf eine sehr starke Wechselwirkung z.B. mit mehreren Porenwänden in Submikroporen (> 0,45 nm) hin, die durch die

gängigen Methoden zur Bestimmung des Mikroporenvolumens nicht zuverlässig nachgewiesen werden können.

Weitere Peaks tauchen bei höheren Temperaturen (> 140 °C) in den Konzentrationsverläufen der TPD-Experimente auf. Bei Experimenten mit Adsorptionstemperaturen von 25 und 50 °C sind diese Konzentrationpeaks nur gering ausgeprägt. Bei den Experimenten mit einer Adsorptionstemperatur von 100 °C sind die Peaks deutlich sichtbar. Dies deutet auf chemisorptive Adsorptionsmechanismen hin, da diese als aktivierte Prozesse von der höheren Adsorptionstemperatur von 100 °C profitieren. Im temperaturabhängigen Konzentrationsverlauf der TPD-Experimente an CSC AK 04 und CSC AK 05 sind zwei chemisorptive Desorptionspeaks zu erkennen. Bei Aktivkohle CSC AK 04 treten diese Peaks bei 193 °C und 313 °C und bei Aktivkohle CSC AK 05 bei 173 °C und 280 °C auf. Die maximale Konzentration ist bei Aktivkohle CSC AK 04 (18 µg m^{-3}) deutlich größer als bei Aktivkohle CSC AK 05 (9 µg m^{-3}). Aktivkohle CSC AK 04 zeigt zusätzlich ein Konzentrationsplateau im höheren Temperaturbereich (< 270 °C) bis zum Abflachen der Temperaturrampe.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von O_2 in der Gasphase bei der Hg^0-Adsorption wurden die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 mit Hg^0 (132 µg m^{-3}) bei einem O_2-Anteil von 0 - 40 Vol.-% in der Gasphase bei 100 °C beladen und mit Stickstoff bei 25 °C gespült. Anschließend wurden TPD-Versuche durchgeführt. Die hohe Adsorptionstemperatur wurde gewählt, um die Chemisorption zu beschleunigen und die Physisorption zu begrenzen. Die temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe des desorbierten Hg^0 in µg m^{-3} als Funktion der Temperatur in °C sind für die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 in Abbildung 5-16 dargestellt.

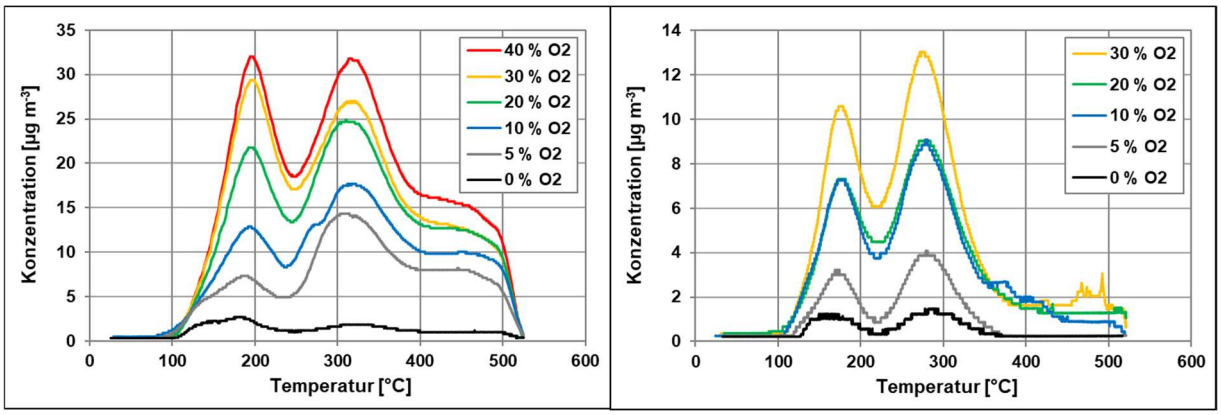

Abbildung 5-16: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an den Aktivkohlen CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) nach Adsorption bei 100 °C und 0 – 40 Vol.-% O_2

Die berechneten Werte für die Hg^0-Beladung der Aktivkohlen bei der Adsorption sowie die während der CSA und TPD desorbierten Massen an Hg^0 sind in Tabelle 5-10 dargestellt.

Tabelle 5-10: Massenverhältnis aus gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD an CSC AK 04 und CSC AK 05 nach Adsorption bei 100 °C und 0 – 40 Vol.-% O_2

Material	Vol.-% O_2	Masse Hg^0			Massen-verhältnis
		Ads. [µg g^{-1}]	CSA [µg g^{-1}]	TPD [µg g^{-1}]	
CSC AK 04	40	0,71	-0,11	-0,53	0,89
CSC AK 04	30	0,60	-0,09	-0,46	0,92
CSC AK 04	20	0,47	-0,10	-0,41	1,09
CSC AK 04	10	0,38	-0,11	-0,29	1,06
CSC AK 04	5	0,35	-0,10	-0,22	0,92
CSC AK 04	0	0,15	-0,10	-0,03	0,90
CSC AK 05	30	0,24	-0,13	-0,14	1,13
CSC AK 05	20	0,23	-0,15	-0,11	1,10
CSC AK 05	10	0,23	-0,15	-0,09	1,04
CSC AK 05	5	0,16	-0,14	-0,03	1,08
CSC AK 05	0	0,16	-0,16	0,00	0,98

Die während der CSA- und TPD-Experimente desorbierten Massen an Hg^0 sind in Abbildung 5-17 als Funktion des O_2-Gehaltes in der Gasphase für die Aktivkohle CSC AK 04 (links) und Aktivkohle CSC AK 05 (rechts) gezeigt.

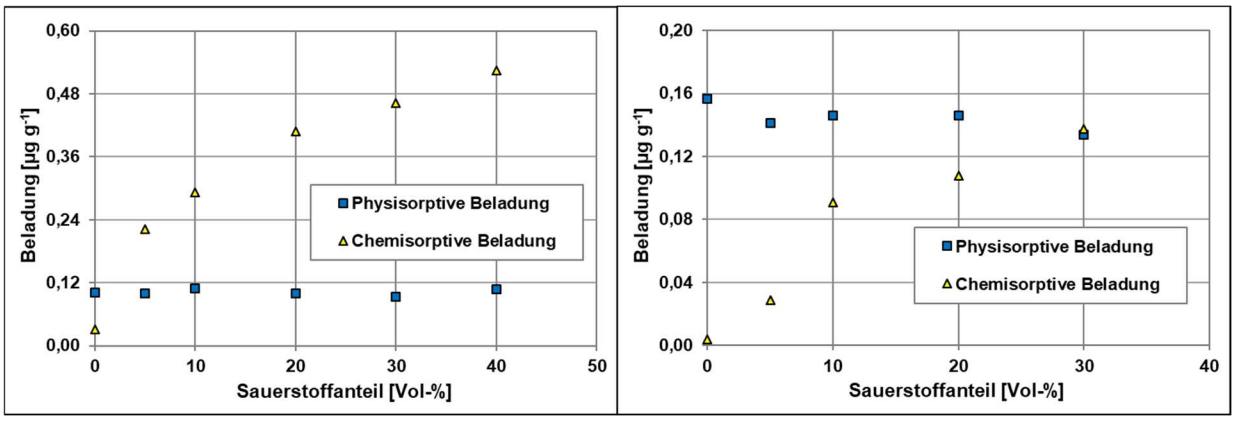

Abbildung 5-17: Desorbierte Masse während der CSA- und TPD-Experimente an Hg^0 für CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts)

Die zwei chemisorptiven Desorptionspeaks der Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 wachsen mit dem O_2-Anteil in der Gasphase während der Hg^0-Adsorption. Die Physisorption hingegen profitiert nicht von dem höheren O_2-Gehalt.

Die chemisorptiven Desorptionspeaks sind kaum erkennbar (Abbildung 5-18), wenn die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 mit O_2 begast und erst anschließend für eine Stunde mit Hg^0 beladen werden. Die Chemisorption des Hg^0 findet nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aktivkohle und O_2 in der Gasphase statt. Die Oberfläche wirkt also entweder als Katalysator für eine heterogen katalysierte Reaktion oder als aktives Zentrum für eine Chemisorption. Hg^0 könnte mit O_2 zu Quecksilberoxid reagieren, das an der Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert. Alternativ könnten sich während der Adsorption Oberflächen-Sauerstoff-Quecksilber-Komplexe bilden.

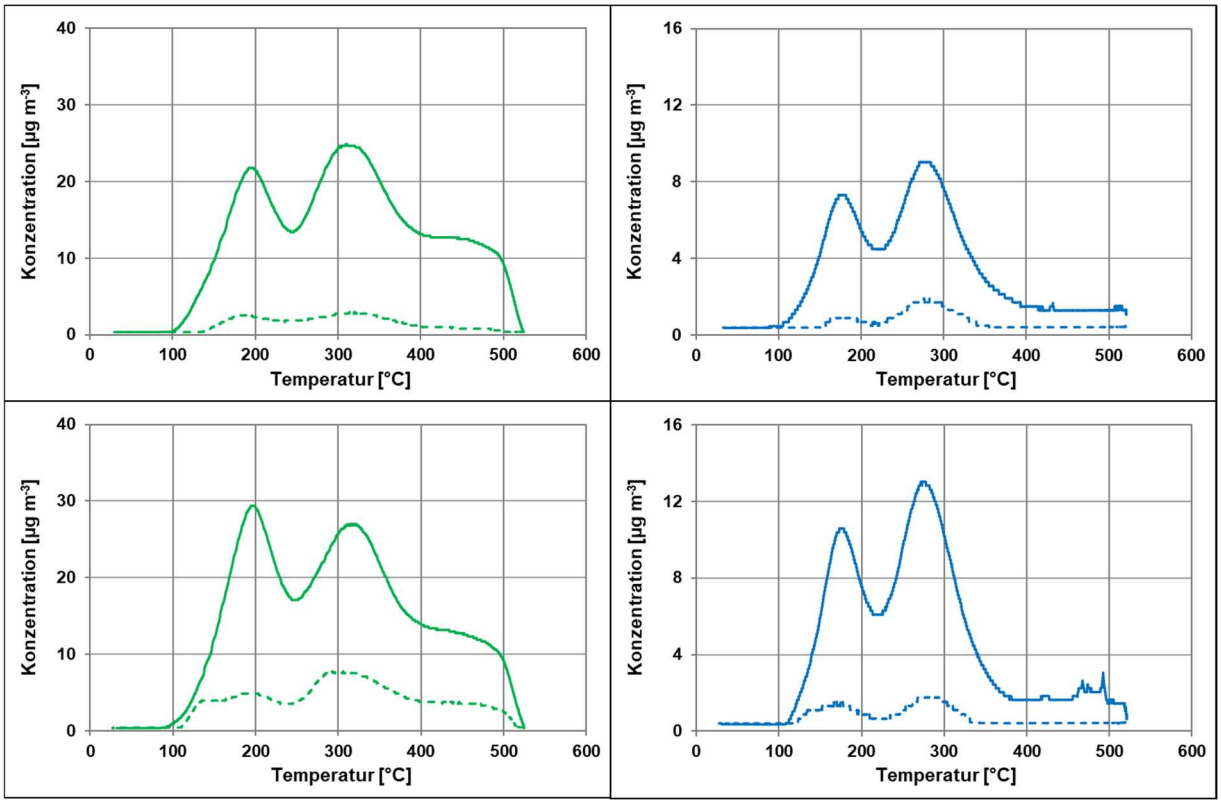

Abbildung 5-18: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten mit simultaner (durchgezogene Linien) und nacheinander ablaufender (gestrichelte Linie) Adsorption von Hg^0 und O_2 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) mit 20 (oben) und 30 (unten) Vol.-% O_2

5.3.2 Parameterstudie der Desorption von Hg^0

Die quantitative Auswertung der TPD-Experimente zur Bestimmung von kinetischen Reaktionsparametern erfolgt mit mathematischen Simulationen. Das entwickelte Modell zur Beschreibung der temperaturabhängigen Gasphasendesorption aus Kapitel 3.2.2 verwendet für jeden Desorptionsmechanismus einen Potenzansatz mit der Aktivierungsenergie der Desorption E_A, dem Frequenzfaktor k_0 und der Reaktionsordnung n. Um den generellen Einfluss dieser Reaktionsparameter auf Desorptionspeaks abzuschätzen, wurden Sensitivitätsanalysen der Parameter durchgeführt. Tabelle 5-11 zeigt die gewählten initialen Werte.

Tabelle 5-11: Ausgangswerte der initialen Beladung X_i, der Aktivierungsenergie der Desorption E_A, dem Frequenzfaktor k_0 und der Reaktionsordnung *n* für die Sensitvitätsanalysen

X_i [µg g^{-1}]	k_0 [µg g^{-1}]	E_A [kJ mol^{-1}]	n
0,15	1 E+6	65	1

Abbildung 5-19 zeigt den Konzentrationsverlauf eines TPD-Experimentes unter der idealen Annahme einer einzelnen Desorptionsreaktion mit der Reaktionsordnung von eins bis zwei.

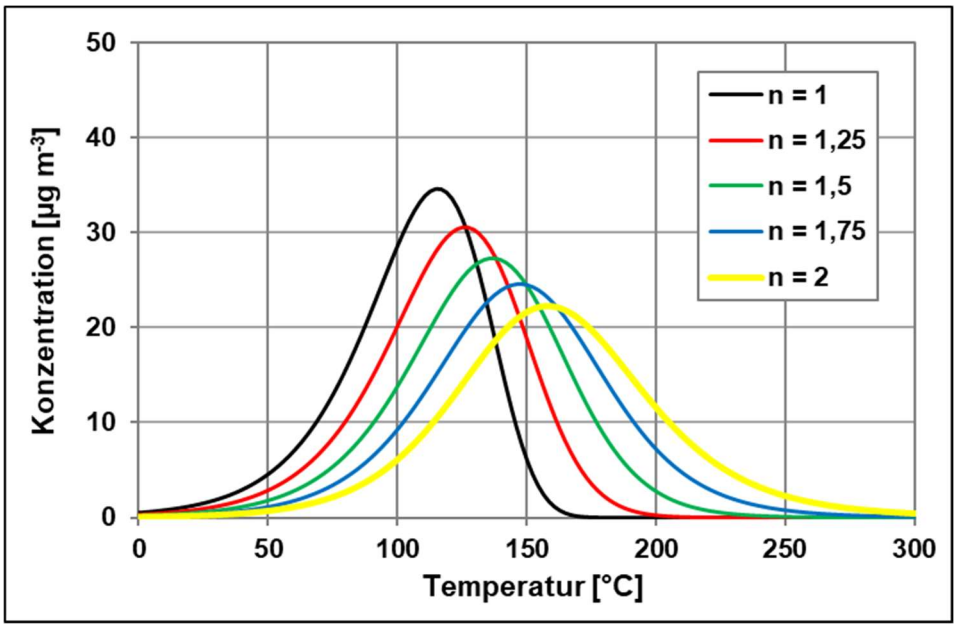

Abbildung 5-19: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten für Adsorbentien mit einem einzelnen Adsorptionsplatz für Hg^0 mit einer Reaktionsordnung von *n = 1* bis *n = 2*

Der Konzentrationspeak der Desorptionsreaktion erster Ordnung zeigt mit steigender Temperatur einen exponentiellen Anstieg der Konzentration mit einem anschließend steil abfallenden Verlauf. Der Konzentrationsverlauf bei der Desorptionsreaktion zweiter Ordnung hat einen ähnlichen charakteristischen Verlauf, zeigt jedoch eine höhere Symmetrie.

Abbildung 5-20 zeigt weitere Studien des Effekts der initialen Beladung X_i (oben), des präexponentiellen Faktors k_0 (Mitte) und der Aktivierungsenergie der Desorption E_a (unten) für eine einzelne Desorptionsreaktion mit der Reaktionsordnung $n = 1$ (links) und $n = 2$ (rechts).

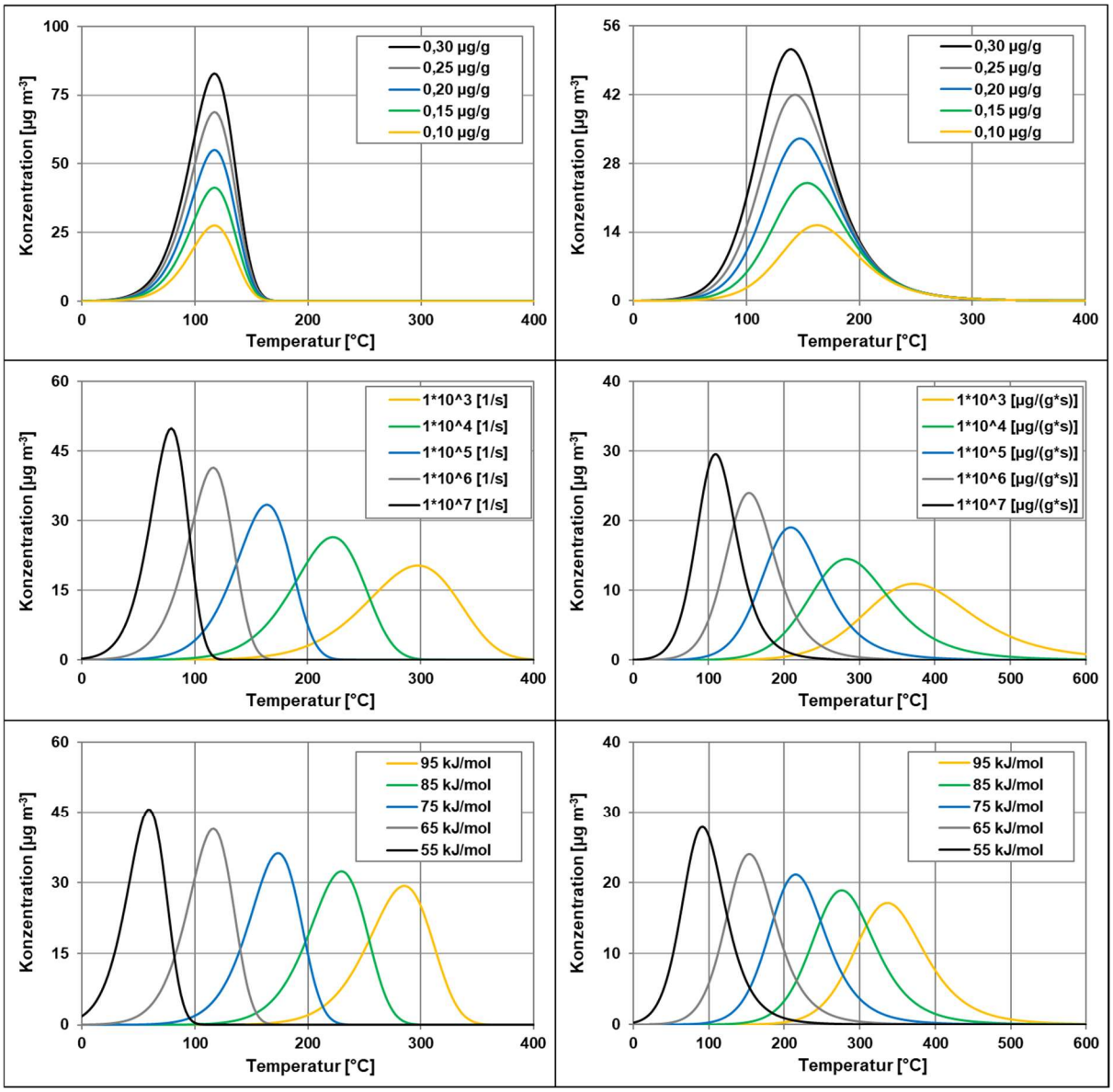

Abbildung 5-20: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten in Abhängigkeit der initialen Beladung [µg g^{-1}] (oben), des Frequenzfaktors [g^{n-1} µg^{n-2} s^{-1}] (Mitte) und der Aktivierungsenergie der Desorption [kJ mol^{-1}] (unten) bei einer Desorptionsreaktion erster Ordnung (links) und zweiter Ordnung (rechts)

Die initiale Beladung X_i hat keinen Einfluss auf die Breite und die Position des Maximums (X-Achsen-Wert) des Konzentrationspeaks für die Desorptionsreaktion erster Ordnung. Die Fläche unterhalb der Peaks nimmt aufgrund der geringeren Beladung ab, was in einem kleineren Maximum der Konzentration (Y-Achsen-Wert) resultiert. Bei der Desorptionsreaktion zweiter Ordnung wird die Breite des Konzentrationspeaks mit geringerer initialer Beladung X_i schmaler und das Maximum verschiebt sich horizontal zu höheren Temperaturen. Die Fläche unterhalb der Peaks nimmt ebenfalls ab. Der Einfluss des Frequenzfaktors k_0 und der Aktivierungsenergie der Desorption E_A ist für Desorptionsreaktionen erster und zweiter Ordnung sehr

ähnlich. Durch Erhöhung der Aktivierungsenergie der Desorption und Verringerung des Frequenzfaktors nimmt das Maximum der Konzentrationspeaks ab und verschiebt sich zu höherer Temperatur. Gleichzeitig werden die Peaks breiter.

Die Höhe und Breite der Konzentrationspeaks hängen maßgeblich vom Energieeintrag der Beheizung und damit von der eingestellten Temperaturrampe ab. Abbildung 5-21 zeigt Konzentrationspeaks von Desorptionsreaktionen erster (links) und zweiter (rechts) Ordnung mit einem Temperaturanstieg von 2,5, 5 und 10 °C min^{-1} aufgetragen in Abhängigkeit von der Zeit in [s] (Mitte) und der Temperatur in [°C] (oben) für eine einzelne Reaktion (oben, Mitte) und drei Reaktionen (unten).

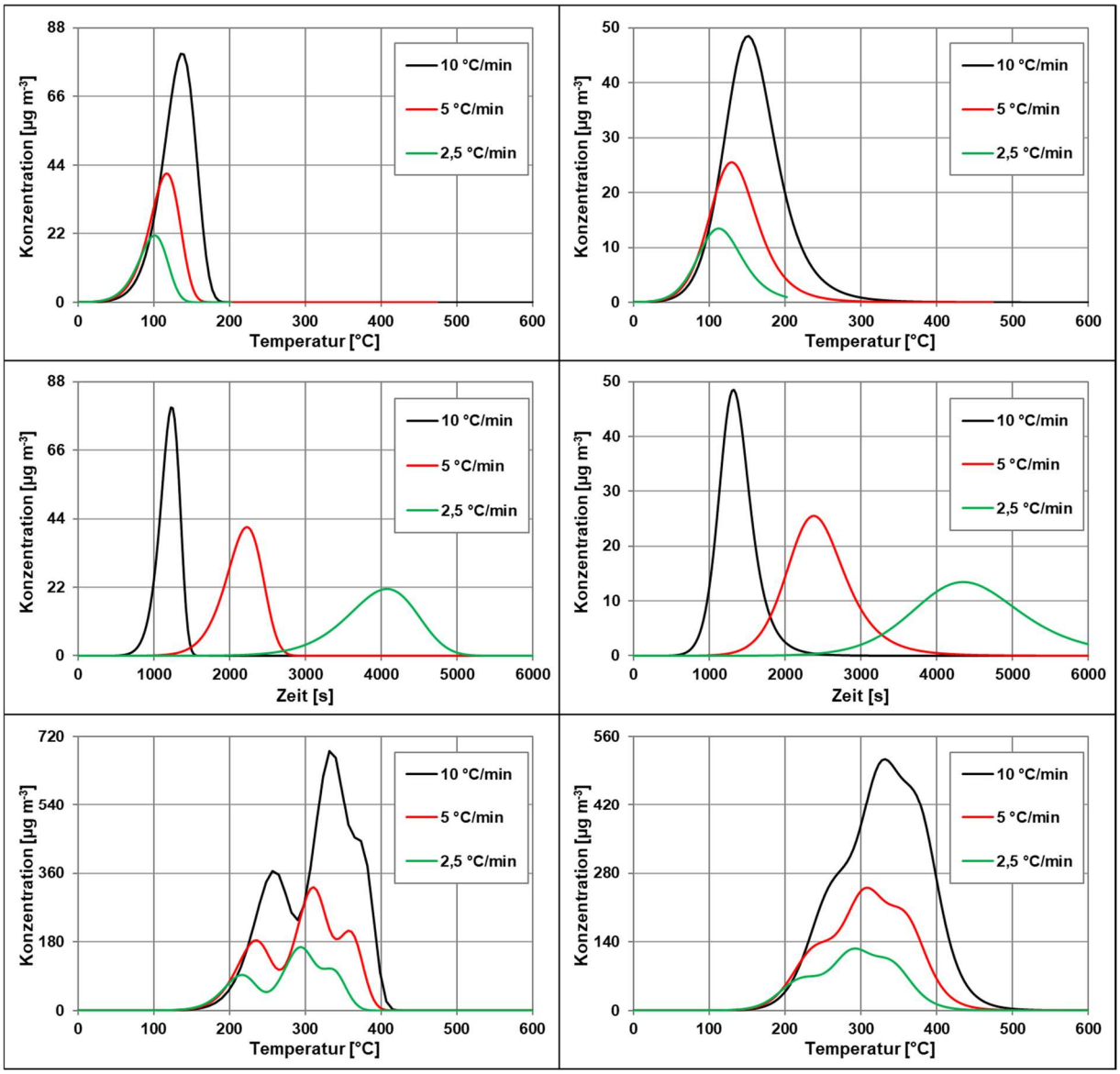

Abbildung 5-21: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten in Abhängigkeit der Temperaturrampe bei einer einzelnen Desorptionsreaktion (oben, Mitte) und drei Desorptionsreaktionen (unten) erster (links) und zweiter (rechts) Ordnung

Bei zunehmender Steigung der Temperaturrampe verschieben sich die Maxima der Konzentrationspeaks zu höheren Temperaturen und haben einen höheren Konzentrationswert. Gleichzeitig werden die Peaks im temperaturabhängigen Konzentrationsverlauf schmaler. Bei Auftragung in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 5-21 oben) entstehen trotz der gleichen initialen Beladungen unterschiedliche Flächen unterhalb der Peaks. Im zeitabhängig aufgetragenen Konzentrationsverlauf haben diese Flächen die gleiche Größe (Abbildung 5-21 Mitte). Die Sensitivitätsanalysen für drei Desorptionspeaks mit erster (links) und zweiter (rechts) Ordnung zeigen, dass sich überlagernde Desorptionsreaktionen in asymmetrischen Peaks resultieren können und die Veränderung der Temperaturrampe eine Möglichkeit zur Quantifizierung und Lokalisierung der einzelnen Peaks bietet. Bei dem gewählten Beispiel erscheint eine Temperaturrampe von 5 °C min^{-1} am geeignetsten.

5.3.3 Quantitative Auswertung der TPD-Experimente

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.1 haben gezeigt, dass bei der temperaturprogrammierten Desorption von chemisorptiv gebundenem Hg^0 ein oder mehrere Peaks auftreten. Mehrere Desorptionspeaks können sich überlappen und in einem breiten asymmetrischen Signal resultieren (Kapitel 5.3.2). Konzentrationspeaks bei unterschiedlichen Temperaturen mit unterschiedlichen Höhen und Breiten weisen auf verschiedene Adsorptionsmechanismen hin. Die quantitative Auswertung der TPD-Experimente erfolgt in drei Stufen:

1. Abschätzung der Anzahl an Konzentrationspeaks (Software Origin)
2. Berechnung der Flächen unterhalb der Peaks (Software Origin)
3. Dynamische Simulation der Peaks (Aspen Adsorption)

Die Anzahl an Konzentrationspeaks wird abgeschätzt, indem der temperaturabhängige Konzentrationsverlauf mit Hilfe von überlagerten Gaußschen Glockenkurven abgebildet wird. Über Massenbilanzen wird die Fläche unterhalb der Glockenkurven berechnet und als initale Beladung X_i für die spätere Simulation vorausgesetzt. In Abschnitt 3.2.2 wurde ein mathematisches Modell zur Simulation von Konzentrationsverläufen der temperaturprogrammierten Desorption in einem kontinuierlich durchströmten Festbett vorgestellt. In dem Modell wird für jeden Adsorptionsmechanismus (bzw. Konzentrationspeak) eine Massenbilanz für die feste Phase aufgestellt. Es wird angenommen, dass die Ablösung von der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und keine Limitierung durch diffusive Prozesse berücksichtigt werden muss. Als Fit-Parameter werden für jede Massenbilanz die Reaktionsordnung n, der prä-exponentielle Faktor k_0 und die Aktivierungsenergie der Desorption E_A verwendet, wobei angenommen wird, dass die Parameter unabhängig vom Bedeckungsgrad sind. Folgenden Grenzen der Fit-Parameter wurden festgelegt:

- E_A: 28 - 800 [kJ mol^{-1}]
- k_0: 1 – 1*10^{40} [g^{1-n} s^{-1} µg^{1-n}]
- n = 1 - 4 [-]

Die untere Grenze der Aktivierungsenergie der Desorption E_A entspricht der Adsorptionsenthalpie der Physisorption von Hg^0. Es wurde angenommen, dass die Chemisorption stärker sein muss als die Physisorption. Die obere Grenze entspricht der sehr hohen Reaktionsenthalpie einiger chemisorptiver Adsorptionsprozesse, die um einen Toleranzbereich erweitert wurde [83]. Der Wertebereich des Frequenzfaktors k_0 ist aufgrund der unklaren Definition schwierig abzuschätzen. In der Literatur werden Werte für Reaktionen erster und zweiter Ordnung im Bereich von 1*10^4 bis 3*10^{17} s^{-1} angegeben [78]. Für die untere Grenze wurde angenommen, dass der Frequenzfaktor nicht Null sein kann und der obere Grenzbereich durch die mathematischen Grenzen des Simulationsprogrammes limitiert wird. Die Reaktionsordnung muss im Bereich zwischen eins und vier liegen.

