

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption von elementarem
Quecksilber auf Aktivkohlen**

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

Julian Steinhaus
aus
Oberhausen

Gutachter:
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2024

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, sowie die kontinuierliche Unterstützung und Förderung in den letzten drei Jahren. Insbesondere der Austausch in den Doktorandengesprächen war sehr hilfreich für das Gelingen dieser Forschungsarbeit.

Den akademischen Oberräten Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn Dr. Christian Bläker möchte ich für die hervorragende fachliche Unterstützung danken. Insbesondere Christoph Pasel hat durch die vielen tiefgehenden Diskussionen, Hilfestellungen und Anregungen wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Den technischen Angestellten Anja Elsner und Guido Schraven danke ich für die Unterstützung im Labor. Besonders möchte ich die Ideen von Guido Schraven bei der Anlagenoptimierung als wichtigen Beitrag zu meiner Arbeit hervorheben. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung bedanken.

Bei meinen Arbeitskollegen Sonja Schmittmann, Johanna Muthmann, Annika Starke, Jan Hojak, Volker Mauer, Mats Roehnert, Laura Gehrke, Sebastian Pfeifer, Patrick Brinner und Malte Menk bedanke ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre, die regen fachlichen Diskussionen und die entstandenen Freundschaften. Meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften Fabian Mantica, Yeliz Karakaya, Ersin Ipek, Henri Greiser und Jonas Beerlage danke ich für ihren hervorragenden Einsatz 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 und meiner Freundin Katharina Albus ohne euch hätte ich diese Aufgabe nicht in dieser Weise bewältigen können.

Duisburg, im Juni 2024

Julian Steinhaus

II Inhaltsverzeichnis

I	Danksagung.....	II
III	Symbolverzeichnis.....	V
IV	Abbildungsverzeichnis.....	IX
V	Tabellenverzeichnis.....	XIV
1	Einleitung und Motivation.....	1
1.1	Quecksilber-Emissionen und -Abscheidung.....	2
1.2	Stand der Forschung.....	5
1.3	Aufgabenstellung und Arbeitsprogramm.....	10
2	Theoretischer Hintergrund.....	12
2.1	Grundlagen der Adsorption.....	12
2.2	Gleichgewicht der Adsorption.....	16
2.3	Kinetik der Adsorption.....	16
2.3.1	Diffusionsmechanismen des Stofftransports.....	17
2.3.2	Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen.....	19
2.4	Durchbruchskurven.....	21
2.5	TPD-Experimente.....	23
3	Experimentelles.....	25
3.1	Materialien und Stoffsysteme.....	25
3.2	Modifikation und Charakterisierung der Aktivkohlen.....	28
3.3	Versuchsanlage.....	34
3.4	Versuchsdurchführung.....	37
3.5	Fehlerdiskussion.....	38
3.5.1	Messunsicherheit bei der Konzentrationsbestimmung.....	39
3.5.2	Fehler bei der Berechnung von Beladungen.....	40
3.6	Reproduzierbarkeit.....	43
4	Modellierung und Simulation dynamischer Prozesse.....	45
4.1	Massenbilanz der fluiden Phase.....	45
4.2	Massenbilanz der festen Phase.....	46

4.3	Energiebilanzen.....	47
4.4	Anfangs-, Randbedingungen und Hilfsgleichungen	48
4.5	Methodik der Simulation	49
4.6	Validierung des mathematischen Modells	49
4.6.1	Versuche zur Identifizierung von Transportlimitierungen	49
4.6.2	Parameterstudie der reaktionskinetischen Parameter	51
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Einfluss von Chlor auf die Adsorption von Hg^0	55
5.1.1	Durchbruchskurven	55
5.1.2	TPD-Experimente.....	56
5.1.3	Parameterstudie	60
5.1.4	Simulation der TPD-Experimente.....	66
5.2	Einfluss von Phosphor auf die Adsorption von Hg^0	72
5.2.1	Durchbruchskurven	72
5.2.2	TPD-Experimente.....	73
5.2.3	Parameterstudie	77
5.2.4	Simulation der TPD-Experimente.....	81
5.3	Einfluss von Sauerstoff auf die Adsorption von Hg^0	86
5.3.1	Durchbruchskurven	86
5.3.2	TPD-Experimente.....	87
5.3.3	Parameterstudie	88
5.4	Co-Adsorption von Wasser und Hg^0	93
5.4.1	Durchbruchskurven	93
5.4.2	TPD-Experimente.....	95
5.4.3	Simulation.....	103
5.4.4	Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 an den mit HCl, HNO_3 , und H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen	106
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	112
6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	112
6.2	Kritische Diskussion der Arbeit.....	114
6.3	Ausblick	115
V	Literaturverzeichnis.....	XVI
VI	Anhang	XXII

III Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
A	m^2	Querschnittsfläche des Adsorbers
A, B, C, D, E	-	Empirische Parameter (Gl. 6.16, Gl. 6.17)
A_{sp}	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	Spezifische Oberfläche des Adsorbenspartikels
B	-	Parameter (Einheitszellenmodell Zehner/Bauer/Schlünder)
c_A	$\mu\text{g m}^{-3}$	Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase
$c_{Hg, ein}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	Konzentration Hg^0 am Eingang des Adsorbers
$c_{Hg, aus}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	Konzentration Hg^0 am Ausgang des Adsorbers
$c_{p,A}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität des Adsorptivs
$c_{p,G}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität der Gasphase
$c_{p,f}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität des Adsorbens
$c_{p,W}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität der Adsorberwand
d_a	m	Außendurchmesser des Adsorbers
d_i	m	Innendurchmesser des Adsorbers
$d_{Küv}$	m	Wegstrecke des Lichts in der Küvette
$d_{\ddot{A}q}$	m	Durchmesser der Äquivalentkugel
d_p	m	Partikeldurchmesser
d_{pore}	m	Mittlere Porenweite
D_i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
D_{12}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Binärer Diffusionskoeffizient
D_{ax}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
E	-	Extinktion
E_A	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion
$E_{Chem, Ads}$	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie der Adsorption
$E_{Chem, Des}$	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie der Desorption
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	$\mu\text{g}^{1-n} \text{g}^{n-1} \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen
k_0	$\mu\text{g}^{1-n} \text{g}^{n-1} \text{s}^{-1}$	Präexponentieller Faktor bzw. Frequenzfaktor
k_c	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient (Zehner/Bauer/Schlünder)
k_p	-	Verhältnis Wärmeleitfähigkeiten (Zehner/Bauer/Schlünder)

Kn	-	Knudsen-Zahl
L	m	Länge des Festbetts
\dot{m}	kg s ⁻¹	Massenstrom
\dot{m}_D	kg s ⁻¹	Dispersions-Massenstrom
$m_{Hg,Ads}$	µg	Masse des Adsorptivs
\dot{m}_k	kg s ⁻¹	Konvektiver Massenstrom
m_S	kg	Masse der Adsorbensschüttung
M_i	g mol ⁻¹	Molare Masse der Komponente i
n_i	-	Reaktionsordnung einer Komponente
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
$\dot{Q}_{W\ddot{U}}$	J s ⁻¹	Wärmeübergang zwischen der Schüttung und der Gasphase
\dot{Q}_W	J s ⁻¹	Wärmeübergang zwischen Adsorberinnerem und der Wand
r	m	Radius des Partikels
r	s ⁻¹	Desorptionsrate (Gl. 4.3)
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Universelle Gaskonstante
Re	-	Reynolds-Zahl
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
t	s	Zeit
t_{DB}	s	Durchbruchzeit
t_{GGW}	s	Gleichgewichtszeit
T	K	Temperatur
T_0	K	Temperatur unter Normbedingungen
T_G	K	Temperatur der Gasphase
T_f	K	Temperatur der festen Phase

T_U	K	Umgebungstemperatur
T_W	K	Temperatur der Adsorberwand
u_c	m s^{-1}	Wanderungsgeschwindigkeit der Massentransferzone
u_{LR}	m s^{-1}	Leerrohrgeschwindigkeit
\dot{V}_G	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom innerhalb des Adsorbers
X	$\mu\text{g g}^{-1}$	Mittlere Beladung der festen Phase
X_{Ads}	$\mu\text{g g}^{-1}$	Hg^0 -Beladung der Aktivkohlen bei der Adsorption
X_{CSA}	$\mu\text{g g}^{-1}$	Hg^0 -Beladung, die während der CSA desorbiert
X_{GGW}	$\mu\text{g g}^{-1}$	Gleichgewichtsbeladung
$X_{initial}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	Initiale Beladung des Adsorbers
X_{TPD}	$\mu\text{g g}^{-1}$	Hg^0 Beladung, die während der TPD desorbiert
y_i	-	Stoffmengenanteil der Komponente i
z	m	Axiale Position im Festbett