Eine Analyse der Einzelterme der Energiebilanzen hat gezeigt, dass nur der Konvektionsterm und der Wärmeübergangsterm zwischen Schüttung und Gasphase einen signifikanten Einfluss auf den Temperaturverlauf in der Schüttung haben. Aufgrund der geringen Beladung des Adsorbens mit Hg^0 im Spurenbereich hat insbesondere der Adsorptionsterm nur einen sehr geringen Einfluss. Somit muss die Größe von Δh_{ads} in der Energiebilanz der festen Phase auch nicht genau bekannt sein.

Die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit vorheriger Quecksilberbeladung bei 100 °C und Sauerstoffanteil von 0 - 40 Vol.-% (Kapitel 5.3.1) an CSC AK 04 wurden mit drei Gaußschen Glockenkurven und an CSC AK 05 mit zwei Gaußschen Glockenkurven mit einem Bestimmheitsmaß von R^2 = 0,99 abgebildet. Die berechneten Flächen unterhalb der Kurven wurden durch die globale Massenbilanz um den Adsorber nach Gleichung 4-9 berechnet (Tabelle 5-12) und als initiale Beladung der Adsorptionsmechanismen in den Simulationen vorgegeben.

Tabelle 5-12: Initiale Beladungen der einzelnen Peaks der TPD-Experimente an CSC AK 04 und CSC AK 05

Material	Sauerstoffanteil [Vol-% O_2]	Masse Hg^0 der Peaks		
		X_1 [µg g^{-1}]	X_2 [µg g^{-1}]	X_3 [µg g^{-1}]
CSC AK 04	10	0,075	0,106	0,107
CSC AK 04	20	0,113	0,150	0,126
CSC AK 04	30	0,160	0,156	0,143

CSC AK 04	40	0,171	0,192	0,160
CSC AK 05	10	0,030	0,045	
CSC AK 05	20	0,028	0,053	
CSC AK 05	30	0,041	0,071	

Abbildung 5-22 zeigt experimentelle und simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit vorheriger Quecksilberbeladung an Aktivkohle CSC AK 04 bei 100 °C mit 10 Vol.-% O_2 (links oben), 20 Vol.-% O_2 (links unten), 30 Vol.-% O_2 (rechs oben) und 40 Vol.-% O_2 (rechts unten) in der Gasphase.

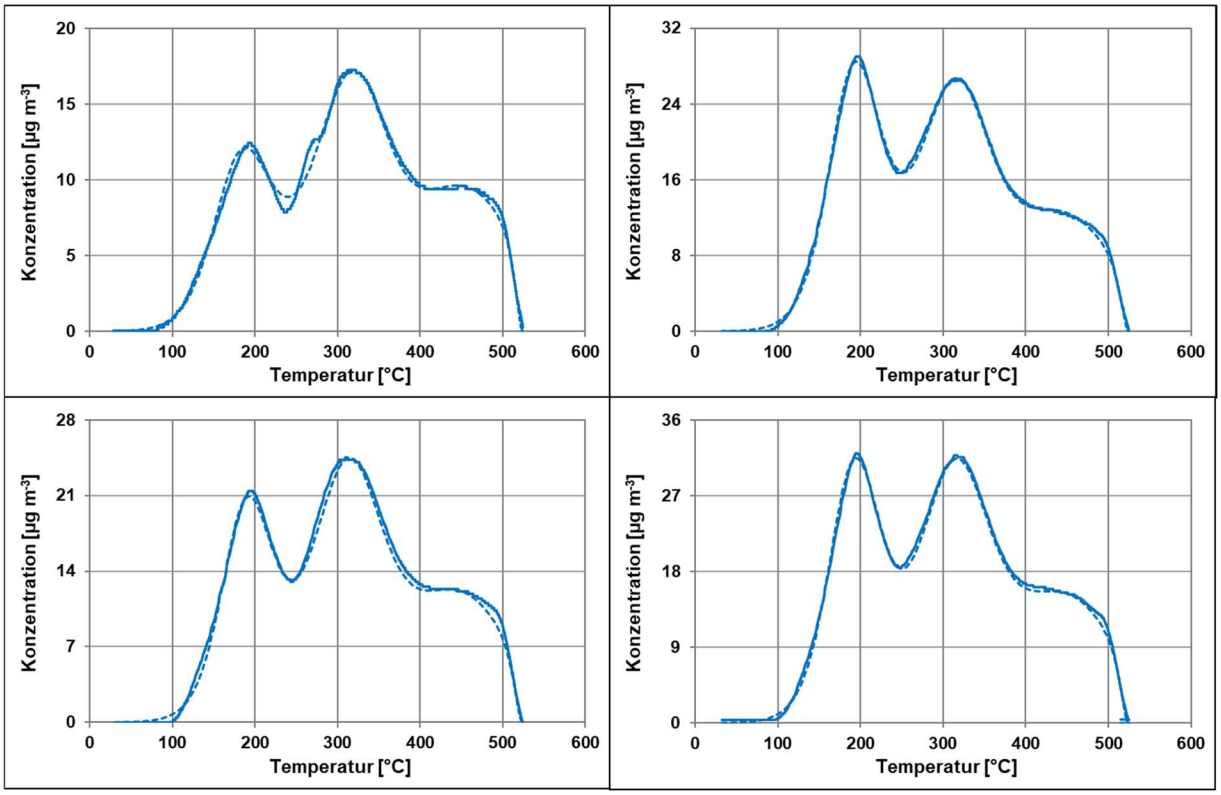

Abbildung 5-22: Experimentelle und simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 04 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 10 Vol.-% (links oben), 20 Vol.-% (links unten), 30 Vol.-% (rechts oben) und 40 Vol.-% (rechts unten)

Tabelle 5-13 zeigt die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A, den Frequenzfaktor k_0 und die Reaktionsordnung n. Zusätzlich sind Mittelwerte für die Aktivierungsenergie der Desorption und die Reaktionsordnung angegeben.

Tabelle 5-13: Aktivierungsenergie der Desorption E_A, Frequenzfaktor k_0 und Reaktionsordnung n für TPD-Experimente an CSC AK 04 mit vorheriger Quecksilberbeladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 0 - 40 Vol.-% in der Gasphase

Sauerstoffgehalt	Peak	k_0 [g^{1-n} s^{-1} μg^{1-n}]	E_A [kJ mol^{-1}]	n [-]
10 Vol.-%	1	1,76 E+6	62,15	1,999
	2	5,62 E+3	64,23	1,361
	3	16	55,13	1
20 Vol.-%	1	2,65 E+7	71,00	1,941
	2	2,50 E+4	66,63	1,531
	3	13	51,74	1
30 Vol.-%	1	8,88 E+6	68,70	1,934
	2	1,10 E+4	64,23	1,421
	3	4	45,87	1
40 Vol.-%	1	1,06 E+7	69,76	1,897
	2	2,19 E+4	66,68	1,544
	3	12	51,18	1
Global	1	8 E+6 – 3 E+7	68	2
	2	5 E+3 – 3 E+4	65	1,5
	3	4 – 16	51	1

Die angepassten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A und die Reaktionsordnung *n* der einzelnen Peaks liegen für alle O_2-Konzentrationen nahe beieinander, sodass mit den gebildeten Mittelwerten die experimentellen Messungen ebenfalls mit hoher Genauigkeit simuliert wurden (Abbildung 5-23).

Aufgrund der großen Schwankungen der ermittelten Werte des Frequenzfaktors konnte hier kein globaler Wert verwendet werden. Die Ungenauigkeiten treten vermutlich aufgrund des experimentellen Fehlers bei der Durchführung von gekoppelten Adsorptions- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD sowie der Heterogenität der Aktivkohlen auf. Für jedes Experiment wurde eine neue Probe des Adsorbens verwendet.

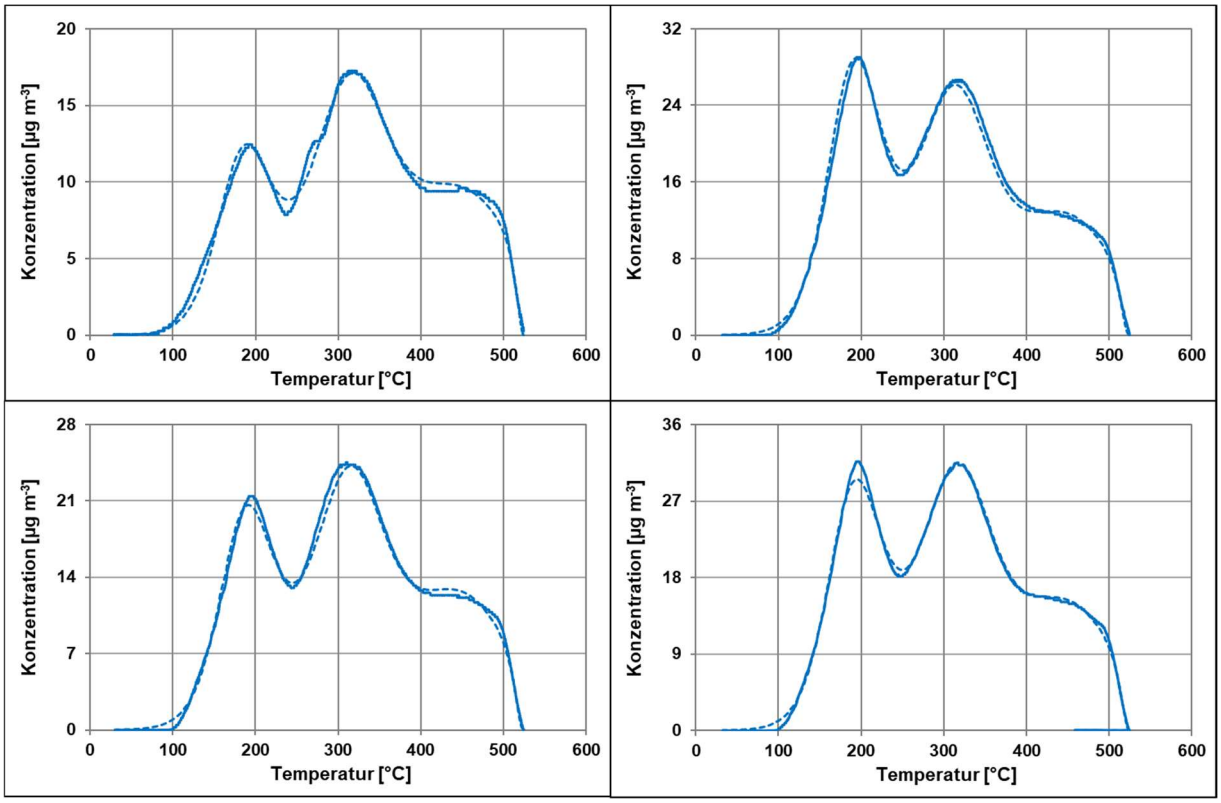

Abbildung 5-23: Experimentelle und mit gemittelten Parametern simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 04 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 10 Vol.-% (links oben), 20 Vol.-% (links unten), 30 Vol.-% (rechts oben) und 40 Vol.-% (rechts unten)

Abbildung 5-24 zeigt experimentelle und simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit vorheriger Quecksilberbeladung der Aktivkohle CSC AK 05 bei 100 °C mit 10 Vol.-% O_2 (oben), 20 Vol.-% O_2 (Mitte) und 30 Vol.-% O_2 (unten) in der Gasphase. Es wurde mit individuellen Werten für jedes Experiment (links) und den daraus berechneten Mittelwerten für die Aktivierungsenergie der Desorption und der Reaktionsordnung (rechts) simuliert. Für die Simulationen wurden dem Solver experimentelle Daten bis 4250 s (ca. 290 °C) übergeben. Gespräche mit Experten haben ergeben, dass es sich bei dem Tailing am Ende des Experimentes vermutlich um ein Messartefakt handelt. Eine Ursache könnte sein, dass sich Quecksilberoxid bei hohen Temperaturen (> 200 °C) in der Gasphase bildet und an Wänden des Adsorbers und der Schüttung adsorbiert. Ab Temperaturen von > 300 °C kommt es zur langsamen Zersetzung des Quecksilberoxids zu Hg^0 [106].

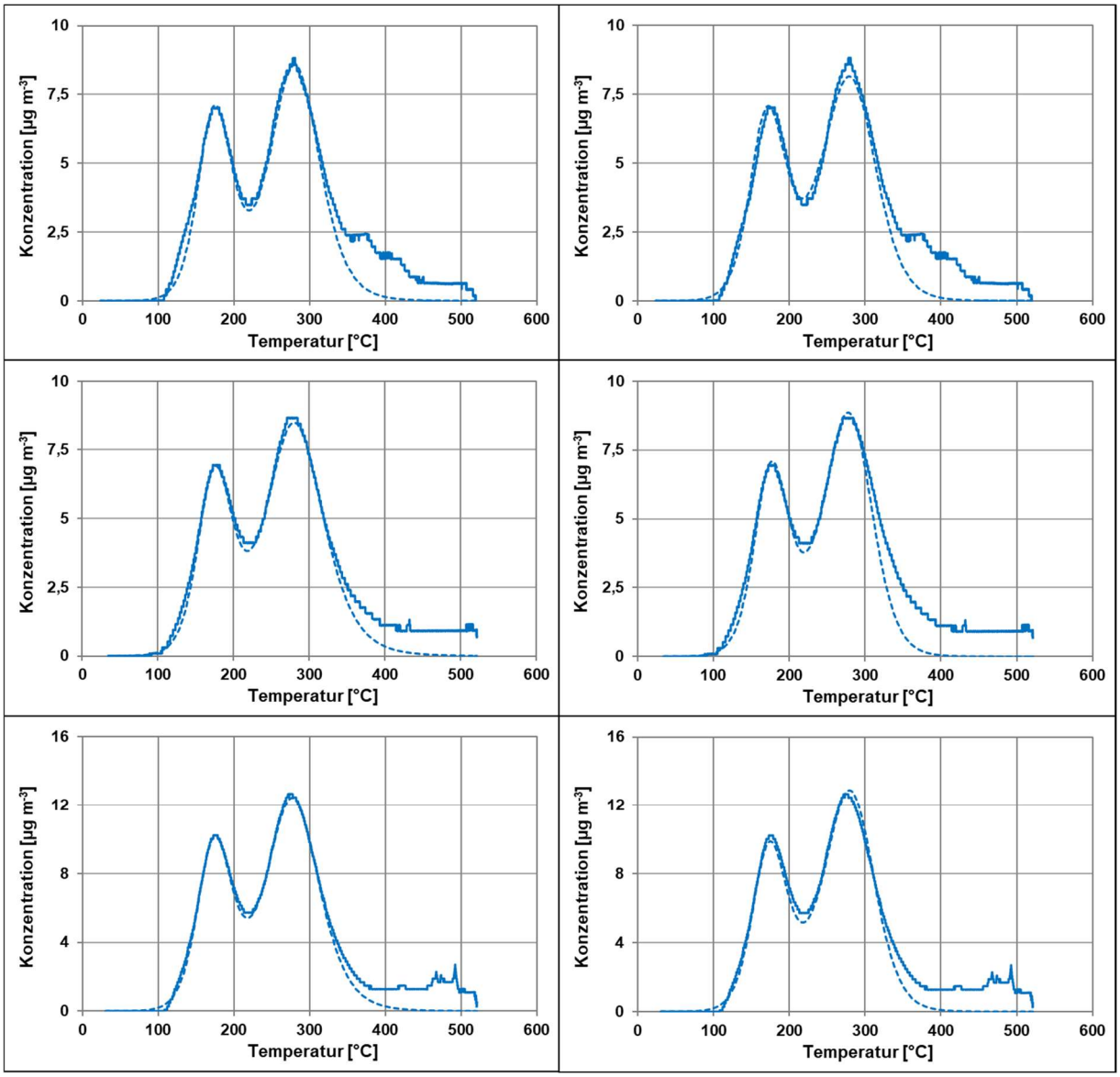

Abbildung 5-24: Experimentelle und mit individuellen (links) und gemittelten (rechts) Reaktionsparametern simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 05 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 10 % (oben), 20 % (Mitte) und 30 % (unten)

Die Kinetikparameter sind in Tabelle 5-14 angegeben.

Tabelle 5-14: Aktivierungsenergie der Desorption E_A, Frequenzfaktor k_0 und Reaktionsordnung *n* für die TPD-Experimente an CSC AK 05 mit vorheriger Hg^0-Beladung bei 100 °C und einem O_2-Gehalt von 0 - 30 Vol.-%

Sauerstoffgehalt	Peak	k0 [g^{1-n} s^{-1} $µg^{1-n}$]	E_A [kJ mol^{-1}]	n [-]
10 Vol.-%	1	9,99 E+11	102,57	2
	2	2,58 E+7	89,90	1,69
20 Vol.-%	1	1,30 E+12	96,13	2
	2	1,88 E+6	72,50	1,82

30 Vol.-%	1	5,00 E+11	96,19	2
	2	5,34 E+6	76,18	1,76
Global	1	1 E+11 - 5 E+11	96	2
	2	6 E+5 – 3 E+6	77	1,5

Die Aktivierungsenergien der Desorption liegen für die Desorptionsreaktionen an CSC AK 04 im Bereich von 51 – 68 kJ mol^{-1} und an CSC AK 05 bei 96 und 77 kJ mol^{-1}. Die Aktivierungsenergie der Desorption ist die Summe von Aktivierungsenergie der Adsorption und der Reaktionsenthalpie (Abbildung 5-25).

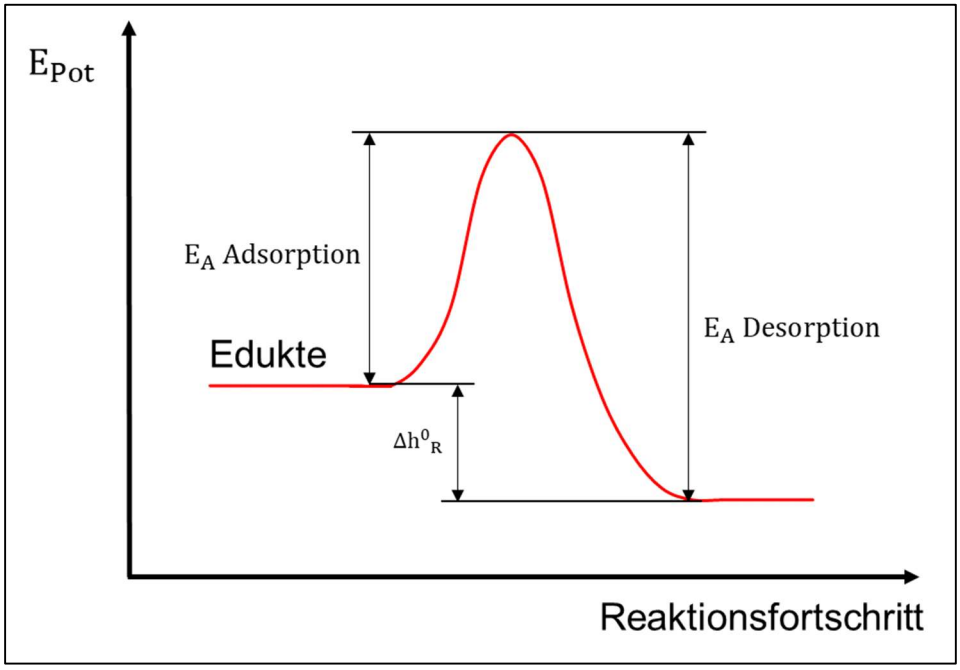

Abbildung 5-25: Vereinfachtes Energieschema für den Ablauf einer Reaktion in Anlehnung an [80]

Bei der Chemisorption adsorbiert das Sauerstoffmolekül an einer katalytisch aktiven Stelle an der Oberfläche und dissoziiert für die anschließende Reaktion mit Hg^0. Die Dissoziationsenergie liefert einen wesentlichen Beitrag zur Aktivierungsenergie der Adsorption [102]. Da der Dissoziationsschritt von der katalytischen Aktivität des Adsorptionsplatzes abhängt, ist die Aktivierungsenergie der Adsorption stoffspezifisch [79]. Die strukturellen und chemischen Eigenschaften von Aktivkohlen unterscheiden sich, insbesondere wenn die Materialien aus unterschiedlichen Rohstoffen hergestellt wurden (hier: Steinkohle bei CSC AK 04 und Kokosnussschalen bei CSC AK 05). Bei unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Adsorption haben die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 auch unterschiedliche Aktivierungsenergien der Desorption.

Ein Weg der Quecksilberchemisorption in Gegenwart von Sauerstoff kann die Bildung von Quecksilberoxid sein. Die Bildungsenthalpie von Quecksilberoxid bei der Adsorptionstemperatur von 100 °C beträgt 94,22 kJ mol^{-1} [118] und liegt über der Aktivierungsenergie der Desorption für alle Desorptionsreaktionen an CSC AK 04 und für die zweite Desorptionsreaktion an CSC AK 05. Somit ist hier die Bildung von Quecksilberoxid ausgeschlossen. Im Falle der ersten Desorptionsreaktion an CSC AK 05 liegt die Aktivierungsenergie der Desorption in der gleichen Größenordnung wie die Bildungsenthalpie von Quecksilberoxid, sodass entsprechend Abbildung 5-25 keine Enthalpie für die Aktivierungsenergie der Adsorption zur Verfügung steht. Somit ist hier die Bildung von Quecksilberoxid ebenfalls unwahrscheinlich.

Ein anderer mechanistischer Vorschlag beschreibt die Reaktion von Hg^0, O_2 und der Oberfläche der Aktivkohlen unter Ausbildung eines Oberflächen-Sauerstoff-Quecksilber-Komplexes. Für das mechanistische Geschehen eines solchen Schrittes scheint realistisch, dass Hg^0 und O_2 sich zunächst aufgrund anziehender Kräfte (Van-der-Waals-Wechselwirkungen) der Oberfläche nähern und physisorbieren. Unter weiterer Annäherung von O_2 an die Oberfläche kommt es zur Bindungslockerung bis zur Dissoziation von O_2 (Abbildung 5-26, links oben) [102]. Zeitgleich wird Hg^0 zu Hg^{2+} oxidiert (Abbildung 5-26, rechts oben und links unten). Abschließend wird ein stabiler Komplex aus dem aktiven Zentrum an der Oberfläche der Aktivkohle, dem Quecksilber und dem Sauerstoff gebildet (Abbildung 5-26, rechts unten). Für den Reaktionsablauf müssen aktive Zentren an der Oberfläche der Aktivkohle die Reduktion von O_2 und Oxidation von Hg^0 katalysieren und anschließend als Reaktionspartner bereitstehen.

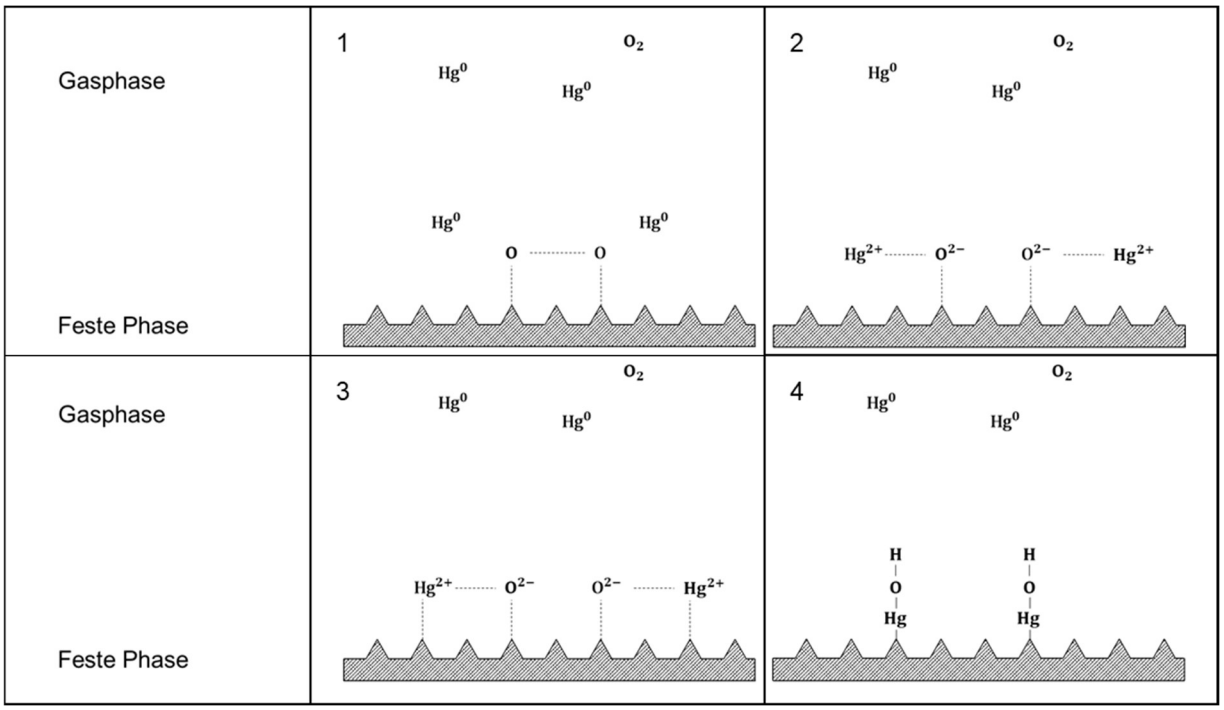

Abbildung 5-26: Vorschlag für den Reaktionsablauf bei der Chemisorption von Hg^0 und O_2 in Anlehnung an [79,102]

Die teilweise nicht ganzzahligen ermittelten Ordnungen der Desorptionsreaktionen bestätigen, dass bei der Adsorption von Hg^0 unter Anwesenheit von O_2 in der Gasphase eine Kaskade von Reaktionen abläuft. Der Reaktionsablauf der stattfindenden Elementarreaktionen für die Adsorption und Desorption könnte wie folgt aussehen:

Adsorption:

1. $2Hg^0 \rightleftarrows 2Hg^{2+} + 4e^-$ (Reaktion 2. Ordnung)
2. $O_2 + 4e^- \rightleftarrows 2O^{2-}$ (Reaktion 1. Ordnung)
3. $(R_2CH \rightleftarrows R_2C^- + H^+$ (Reaktion 1. Ordnung))
4. $R_2C^- + Hg^{2+} \rightleftarrows R_2CHg^+$ (Reaktion 2. Ordnung)
5. $R_2CHg^+ + O^{2-} \rightleftarrows R_2CHgO^-$ (Reaktion 2. Ordnung)
6. $R_2CHgO^- + H^+ \rightleftarrows R_2CHgOH$ (Reaktion 2. Ordnung)

Desorption:

1. $R_2CHgOH \rightleftarrows R_2CHgO^- + H^+$ (Reaktion 1. Ordnung)
2. $R_2CHgO^- \rightleftarrows R_2CHg^+ + O^{2-}$ (Reaktion 1. Ordnung)
3. $R_2CHg^+ \rightleftarrows R_2C^- + Hg^{2+}$ (Reaktion 1. Ordnung)
4. $(R_2C^- + H^+ \rightleftarrows R_2CH$ (Reaktion 2. Ordnung))
5. $2O^{2-} \rightleftarrows O_2 + 4e^-$ (Reaktion 2. Ordnung)
6. $2Hg^{2+} + 4e^- \rightleftarrows 2Hg^0$ (Reaktion 2. Ordnung)

Da sich während der temperaturprogrammierten Desorption von der Aktivkohle CSC AK 04 drei Peaks bilden, kann man annehmen, dass Hg^0 bei der Adsorption unter Anwesenheit von O_2 in der Gasphase chemisorptiv an drei energetisch unterschiedlichen Bindungsstellen mit verschiedenen Oberflächen-Sauerstoff-Quecksilber-Komplexen gebunden wird.

Bei gleichen Experimenten an CSC AK 05 erkennt man 2 Peaks, sodass chemisorptiv vermutlich aufgrund von zwei verschiedenen Mechanismen gebunden wird.

5.3.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Um den Einfluss von O_2 auf die Adsorption von Hg^0 zu verstehen, wurden experimentelle Untersuchungen an den Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 durchgeführt. Durchbruchskurven und TPD-Experimente zeigen, dass die Anwesenheit von O_2 in der Gasphase die Chemisorption von Hg^0 fördert. Eine Begasung der Aktivkohle mit O_2 vor dem Adsorptionsprozess zeigt keinen Effekt. Die Chemisorption profitiert von höheren Adsorptionstemperaturen und höherem Sauerstoffgehalt. O_2 reagiert vermutlich in einer Kaskade an Elementarreaktionen mit Hg^0 und der Oberfläche der Adsorbentien zu Oberflächen-Sauerstoff-Quecksilber-Komplexen. Es werden drei verschiedene Komplexe an der Oberfläche von Aktivkohle CSC AK 04 und zwei Komplexe an der Oberfläche von CSC AK 05 gebildet.

5.4 Chemisorption von Hg^0 - Einfluss von Chlor

Der Einfluss von Chlor auf die Chemisorption von Hg^0 wird in diesem Kapitel anhand von Durchbruchskurvenmessungen und TPD-Experimenten mit simulativer Auswertung an unbehandelten und modifizierten Aktivkohlen gezeigt. Um definierte Untersuchungsbedingungen zu realisieren, wurden die (Basis-)Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 vor dem eigentlichen Adsorptionsexperiment chemisch mit Salzsäure in einer Glovebox modifiziert.

5.4.1 Modifikation der Aktivkohlen

Zur gezielten Modifikation wurden die Basiskohlen einer definierten Säurebehandlung unterworfen. Hierzu wurden 20 g der entstaubten und getrockneten Aktivkohle bei Raumtemperatur mit 20 ml Salzsäure (10 m mit 37% HCl) und 200 ml Reinstwasser vermischt (Schritt A). Die Säurebehandlung erfolgte in einer mit Luft gespülten Glovebox. Anschließend wurden die verschlossenen Erlenmeyerkolben in einem Schüttelinkubator für 3 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt (Schritt B).

Die Aktivkohlen wurden durch Dekantieren von der Lösung getrennt (Schritt C). Um die überschüssige Säure aus den Poren zu entfernen, wurde die Aktivkohle zusätzlich zuerst mit kaltem und später mit heißem VE-Wasser eluiert (Schritt D). Der Spülvorgang war abgeschlossen, wenn das überstehende Eluat nach der Schüttelzeit nur noch eine Leitfähigkeit <30 µS cm^{-1} hatte und der pH-Wert > 5 war. Abschließend wurde die Aktivkohle im Ofen bei 110 °C über Nacht getrocknet (Schritt E).

Die Modifikation bei 25 °C in Luft wurde an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 durchgeführt.

Um den Einfluss des Luftsauerstoffs auf die Modifikation der Aktivkohlen herauszustellen, wurden die Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 zusätzlich bei 25 °C in N_2 und bei 100 °C in Luft modifiziert. Bei der Modifikation bei 25 °C in N_2 wurde die Glovebox während der Säurebehandlung in Schritt A mit N_2 gespült. Anschließend erfolgten die Schritte B – E. Bei der Modifikation bei 100 °C in Luft wurden Aktivkohle und Salzsäure mit kochenendem Reinstwasser in Schritt A vermischt und anschließend für 15 Minuten gekocht. In diesem Fall wurde auf das Schütteln (Schritt B) verzichtet und es wurden nur die Schritte C-E durchgeführt.

Die Untersuchung des Chlorgehaltes der modifizierten Aktivkohlen ergab keine Zahlenwerte, da der Chlorgehalt bei allen Tests unterhalb der Nachweisgrenze lag. Lee et al. beobachten eine Steigerung des Chlorgehalts nach der Wäsche mit Salzsäure [40].

5.4.2 Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Hg^0 an unbehandelten und modifizierten Aktivkohlen

Abbildung 5-27 zeigt experimentelle Durchbruchskurven der Adsorption von Hg^0 an den unbehandelten (links) und modifizierten Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 bei 100 °C und einer Hg^0-Konzentration von ca. 132 µg m^{-3}. Die Standardabweichung der Eingangskonzentration (schwarz, durchgezogene Linie) ist durch die schwarzen gestrichelten Linien dargestellt. Zusätzlich wurden Messungen an dem kommerziell mit Salzsäure modifizierten Produkt GCN 830 Plus und der Basiskohle GCN 830 durchgeführt.

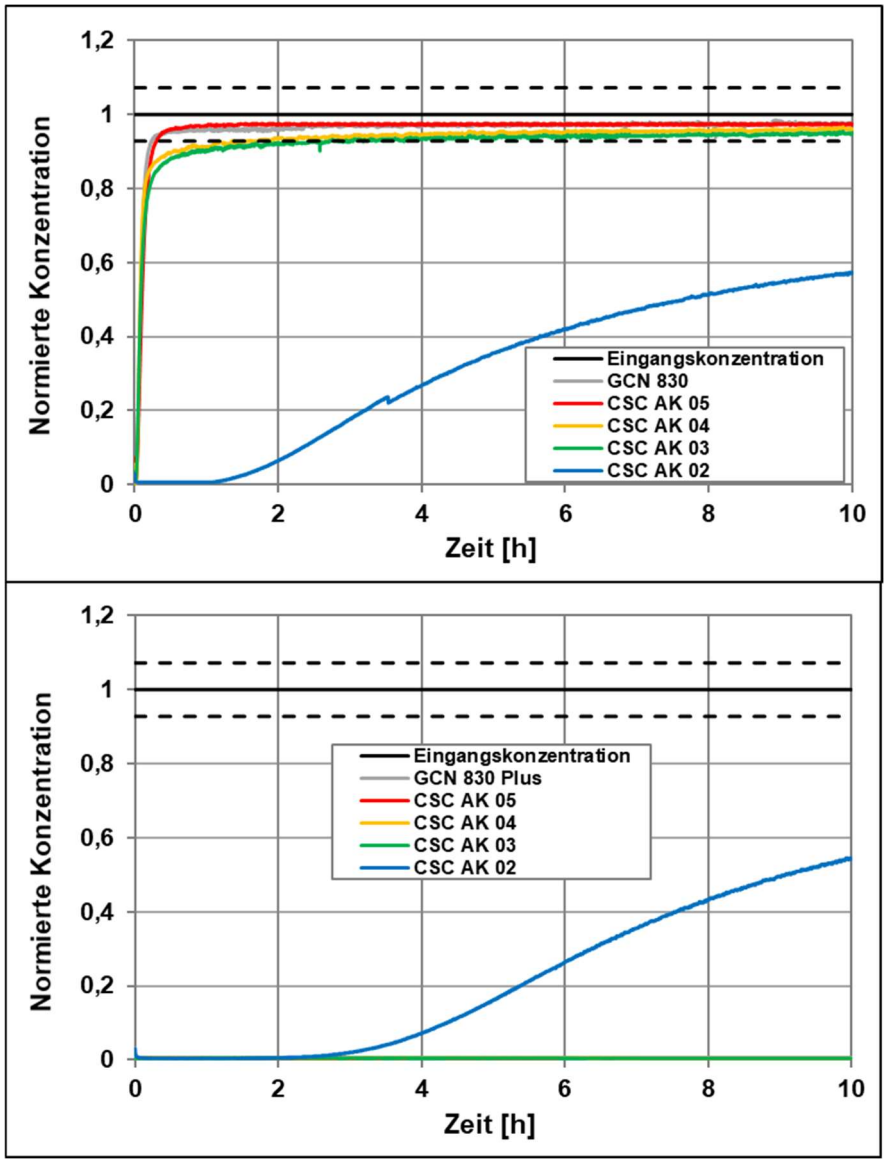

Abbildung 5-27: Durchbruchskurven von Hg^0 mit 132 µg m^{-3} an unbehandelten (oben) und modifizierten (unten) Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus bei 100 °C

Die Durchbruchskurven an den unbehandelten Aktivkohlen GCN 830, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 zeigen einen schnellen Durchbruch und erreichen nach maximal 3 Stunden

das Konfidenzintervall der Eingangskonzentration. Hier ist die Physisorption von Hg^0 der dominierende Mechanismus. Die Temperaturabhängigkeit der Physisorption erklärt die geringe Adsorptionskapazität der Aktivkohlen für Hg^0 bei der Adsorptionstemperatur von 100 °C. Die unterschiedliche Charakteristik der Durchbruchskurve der Adsorption an CSC AK 02 lässt sich durch die Chemisorption von Hg^0 an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen erklären, die als aktivierter Prozess von der höheren Adsorptionstemperatur profitiert.

Es wird deutlich, dass die Kapazitäten der modifizierten Aktivkohlen für Hg^0 viel größer sind. Nach zehnstündiger Beladung der Aktivkohlen GCN 830 Plus, CSC AK 03, CSC AK 04 und CSC AK 05 liegt die Konzentration unverändert bei ca. 0 µg m^{-3}. Alleine die Durchbruchskurve der Adsorption an CSC AK 02 zeigt einen Durchbruch nach ca. 2 Stunden. Auch hier wird ein kapazitätssteigernder Effekt der Modifizierung mit Salzsäure beobachtet, der im Vergleich zu den anderen Aktivkohlen deutlich geringer ausfällt.

Zur weiteren Untersuchung der Quecksilberchemisorption wurden die unbehandelten (Abbildung 5-28, gestrichelte Linie) und modifizierten (Abbildung 5-28, durchgezogene Linie) Aktivkohlen mit einer Hg^0-Konzentration von ca. 132 µg m^{-3} bei 100 °C beladen und mit Stickstoff bei 25 °C gespült. Anschließend wurden TPD-Versuche durchgeführt.

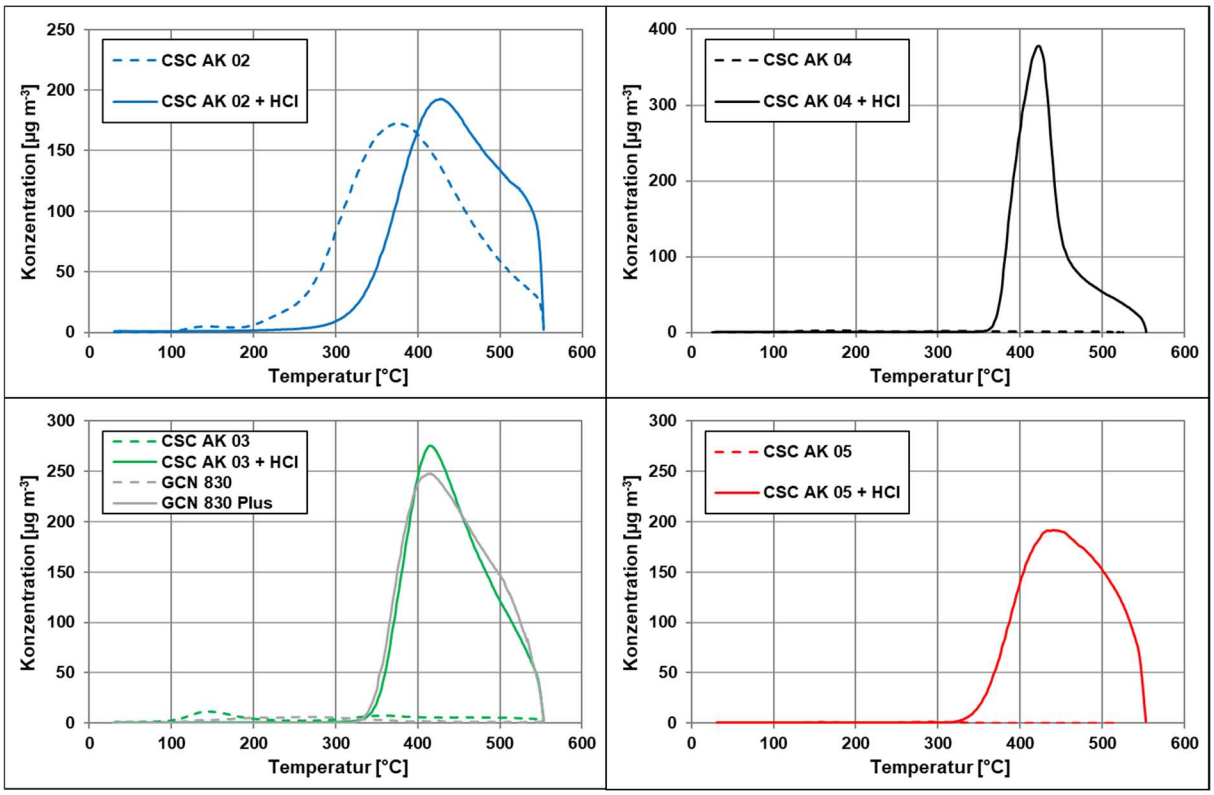

Abbildung 5-28: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an unbehandelten (gestrichelte Linie) und modifizierten (durchgezogene Linie) Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus nach Adsorption bei 100 °C

Die Konzentrationspeaks der TPD-Experimente an unbehandelten Aktivkohlen CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 sind klein mit Peaks < 15 µg m^{-3}. Das Ergebnis bestätigt einmal mehr, dass Hg^0 überwiegend physisorptiv an diesen Aktivkohlen gebunden wird. Der Konzentrationsverlauf des TPD-Experimentes an unbehandelter CSC AK 02 zeigt einen breiten asymetrischen Konzentrationspeak im Temperaturbereich zwischen 100-550°C bei einer maximalen Höhe von ca. 170 µg m^{-3} für die Desorption von chemisorptiv gebundenen Quecksilber an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen.

Die temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe der modifizierten Aktivkohlen zeigen ausgeprägte asymetrische Konzentrationspeaks im Temperaturbereich von 350-550°C mit Maxima bei 190 bis 270 µg m^{-3}. Nur im TPD-Experiment der Aktivkohle CSC AK 04 wird ein deutlich höherer Konzentrationspeak von ca. 370 µg m^{-3} beobachtet. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass die Modifikation der Aktivkohlen mit Salzsäure die Chemisorption von Hg^0 fördert. Hg^0 könnte mit Chlor oder funktionellen Sauerstoffgruppen, die während der Modifikation aus dem Sauerstoff der Luft gebildet werden, wechselwirken. Abbildung 5-29 zeigt nahezu identische Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Aktivkohlen CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts), die bei 25 °C in Luft, bei 25 °C in N_2 und bei 100 °C in Luft mit Salzsäure modifiziert wurden. Die Hg^0-Konzentrationen der TPD-Experimente an CSC AK 04 weisen geringfügige Unterschiede auf. Die drei Experimente an CSC AK 05 sind beinahe identisch, was die hohe Reproduzierbarkeit der durchgeführten Modifikationen und gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit CSA und TPD belegt. Zusätzlich zeigen die Ergebnisse, dass die Konzentrationpeaks unabhängig von der Modifikationsmethode und somit auch unabhängig von dem Sauerstoffgehalt auftreten. Es kann daher vermutet werden, dass neu gebildete funktionelle Sauerstoffgruppen keine Rolle bei der Chemisorption von Hg^0 spielen.

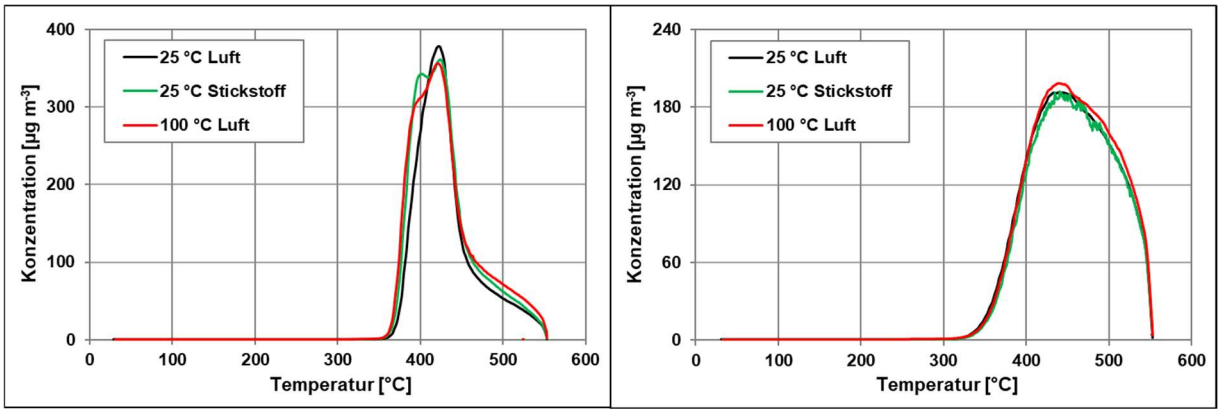

Abbildung 5-29: Hg^0-Konzentration bei TPD-Experimenten an modifizierten CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts, (Modifikation mit Salzsäure bei 25 °C in Luft, bei 25 °C in N_2 und 100 °C in Luft)) nach Adsorption bei 100 °C

In Tabelle 5-15 sind die berechneten Werte für die Hg^0-Beladung der Aktivkohlen bei der Adsorption sowie die während der CSA und TPD desorbierten Massen an Hg^0 aufgelistet.

Tabelle 5-15: Massenverhältnis aus gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen mit CSA und TPD an modifizierter CSC AK 04 und CSC AK 05

Material	Modifikation bei	Masse Hg^0			Massen-verhältnis
		Ads. [µg g^{-1}]	CSA [µg g^{-1}]	TPD [µg g^{-1}]	
CSC AK 02	25 °C in Luft	2,59	-0,06	-2,20	0,93
CSC AK 03	25 °C in Luft	2,64	-0,02	-2,15	0,83
CSC AK 04	25 °C in Luft	2,63	-0,03	-1,61	0,63
CSC AK 04	25 °C in N_2	2,66	-0,02	-1,85	0,73
CSC AK 04	100 °C in Luft	2,66	-0,02	-1,80	0,72
CSC AK 05	25 °C in Luft	2,63	-0,02	-1,97	0,77
CSC AK 05	25 °C in N_2	2,64	-0,03	-1,95	0,79
CSC AK 05	100 °C in Luft	2,63	-0,01	-2,06	0,82
GCN 830 Plus	25 °C in Luft	2,92	-0,01	-2,24	0,78

Im Mittel wurde mehr als 77 % des adsorbierten Quecksilbers während der CSA- und TPD-Experimente wieder als Hg^0 detektiert. Die Abweichung zwischen adsorbierter und desorbierter Menge von Hg^0 kann nicht durch den experimentellen Fehler der Versuchsanlage erklärt werden. Es könnte daher sein, dass ein Teil des Hg^0 erst bei höheren Temperaturen desorbiert. Dazu wurden am *Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V.* weitere Untersuchungen durchgeführt. Die beladenen und durch CSA und TPD desorbierten Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 aus Abbildung 5-28 wurden mit dem Gerät *DMA 80* der *MLS GmbH* auf 1200 °C aufgeheizt und die dabei desorbierte Masse an Hg_{Gesamt} bestimmt. Auf beiden Aktivkohlen wurde dabei nur eine sehr kleine Restbeladung von < 40 ng g^{-1} (ursprüngliche Beladung ca. 2630 ng g^{-1}, fehlende Masse an Hg ca. 605 ng g^{-1}) bestimmt. Dies spricht dafür, dass während der TPD-Experimente (Abbildung 5-28 und Abbildung 5-29) fast die gesamte Quecksilberbeladung desorbiert wird. Dabei desorbiert ein Teil des adsorbierten Hg^0 vermutlich in oxidierter Form (z.B. $HgCl_2$). Das eingesetzte Messgerät *VM 3000* von *Mercury Instruments* kann nur Hg^0 detektieren und zeigt keine Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Quecksilberformen wie z.B. $HgCl_2$.

Die Modifikation von Aktivkohlen mit Salzsäure führt zu einer erheblichen Steigerung der Adsorptionskapazität für Hg^0. Die Effekte wurden bereits bei Temperaturen der Modifikation von 25 °C in Luft oder N_2 erzielt. Die beobachtete Chemisorption kann auf Wechselwirkungen des Hg^0 mit Chlor zurückgeführt werden. Zwei Mechanismen der Chemisorption erscheinen realistisch:

1. Hg^0 reagiert mit Rückständen der Salzsäure in den kleinen Mikroporen der Aktivkohlen, die bei der Modifikation durch Spülen mit Reinstwasser nicht entfernt werden konnten, zu $HgCl_2$ [40,58]. $HgCl_2$ bindet physisorptiv an Adsorptionsstellen mit unterschiedlicher energetischer Wertigkeit. Schwach gebundenes $HgCl_2$ desorbiert bei niedrigeren Temperaturen des TPD-Experimentes und wird nicht detektiert, sodass die Massenbilanz nicht vollständig geschlossen werden kann (siehe oben). Stärker gebundenes $HgCl_2$ desorbiert erst später im Verlauf des TPD-Experimentes und zersetzt sich bei den hohen Temperaturen zu Hg^0 und Chlor. Das Hg^0 kann detektiert werden.
2. Während der Modifikation dissoziiert HCl in der wässrigen Lösung und Chloridionen reagieren mit der Oberfläche der Aktivkohle. Im Adsorptionsexperiment reagiert Hg^0 mit dem Oberflächen-Chlor-Komplex zu einem Oberflächen-Quecksilber-Chlor-Komplex. Olson et al. [57] vertreten diese These.

5.4.3 Quantitative Auswertung der TPD-Experimente

Die quantitative Auswertung der TPD-Experimente erfolgt mit dem dreistufigen Ansatz aus Kapitel 5.3.3. Die temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus wurden mit zwei Gaußschen Glockenkurven und an CSC AK 04 mit drei Gaußschen Glockenkurven mit einem Bestimmtheitsmaß von R^2 = 0,99 abgebildet. Abbildung 5-30 zeigt experimentelle und die mit hoher Genauigkeit (R^2 = 0,99) simulierten Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente. Tabelle 5-16 zeigt die berechneten Flächen (Gleichung 4-9) unterhalb der Glockenkurven, die als initale Beladungen der Adsorptionsmechanismen in den Simulationen vorgegeben wurden, und die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A, den Frequenzfaktor k_0 und die Reaktionsordnung n.

Tabelle 5-16: Initiale Beladung der einzelnen Peaks, Aktivierungsenergie der Desorption E_A, Frequenzfaktor k_0 und Reaktionsordnung n für TPD-Experimente an modifizierten CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05, GCN 830 Plus nach Adsorption bei 100 °C

Material	Peak	Masse Hg^0 der Peaks [µg g^{-1}]	k_0 [g^{1-n} s^{-1} $µg^{1-n}$]	E_A [kJ mol^{-1}]	n [-]
CSC AK 02	1	1,60	3,39E+04	92	1,75
	2	0,60	1,00E+11	192	1,36
CSC AK 03	1	0,95	4,17E+10	158	1,60
	2	1,20	1,63E+05	106	1,59
CSC AK 04	1	0,18	1,00E+37	489	1,44
	2	0,89	3,00E+22	322	1,31
	3	0,54	1,68E+06	124	1,30
CSC AK 05	1	0,62	1,00E+11	163	2,00
	2	1,35	3,75E+03	87	1,15
GCN 830 Plus	1	0,81	1,00E+11	159	1,80
	2	1,43	6,38E+03	88	1,26

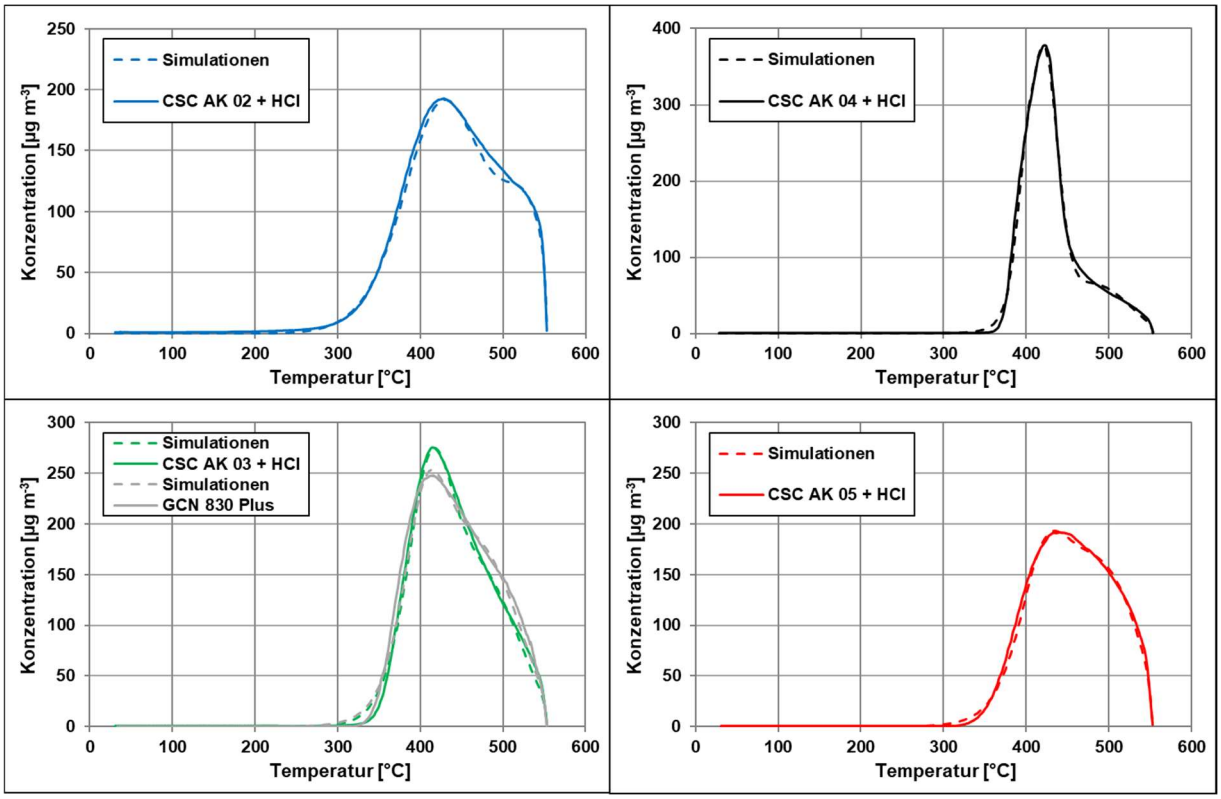

Abbildung 5-30: Experimentelle und simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an modifizierter CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus

Die angepassten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A und den Frequenzfaktor k_0 liegen für Peak 1 und Peak 2 für die Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus nahe beieinander (Abbildung 5-31), sodass hier zwei gleiche Adsorptionsmechanismen für den Adsorptionsprozess von Hg^0 vermutet werden. Die Aktivierungsenergie der Desorption und der Frequenzfaktor von Peak 3 des TPD-Experiments an CSC AK 04 liegen ebenfalls innerhalb dieses Wertebereichs. Die Werte von Peak 1 und 2 des TPD-Experiments an CSC AK 04 liegen deutlich darüber. Hier scheinen zwei andere Mechanismen den Adsorptionsprozess von Hg^0 an CSC AK 04 zu dominieren.

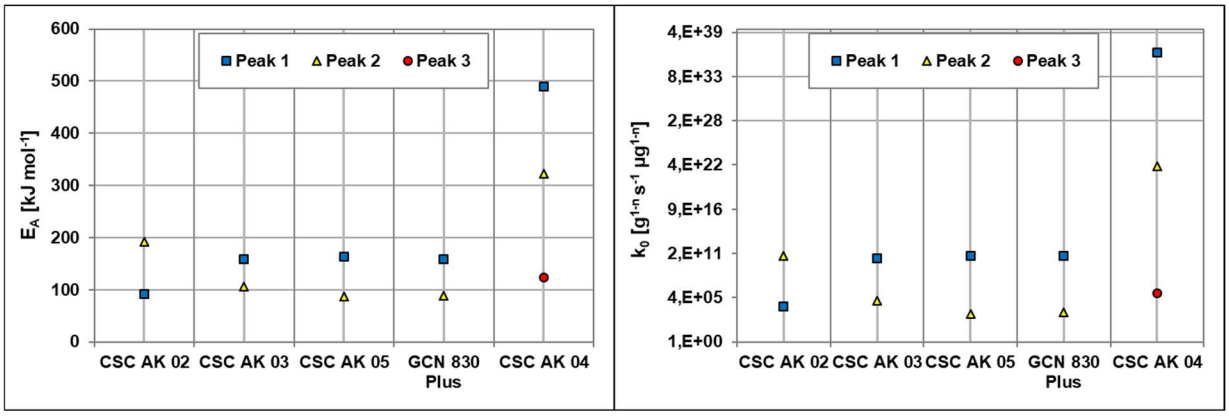

Abbildung 5-31: Aktivierungsenergie der Desorption E_A und Frequenzfaktor k_0 für TPD-Experimente an modifizierten CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05, GCN 830 Plus

Da für die Ordnung chemischer Reaktionen häufig Werte von 0,5, 1, 1,5, 2 usw. angenommen werden, wurden außerdem Simulationen mit vorgegebenen gerundeten Werten der Reaktionsordnung von 1, 1,5 und 2 für die TPD-Experimente an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus durchgeführt (Abbildung 5-32). Die angenommenen Reaktionsordnungen sind in Tabelle 5-17 dargestellt. Die Simulationen beschreiben die Experimente mit hoher Genauigkeit. Da es sich bei der Aktivierungsenergie der Desorption und dem Frequenzfaktor um stoffspezifische Parameter (siehe Kapitel 5.3.3) handelt, wurde hier auf Simulationen mit gemittelten Werten verzichtet.

Tabelle 5-17: Auf- und abgerundete Werte der Reaktionsordnung n für die Simulationen der TPD-Experimente an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus

Peak	CSC AK 02	CSC AK 03	CSC AK 05	GCN 830 Plus
1	1,50	1,50	2,00	2,00
2	1,50	1,50	1,00	1,00

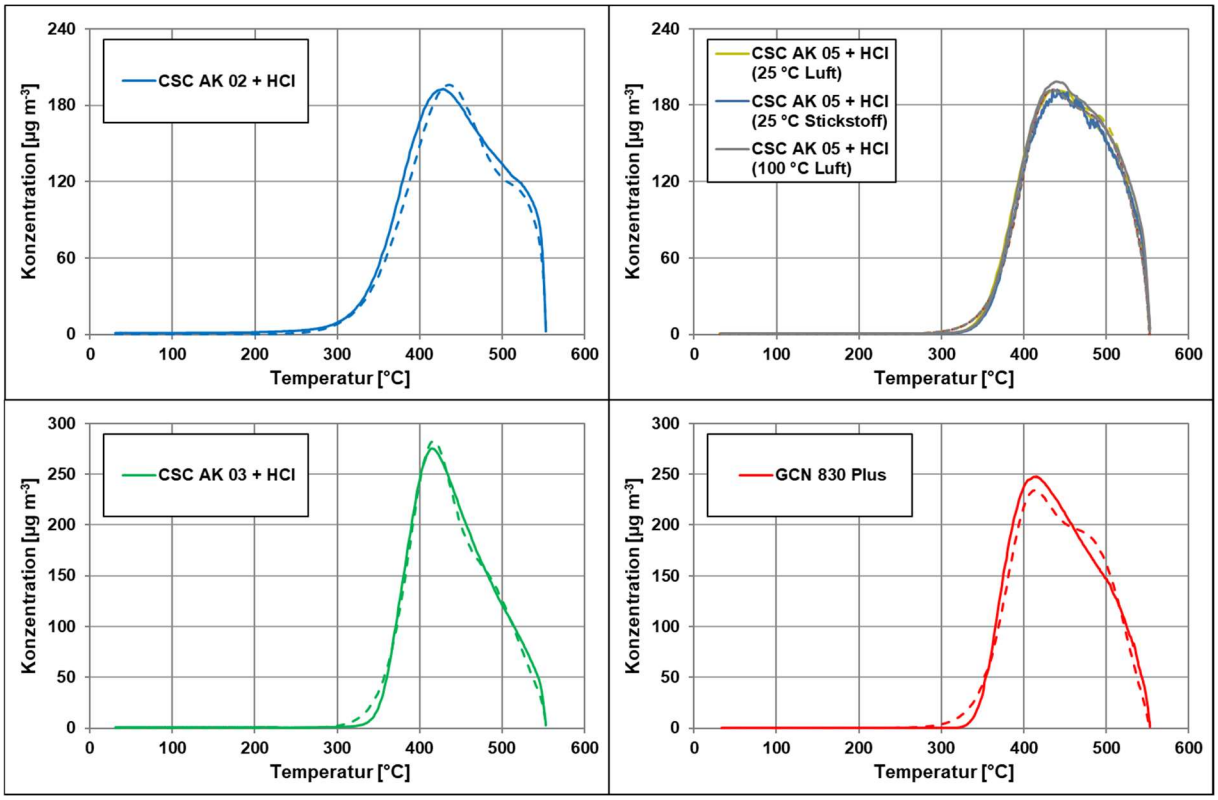

Abbildung 5-32: Experimentelle und mit ab- und aufgerundeter Reaktionsordnung simulierte Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus nach Adsorption bei 100 °C

Die Aktivierungsenergien der Desorption liegen für die Desorptionsreaktionen an CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus bei ca. 90 kJ mol^{-1} und ca. 165 kJ mol^{-1}. Die Bildungsenthalpie von $HgCl_2$ bei der Adsorptionstemperatur von 100 °C beträgt 224,3 kJ mol-

[1] [85] und liegt über der Aktivierungsenergie der Desorption an diesen Aktivkohlen. Die Reaktion von Hg^0 mit Rückständen der Salzsäure in den kleinen Mikroporen der Aktivkohlen kann somit ausgeschlossen werden. Im Falle der ersten beiden Desorptionsreaktionen an CSC AK 04 ist die Aktivierungsenergie der Desorption deutlich größer als die Bildungsenthalpie von $HgCl_2$, sodass hier die Bildung von $HgCl_2$ möglich ist. Die Aktivierungsenergie der Desorption der dritten Desorptionsreaktion an CSC AK 04 liegt unterhalb der Bildungsenthalpie von $HgCl_2$. Somit ist hier die Bildung von $HgCl_2$ ebenfalls unwahrscheinlich.

Im Folgenden werden verschiedene Vermutungen und Hypothesen aufgestellt, die das mechanistische Geschehen erklären könnten. Während des Modifikationsschrittes von CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus dissoziiert die Salzsäure in der wässrigen Lösung zu H^+- und Cl^--Ionen (Abbildung 5-34 links oben) [106]. Anschließend kommt es zur Protonierung der Adsorbensoberfläche, was am Beispiel der Wechselwirkungen von Salzsäure und einer Pyron-Gruppe gezeigt werden soll (Abbildung 5-33). Die Carbonyl-Gruppe der Pyron-Gruppe wird durch das Wasserstoffion der Säure protoniert und die positive Ladung durch Mesomeriestabilisierung im konjugierten π-Elektronensystem des graphitischen Bereiches auf den Ethersauerstoff verlagert [119].

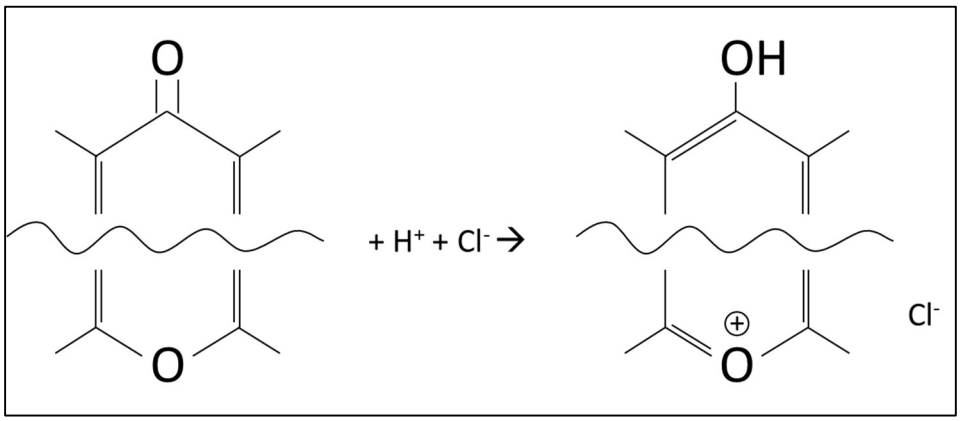

Abbildung 5-33: Vorschlag für den Reaktionsablauf bei der Protonierung einer Pyron-Gruppe in Anlehnung an [119,120]

Das negativ geladene Chloridion der Salzsäure stabilisiert die positive Ladung als Gegenion in der wässrigen Lösung (Abbildung 5-34 rechts oben) [120]. Bei einer Trocknung wird sich das Chloridion in der Nähe der positiven Ladung an der Oberfläche anlagern.

Im Adsorptionsschritt findet eine Austauschreaktion von Chloridion und Hg^0 an der Oberfläche statt (Abbildung 5-34 links unten). Anschließend erfolgt eine Umlagerung dieser Struktur zu einem stabilen Komplex unter Beteiligung der Oberfläche der Aktivkohle, des Quecksilbers und des Chlors (Abbildung 5-34 rechts unten) [57].

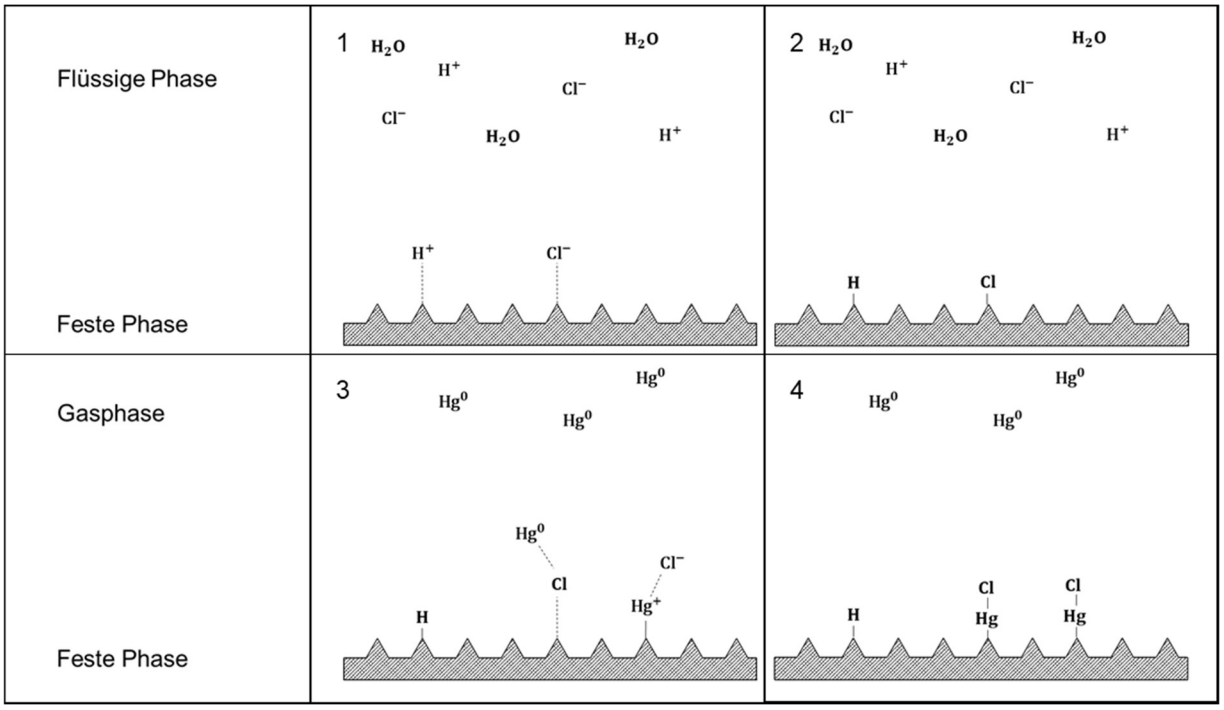

Abbildung 5-34: Vorschlag für den Reaktionsablauf bei der Chemisorption von Hg^0 an mit Salzsäure modifizierten Aktivkohlen in Anlehnung an [57,106,119,120]

Die teilweise nicht ganzzahligen ermittelten Ordnungen der Desorptionsreaktionen bestätigen, dass bei der Adsorption von Hg^0 an mit Salzsäure modifizierter Aktivkohle eine Kaskade von Reaktionen abläuft. Folgende Elementarreaktionen von Quecksilber, Chlor und aktiven Zentren z könnten dabei ablaufen:

1. $\mathrm{HCl} \rightleftarrows \mathrm{H^+ + Cl^-}$ (Reaktion 1. Ordnung)
2. $\mathrm{R_2z^+ + Cl^-} \rightleftarrows \mathrm{R_2zCl}$ (Reaktion 2. Ordnung)
3. $\mathrm{R_2zCl} \rightleftarrows \mathrm{R_2z^+ + Cl^-}$ (Reaktion 1. Ordnung)
4. $\mathrm{R_2z^+ + Hg^0} \rightleftarrows \mathrm{R_2zHg^+}$ (Reaktion 2. Ordnung)
6. $\mathrm{R_2zHg^+ + Cl^-} \rightleftarrows \mathrm{R_2zHgCl}$ (Reaktion 2. Ordnung)

Für die Reaktion von Hg^0 mit Rückständen der Salzsäure in den kleinen Mikroporen von CSC AK 04 wird vermutet, dass Salzsäure in der wässrigen Lösung dissoziert und Hg^0 von aktiven Zentren an der Oberfläche der Adsorbentien oxidiert wird. Anschließend reagiert das Chloridion mit oxidiertem Quecksilber zu $HgCl_2$. In der Literatur findet sich kein Vorschlag für den Reduktionsschritt, bei dem die Elektronen des Quecksilbers aufgenommen werden. Denkbar wäre eine Aufnahme durch das delokalisierte π-Elektronensystem der Graphitstruktur.

1.	HCl	$\rightleftarrows H^+ + Cl^-$	(Reaktion 2. Ordnung)
2.	Hg^0	$\rightleftarrows Hg^{2+} + 2e^-$	(Reaktion 1. Ordnung)
3.	$Hg^{2+} + 2Cl^-$	$\rightleftarrows HgCl_2$	(Reaktion 3. Ordnung)

Da sich während der temperaturprogrammierten Desorption von den modifizierten Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05, GCN 830 Plus zwei Peaks bilden, kann man annehmen, dass Quecksilber bei der Adsorption chemisorptiv an zwei energetisch unterschiedlichen Bindungsstellen mit verschiedenen Oberflächen-Quecksilber-Chlor-Komplexen gebunden wird.

Beim gleichen Experiment an CSC AK 04 erkennt man 3 Peaks. Eine sehr hohe Aktivierungsenergie der Desorption lässt vermuten, dass bei den ersten beiden Reaktionen Hg^0 mit Rückständen der Salzsäure in den kleinen Mikroporen der Aktivkohle zu Quecksilberchlorid reagiert. In den Arbeiten von Jang et al. [61] und Lee et al. [40] werden zwei Arten von Hg_xCl_x beschrieben. Die Autoren sprechen von Quecksilberchloriden mit den Oxidationsstufen +I und +II. Die dritte Desorptionsreaktion ist vermutlich die Zersetzung eines Komplexes unter Beteiligung der Aktivkohle, dem Quecksilber und dem Chlor.

5.4.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Um den Einfluss von Chlor auf die Adsorption von Hg^0 zu verstehen, wurden experimentelle Untersuchungen an unbehandelten und mit Salzsäure modifizierten Aktivkohlen CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 04, CSC AK 05 und GCN 830 Plus durchgeführt. Durchbruchskurven und TPD-Experimente zeigen, dass die Anwesenheit von Chlor die Chemisorption von Hg^0 stark fördert. Mit den modifizierten Aktivkohlen wurden im Vergleich zu kommerziellen Produkten für die Quecksilberabscheidung (CSC AK 06) höhere Kapazitäten beobachtet. Die Adsorbentien behalten bei der Modifikation eine ausgeprägte Porenstruktur mit vielen kleinen Mikroporen.

Für das mechanistische Geschehen wird vermutet, dass bei dem Modifikationsschritt Chloridionen der Salzsäure mit der Oberfläche der Adsorbentien reagieren. Die gebildete Struktur reagiert im anschließenden Adsorptionsschritt mit Hg^0 zu einem stabilen Oberflächen-Quecksilber-Chlor-Komplex. Es werden zwei verschiedene Komplexe an der Oberfläche von Aktivkohle CSC AK 02, CSC AK 03, CSC AK 05 und GCN 830 Plus gebildet. Alleine das Desorptionsverhalten von CSC AK 04 zeigt eine andere Charakteristik, was auf eine Reaktion von Hg^0 mit Rückständen der Salzsäure in den kleinen Mikroporen der Aktivkohle bei dem Adsorptionsschritt zurückgeführt wird. Die gebildeten Komplexe weisen eine im Vergleich sehr hohe thermische Stabilität auf und desorbieren erst ab einer Temperatur von > 250 °C.

5.5 Abbildung zyklischer Prozesse

Für die Quecksilberabscheidung aus diskontinuierlichen Abluftströmen (z.B. Krematorien) wurde vom Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und dem Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V. ein Konzept eines Mehrschichtadsorbers mit Indikatorschicht entwickelt. Im Adsorber sollen stark schwankende Quecksilberkonzentrationen zunächst durch physikalische Ad- und Desorption an unbehandelter Aktivkohle geglättet werden, bevor das Quecksilber in einem Polizeifilter vollständig durch Chemisorption abgetrennt wird (Abbildung 5-35). Durch die Glättung könnte ein früher Durchbruch des Quecksilbers am Ende der imprägnierten Aktivkohleschicht aufgrund langsamer chemisorptiver Adsorptionskinetiken verhindert und somit die Standzeit des Adsorbers verlängert werden. Eine anschließende Indikatorschicht soll anzeigen, wenn Quecksilber durchgebrochen und das Adsorbens aufgebraucht ist. Aus Sicherheitsgründen ist zusätzlich eine Reserveschicht mit imprägnierter Aktivkohle am Ende des Adsorbers eingeplant.

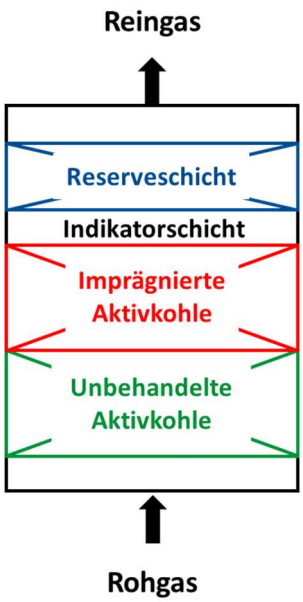

Abbildung 5-35: Schematischer Aufbau des Mehrschichtadsorbers

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 5.2 wurde mit Simulationen untersucht, unter welchen Betriebsbedingungen und Auslegungsparametern mit nicht imprägnierten Aktivkohlen eine wirksame Glättung der diskontinuierlichen Quecksilberkonzentration im Rauchgas eines Krematoriums erfolgt. Da Hg^0 auf Grund der hohen Flüchtigkeit deutlich schwächer adsorbiert als oxidiertes Quecksilber z.B. Quecksilberchlorid, wurde die Annahme getroffen, dass Quecksilber im Rauchgas ausschließlich in der elementaren Form vorliegt. Es wurde ausschließlich die Einkomponentenadsorption von Hg^0 simuliert, da die bestehenden mathematischen Modelle die Mehrkomponentenadsorption von Hg^0 und weiteren Komponenten nicht abbilden

können. Eine Kapazitätsminderung für Quecksilber durch Koadsorption von Wasser oder Kohlenwasserstoffen ist aber im Bereich der Spurenadsorption von Quecksilber wenig wahrscheinlich. Experimentelle Messungen aus Kapitel 5.3 und 5.4 und Literaturdaten zeigen vielmehr kapazitätssteigernde Einflüsse von z.B. O_2 und HCl, sodass bei der Beschränkung auf die Einkomponentenadsorption eher von einem worst-case-Szenarium auszugehen ist.

5.5.1 Überprüfung der Validität des physikalischen Modells

Die nicht-isotherme Simulation der Quecksilberscheidung aus dem Rauchgas eines diskontinuierlichen Krematoriumsprozesses erfolgte mit dem physikalischen Modell der Gasphasenadsorption aus Kapitel 3.2.1. Die Gleichgewichtsdaten für die Adsorption von Hg^0 an den unbehandelten Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 wurden in Form der temperaturabhängigen Freundlich-Isothermen aus Kapitel 5.2.2 hinterlegt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde der Stofftransport durch Diffusion durch die Grenzschicht um das Adsorbenskorn und im Porensystem angenommen, sodass als kinetisches Modell das homogene Diffusionsmodell mit den effektiven Diffusionskoeffizienten aus Kapitel 5.2.3 verwendet wurde.

Zunächst wurde die Validität des physikalischen Modells und der Gleichgewichts- und Kinetikdaten für die Simulation zyklischer Prozesse untersucht, indem Experimente und Simulationen mit wechselnden Volumenströmen, Adsorptionstemperaturen und Eingangskonzentrationen von Hg^0 durchgeführt wurden.

Einfluss des Volumenstroms auf die Adsorption von Hg^0

Abbildung 5-36 zeigt experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gestrichelte Linie) Durchbruchskurven der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C und einer Hg^0-Konzentration von ca. 110 µg m^{-3} mit einem Volumenstrom von 5,04 und 2,52 l min^{-1}.

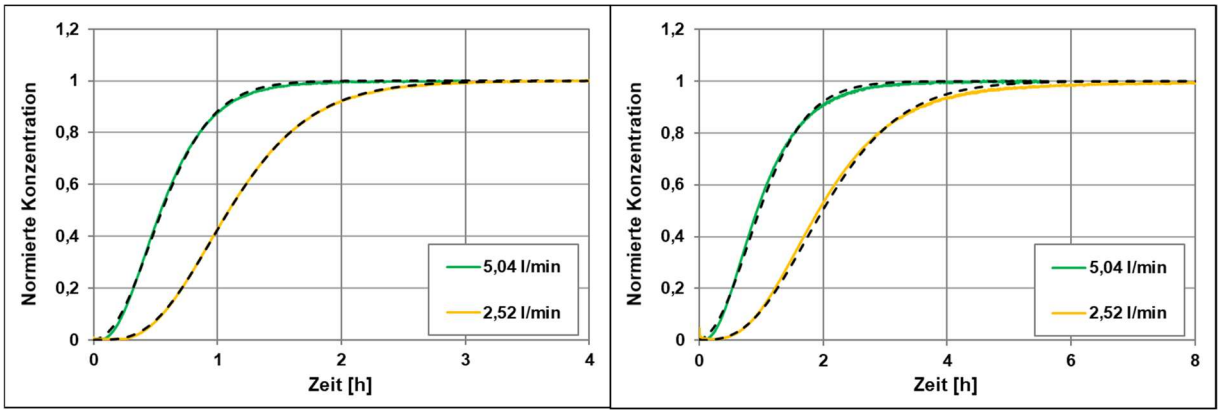

Abbildung 5-36: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gestrichelte Linie) Durchbruchskurven von Hg^0 mit 110 µg m^{-3} an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C

Die experimentellen Durchbruchskurven werden durch die Simulationen unabhängig vom Volumenstrom mit hoher Genauigkeit beschrieben. Bei der gezeigten Simulation wurden keine Parameter angepasst.

Einfluss der Adsorptionstemperatur auf die Adsorption von Hg^0

Abbildung 5-37 zeigt experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gestrichelte Linie) Konzentrations- und Temperaturverläufe bei TSA-Versuchen bei einer Hg^0-Konzentration von ca. 55 µg m^{-3} (gepunktete Linie) am Eingang des Adsorbers und Temperaturänderungen zwischen 25 und 50 °C im ersten Experiment (oben) und zwischen 25 und 75 °C im zweiten Experiment (unten) für die Aktivkohlen CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts).

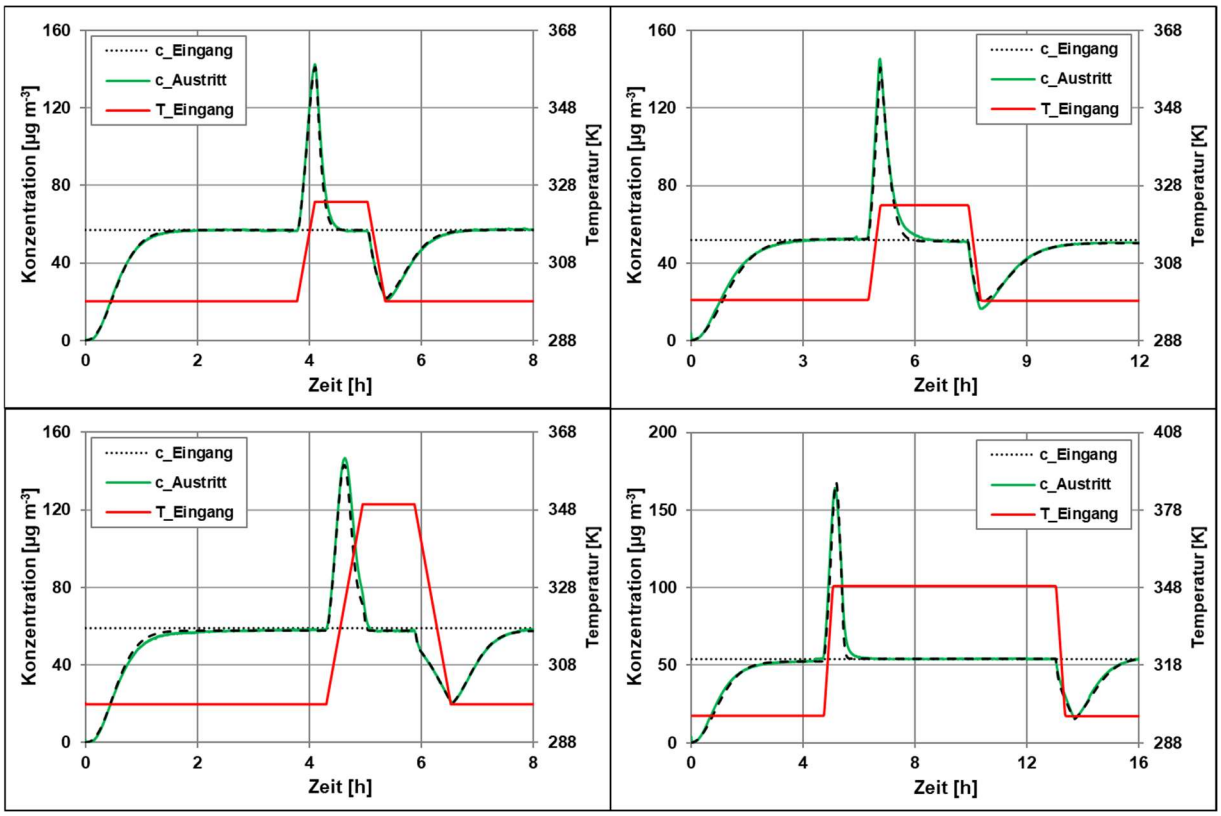

Abbildung 5-37: Experimentelle (grün, durchgezogene Linie) und simulierte (schwarz, gestrichelte Linie) Hg^0-Konzentration bei TSA-Experimenten an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 25 °C und Hg^0-Eingangskonzentration von ca. 55 µg m^{-3} (schwarz, gepunktete Linie)

Zu Beginn des Experimentes wird Hg^0 isotherm adsorbiert, bis der Gleichgewichtszustand bei 25 °C erreicht wird. Anschließend wird die Temperatur über eine Rampenfunktion von 25 auf 50 °C (Abbildung 5-37 oben) bzw. 75 °C (Abbildung 5-37 unten) erhöht. Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes, weshalb die Gleichgewichtskapazität abnimmt und Hg^0 in einem Konzentrationspeak desorbiert. Mit Beendigung des Desorptionsprozesses wird der neue Gleichgewichtszustand erreicht und die Austrittskonzentration sinkt auf die Eintrittskonzentration. Die nachfolgende Temperaturabsenkung auf 25

°C erhöht die Gleichgewichtskapazität der Aktivkohlen für Hg^0, sodass ein Adsorptionspeak zu beobachten ist.

Die geringen Abweichungen zwischen Experimenten und Simulationen belegen die Genauigkeit der Beschreibung der Temperaturverläufe im Adsorber durch die Energiebilanzen und der Gleichgewichts- und Kinetikdaten im betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich. Bei der gezeigten Simulation wurden keine Parameter angepasst.

Einfluss der Eingangskonzentration auf die Adsorption von Hg^0

Abbildung 5-38 zeigt den experimentellen (durchgezogene Linie) und simulierten (gestrichelte Linie) Verlauf der Eingangs- und Ausgangskonzentration bei CSA-Versuchen bei einer Adsorptionstemperatur von 25 °C am Beispiel der Aktivkohle CSC AK 05. Die Hg^0-Konzentration wurde durch Anpassung des quecksilberhaltigen Volumenstroms im Bereich von 50 - 600 µg m^{-3} variiert.

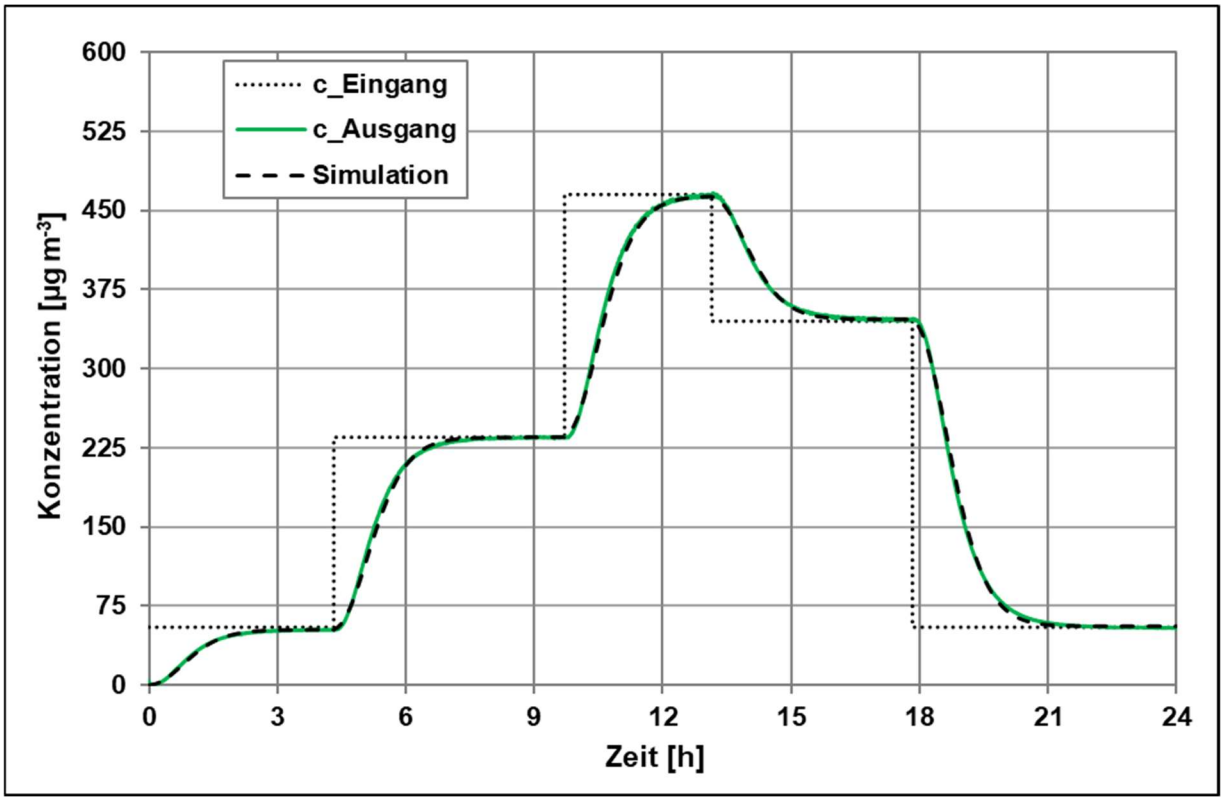

Abbildung 5-38: Experimentelle (grün, durchgezogene Linie) und simulierte (schwarz, gestrichelte Linie) Hg^0-Konzentration bei CSA-Experimenten an CSC AK 05 bei 25 °C und Hg^0-Eingangskonzentration von 50 – 500 µg m^{-3} (schwarz, gepunktete Linie)

Der gemessene Konzentrationsverlauf wird durch die Simulation mit hoher Genauigkeit beschrieben.

Das entwickelte mathematische Modell mit den bestimmten thermodynamischen und kinetischen Parametern beschreibt den diskontinuierlichen Adsorptionsprozess mit physikalischen Wechselwirkungen von Hg^0 im relevanten Spurenbereich an den kommerziellen Aktivkohlen CSC AK 04 und CSC AK 05 mit hoher Genauigkeit. Bei der gezeigten Simulation wurden keine Parameter angepasst.

5.5.2 Systematik der Simulation eines Krematoriums

Die Systematik der Simulation von Adsorptionsprozessen mit diskontinuierlichen Abluftströmen orientiert sich an dem realen Zyklus der Humankremation. Beim Kremationsprozess erfolgt der Eintrag von Schwermetallen in das Abgas größtenteils aus amalgamhaltigen Zahnfüllungen, aus denen beim Verbrennungsprozess Schwermetalle (z. B. Quecksilber) austreten. Der Eintrag von Quecksilber in das Rauchgas erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Anzahl und Größe der Zahnfüllungen und der unterschiedlichen Zeitpunkte der Verbrennung diskontinuierlich. Die einzelnen Füllungen enthalten dabei in der Regel zwischen 0,4 und 0,9 g Quecksilber [3]. Das Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V. hat die Quecksilberkonzentration im Rauchgas eines Krematoriums gemessen. Abbildung 5-39 zeigt den diskontinuierlichen Konzentrationsverlauf in µg m^{-3} als Funktion der Zeit während des Einschichtbetriebes (durchgezogene Linie), der in der Simulation über eine Vielzahl von Rampenfunktionen (> 250) abgebildet wurde (gestrichelte Linie).

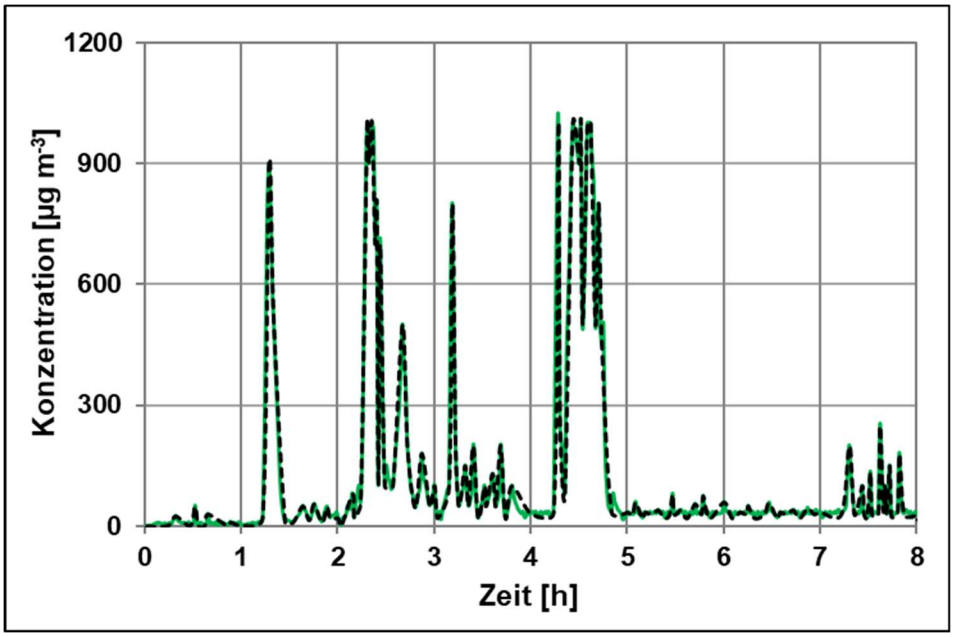

Abbildung 5-39: Experimentell ermittelte (grün, durchgezogene Linie) und der Simulation vorgebene (schwarz, gestrichelte Linie) Konzentration von Hg^0 im Rohgas eines Krematoriums

Der Volumenstrom betrug im Schichtbetrieb 1.500 m^3 h^{-1} mit einer Abgastemperatur von 100 °C. In Krematorien liegen typische Betriebswerte der Festbetttemperatur bei 80 bis 140 °C

und des Volumenstromes bei 1400 bis 4000 m^3 h^{-1} [3]. Die Strömungsgeschwindigkeit und die Adsorbergeometrie sind an die typischen Betriebswerte aus der Richtlinie VDI 3891 für die Festbettadsorption bei Humankrematorien angelehnt [3]. Dort liegt die Leerrohrgeschwindigkeit des Rohgases im Bereich von 0,2 bis 0,4 m s^{-1}. Bei einem Abgasstrom von 1.500 m^3 h^{-1} hat der Adsorber einen Durchmesser von 1,38 m, wenn eine Leerrohrgeschwindigkeit von 0,28 m s^{-1} wie in der Versuchsanlage erreicht werden soll. Die Betthöhe beträgt 0,8 m [3]. Beide Parameter wurden im Rahmen der Simulationen für die optimale Adsorberauslegung variiert.

Die VDI-Richtlinie 3891 [3] fordert, dass während der Stillstandsperioden der Bypass um die Abgaskühlung und der Abgasreinigung geöffnet und die Abgasklappen vor den Adsorbereinund -austritt geschlossen sein muss, sodass sich im Adsorber ein Ruhevolumenstrom von 0 m^3 h^{-1} einstellt. Der Adsorber kühlt sich durch die moderaten Umgebungsbedingungen bei Stillstand ab. Der Wechsel von der Arbeits- zur Nachtschicht wird in den Simulationen über eine Fallunterscheidung realisiert. Als Kriterium für die Unterscheidung dient der Eingangsvolumenstrom, wobei ein Wert von 0 m^3 h^{-1} den Anfang der Nachtschicht signalisiert. In diesem Fall wird der Adsorber nicht mehr durchströmt, weshalb der Konvektionsterm aus der Massenbilanz der fluiden Phase entfällt. Zusätzlich wird die Konzentrationsänderung im ersten und letzten Inkrement gleich Null gesetzt, um den Verschluss des Adsorbers mathematisch abzubilden.

$$\frac{\partial c_A}{\partial z}(z = 0, t) = 0 \qquad 5\text{-}1$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial z}(z = L, t) = 0 \qquad 5\text{-}2$$

Mit den in Kapitel 5.2.3 ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten für die Stoffsysteme Hg^0-CSC AK 04 und Hg^0-CSC AK 05 ergeben sich für den durchströmten Fall Biot-Zahlen deutlich größer als eins. Die Filmdiffusion hat hier nur einen untergeordneten Einfluss auf den Stofftransport und kann in guter Näherung vernachlässigt werden. In der Nachtschicht liegt keine Strömungsgeschwindigkeit vor, weshalb ein ausgeprägter Grenzfilm entsteht und der Widerstand im Film den Stofftransport dominiert. Der Stofftransport erfolgt hier nur durch molekulare Diffusion und ist von der Geometrie des Adsorbens abhängig [121]. Der Stoffdurchgangskoeffizient im Film berechnet sich in diesem Fall aus der Grundgleichung der Sherwoodzahl (Gleichung 5-3) [86,122]. Die Sherwoodzahl nimmt ohne Strömung in Analogie zum Wärmetransport Werte von 2 für Kugeln, 0,3 für querangeströmte Zylinder und 0 für Oberflächen ohne Krümmung an [86,121]. Da die Aktivkohlen als Granulat vorlagen und die einzelnen Partikel kugel- oder zylinderförmig waren, wurde für die Sherwood-Zahl ein Mittelwert von 1,15 verwendet.

$$\beta_f = \frac{Sh \cdot D_{12}}{L} \qquad 5\text{-}3$$

5.5.3 Simulation der Rauchgasreinigung bei der Kremation

Für das Humankrematorium mit einem Abgasvolumenstrom von 1500 $m^3\ h^{-1}$ und einer Abgastemperatur von 100 °C wurde eine Periode von 32 Stunden bestehend aus einer ersten Arbeitsschicht (8 h), einer Nachtschicht (15,5 h) und einer zweiten Arbeitsschicht (8 h) simuliert. Für die zwei Arbeitsschichten wurde der Konzentrationsverlauf im Rohgas des Krematoriums aus Abbildung 5-39 angenommen. Vor und nach den Arbeitsschichten wurden Anfahr- und Abfahrzeiten des Verbrennungsprozesses im Krematorium von 15 Minuten berücksichtigt.

Abbildung 5-40 zeigt die simulierten Konzentrationsverläufe am Eingang und am Ausgang des Adsorbers für die erste Arbeitsschicht für die Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und an CSC AK 05 (rechts).

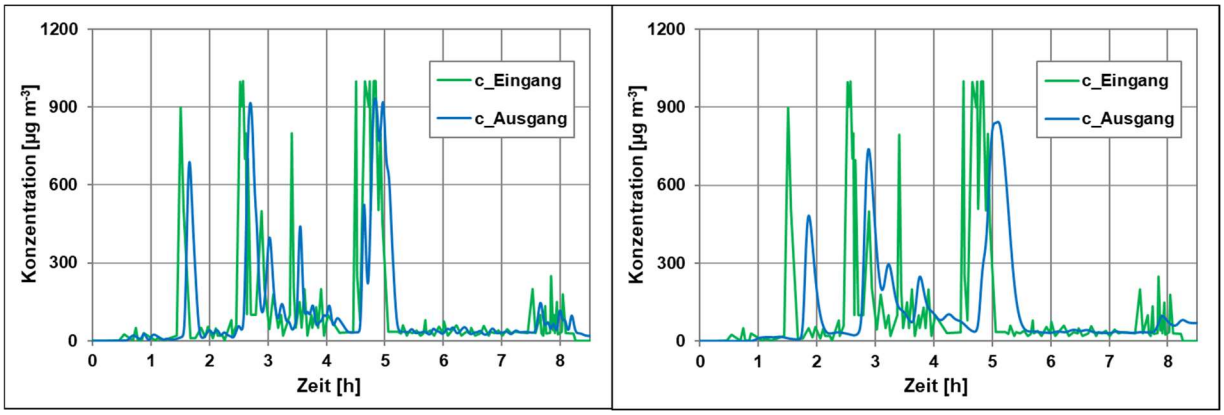

Abbildung 5-40: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) im Rauchgas eines Krematoriums während der ersten Tagesschicht

Die Konzentration von Hg^0 im Rauchgas des Krematoriums wird durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse an den Aktivkohlen geglättet und die Konzentrationsspitzen werden reduziert. So wird zum Beispiel der erste große Eintrag von Hg^0 im Zeitraum von 1,4 bis 1,7 h Stunden durch Sorption an CSC AK 04 um ca. 70 % und an CSC AK 05 um ca. 40 % reduziert. Die fünf Konzentrationsspitzen zwischen 4,4 und 5,1 h werden durch Sorptionsprozesse an CSC AK 04 zu drei und an CSC AK 05 zu einer Konzentrationsspitze geglättet. Das Maximum der Konzentration liegt bei CSC AK 04 bei 934 µg m^{-3} und bei CSC AK 05 bei 835 µg m^{-3}. Die Glättung und Reduktion von Konzentrationsspitzen von Hg^0 tritt aufgrund der höheren Kapazität verstärkt an CSC AK 05 gegenüber CSC AK 04 auf. Gegen Ende der ersten Arbeitsschicht desorbiert weiterhin Hg^0, was bedeutet, dass mit Umschalten auf Bypass eine Beladung der Adsorbentien mit Hg^0 vorliegt.

Abbildung 5-41 zeigt das simulierte Konzentrationsprofil in der Schüttung der Aktivkohlen CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) zu mehreren Zeitpunkten der Nachtschicht.

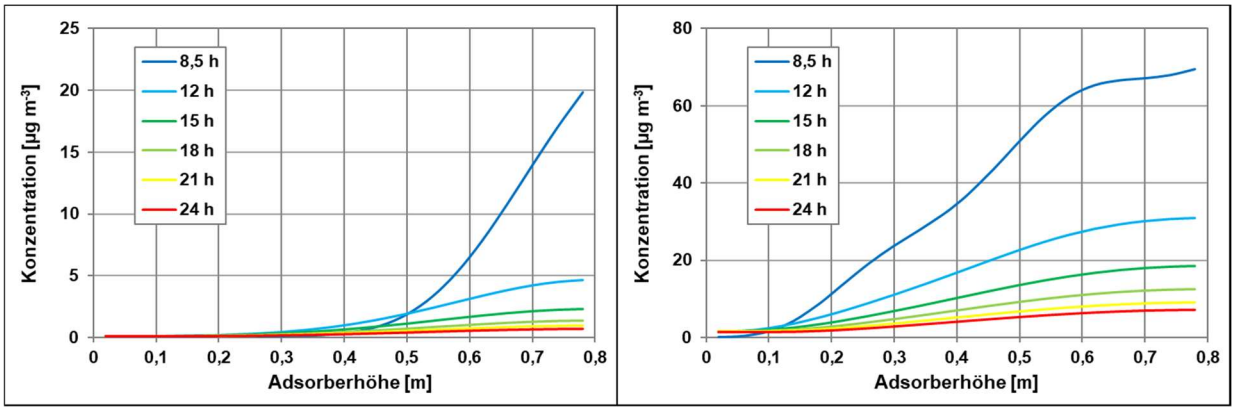

Abbildung 5-41: Simuliertes Konzentrationsprofil von Hg^0 im Adsorber in der Schüttung mit CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) während der Nachtschicht

Das Konzentrationsprofil in der Gasphase des Adsorbers wird im Verlauf der Nachtschicht geglättet und die Konzentration nimmt ab, was auf zwei sich überlagernde Effekte zurückgeführt wird:

1. Mit dem Umschalten auf die Bypassrohrleitung findet kein Wärmeeintrag mehr statt und der Adsorber kühlt auf Umgebungstemperatur ab. Mit abnehmender Temperatur steigt die Kapazität des Adsorbens, sodass Hg^0 im Adsorber adsorbiert.
2. Der Gradient im Konzentrationsprofil wird in der Nachtschicht über molekulare Diffusion verringert. Vuong et al. [123] beziehen sich auf diesen Effekt.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der molekularen Diffusion auf das Konzentrationsprofil von Hg^0 im Adsorber wurden isotherme Simulationen einer Tages- und Nachtschicht (Abbildung 5-42) durchgeführt. Hierzu wurde angenommen, dass die Umgebungstemperatur bei 100 °C liegt und es somit zu keiner Abkühlung der Schüttung bei Nacht kommt.

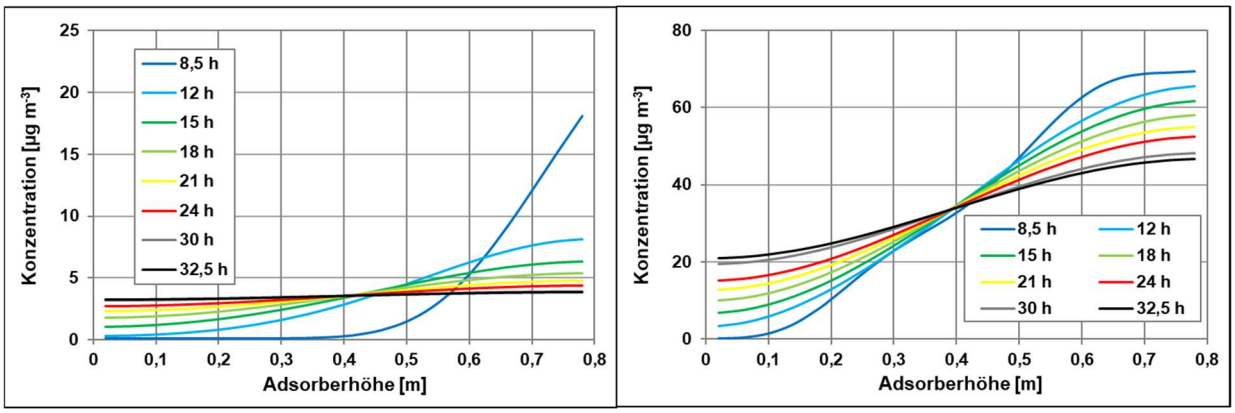

Abbildung 5-42: Isotherm simuliertes Konzentrationsprofil von Hg^0 im Adsorber in der Schüttung mit CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) während der Nachtschicht

Die Simulationsergebnisse der zweiten Arbeitsschicht (Abbildung 5-43) an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf zu dem Konzentrationsverlauf wie im Falle der ersten Arbeitsschicht.

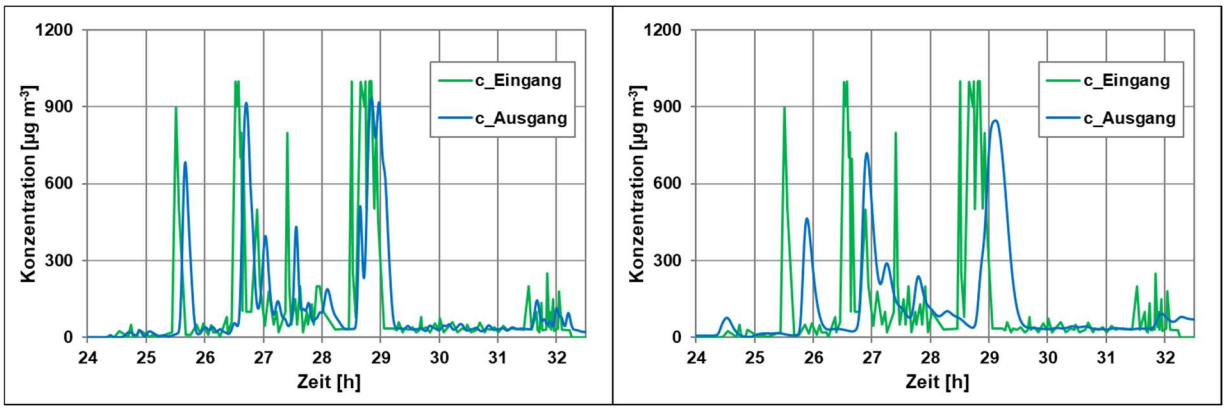

Abbildung 5-43: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) aus dem Rauchgas eines Krematorium während der zweiten Tagesschicht

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass durch die physisorptive Adsorption eine Verzögerung und leichte Dämpfung der Hg^0-Konzentration im Rauchgas erreicht werden kann. Die Effekte sind aber nur schwach ausgeprägt, weshalb die technische Anwendung unter diesen Bedingungen im Mehrschicht-Adsorber nicht zu empfehlen ist.

Im Folgenden wird der Einfluss der Schütthöhe, des Adsorberdurchmessers, der Rauchgastemperatur und der Adsorbenskapazität auf die Rauchgasreinigung bei der Kremation gezeigt. Bei den Sensitivitätsanalysen wird jeweils ein Parameter variiert.

Einfluss der Schütthöhe und des Adsorberdurchmessers auf die Rauchgasreinigung bei der Kremation

Abbildung 5-44 zeigt die simulierten Konzentrationsverläufe am Ausgang des Adsorbers für die Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (oben) und an CSC AK 05 (unten) für eine Schütthöhe von 0,4 m, 0,8 m und 1,2 m für die erste (links) und zweite (rechts) Arbeitsschicht. Auf eine Darstellung der Eingangskonzentration sowie der Veränderung des Konzentrationsprofils bei Stillstand wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

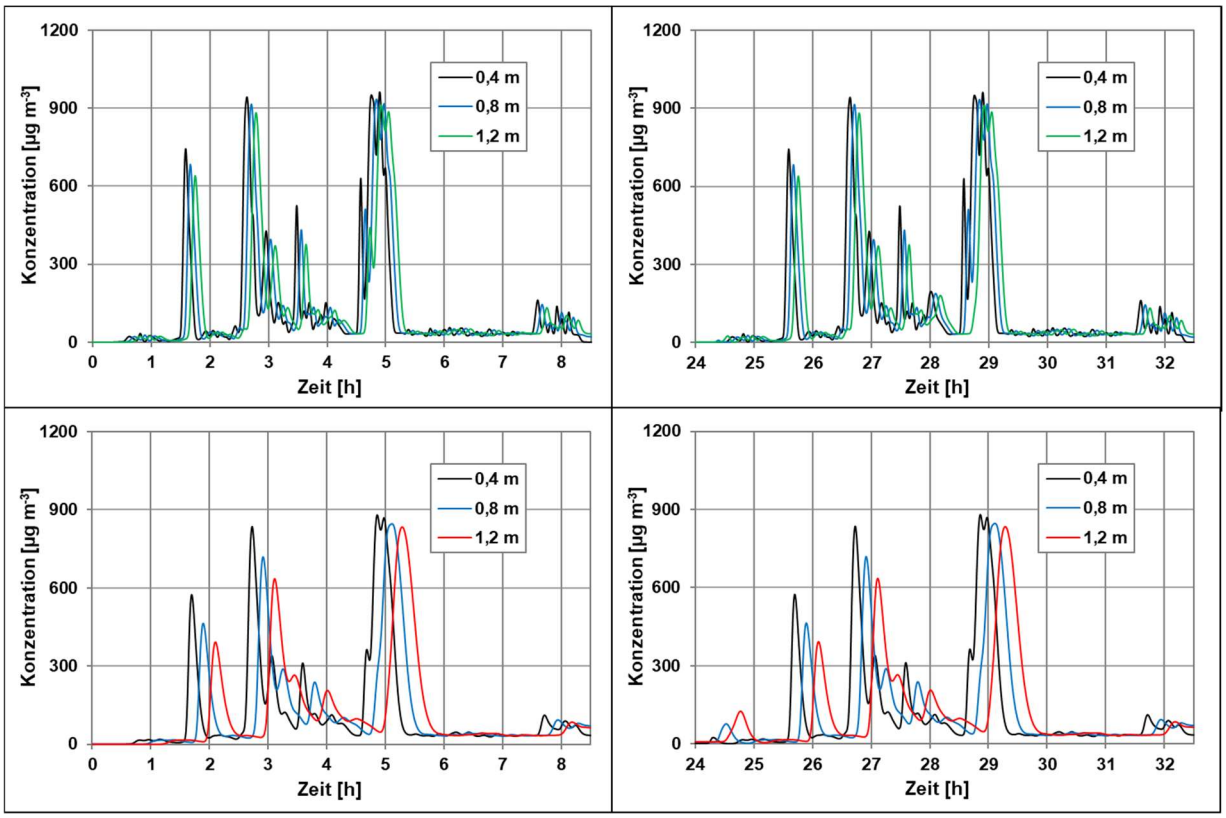

Abbildung 5-44: Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (oben) und CSC AK 05 (unten) mit variierender Schütthöhe aus dem Rauchgas eines Krematoriums während der ersten (links) und zweiten (rechts) Tagesschicht

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Schütthöhe die Verzögerung und Dämpfung der Hg^0-Konzentration im Rauchgas aufgrund der physisorptiven Adsorption und Desorption verstärkt wird. Die Effekte sind auch bei einer Schütthöhe von 1,2 m noch zu geringfügig, weshalb die Verwendung einer nicht imprägnierten Aktivkohle in der ersten Schüttung im Mehrschicht-Adsorber auch hier nicht empfohlen wird. Eine analoge Parameterstudie zum Durchmesser des Adsorbers (1,12 m, 1,38m und 1,95 m) kommt zu ähnlichen Ergebnissen (siehe Anhang Abbildung VII-1).

Einfluss der Rauchgastemperatur auf die Abgasreinigung bei der Kremation

Der untersuchte Abgasstrom hatte eine relative Feuchte von 8,5 %, was einem Taupunkt von 42,96 °C entspricht [124]. Eine Kühlung der Abgastemperatur auf 50 °C im Wärmetauscher vor dem Adsorber [3] wäre ohne Kondensation in den Rohrleitungen möglich. Abbildung 5-45 und Abbildung 5-46 zeigen die simulierten Konzentrationsverläufe am Eingang und Ausgang des Adsorbers für die Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 und an CSC AK 05 für eine Abgastemperatur von 50 – 100 °C für die erste (oben) und zweite (unten) Arbeitsschicht. Eine Kapillarkondensation in den Poren der Adsorbentien wird vernachlässigt.

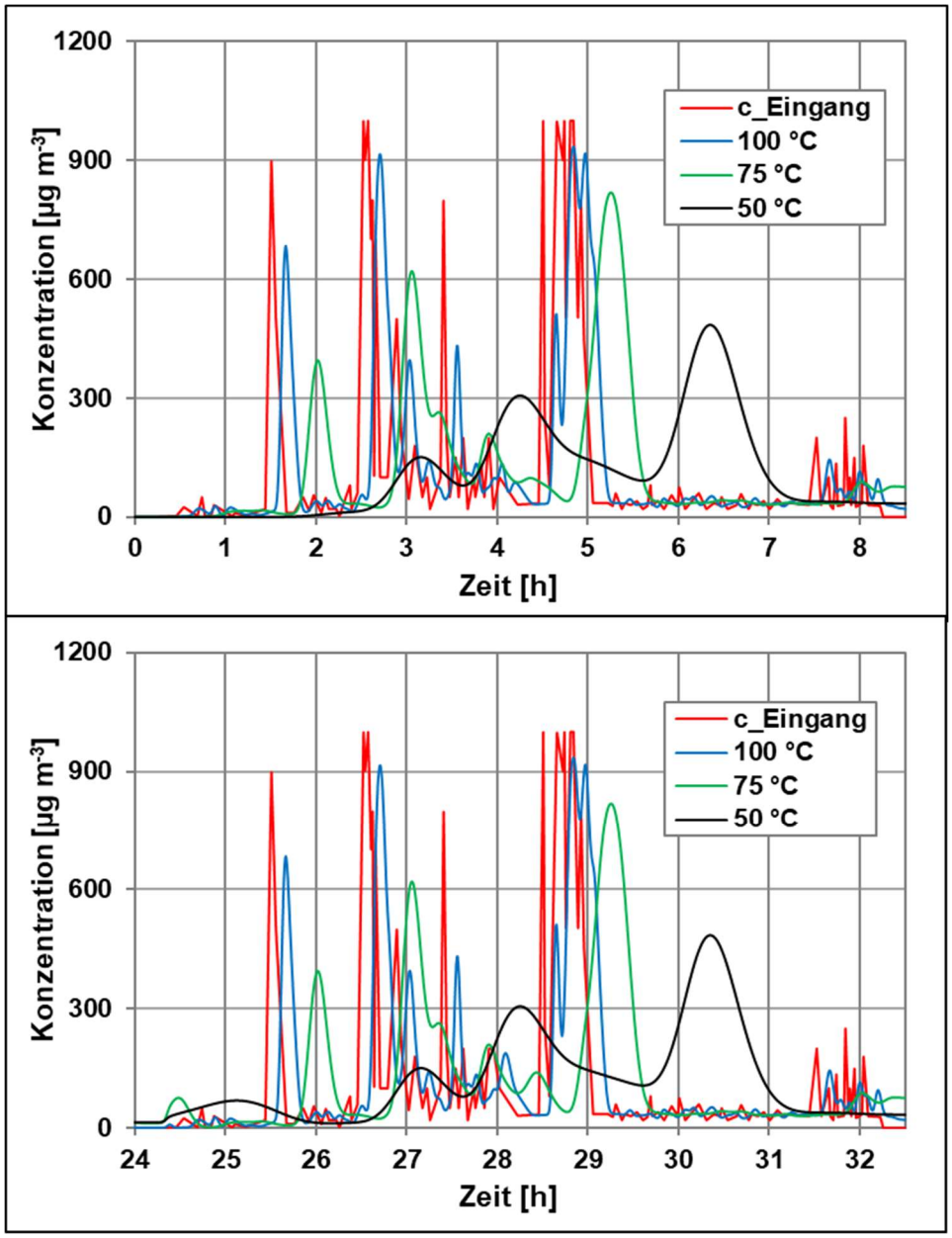

Abbildung 5-45: Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 mit variierenden Rauchgastemperaturen während der ersten (oben) und zweiten (unten) Tagesschicht

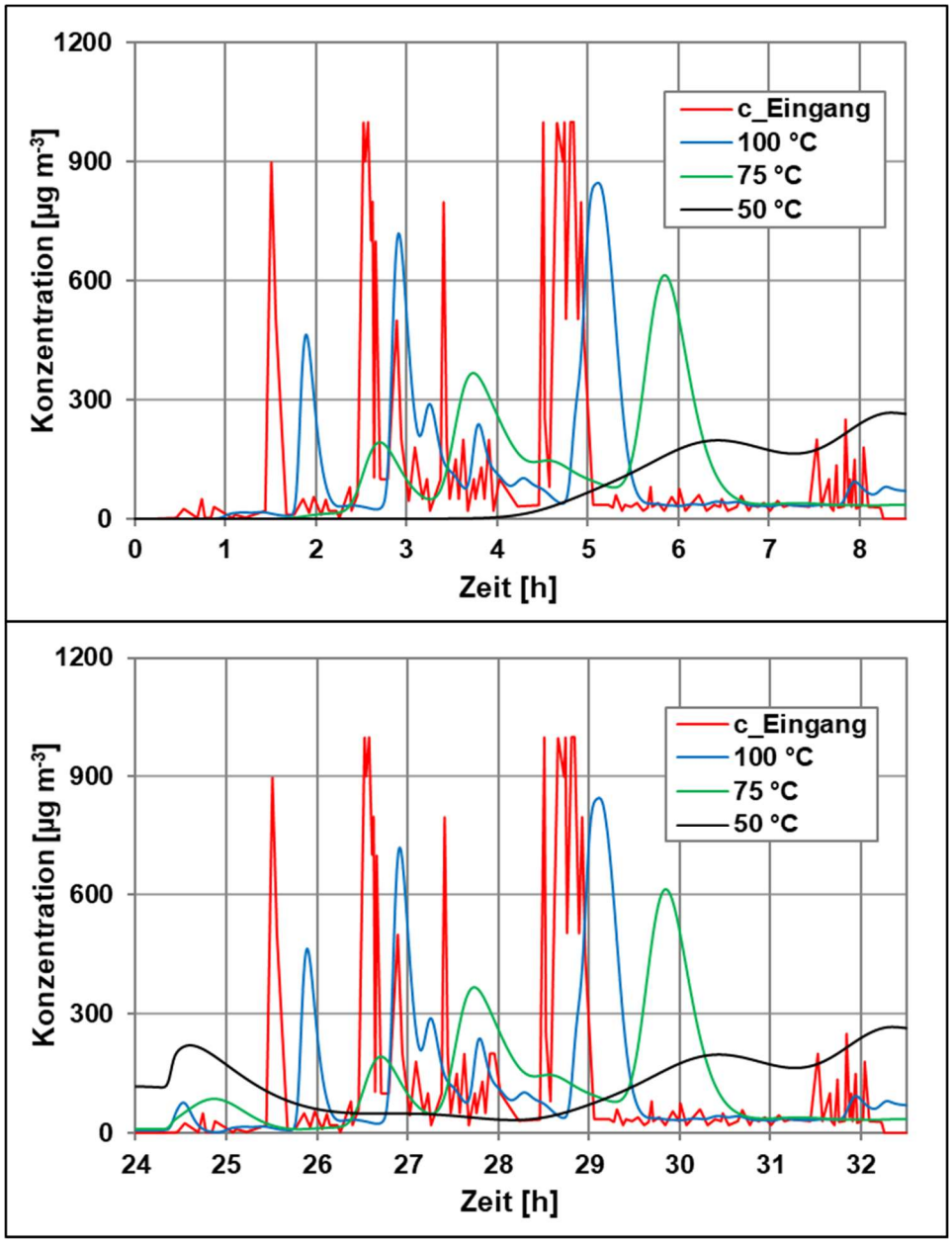

Abbildung 5-46: Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 05 mit variierenden Rauchgastemperaturen während der ersten (oben) und zweiten (unten) Tagesschicht

Mit fallender Adsorptionstemperatur steigt die physisorptive Adsorptionskapazität der Adsorbentien und somit auch die Dämpfung und Glättung der Konzentrationsspitzen durch Ad- und Desorptionsprozesse. Das Maximum im Konzentrationsverlauf der Ausgangskonzentration kann bei 50 °C für CSC AK 04 auf 50 % der Eingangskonzentration und für CSC AK 05 sogar auf 25 % der Eingangskonzentration reduziert werden. Gleichzeitig beobachtet man die für eine Glättung typische ausgeprägte Verbreiterung der Peaks und eine deutliche zeitliche Verschiebung. Weitere Simulationen einer dritten Arbeitsschicht zeigen identische Konzentrationsverläufe zur zweiten Arbeitsschicht.

Die Konzentrationsspitze zwischen 24 und 26 h (zweite Arbeitsschicht) entsteht durch eine Desorption der Restbeladung von Hg^0 in der Schüttung und eine Restkonzentration von Hg^0 in der Gasphase des Adsorbers aus der ersten Arbeitsschicht. Durch Öffnen der Abgasklappen zu Beginn der zweiten Arbeitsschicht wird das Rauchgas des Krematoriums wieder durch den Adsorber geleitet und das Konzentrationsprofil des Hg^0 der Nachtschicht aus dem Adsorber gespült. Gleichzeitig wird die Schüttung auf 100 °C erhitzt. Mit höheren Temperaturen nimmt die physisorptive Adsorptionskapazität der Aktivkohlen ab, sodass zusätzlich Hg^0 desorbiert.

Wird zusätzlich die Masse an Adsorbens erhöht, z.B. durch einen größeren Durchmesser des Adsorbers von 1,95 m, dann liegt das Maximum der Ausgangskonzentration nach Sorption an CSC AK 04 nur noch bei 35 % der Eingangskonzentration und an CSC AK 05 bei 20 % der Eingangskonzentration (Abbildung 5-47).

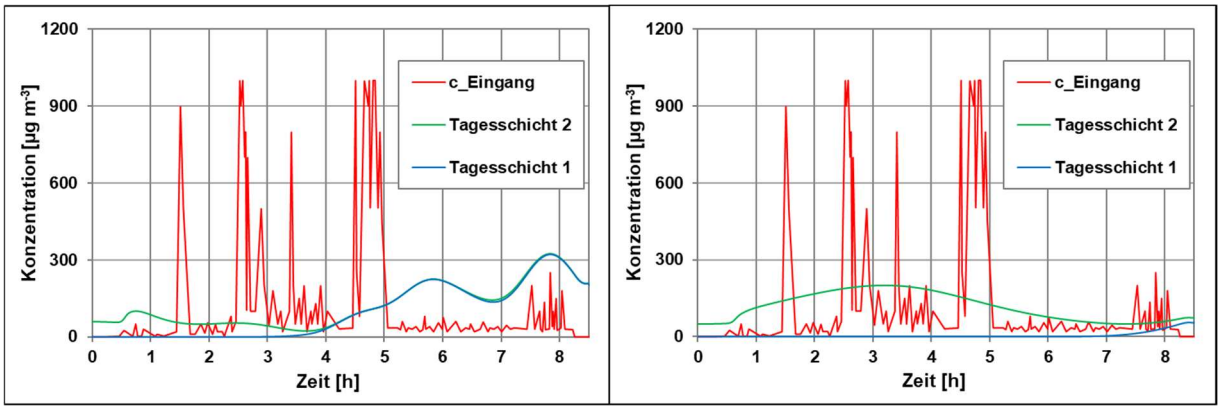

Abbildung 5-47: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (links) und CSC AK 05 (rechts) bei 50 °C und 1,95 m Adsorberdurchmesser

Einfluss der Adsorptionskapazität auf die Rauchgasreinigung bei der Kremation

Mit Blick auf eine mögliche Entwicklung verbesserter Adsorbentien zeigen Abbildung 5-48 und Abbildung 5-49 die simulierten Konzentrationsverläufe am Eingang und Ausgang des Adsorbers für die Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 und an CSC AK 05 bei 100 °C mit einfacher, zweifacher und vierfacher Gleichgewichtskapazität.

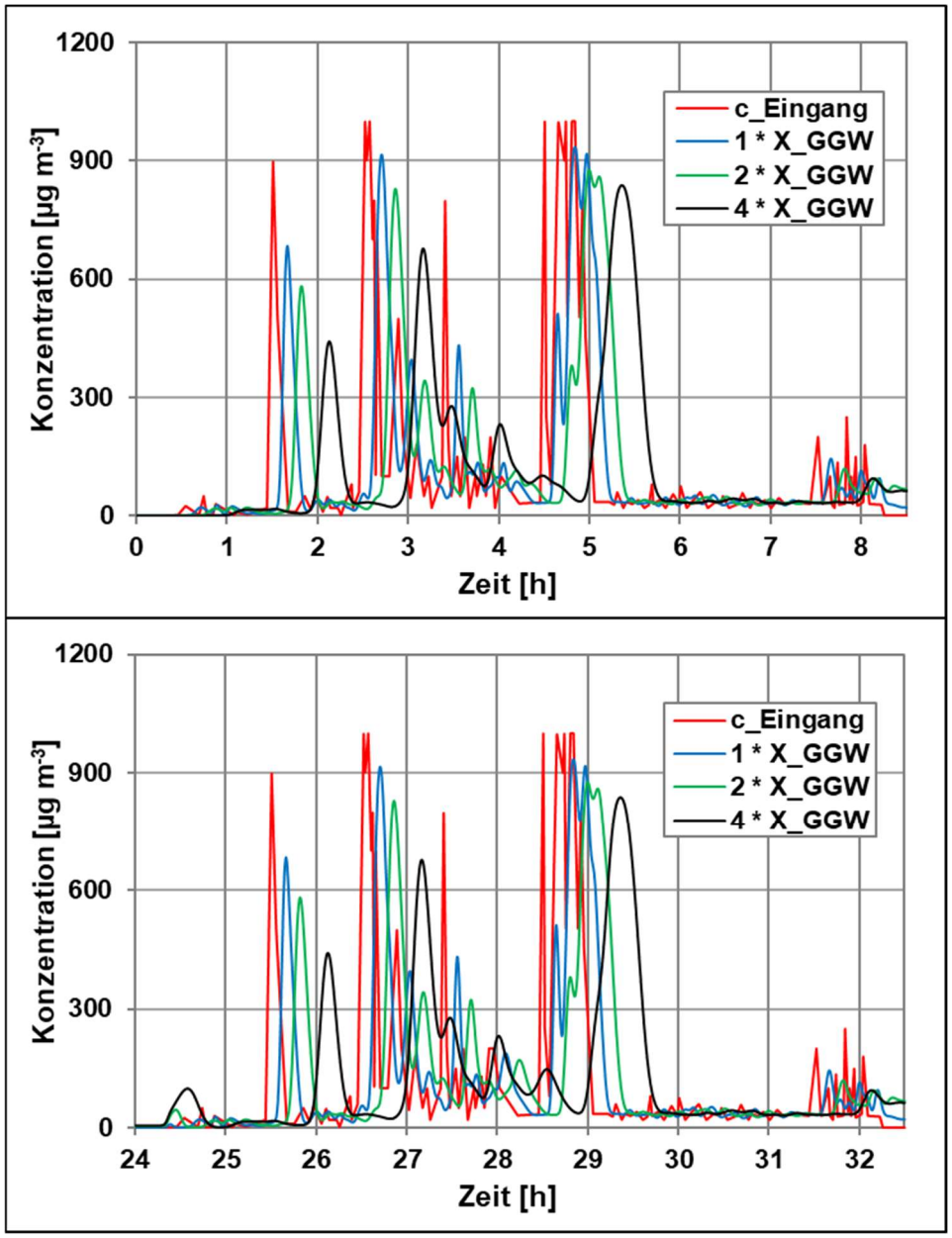

Abbildung 5-48: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 bei 100 °C und einfacher, zweifacher und vierfacher Gleichgewichtskapazität

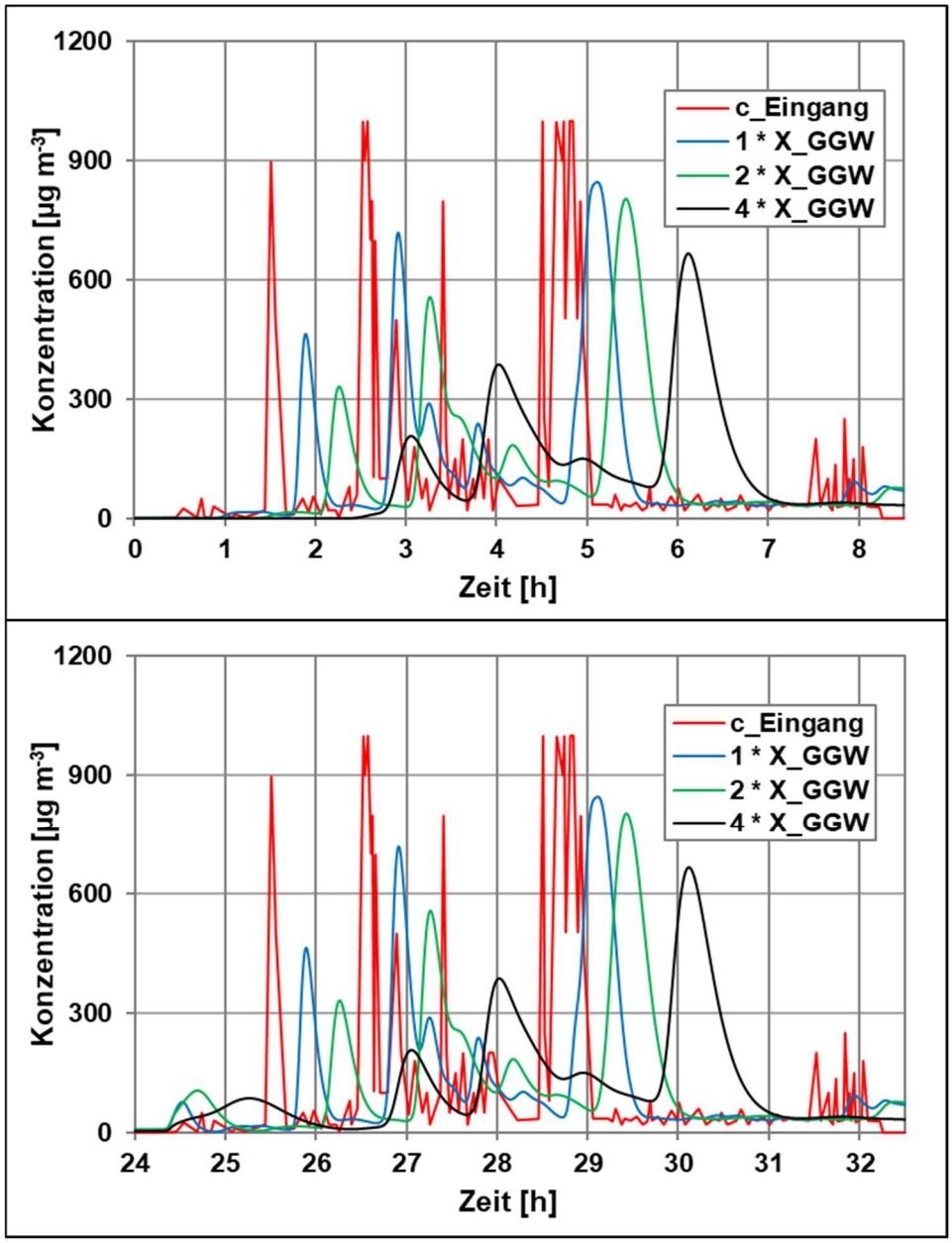

Abbildung 5-49: Simulierte Eingangs- und Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 05 bei 100 °C und einfacher, zweifacher und vierfacher Gleichgewichtskapazität

Die Konzentration im Rauchgas des Krematoriums wird mit Adsorbentien mit höherer physisorptiver Adsorptionskapazität stärker geglättet und die Maxima der Konzentrationsspitzen nehmen ab. Die Effekte sind allerdings nicht sehr ausgeprägt, weshalb die Verwendung einer nicht imprägnierten Aktivkohle in der ersten Schüttung im Mehrschicht-Adsorber auch bei höheren Kapazitäten bei einer Adsorptionstemperatur von 100 °C nicht empfohlen wird.

5.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Handlungsempfehlungen

Das homogene Diffusionsmodell mit den ermittelten Gleichgewichts- und Kinetikdaten ist ein leistungsfähiges Vorhersagemodell für die physisorptive Adsorption von Hg^0 an nicht imprägnierten Aktivkohlen (z.B. CSC AK 04 und CSC AK 05). Für die vollständige Quecksilberabscheidung aus dem Rauchgas diskontinuierlicher Prozesse (z.B. Krematorien) sind nicht imprägnierte Aktivkohlen aufgrund niedrigerer Adsorptionskapazitäten nicht geeignet, jedoch können diese als Adsorbens in einem Glättungsfilter eingesetzt werden. Um einen signifikanten Glättungseffekt zu erzielen, ist zur Steigerung der physisorptiven Adsorptionskapazität eine möglichst niedrige Abgastemperatur (z.B. 50 °C) unter Beachtung des Taupunktes anzustreben.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Thermodynamische und kinetische Untersuchungen der Adsorption von Hg^0 sind in der Literatur aufgrund der schwierigen experimentellen Randbedingungen sehr fragmentarisch. Häufig wurden nur einzelne Aspekte der Physisorption und Chemisorption von Hg^0 betrachtet, was vielfach zu einer Fehlinterpretation der Adsorptionsmechanismen führte. Ziel der Arbeit war es, den komplexen Adsorptionsprozess von Hg^0 an kommerziellen Aktivkohlen systematisch experimentell zu untersuchen, auf der molekularen Ebene mechanistisch besser zu verstehen und quantitativ zu beschreiben.

Zur Untersuchung der Quecksilberadsorption und –desorption wurde eine Versuchsanlage entwickelt, mit der Experimente mit einer sehr hohen Reproduzierbarkeit möglich sind. Zur Quecksilberdosierung wird in der Anlage ein selbstentwickeltes Verdampfer-Kühlersystem verwendet. Zwei Festbettreaktoren ermöglichen die Durchführung von Adsorptions- und Desorptionsexperimenten im Temperaturbereich von 0 – 550 °C.

Durchbruchskurvenexperimente an charakteristischen Aktivkohlen zeigen, dass bei der Adsorption von Hg^0 sowohl physisorptive als auch chemisorptive Mechanismen eine Rolle spielen. Sehr langsame Reaktionen an der Oberfläche verhindern die Bestimmung von chemisorptiven Gleichgewichtsdaten und dementsprechend auch die Berechnung von Adsorptionsisothermen.

Um definierte Untersuchungsbedingungen für die Physisorption von Hg^0 an Aktivkohlen im Konzentrationsbereich von 50 bis 1000 µg m^{-3} und Temperaturen von 25 bis 100 °C zu realisieren, wurden geeignete Materialien mit einem dreistufigen Ansatz gefunden:

1. Durchbruchskurven wurden verwendet, um die Dynamik der Hg^0-Adsorption zu beurteilen. Sie lassen erste Rückschlüsse auf die vorliegende Art der Adsorptionsmechanismen (Physisorption oder Chemisorption) zu.
2. Durch gekoppelte Adsorptions- und Desorptionsexperimente können die Beiträge von Physisorption und Chemisorption unterschieden werden.
3. TPD-Experimente wurden durchgeführt, um Informationen über spezifische chemisorptive Bindungsstellen an der Oberfläche zu erhalten.

Die Adsorptionskapazität der Physisorption von Quecksilber ist vor allem abhängig vom Porenvolumen im Bereich kleiner Mikroporen (< 1nm). Bei der physikalischen Adsorption von Quecksilber werden Dispersionswechselwirkungen zwischen einem Quecksilberatom und der

Oberfläche ausgebildet. Die physisorptive Anlagerung des Quecksilbers an der Oberfläche ist schnell. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Physisorption ist der diffusive Stofftransport, der von der Oberflächendiffusion limitiert wird. Die Oberflächendiffusion von Hg^0 an den Aktivkohlen weist keine Konzentrationsabhängigkeit auf, sondern eine für aktivierte Prozesse typische starke Temperaturabhängigkeit.

Der Einfluss von O_2 und Chlor auf die Chemisorption von Hg^0 wurde anhand von Durchbruchskurvenmessungen und TPD-Experimenten gezeigt. Die Beobachtung mehrerer Desorptionspeaks bei unterschiedlichen Desorptionstemperaturen ließ auf mehrere chemisorptive Mechanismen schließen. Die experimentellen Ergebnisse konnten mit Hilfe eines erweiterten Transportmodells simuliert werden. Dabei wurden reaktionskinetische Parameter (Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung) für die Desorptionspeaks ermittelt.

Die Anwesenheit von O_2 in der Gasphase fördert die Chemisorption. Die Chemisorption profitiert von höheren Adsorptionstemperaturen und einem höheren Sauerstoffgehalt. Eine Begasung der Aktivkohle mit O_2 vor dem Adsorptionsprozess zeigt keinen Effekt. Die bei der Simulation ermittelte Aktivierungsenergie der Desorption ist kleiner als die Standardbildungsenthalpie des Quecksilberoxids HgO. Sauerstoff reagiert vermutlich in einer Kaskade von Elementarreaktionen mit Hg^0 und der Oberfläche der Adsorbentien zu mehreren Oberfläche-Sauerstoff-Quecksilber-Komplexen.

Im Fall von Aktivkohlen, die mit Salzsäure modifiziert wurden, wurden im Vergleich zu Schwefel-imprägnierten Produkten höhere Kapazitäten für die Quecksilberaufnahme beobachtet. Die Adsorbentien behalten bei der Modifikation eine ausgeprägte Porenstruktur mit vielen kleinen Mikroporen. Bei der Behandlung mit Salzsäure reagieren vermutlich Chloridionen mit der Oberfläche der Kohlen.

Beim Vergleich der Aktivierungsenergie der Desorption mit der Standardbildungsenthalpie des Quecksilberchlorids $HgCl_2$ erkennt man, dass in Anwesenheit von Chlor sowohl die Bildung von $HgCl_2$ mit Rückständen der Salzsäure in den kleinen Mikroporen der Aktivkohle als auch die Bildung eines Komplexes an der Oberfläche in Betracht zu ziehen sind.

Alle chemisorptiv gebildeten Quecksilberspezies weisen eine im Vergleich zu den Quecksilber-Sauerstoff-Verbindungen sehr hohe thermische Stabilität auf und desorbieren erst ab einer Temperatur von > 250 °C.

Im Anschluss an die mechanistische Aufklärung wichtiger Schritte der physisorptiven und chemisorptiven Quecksilberadsorption wurde eine anwendungstechnische Frage untersucht. In technischen Prozessen werden Festbettadsorber mit imprägnierter Aktivkohle zur chemisorp-

tiven Quecksilberabscheidung eingesetzt. Häufig kommt es bei Prozessen mit diskontinuierlichen Abluftströmen mit stark wechselnden Quecksilberkonzentrationen (z.B. in Krematorien) zum Durchbruch des Quecksilbers am Ende der imprägnierten Aktivkohleschicht aufgrund der langsamen Kinetik der chemisorptiven Adsorption. Dabei schlagen vor allem die Konzentrationsspitzen des Quecksilbers durch. Dynamische Simulationen in dieser Arbeit haben gezeigt, dass das homogene Diffusionsmodell mit den ermittelten Gleichgewichts- und Kinetikdaten ein leistungsfähiges Vorhersagemodell für die physisorptive Adsorption von Hg^0 an nicht imprägnierten Aktivkohlen ist. Es stellte sich heraus, dass eine Glättung der Konzentrationsspitzen mit einer Schicht aus unbehandelter Aktivkohle möglich ist. Zur Steigerung der physisorptiven Adsorptionskapazität muss eine möglichst niedrige Abgastemperatur (z.B. 50 °C) vorliegen, um einen signifikanten Glättungseffekt zu erzielen.

Somit ist ein Mehrschichtadsorber mit einer ersten Schicht aus unbehandelter Aktivkohle zur Glättung der Quecksilberkonzentration und einer zweiten Schicht aus imprägnierter Aktivkohle (z.B. mit Salzsäure modifizierte Aktivkohle) zur vollständigen Abtrennung des Quecksilbers ein aussichtsreiches technisches Konzept für diese Problematik.

6.2 Kritische Diskussion der Arbeit

In dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase und Chlor an der Oberfläche der Aktivkohlen zu einer verstärkten Chemisorption führen. Somit wurde nur ein Teil des komplexen Prozesses der Adsorption von Hg^0 betrachtet. In technischen Abgasen können schwefel- oder chlorhaltige Moleküle vorhanden sein und ebenfalls mit Quecksilber wechselwirken. Je nach Rohstoff und Herstellungsprozessen können schwefel-, phosphor- oder chlorhaltige Gruppen auch in den Aktivkohlen vorkommen.

Bei den TPD-Experimenten an den mit Salzsäure modifizierten Aktivkohlen konnte die Massenbilanz nicht geschlossen werden. Vermutlich desorbiert ein Teil des adsorbierten Hg^0 in oxidierter Form (z.B. als $HgCl_2$), der mit dem eingesetzten Messgerät nicht detektiert werden kann. Für eine weiterführende mechanistische Diskussion sollte mit einem geeigneten Messgerät auch das Desorptionsverhalten des gebildeten Quecksilberchlorids untersucht werden.

Die mechanistische Diskussion der Chemisorption des Hg^0 in dieser Arbeit ist im Detail spekulativ. Es ist zu vermuten, dass ein Quecksilberatom zwei kovalente Bindungen ausbildet, einerseits mit Kohlenstoff an der Oberfläche der Aktivkohlen und andererseits mit Sauerstoff oder Chlor. In einem entsprechenden Komplex hat Quecksilber als elektropositivstes Element die Oxidationszahl +II wie in vielen bekannten Quecksilberverbindungen. In den Abbildungen zum Mechanismus der Chemisorption an der Oberfläche (Abbildung 5-26 und Abbildung 5-34)

sind diese Bedingungen erfüllt. Dennoch können die Darstellungen keine konkreten mechanistischen Vorschläge zeigen und haben somit einen symbolischen Charakter.

Bei den Simulationen der Adsorption von Hg^0 in zyklischen Prozessen wurde der Einfluss der Feuchte im Abgas vernachlässigt. Im konkreten Fall eines Krematoriums liegt bei 100 °C eine relative Feuchte von 8,5 % vor. Im Fall einer Senkung der Temperatur auf 50 °C, wie in der Arbeit untersucht, steigt die relative Feuchte auf etwa 70 %. Damit bleibt das Abgas deutlich unter der Taupunktstemperatur. Allerdings könnte es zu einer Kapillarkondensation von Wasser in den Poren der Aktivkohle kommen, die bei vielen Aktivkohlen bei etwa 50 % relativer Feuchte einsetzt und zu einer Verblockung der Poren führen kann.

6.3 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit liefern mehrere Ansätze für weiterführende Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Chemisorption von Hg^0.

Das entwickelte Vorhersagemodell für die physisorptive Adsorption von Hg^0 an nicht imprägnierten Aktivkohlen könnte um ein Modell für die Abbildung chemisorptiver Adsorptionsprozesse in einer imprägnierten Aktivkohleschicht erweitert werden. Mit diesem Modell könnte der angesprochene Mehrschicht-Adsorber vollständig modelliert und die Simulation für eine optimierte Adsorberauslegung verwendet werden. Für die Simulation der chemisorptiven Adsorption sollte ein erweitertes Transportmodell mit Potenzansatz in Analogie zu dem in dieser Arbeit entwickelten Modell verwendet werden.

Mit Kenntnis des in dieser Arbeit beschriebenen Einflusses von Chlor auf die Adsorption von Hg^0 könnte eine Weiterentwicklung von Aktivkohlen mit verbesserten Adsorptionseigenschaften erfolgen. Die Ziele sollten dabei eine höhere Adsorptionskapazität sowie eine schnellere Reaktionskinetik im Vergleich zu den kommerziellen Produkten für die Quecksilberabscheidung (z.B. CSC AK 06) sein.

In der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, dass die Anwesenheit von O_2 in der Gasphase die Chemisorption von Hg^0 fördert. Zukünftige Arbeiten sollten den komplexen Prozess der Adsorption von Hg^0 an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen systematisch untersuchen. Hierzu könnte der Anteil funktioneller Sauerstoffgruppen durch oxidierende Behandlung der Oberfläche systematisch variiert werden.

In weiteren Forschungsarbeiten sollte der Einfluss anderer Heteroatome in Aktivkohlen auf die Chemisorption von Hg^0 untersucht werden. Hierzu sollten die Basiskohlen (z.B. CSC AK 04 und CSC AK 05) mit z.B. Schwefel oder Phosphor imprägniert und anschließend der Einfluss

auf die Adsorption und Desorption von Hg^0 durch ein systematisches Messprogramm untersucht werden.

Ein umfangreiches Verständnis der Chemisorption von Hg^0 könnte die Grundlage für die Entwicklung einer Messmethode sein, bei der Adsorptions- und Desorptionsexperimente von Quecksilber zur Charakterisierung der Oberflächenchemie der Aktivkohlen dienen. Wenn es gelingt, die TPD-Peaks bestimmten Oberflächengruppen zuzuordnen, könnten sich aus dem Konzentrationsmuster bei TPD-Experimenten schnelle und verlässliche Rückschlüsse auf Art und Anzahl wichtiger heteroatomhaltiger Gruppen ziehen lassen.

VI Literaturverzeichnis

[1] Economy Division. *Global Mercury Assessment 2018*, 2019.

[2] Bittig, M.; Haep, S.; Bathen, D. Mercury removal in wet flue gas cleaning systems - The interaction of chemistry and process control. *VGB PowerTech* **2016**, *96*, 74–77.

[3] *Emissionsminderung Anlagen zur Humankremation*. *VDI 3891*, 2015.

[4] *Abgasreinigung durch Adsorption Prozessgas- und Abgasreinigung*. *VDI 3674*, 2013.

[5] Tölg, G. Zur Analytik von Spurenelementen in biologischem Material. *Fresenius‘ Zeitschrift für analytische Chemie* **1977**, *283*, 257–267, doi:10.1007/BF00437545.

[6] Scott Daniels, R.; Wigfield, D.C. Gas-phase adsorption losses of elemental mercury in cold-vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim.* **1991**, *248*, 575–577, doi:10.1016/S0003-2670(00)84677-2.

[7] Welz, B.; Sperling, M. *Atomabsorptionsspektrometrie. Atomic absorption spectronomy <Dt.>*, 4., neubearb. Aufl., [Nachdr.]; Wiley-VCH: Weinheim [u.a.], 1999, ISBN 3527283056.

[8] Umweltbundesamt. *Schadstoffe im PRTR - Situation in Deutschland*. *Berichtsjahr 2007 - 2017*, 2019.

[9] *Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes–Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft)*. *TA-Luft*, 2002.

[10] *Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen*. *13.BImSchV*, 2013.

[11] *Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen*. *17.BImSchV*, 2013.

[12] *Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung*. *27.BImSchV*, 2013.

[13] *Anpassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Imissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zu Reinhaltung der Luft)*. *TA-Luft*, 2018.

[14] Nedelec, R. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. *Änderungen der gesetzlichen Grenzwerte für Quecksilber in verschiedenen Verordnungen (bspw. TA-Luft, 13. BImSchV, 17 BImSchV)*. E-Mail; Duisburg, 2019.

[15] Tebert, C.; Gebhardt, P.; Kremer, P. *Quecksilber-Minderungsstrategien für Nordrhein-Westfalen*, 2016.

[16] *Abgasreinigung durch Chemisorption*. *VDI 3928*, 2017.

[17] Korpiel, J.A.; Vidic, R.D. Effect of Sulfur Impregnation Method on Activated Carbon Uptake of Gas-Phase Mercury. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2319–2325, doi:10.1021/es9609260.

[18] Diamantopoulou, I.; Skodras, G.; Sakellaropoulos, G.P. Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 158–163, doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.005.

[19] Skodras, G.; Diamantopoulou, I.; Zabaniotou, A.; Stavropoulos, G.; Sakellaropoulos, G.P. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 749–758, doi:10.1016/j.fuproc.2007.03.008.

[20] Krishnan, S.V.; Gullett, B.K.; Jozewicz, W. Sorption of Elemental Mercury by Activated Carbons. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1506–1512, doi:10.1021/es00057a020.

[21] Karatza, D.; Lancia, A.; Prisciandaro, M.; Musmarra, D.; Di Mazziotti Celso, G. Influence of oxygen on adsorption of elemental mercury vapors onto activated carbon. *Fuel* **2013**, *111*, 485–491, doi:10.1016/j.fuel.2013.03.068.

[22] Liu, W.; Vidic, R.D.; Brown, T.D. Impact of Flue Gas Conditions on Mercury Uptake by Sulfur-Impregnated Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 154–159, doi:10.1021/es990315i.

[23] Liu, W.; Vidic, R.D.; Brown, T.D. Optimization of High Temperature Sulfur Impregnation on Activated Carbon for Permanent Sequestration of Elemental Mercury Vapors. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 483–488, doi:10.1021/es9813008.

[24] Tan, Z.; Qiu, J.; Zeng, H.; Liu, H.; Xiang, J. Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H2O2. *Fuel* **2011**, *90*, 1471–1475, doi:10.1016/j.fuel.2010.12.004.

[25] Tan, Z.; Sun, L.; Xiang, J.; Zeng, H.; Liu, Z.; Hu, S.; Qiu, J. Gas-phase elemental mercury removal by novel carbon-based sorbents. *Carbon* **2012**, *50*, 362–371, doi:10.1016/j.carbon.2011.08.036.

[26] Sun, P.; Zhang, B.; Zeng, X.; Luo, G.; Li, X.; Yao, H.; Zheng, C. Deep study on effects of activated carbon's oxygen functional groups for elemental mercury adsorption using temperature programmed desorption method. *Fuel* **2017**, *200*, 100–106, doi:10.1016/j.fuel.2017.03.031.

[27] Hsi, H.-C.; Rood, M.J.; Rostam-Abadi, M.; Chen, S.; Chang, R. Effects of Sulfur Impregnation Temperature on the Properties and Mercury Adsorption Capacities of Activated Carbon Fibers (ACFs). *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2785–2791, doi:10.1021/es001794k.

[28] Hsi, H.-C.; Rood, M.J.; Rostam-Abadi, M.; Chen, S.; Chang, R. Mercury Adsorption Properties of Sulfur-Impregnated Adsorbents. *J. Environ. Eng.* **2002**, *128*, 1080–1089, doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:11(1080).

[29] Hsi, H.-C.; Tsai, C.-Y.; Lin, K.-J. Impact of Surface Functional Groups, Water Vapor, and Flue Gas Components on Mercury Adsorption and Oxidation by Sulfur-Impregnated Activated Carbons. *Energ. Fuel.* **2014**, *28*, 3300–3309, doi:10.1021/ef500075d.

[30] Krishnan, S.V.; Gullett, B.K.; Jozewicz, W. Mercury control in municipal waste combustors and coal-fired utilities. *Environ. Prog.* **1997**, *16*, 47–53, doi:10.1002/ep.3300160120.

[31] Skodras, G.; Diamantopoulou, I.; Pantoleontos, G.; Sakellaropoulos, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 1–13, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.073.

[32] Ho, T.C.; Kobayashi, N.; Lee, Y.K.; Lin, C.J.; Hopper, J.R. Modeling of mercury sorption by activated carbon in a confined, a semi-fluidized, and a fluidized bed. *J. Waste Manag.* **2002**, *22*, 391–398, doi:10.1016/S0956-053X(02)00021-1.

[33] Karatza, D.; Prisciandaro, M.; Lancia, A.; Musmarra, D. Silver impregnated carbon for adsorption and desorption of elemental mercury vapors. *J. Environ. Sci.* **2011**, *23*, 1578–1584, doi:10.1016/S1001-0742(10)60528-1.

[34] Skodras, G.; Diamantopoulou, I.; Sakellaropoulos, G.P. Role of activated carbon structural properties and surface chemistry in mercury adsorption. *Ninth Environmental Science and Technology Symposium* **2007**, *210*, 281–286, doi:10.1016/j.desal.2005.12.082.

[35] Liu, J.; Cheney, M.A.; Wu, F.; Li, M. Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 108–113, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.089.

[36] Musmarra, D.; Karatza, D.; Lancia, A.; Prisciandaro, M.; Mazziotti, G.; Di Mazziotti Celso, G. *A Comparison among Different Sorbents for Mercury Adsorption from Flue Gas*, 2015.

[37] Sinha, R.K.; Walker, P.L. Removal of Mercury by Sulfurized Carbons. *Carbon* **1972**, *10*, 754–756, doi:10.1016/0008-6223(72)90085-1.

[38] Hsi, H.-C.; Chen, C.-T. Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon. *Fuel* **2012**, *98*, 229–235, doi:10.1016/j.fuel.2012.04.011.

[39] Otani, Y.; Kanaoka, C.; Emi, H.; Uchijima, I.; Nishino, H. Removal of mercury vapor from air with sulfur-impregnated adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 708–711, doi:10.1021/es00171a015.

[40] Lee, S.J.; Seo, Y.-C.; Jurng, J.; Lee, T.G. Removal of gas-phase elemental mercury by iodine- and chlorine-impregnated activated carbons. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 4887–4893, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.043.

[41] Olson, E.S.; Miller, S.J.; Sharma, R.K.; Dunham, G.E.; Benson, S.A. Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture. *J. Hazard. Mater.* **2000**, *74*, 61–79, doi:10.1016/S0304-3894(99)00199-5.

[42] Yan, R.; Ng, Y.L.; Liang, D.T.; Lim, C.S.; Tay, J.H. Bench-Scale Experimental Study on the Effect of Flue Gas Composition on Mercury Removal by Activated Carbon Adsorption. *Energ. Fuel.* **2003**, *17*, 1528–1535, doi:10.1021/ef030041r.

[43] Ho, T.C.; Kobayashi, N.; Lee, Y.; Lin, J.; Hopper, J.R. Experimental and Kinetic Study of Mercury Adsorption on Various Activated Carbons in a Fixed-Bed Adsorber. *Environ. Eng. Sci.*, *2004*.

[44] Ho, T.C.; Ghai, A.R.; Guo, F.; Wang, K.S.; Hopper, J.R. Adsorption and Desorption of Mercury on Sorbents at Elevated Temperatures. *Combust. Sci. Technol.* **1998**, *134*, 263–289, doi:10.1080/00102209808924136.

[45] Ho, T.C.; Lee, Y.; Chu, H.W.; Lin, C.J.; Hopper, J.R. Modeling of mercury desorption from activated carbon at elevated temperatures under fluidized/fixed bed operations. *Powder Technology* **2005**, *151*, 54–60, doi:10.1016/j.powtec.2004.11.034.

[46] Ho, T.C.; Shetty, S.; Chu, H.W.; Lin, C.J.; Hopper, J.R. Simulation of mercury emission control by activated carbon under confined-bed operations. *Powder Technol.* **2008**, *180*, 332–338, doi:10.1016/j.powtec.2007.02.023.

[47] Kim, B.-J.; Bae, K.-M.; An, K.-H.; Park, S.-J. Elemental Mercury Adsorption Behaviors of Chemically Modified Activated Carbons. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 1321–1326, doi:10.5012/bkcs.2011.32.4.1321.

[48] Zhou, Q.; Duan, Y.; Chen, M.; Liu, M.; Lu, P. Studies on Mercury Adsorption Species and Equilibrium on Activated Carbon Surface. *Energ. Fuel.* **2017**, *31*, 14211–14218, doi:10.1021/acs.energyfuels.7b02699.

[49] Li, Y.H.; Lee, C.W.; Gullett, B.K. Importance of activated carbon´s oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. *Fuel* **2003**, *82*, 451–457, doi:10.1016/S0016-2361(02)00307-1.

[50] Li, Y.H.; Lee, C.W.; Gullett, B.K. The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption. *Carbon* **2002**, *40*, 65–72, doi:10.1016/S0008-6223(01)00085-9.

[51] Zhang, J.; Duan, Y.; Zhou, Q.; Zhu, C.; She, M.; Ding, W. Adsorptive removal of gas-phase mercury by oxygen non-thermal plasma modified activated carbon. *Chem. Eng. J.* **2016**, *294*, 281–289, doi:10.1016/j.cej.2016.02.002.

[52] Padak, B.; Brunetti, M.; Lewis, A.; Wilcox, J. Mercury binding on activated carbon. *Environ. Prog.* **2006**, *25*, 319–326, doi:10.1002/ep.10165.

[53] Padak, B.; Wilcox, J. Understanding mercury binding on activated carbon. *Carbon* **2009**, *47*, 2855–2864, doi:10.1016/j.carbon.2009.06.029.

[54] Hall, B.; Schager, P.; Weesmaa, J. The homogeneous gas phase reaction of mercury with oxygen, and the corresponding heterogeneous reactions in the presence of activated carbon and fly ash. *Chemosphere* **1995**, *30*, 611–627, doi:10.1016/0045-6535(94)00428-W.

[55] Sun, X.; Hwang, J.-Y.; Xie, S. Density functional study of elemental mercury adsorption on surfactants. *Fuel* **2011**, *90*, 1061–1068, doi:10.1016/j.fuel.2010.10.043.

[56] Huggins, F.; Huffmann, G. XAFS Examination of Mercury Sorption on Three Activated Carbons. *Energ. Fuel.* **1998**.

[57] Olson, E.S.; Azenkeng, A.; Laumb, J.D.; Jensen, R.R.; Benson, S.A.; Hoffmann, M.R. New developments in the theory and modeling of mercury oxidation and binding on ac-tivated carbons in flue gas. Air Quality VI: Mercury, Trace Elements, SO3, Particulate Matter, & Greenhouse Gases 2009, 90, 1360–1363, doi:10.1016/j.fuproc.2009.08.006.

[58] Uddin, M.A.; Ozaki, M.; Sasaoka, E.; WU, S. Temperature-Programmed Decomposition Desorption of Mercury Species over Activated Carbon Sorbents for Mercury Removal from Coal-Derived Fuel Gas. *Energ. Fuel.* **2009**, *23*, 4710-4716, doi:10.1021/ef801068z.

[59] Zeng, H.; Jin, F.; Guo, J. Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon. *Fuel* **2004**, *83*, 143–146, doi:10.1016/S0016-2361(03)00235-7.

[60] Cai, J.; Shen, B.; Li, Z.; Chen, J.; He, C. Removal of elemental mercury by clays impregnated with KI and KBr. *Chem. Eng. J.* **2014**, *241*, 19–27, doi:10.1016/j.cej.2013.11.072.

[61] Jang, H.-N.; Back, S.-K.; Sung, J.-H.; Jeong, B.-M.; Kang, Y.-S.; Lee, C.-K.; Jurng, J.; Seo, Y.-C. Adsorption and kinetics of elemental mercury vapor on activated carbons impregnated with potassium iodide, hydrogen chloride, and sulfur. *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, *34*, 806–813, doi:10.1007/s11814-016-0305-1.

[62] Zhou, Q.; Duan, Y.-F.; Hong, Y.-G.; Zhu, C.; She, M.; Zhang, J.; Wei, H.-Q. Experimental and kinetic studies of gas-phase mercury adsorption by raw and bromine modified activated carbon. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *134*, 325–332, doi:10.1016/j.fuproc.2014.12.052.

[63] Fuente-Cuesta, A.; Diamantopoulou, I.; Lopez-Anton, M.A.; Diaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M.R.; Sakellaropoulos, G.P. Study of Mercury Adsorption by Low-Cost Sorbents

Using Kinetic Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 5572–5579, doi:10.1021/acs.iecr.5b00262.

[64] Low, M.J.D. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 267–312, doi:10.1021/cr60205a003.

[65] Boyd, G.E.; Adamson, A.W.; Myers, L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2836–2848, doi:10.1021/ja01203a066.

[66] Taylor, N.W. Diffusion in and through Solids. By R. M. Barrer. J. Phys. Chem. 1942, 46, 533–534, doi:10.1021/j150418a018.

[67] Meserole, F.B.; Chang, R.; Carey, T.R.; Machac, J.; Richardson, C.F. Modeling Mercury Removal by Sorbent Injection. *J. Air Waste Manage.* **1999**, *49*, 694–704, doi:10.1080/10473289.1999.10463836.

[68] Musmarra, D.; Karatza, D.; Lancia, A.; Prisciandaro, M.; Di Mazziotti Celso, G. Adsorption of elemental mercury vapors from synthetic exhaust combustion gas onto HGR carbon. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2016**, *66*, 698–706, doi:10.1080/10962247.2016.1170077.

[69] Chung, S.T.; Kim, K.I.; Yun, Y.R. Adsorption of elemental mercury vapor by impregnated activated carbon from a commercial respirator cartridge. *Powder Technol.* **2009**, *192*, 47–53, doi:10.1016/j.powtec.2008.11.012.

[70] Skodras, G.; Natas, P.; Stavropoulos, G. Mercury and PCBs Adsorption on Activated Carbons: Experimentation and Modelling. *8th International Conference on Environmental Science and Technology* **2003**, 800–813.

[71] Wang, T.; Wu, J.; Zhang, Y.; Liu, J.; Sui, Z.; Zhang, H.; Chen, W.-Y.; Norris, P.; Pan, W.-P. Increasing the chlorine active sites in the micropores of biochar for improved mercury adsorption. *Fuel* **2018**, *229*, 60–67, doi:10.1016/j.fuel.2018.05.028.

[72] Chen, Y.; Guo, X.; Wu, F.; Huang, Y.; Yin, Z. Experimental and theoretical studies for the mechanism of mercury oxidation over chlorine and cupric impregnated activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 790–799, doi:10.1016/j.apsusc.2018.07.167.

[73] Ochiai, R.; Uddin, M.A.; Sasaoka, E.; WU, S. Effects of HCl and SO2 Concentration on Mercury Removal by Activated Carbon Sorbents in Coal-Derived Flue Gas. *Energ. Fuel.* **2009**, *23*, 4734–4739, doi:10.1021/ef900057e.

[74] Murakami, A.; Uddin, M.A.; Ochiai, R.; Sasaoka, E.; WU, S. Study of the Mercury Sorption Mechanism on Activated Carbon in Coal Combustion Flue Gas by the Temperature-Programmed Decomposition Desorption Technique. *Energ. Fuel.* **2010**, *24*, 4241–4249, doi:10.1021/ef100288f.

[75] Sattler, K. *Thermische Trennverfahren*. *Grundlagen, Auslegung, Apparate*, 3. überarbeitete und erw. Aufl.; VCH: Weinheim, Chichester, 2001, ISBN 978-3-527-30243-7.

[76] Bathen, D.; Breitbach, M. *Adsorptionstechnik;* Springer: Berlin [u.a.], 2001, ISBN 354041908X.

[77] Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes;* Wiley & Sons: New York, 1984, ISBN 978-0-471-86606-0.

[78] Atkins, P.W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*, 5. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013, ISBN 978-3-527-33247-2.

[79] Demtröder. *Experimentalphysik 3;* Springer Berlin Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-662-49093-8.

[80] Reschetilowski, W. *Einführung in die Heterogene Katalyse;* Springer Spektrum: Berlin, 2015, ISBN 978-3-662-46984-2.

[81] Kurzweil, P. *Chemie*. *Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*, 10., überarb. Aufl.; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2015, ISBN 978-3-658-08660-2.

[82] Sander, S. Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Evaluation von Adsorptionsgleichgewichtsmodellen. Dissertation; Universität Oldenburg, Oldenburg, 2000.

[83] Webb, P.A.; Orr, C.; Camp, R.W.; Olivier, J.P.; Yunes, Y.S. *Analytical methods in fine particle technology*, 1st ed., 2nd print; Micromeritics Instrument Corporation: Norcros, 1997, ISBN 0-9656783-0-x.

[84] Berg, F. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Aufreinigung von Erdgasen. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2019.

[85] Wagman, D.D.; Evans, W.H.; Parker, V.B.; Schumm, R.H.; Halow, I.; Bailey, S.M.; Churney, K.L.; Nuttall, R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2 (1982)]: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**.

[86] Kast, W. *Adsorption aus der Gasphase*. *Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren;* VCH: Weinheim, 1988, ISBN 978-3527267194.

[87] Kärger, J.; Ruthven, D.M.; Theodorou, D.N. *Diffusion in Nanoporous Materials;* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012, ISBN 9783527651276.

[88] Butt, J.B. *Reaction kinetics and reactor design*, 2nd ed., rev. and expanded.; M. Dekker: New York, 2000, ISBN 9780824777227.

[89] Do, D.D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics;* Imperial college press London, 1998, ISBN 1860941370.

[90] Wakao, N.; Kaguei, S. *Heat and mass transfer in packed beds;* Gordon and Breach Science Publisher: New York, 1982, ISBN 0677058608.

[91] Wakao, N.; Smith, J.M. Diffusion in catalyst pellets. *Chem. Eng. Sci.* **1962**, *17*, 825–834, doi:10.1016/0009-2509(62)87015-8.

[92] Birkmann, F. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Essen, 2018.

[93] Schweighart, P.J. Adsorption mehrerer Komponenten in biporösen Adsorbentien. Dissertation; Technische Universität München, München, 1994.

[94] Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J. *Thermische Verfahrenstechnik*. *Grundlagen und Methoden*, 2., wesentlich erw. and aktualisierte Aufl.; Springer: Berlin, 2005, ISBN 978-3-540-28052-1.

[95] Massman, W. Molecular diffusivities of Hg vapor in air, O2 and N2 near STP and the kinematic viscosity and thermal diffusivity of air near STP. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 453–457, doi:10.1016/S1352-2310(98)00204-0.

[96] Akanni, K.A.; Evans, J.W.; Abramson, I.S. Effective transport coefficients in heterogeneous media. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42*, 1945–1954, doi:10.1016/0009-2509(87)80141-0.

[97] Falconer, J.L.; Schwarz, J.A. Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts. *Catal. Rev.* **1983**, *25*, 141–227, doi:10.1080/01614948308079666.

[98] Jong, A.M. de; Niemantsverdriet, J.W. Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures. *Surf. Sci.* **1990**, *233*, 355–365, doi:10.1016/0039-6028(90)90649-S.

[99] King, D.A. Thermal desorption from metal surfaces: A review. *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 384–402, doi:10.1016/0039-6028(75)90302-7.

[100] Bläker, C.; Bathen, D. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kombination von Adsorptionsvolumetrie und -kalorimetrie. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2018.

[101] Bansal, R.C.; Goyal, M. *Activated carbon adsorption;* Taylor & Francis: Boca Raton, 2005, ISBN 0-8247-5344-5.

[102] Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated carbon;* Elsevier: Amsterdam, London, 2006, ISBN 978-0080444635.

[103] Lastoskie, C.; Gubbins, K.E.; Quirke, N. Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model. *Langmuir* **1993**, *9*, 2693–2702, doi:10.1021/la00034a032.

[104] Haul, R.; Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, *86*, 957, doi:10.1002/bbpc.19820861019.

[105] Brown, T.L.; LeMay, H.E.; Bursten, B.E. *Chemie*. *Die zentrale Wissenschaft*, 10th ed.; Pearson Studium: München [u.a.], 2009, ISBN 978-3-8273-7191-1.

[106] Holleman, A.F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. und verb. Aufl. / von Nils Wiberg; De Gruyter: Berlin, 2007, ISBN 978-3-11-017770-1.

[107] Landolt, H.; Börnstein, R. *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd. 2. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen : Teil 2. Gleichgewichte außer Schmelzgleichgewichten : Bandteil A. Gleichgewichte Dampf - Kondensat und osmotische Phänomene*, 6. Aufl. / hrsg. von Arnold Eucken; Springer: Berlin [u.a.], 1960.

[108] Mortimer, C.E.; Müller, U.; Beck, J. *Chemie*. *Das Basiswissen der Chemie : 410 Abbildungen, 545 Formelbilder*, 12,th ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 2015, ISBN 978-3-13-484312-5.

[109] Sattler, K. *Handbook of nanophysics*. *Clusters and fullerenes;* CRC Press, 2017, ISBN 9781138115101.

[110] Bey, O.; Eigenberger, G. Fluid flow through catalyst filled tubes. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*.

[111] Sauerer, A. *Angebot MI VM 3000*. E-Mail; Universität Duisburg-Essen, 2017.

[112] *Hg-Monitor 3000*. *Handbuch zum Quecksilber-Analysator*. Zur Überwachung und Messung von Quecksilber in Luft und anderen Gasen; Seefelder Messtechnik GmbH, Ed.

[113] Barlow, R.J. *Statistics*. *A Guide to the Use of Statistical Methods in the Physical Sciences;* Wiley: Hoboken, 2013, ISBN 978-0471922957.

[114] Berg, F.; Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Eckardt, T.; Bathen, D. Load-dependent heat of adsorption of C6 hydrocarbons on silica alumina gel. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *264*, 208–217, doi:10.1016/j.micromeso.2018.01.021.

[115] Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Dreisbach, F.; Bathen, D. Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *241*, 1–10, doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.037.

[116] Llewellyn, P.L.; Maurin, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. *CR Chim.* **2005**, *8*, 283–302, doi:10.1016/j.crci.2004.11.004.

[117] Medveď, I.; Černý, R. Surface diffusion in porous media: A critical review. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 405–422, doi:10.1016/j.micromeso.2011.01.015.

[118] Chase, M.W. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, Vierte Auflage, 1998.

[119] Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, *32*, 759–769, doi:10.1016/0008-6223(94)90031-0.

[120] Boehm, H.-P. *Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies*, 2008, ISBN 9780080444642.

[121] Sherwood, T.K.; Pigford, R.L.; Wilke, C.R. *Mass transfer*, Internat. student ed.; McGraw-Hill Kogakusha: Tokyo [u.a.], 1975, ISBN 0070856869.

[122] *Fluidverfahrenstechnik : Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis;* Goedecke, R., Ed., 1. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011, ISBN 3527332707.

[123] Vuong, F.; Marsteau, S.; Silvente, E.; Vallieres, C. The role of static diffusion during storage in the immediate breakthrough of activated carbon bed cyclically exposed to vapour. *Adsorption* **2017**, *23*, 443–454, doi:10.1007/s10450-017-9874-5.

[124] *Gasfeuchtemessung: Kenngrößen und Formelzeichen*. *VDI/VDE 3514*, 2016.

[125] *VDI-Wärmeatlas*. *Mit 320 Tabellen*, 11., bearb. und erw. Aufl.; Springer Vieweg: Berlin, 2013, ISBN 978-3-642-19980-6.

[126] Ambrosy, J.; Pasel, C; Luckas, M.; Bittig, M.; Bathen, D. Comprehensive Methodology for the Investigation of Mercury Adsorption on Activated Carbon. Chem. Ing. Tech. 2019, 91, 1874-1884, doi: 10.1002/cite.201900068

[127] Ambrosy, J.; Pasel, C; Luckas, M.; Bittig, M.; Bathen, D. A Detailed Investigation of Adsorption Isotherms, Enthalpies and Kinetics of Mercury Adsorption on Nonimpregnated Activated Carbon. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 4208-4221, doi: 10.1021/acs.iecr.8b05932

VII Anhang

A 1 Herleitungen der Energiebilanzen

Die Herleitungen der Energiebilanzen erfolgen in Anlehnung an [76]. Der Bilanzraum der Energiebilanzen der festen Phase, der fluiden Phase und der Wand ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

A 1.1 Energiebilanz der festen Phase

Bei der Bilanzierung der Energie innerhalb der festen Phase wird die instationär gespeicherte Wärme, die bei der Adsorption freiwerdende Wärme und der Energieaustausch zwischen der Gasphase und der Schüttung berücksichtigt.

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = -d\dot{Q}_{W\ddot{U}} + d\dot{Q}_{Ads} \qquad 7\text{-}1$$

Die instationär gespeicherte Wärme setzt sich kumulativ aus der Wärmespeicherung in der Schüttung und im Adsorptiv zusammen. Die gespeicherte Wärme in der festen Phase der Adsorberwand wird in der Energiebilanz der Rohrwand berücksichtigt und in der Energiebilanz der festen Phase vernachlässigt.

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t[s]} \cdot \left(\left(dm_S \cdot c_{p,s} + dm_A \cdot c_{pA} \right) \cdot T_S \right) \qquad 7\text{-}2$$

Für die Stoffmengen der Schüttung und des Adsorptivs gilt:

$$dm_S = \rho_S \cdot dV_S = \rho_S \cdot A \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot dz \qquad 7\text{-}3$$

$$dm_A = X \cdot dm_S = X \cdot \rho_S \cdot A \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot dz \qquad 7\text{-}4$$

Durch Einsetzen von Gleichung 7-3 und Gleichung 7-4 in Gleichung 7-2 ergibt sich Gleichung 7-5 als Ausdruck für den Speicherterm. Durch Umformen folgt Gleichung 7-6 und durch Differenzierung des Akkumulationsterms nach der Produktregel erhält man Gleichung 7-7.

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(T_S \cdot \left(\rho_S \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot dz \cdot c_{p,S} + X \cdot \rho_S \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot dz \cdot c_{p,A} \right) \right) \qquad 7\text{-}5$$

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(T_S \cdot \rho_S \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot dz \cdot \left(c_{p,S} + X \cdot c_{p,A} \right) \right) \qquad 7\text{-}6$$

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial T_S}{\partial t} \left(\rho_S \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot dz \cdot \left(c_{p,S} + X \cdot c_{p,A} \right) \right) + T_S \cdot \rho_S \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot dz \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \cdot c_{p,A} \qquad 7\text{-}7$$

Der Energieaustausch zwischen der Gasphase und der Schüttung berechnet sich aus dem Wärmeübergangskoeffizienten α_p und der treibenden Temperaturdifferenz.

$$d\dot{Q}_{W\ddot{U}} = \alpha_p \cdot dA_{Sp} \cdot (T_S - T_G) = \alpha_p \cdot A \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot A_{Sp} \cdot dz \cdot (T_S - T_G) \qquad 7\text{-}8$$

Der Wärmeübergang an das Adsorbens (Gleichung 7-9) berücksichtigt die Adsorptionsenthalpie und den konvektiven Energieeintrag. Durch Differenzierung der Gleichung 7-4 nach der Zeit wird $d\dot{m}_A$ mit dem Ausdruck in Gleichung 7-10 berechnet. Durch Einsetzen von Gleichung 7-10 in 7-9 ergibt sich Gleichung 7-11 für den Adsorptionsterm der Energiebilanz der festen Phase.

$$d\dot{Q}_{Ads} = \left(\frac{\Delta h_{Ads}}{M_A} + c_{p,A} \cdot T_S\right) \cdot d\dot{m}_A \qquad 7\text{-}9$$

$$d\dot{m}_A = \frac{\partial X}{\partial t} \cdot \rho_S \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot dz \qquad 7\text{-}10$$

$$d\dot{Q}_{Ads} = \left(\frac{\Delta h_{Ads}}{M_A} + c_{p,A} \cdot T_S\right) \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \cdot \rho_S \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot dz \qquad 7\text{-}11$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 7-7, 7-8 und 7-11 in Gleichung 7.1 und Umformen ergibt sich der endgültige Ausdruck der Energiebilanz der festen Phase.

$$\frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{-\alpha_p \cdot A_{Sp}}{\rho_S \cdot (c_{p,S} + X \cdot c_{p,A})} \cdot (T_S - T_G) + \frac{\Delta h_{Ads}}{M_A \cdot (c_{p,S} + X \cdot c_{p,A})} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \qquad 7\text{-}12$$

A 1.2 Energiebilanz der fluiden Phase

Bei der Bilanzierung der Energie innerhalb der fluiden Phase werden in Analogie zur Massenbilanz die Transportterme der Konvektion und der Dispersion berücksichtigt. Zusätzlich enthält die Energiebilanz der fluiden Phase den Speicherterm, den energetischen Austausch zwischen fester und fluider Phase sowie den Wärmeverlust über die Adsorberwand.

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = d\dot{Q}_K(z) - d\dot{Q}_K(z + dz) + d\dot{Q}_D(z) - d\dot{Q}_D(z + dz) + d\dot{Q}_{W\ddot{U}} - d\dot{Q}_{Ads} - d\dot{Q}_V \qquad 7\text{-}13$$

Die energetischen Transportterme der axialen Konvektion und der axialen Dispersion werden über die abgebrochene Taylorreihenentwicklung nach dem zweiten Term vereinfacht.

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{Q}_K}{\partial z} dz - \frac{\partial \dot{Q}_D}{\partial z} dz + d\dot{Q}_{W\ddot{U}} - d\dot{Q}_{Ads} - d\dot{Q}_V \qquad 7\text{-}14$$

Im Speicherterm werden das Trägergas und das Adsorptiv separat betrachtet (Gleichung 7-15). Durch Differenzierung mit der Produktregel ergibt sich Gleichung 7-16.

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(dm_G \cdot c_{pG} + dm_A \cdot c_{pA}\right) \cdot T_G \qquad 7\text{-}15$$

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial T_G}{\partial t}\left(dm_G \cdot c_{pG} + dm_A \cdot c_{pA}\right) + \frac{\partial dm_A}{\partial t} \cdot c_{pA} \cdot T_G \qquad 7\text{-}16$$

Die Trägergasmasse wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$dm_G = dz \cdot A \cdot \varepsilon_L \cdot \rho_G \qquad 7\text{-}17$$

Durch Einsetzen von Gleichung 7-17 in Gleichung 7-16 und unter der Annahme, dass $dm_G \cdot c_{pG} \gg dm_A \cdot c_{pA}$ ist, vereinfacht sich der Speicherterm zu Gleichung 7-18. Durch Einsetzen von Gleichung 7-10 in Gleichung 7-18 wird Gleichung 7-19 für den Speicherterm der Energiebilanz der fluiden Phase bestimmt.

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial T_G}{\partial t} \cdot dz \cdot A \cdot \epsilon_L \cdot \rho_G \cdot c_{pG} + \frac{\partial dm_A}{\partial t} \cdot c_{pA} \cdot T_G \qquad 7\text{-}18$$

$$\frac{\partial dQ_{Sp}}{\partial t} = \frac{\partial T_G}{\partial t} \cdot dz \cdot A \cdot \epsilon_L \cdot \rho_G \cdot c_{pG} + c_{pA} \cdot T_G \cdot \rho_s \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot A \cdot dz \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \qquad 7\text{-}19$$

Die Beschreibung des energetischen Transportterms der axialen Dispersion erfolgt mit Hilfe des Fourierschen Gesetzes [86].

$$\frac{\partial \dot{Q}_D}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(-\lambda_D \cdot \varepsilon_L \cdot A \cdot \frac{\partial T_G}{\partial z}\right) = -\lambda_D \cdot \varepsilon_L \cdot A \cdot \frac{\partial^2 T_G}{\partial (z)^2} \qquad 7\text{-}20$$

Unter der Annahme, dass $dm_G \gg dm_A$ kann der Transportterm der Konvektion durch Gleichung 7-21 beschrieben werden. Eine Vereinfachung erfolgt durch partielle Differenzierung nach der Produktregel unter der Annahme einer konstanten Wärmekapazität (Gleichung 7-22).

$$\frac{\partial \dot{Q}_K}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\dot{V}_G \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot T_G[K]\right) \qquad 7\text{-}21$$

$$\frac{\partial \dot{Q}_K}{\partial z} = \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot T_G + \frac{\partial \rho_G}{\partial z} \cdot \dot{V}_G \cdot c_{p,G} \cdot T_G + \frac{\partial T_G}{\partial z} \cdot \dot{V}_G \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \qquad 7\text{-}22$$

Der Wärmeverluststrom über die Wand des Adsorbers wird mit Hilfe des treibenden Temperaturgefälles zwischen Wand und Umgebung sowie den Wärmedurchgangskoeffizienten $\alpha_{W,i}$ bestimmt.

$$d\dot{Q}_V = \alpha_{W,i} \cdot \pi \cdot dz \cdot d \cdot (T_G - T_W) \qquad 7\text{-}23$$

Der Wärmeübergang zwischen fester und fluider Phase wird analog zur Energiebilanz der festen Phase beschrieben:

$$d\dot{Q}_{W\ddot{U}} = \alpha_p \cdot dA_{sp} \cdot (T_S - T_G) = \alpha_p \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot A_{sp} \cdot dz \cdot (T_S - T_G) \qquad 7\text{-}24$$

Die Wärmeentwicklung durch den Adsorptionsprozess wird dem Quellterm der festen Phase zugeordnet und somit nicht in der Energiebilanz der fluiden Phase berücksichtigt. Es ergibt sich für den Energieaustausch der Sorbatphase:

$$d\dot{Q}_{Ads} = \rho_S \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot A \cdot dz \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \cdot c_{p,A} \cdot T_S \qquad 7\text{-}25$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 7-19, 7-20, 7-22, 7-23, 7-24 und 7-25 in Gleichung 7-14 und Umformen wird die Differentialgleichung für die Energiebilanz der fluiden Phase bestimmt.

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} \cdot \frac{T_G}{A \cdot \varepsilon_L} - \frac{\partial \rho_G}{\partial z} \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot T_G}{A \cdot \varepsilon_L \cdot \rho_G} - \frac{\partial T_G}{\partial z} \cdot \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L}$$

$$+ \frac{\lambda_D}{\rho_G \cdot c_{p,G}} \cdot \frac{\partial^2 T_G}{\partial (z)^2} + \frac{\alpha_p \cdot (1-\varepsilon_L) \cdot A_{sp}}{\rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} \cdot (T_S - T_G) \qquad 7\text{-}26$$

$$- \frac{\rho_S \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot c_{p,A}}{\rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} \cdot (T_S + T_G) \cdot \frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\alpha_{w,i}}{d \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} \cdot (T_G - T_W)$$

A 1.3 Energiebilanz der Rohrwand

Die Energiebilanz der Rohrwand berücksichtigt die Wärmespeicherung der Wand und die Wärmeübergänge zwischen dem Inneren des Adsorbers und der Wand sowie zwischen dem Äußeren des Adsorbers und der Umgebung.

$$\frac{\partial dQ_{sp}}{\partial t} = d\dot{Q}_{W\ddot{U},i} - d\dot{Q}_{W\ddot{U},a} \qquad 7\text{-}27$$

Die Energiespeicherung der Wand wird durch Gleichung 7-28 beschrieben:

$$\frac{\partial dQ_{sp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(dm_W \cdot c_{p,W} \cdot T_W\right) \qquad 7\text{-}28$$

Durch Einsetzen der Masse der Adsorberwand (Gleichung 7-29) in Gleichung 7-28 wird unter der Annahme einer konstanten Wärmekapazität der Wand Gleichung 7-30 für den Speicherterm bestimmt.

$$dm_W = \rho_W \cdot \pi \cdot \frac{(d_a^2 - d_i^2)}{4} \cdot dz \qquad 7\text{-}29$$

$$\frac{\partial dQ_{sp}}{\partial t} = \rho_W \cdot \pi \cdot \frac{(d_a^2 - d_i^2)}{4} \cdot dz \cdot c_{p.W} \cdot \frac{\partial T_W}{\partial t} \qquad 7\text{-}30$$

Die Wärmeübergangsterme werden analog zum Wärmeverlustterm der Energiebilanz der fluiden Phase (Gleichung 7-23) formuliert.

$$d\dot{Q}_{W\ddot{U},i} = \alpha_{w,i} \cdot \pi \cdot dz \cdot d_i \cdot (T_G - T_W) \qquad 7\text{-}31$$

$$d\dot{Q}_{W\ddot{U},a} = \alpha_{w,a} \cdot \pi \cdot dz \cdot d_a \cdot (T_W - T_U) \qquad 7\text{-}32$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 7-30, 7-31 und 7-32 in Gleichung 7-27 wird die Energiebilanz der Rohrwand berechnet.

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \frac{4}{(d_a^2 - d_i^2) \cdot c_{p,W} \cdot \rho_W} \left(\alpha_{w,i} \cdot d_i \cdot (T_G - T_W) - \alpha_{w,a} \cdot d_a \cdot (T_W - T_U)\right) \qquad 7\text{-}33$$

A 2 Hilfsgleichungen

Für die Lösung des Differentialgleichungssystems aus Energie- und Massenbilanzen ist die Formulierung einiger Hilfsgrößen in Anlehnung an [76] (wenn nicht anders angegeben) notwendig.

A 2.1 Axialer Dispersionskoeffizient

Die Massenbilanz der fluiden Phase enthält den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax}, der durch folgende Formel berechnet wird [125]:

$$D_{ax} = \frac{20}{\varepsilon_L} \cdot D_{12} + 0{,}5 \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot d_p}{A \cdot \varepsilon_L} \qquad 7\text{-}34$$

Der Diffusionskoeffizient D_{12} der freien Gasdiffusion wird über Gleichung 3-7 abgeschätzt.

A 2.2 Volumenstrom

Für die Beschreibung des veränderlichen Volumenstroms in Abhängigkeit von der Ortskoordinate wird der nach der Zeit veränderliche Volumenstrom um die partielle Differenzierung der Temperatur und der Masse in Gleichung 7-35 erweitert.

$$\frac{d}{dz} \cdot \dot{V}_G(\dot{m}_G, T_G) = \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial m} \cdot \frac{d\dot{m}_G}{dz} + \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial T} \cdot \frac{dT_G}{dz} \qquad 7\text{-}35$$

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes folgt:

$$\frac{\partial \dot{V}_G}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m} \cdot \left(\frac{\dot{m}_G}{\rho_G}\right) = \frac{1}{\rho_G} \qquad 7\text{-}36$$

$$\frac{\partial \dot{V}_G}{\partial T} = \dot{m}_G \cdot \frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(\frac{1}{\rho_G}\right) = \dot{m}_G \cdot \frac{\partial}{\partial T} \cdot \left(\frac{R \cdot T_G}{p}\right) = \frac{\dot{V}_G}{T_G} \qquad 7\text{-}37$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 7-10, 7-36 und 7-37 in Gleichung 7-35 wird der nach der Ortskoordinate veränderlichen Volumenstrom bestimmt.

$$\frac{d}{dz} \cdot \dot{V}_G(\dot{m}_G, T_G) = \frac{\rho_s}{\rho_G} \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot -A \cdot \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\dot{V}_G}{T_G} \cdot \frac{dT_G}{dz} \qquad 7\text{-}38$$

A 2.3 Fluiddichte

Für die Beschreibung der veränderlichen Fluiddichte in Abhängigkeit von der Ortskoordinate wird das ideale Gasgesetz (Gleichung 7-39) verwendet. Die Fluidanteile des Adsorptivs und des Trägergases werden separat betrachtet (Gleichung 7-40). Die Konzentration kann einheitenlos über Gleichung 7-41 beschrieben werden. Durch Einsetzen von Gleichung 7-41 in Gleichung 7-40 und unter Einhaltung der Schließbedingung $\sum_{i=1}^{N} y_i = 1$ folgt Gleichung 7-42 für die veränderliche Fluiddichte in Abhängigkeit von der Ortskoordinate.

$$\rho_G = \frac{m}{\dot{V}_G} = \frac{M \cdot p}{R \cdot T_G} \qquad 7\text{-}39$$

$$\rho_G(z) = \frac{p \cdot (M_A \cdot y_a(z) + M_G \cdot y_G(z))}{R \cdot T_G(z)} \qquad 7\text{-}40$$

$$y_A(z) = \frac{c_a(z) \cdot R \cdot T_G(z)}{M_A \cdot p} \qquad 7\text{-}41$$

$$\rho_G(z) = c_A(z) \cdot \left(1 - \frac{M_G}{M_A}\right) + \frac{p \cdot M_G}{R \cdot T_G(z)} \qquad 7\text{-}42$$

A 2.4 Axial-dispersiver Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

Der axiale-dispersive Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ_D wird über eine empirische Gleichung nach Kast [86] bestimmt.

$$\lambda_D = \lambda_{eff} + \frac{23 \cdot \dot{V}_G \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot d_p}{32 \cdot A \cdot \left(2 - \left(1 - 2\frac{d_p}{D}\right)^2\right)} \qquad 7\text{-}43$$

Der axial-dispersive Wärmeleitfähigkeitskoeffizeit enthält die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff}, die durch das Einheitszellenmodell von Zehner, Bauer und Schlünder aus dem VDI-Wärmeatlas [125] berechnet wird (Gleichung 7-44).

$$\lambda_{eff} = \lambda_G \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L} + \sqrt{1 - \varepsilon_L} \cdot k_c\right) \qquad 7\text{-}44$$

$$k_c = \frac{2}{N}\left(\frac{B}{N^2} \cdot \frac{k_p - 1}{k_P} \cdot ln\left(\frac{k_P}{B}\right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N}\right) \qquad 7\text{-}45$$

$$N = 1 - \left(\frac{B}{k_p}\right) \qquad 7\text{-}46$$

$$B = 1{,}25\left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right)^{\frac{10}{9}} \qquad 7\text{-}47$$

$$k_P = \frac{\lambda_P}{\lambda_G} \qquad 7\text{-}48$$

A 2.5 Wärmeleitfähigkeit und dynamische Viskosität

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_G und der dynamischen Viskosität η_G werden im Temperaturbereich von -100 bis 900 °C durch eine empirische Gleichung mit Polynom vierten Grades aus dem VDI-Wärmeatlas [125] abgeschätzt.

$$\lambda_G = A + B \cdot T_G + C \cdot (T_G)^2 + D \cdot (T_G)^3 + E \cdot (T_G)^4 \qquad 7\text{-}49$$

$$\eta_G = A + B \cdot T_G + C \cdot (T_G)^2 + D \cdot (T_G)^3 + E \cdot (T_G)^4 \qquad 7\text{-}50$$

A 2.6 Wärmeübergangskoeffizienten

Der Koeffizient für den Wärmeübergang zwischen Schüttung und Gasphase α_p wird mit dem Ansatz von Wakao, dargestellt in Ruthven [77], berechnet (Gleichung 7-51 bis Gleichung 7-55).

$$Nu = 2 + 1{,}1 \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{0{,}6} \qquad 7\text{-}51$$

mit den dimensionslosen Kennzahlen:

$$Nu = \frac{\alpha_p \cdot d}{\lambda_G} \qquad 7\text{-}52$$

$$Pr = \frac{\nu \cdot \rho_G \cdot c_{pG}}{\lambda_G} \qquad 7\text{-}53$$

$$Re = \frac{u_{LR} \cdot d}{\nu} \qquad 7\text{-}54$$

Durch Einsetzen von Gleichung 7-52 bis Gleichung 7-54 in Gleichung 7-51 und Umformen wird der Ausdruck für den Wärmeübergangskoeffizient α_p bestimmt.

$$\alpha_p = \frac{2 \cdot \lambda_G}{d_p} + 1{,}1 \cdot (\nu)^{-0{,}27} \cdot (\rho_g)^{\frac{1}{3}} \cdot (\lambda_G)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\dot{V}_G}{A}\right)^{0{,}6} \cdot (d_p)^{-0{,}4} \cdot (c_{p,G})^{\frac{1}{3}} \qquad 7\text{-}55$$

Der Koeffizient für den Wärmeübergang zwischen Gasphase und Adsorberwand $\alpha_{w,i}$ wird mit dem Ansatz von Leva, dargestellt in Ruthven [77], berechnet (Gleichung 7-56).

$$Nu_i = \frac{\alpha_{w,i} \cdot d}{\lambda_G} = 0{,}831 \cdot Re^{0{,}19} \cdot e^{-\frac{r}{d}} \qquad 7\text{-}56$$

Über Gleichung 7-57 wird der Koeffizient für den Wärmeübergang zwischen Adsorberaußenwand und Umgebung $\alpha_{W,a}$ bestimmt [77].

$$\alpha_{W,a} = 0{,}08559 \cdot \Delta T \qquad 7\text{-}57$$

A 2.7 Sonstige Gleichungen

Mit Gleichung 7-58 und Gleichung 7-59 wird die Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung bzw. im Leerrohr bestimmt.

$$u_{LR} = \frac{\dot{V}_G}{A} \qquad 7\text{-}58$$

$$u = \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \epsilon_L} \qquad 7\text{-}59$$

Eine ausführliche Herleitung der Massenbilanzen und eine Beschreibung der Schüttgutparameter (Scheinbare Partikeldichte, Feststoffdichte und Partikelporosität) ist in [92] gegeben.

A 3 Gleichgewichtsdaten

Tabelle 6-1: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an CSC AK 04 bei 25 - 100 °C

Temperatur	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]	Temperatur	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]
25 °C	57,01269498	0,895264035	50 °C	55,53027173	0,271765205
	135,0760773	2,076304209		131,2232614	0,596856343
	261,4466805	3,987430478		254,6126129	1,107232421
	385,0495647	5,826363727		374,0980545	1,585529733
	503,9640271	7,580961757		492,1188516	2,089131723
	618,3470212	9,275938464		609,7219993	2,561425322
	732,5548391	10,93061232		720,8383572	3,056187586
	843,0452398	12,63805826		828,8659209	3,548157570
	950,8713582	14,22076319		935,4305691	3,991147199
75 °C	57,46904975	0,129584688	100 °C	57,70175662	0,063572730
	134,6904496	0,248136142		135,6298009	0,127923487
	261,0085653	0,444046677		262,1213351	0,218765041
	383,4497704	0,628259215		384,409578	0,301787265
	510,029619	0,813186836		502,6043997	0,383809381
	628,1998846	0,993791728		615,9070915	0,450469380
	742,1381045	1,149945815		735,468246	0,526581449
	857,8193626	1,335014231		845,1992937	0,603020175
	974,1897929	1,475299590		953,2378312	0,681109614

Tabelle 6-2: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an CSC AK 04 bei 25 - 100 °C

Temperatur	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]	Temperatur	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]
25 °C	57,02559252	1,630157863	50 °C	57,41538994	0,498143833
	134,1777226	3,774061709		134,1438426	1,125256905
	264,6029315	7,409963763		260,8971114	2,218791405
	393,4561289	11,03380165		383,9840105	3,331167803
	516,9150061	14,17639031		500,4885537	4,187369736
	643,6713234	17,75543143		615,6573421	5,120669455
	766,2722298	21,12479832		729,0668466	6,088060042
	880,8796448	24,43939493		842,2830319	6,989995448
	995,4870598	27,75399154		954,2130104	7,755765595
75 °C	56,16824664	0,200312384	100 °C	59,00383446	0,115117194

132,8019048	0,428108882	137,7716818	0,220907607
258,2415978	0,824915457	265,999766	0,402092374
381,1227464	1,264479389	391,0040859	0,587046763
499,9484622	1,627279271	511,0083722	0,729969225
612,1641882	1,900686534	625,8756202	0,870471152
722,793774	2,253118637	748,5370992	1,086300963
830,3802495	2,577816632	870,3171582	1,261805394
933,9427561	2,881722417	987,3009547	1,415038760

Tabelle 6-3: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 02 bei 25 °C

Aktivkohle	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]
Frische CSC AK 02	51,086650	4,096284
	122,56948	5,292025
	244,41393	7,463467
	369,57771	9,818899
	490,10923	11,69956
	611,70945	13,74881
	731,35138	15,57150
	847,56669	17,33642
	963,16191	19,29529
Desorbierte CSC AK 02	54,415570	1,498790
	130,42629	2,894700
	253,48774	4,682590
	377,78874	6,605478
	502,71315	8,517960
	626,47452	10,43516
	748,33004	12,27740
	863,10737	13,86357
	972,93683	15,22829

Tabelle 6-4: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 03 bei 25 °C

Aktivkohle	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]
Frische CSC AK 03	54,163092	1,712324694
	129,9188168	3,21867894
	258,1314383	5,835054187
	389,4278467	8,797639144
	514,9997036	11,36127152

	639,067335	13,98306388
	763,1765277	16,47041788
	884,9033011	18,79802949
	1009,973889	21,30542617
Desorbierte CSC AK 03	1,354052221	0,059548208
	2,918467292	0,134768334
	5,654384828	0,273546573
	8,204238576	0,414952156
	11,01925614	0,581571852
	13,43875247	0,738832747
	15,85824881	0,906739426
	18,2046426	1,080951223
	20,67079712	1,272861752

Tabelle 6-5: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 04 bei 25 °C

Aktivkohle	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]
Frische CSC AK 04	56,31984721	1,033471221
	134,6845069	2,218573492
	262,9106721	4,142025161
	386,2928446	5,966800843
	503,4218921	7,569981573
	623,2650935	9,449062472
	742,4723511	11,30046778
	859,3840866	13,19280937
	968,5750815	14,90132234
Desorbierte CSC AK 04	57,01269498	0,895264035
	135,0760773	2,076304209
	261,4466805	3,987430478
	385,0495647	5,826363727
	503,9640271	7,580961757
	618,3470212	9,275938464
	732,5548391	10,93061232
	843,0452398	12,63805826
	950,8713582	14,22076319

Tabelle 6-6: Gleichgewichtsdaten von Hg^0 an frischer und desorbierter CSC AK 05 bei 25 °C

Aktivkohle	$c_{Eingang}$ [µg m^{-3}]	X_{GGW} [µg g^{-1}]
Frische CSC AK 05	56,45718738	1,589378093
	135,4191637	3,808573354
	265,2652367	7,413573647
	391,3715271	10,69193726
	513,6087773	13,83585483
	644,1383808	17,01489453
	769,7655908	20,40193871
	892,2559917	23,58457858
	1005,163872	26,43503911
Desorbierte CSC AK 05	57,02559252	1,630157863
	134,1777226	3,774061709
	264,6029315	7,409963763
	393,4561289	11,03380165
	516,9150061	14,17639031
	643,6713234	17,75543143
	766,2722298	21,12479832
	880,8796448	24,43939493
	995,4870598	27,75399154

A 4 Einfluss des Adsorberdurchmessers auf die Rauchgasreinigung bei der Kremation

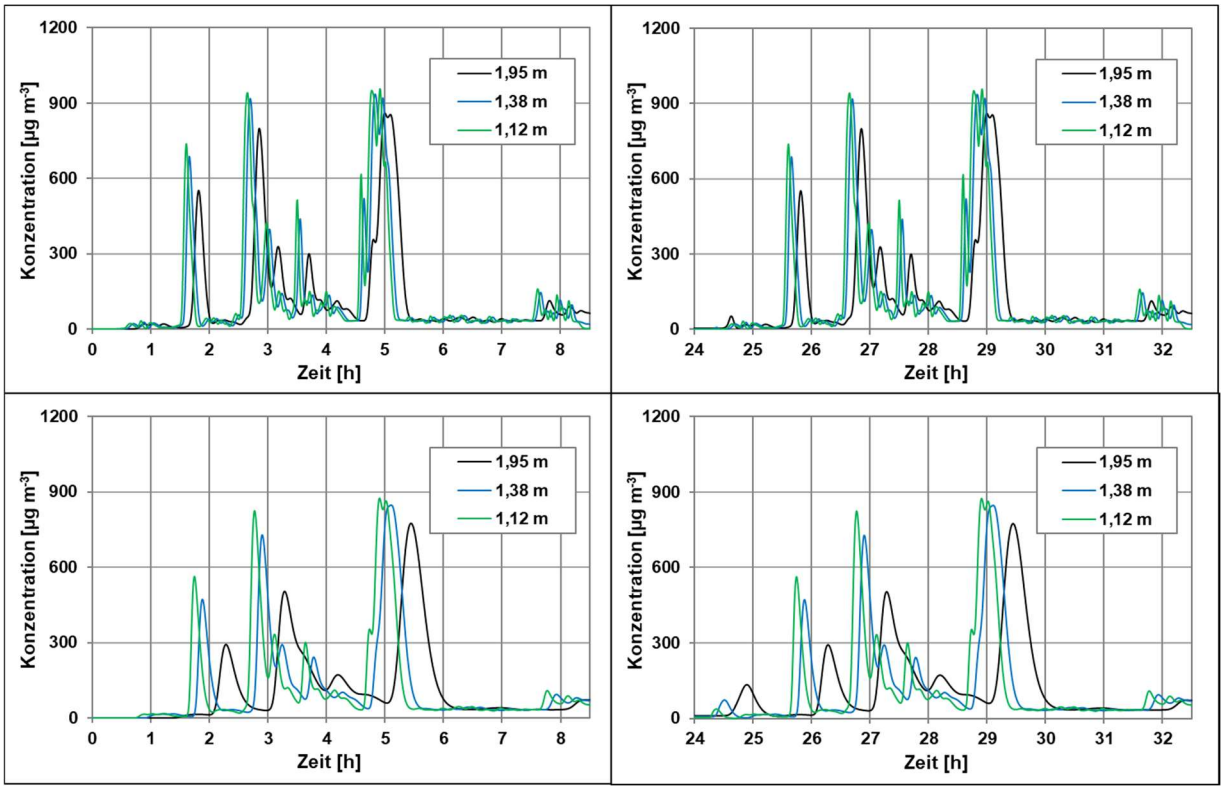

Abbildung 6-1: Simulierte Ausgangskonzentration bei der Adsorption von Hg^0 an CSC AK 04 (oben) und CSC AK 05 (unten) mit variierender Schütthöhe aus dem Rauchgas eines Krematoriums während der ersten (links) und zweiten (rechts) Tagesschicht

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub universitäts bibliothek

Diese Dissertation wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/72798
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20200923-151814-4

Alle Rechte vorbehalten.