Griechische Buchstaben / Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
α_p	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient zwischen fluider und fester Phase
$\alpha_{w,a}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Umgebung
$\alpha_{w,i}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gasphase und Adsorberwand
β	K min^{-1}	Steigung der Temperaturrampe
Δh_{ads}	kJ mol^{-1}	Adsorptionsenthalpie
ε	$\text{m}^2 \mu\text{g}^{-1}$	Extinktionskoeffizient
ε_L	-	Lückengrad der Schüttung
η_G	Pa s	Dynamische Viskosität des Trägergases
θ	-	Bedeckungsgrad
λ_D	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Axial dispersiver Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
λ_{frei}	m	Freie Weglänge der Moleküle
λ_{eff}	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Effektiver Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
λ_G	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Trägergases
ρ_G	kg m^{-3}	Dichte der Gasphase
ρ_s	kg m^{-3}	Scheinbare Partikeldichte
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Kinematische Viskosität

Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Bezeichnung
<i>BImSchV</i>	Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
<i>CSA</i>	Concentration Swing Adsorption
<i>DFT</i>	Dichtefunktionaltheorie
<i>FTIR</i>	Fourier-Transform Infrarotspektrometer
<i>GGZ</i>	Gleichgewichtszone
<i>GGW</i>	Gleichgewicht
<i>MFC</i>	Mass Flow Controller
<i>MTZ</i>	Massentransferzone
<i>PFA</i>	Perfluoralkoxyl-Polymere
<i>PTFE</i>	Polytetrafluorethylen
<i>QSDFT</i>	Quench-Solid Density Functional Theory
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>TA – Luft</i>	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
<i>TGA</i>	Thermogravimetrische Analyse
<i>TPD</i>	Temperature Programmed Desorption
<i>TSA</i>	Temperature Swing Adsorption
<i>VDI</i>	Verein Deutscher Ingenieure
<i>XPS</i>	Röntgenphotoelektronenspektrometer

IV Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundlegende Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [18].....	12
Abbildung 2: Lennard-Jones-Potential der Physisorption in Anlehnung an [54]	14
Abbildung 3: Lennard-Jones Potential der Chemisorption mit Aktivierungsenergie (links) und ohne Aktivierungsenergie (rechts) in Anlehnung an [54]	15
Abbildung 4: Darstellung des thermodynamischen Adsorptionsgleichgewichts in Anlehnung an [18]	16
Abbildung 5: Wärme- und Stofftransport bei der Adsorption in Anlehnung an [18].....	17
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Diffusionsmechanismen in Anlehnung an [18] .	18
Abbildung 7: Auftragung von $\ln(k)$ gegen $1/T$ für eine Reaktion mit Arrhenius-Verhalten	20
Abbildung 8: Konzentrationsprofil in einem Festbettadsorber	21
Abbildung 9: Konzentrationsverlauf einer charakteristischen Durchbruchkurve	22
Abbildung 10: Beispielhafter Konzentrationsverlauf eines TPD-Experiments.....	24
Abbildung 11: Saure und basische Sauerstofffunktionalitäten auf Kohlenstoffoberflächen in Anlehnung an [67].....	27
Abbildung 12: Phosphat-Kohlenstoff-Komplexe (a) phosphorkohlenstoffhaltige Ester, (b) pyrophosphat Spezies in Anlehnung an [68].....	28
Abbildung 13: Saure Oberflächenoxide der Basiskohlen und der mit H_2O und HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	31
Abbildung 14: Porenweitenverteilungen der Basiskohlen und der modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	32
Abbildung 15: REM-Bilder der Basiskohlen und der modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	33
Abbildung 16: Schematische und fotografische Darstellung der Versuchsanlage; a = Wasserbad, b = Verdampfer, c = Kühler, d = temperierter Reaktor; AAS = Atomabsorptionsspektrometer	34
Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Atomabsorptionsspektrometer	36
Abbildung 18: Beispielhafter Temperatur- (links) und Konzentrationsverlauf (rechts) während eines Ad- und Desorptionsversuch mit CSA und TPD	38
Abbildung 19: Hg^0 -Konzentrationsstufen bei Leerrohr-Messungen (links) und Vergleich der kalkulierten und gemessenen Konzentration (rechts)	39
Abbildung 20: Fünf Messungen von Durchbruchkurven an der Aktivkohle Ak 05 - 10M HNO_3	43
Abbildung 21: Fünf Messungen von TPD-Experimenten an der Aktivkohle Ak 05 - 1M HCl .	44
Abbildung 22: Gemessene (links) und normierte (rechts) Konzentrationsverläufe der TPD mit einer Variation des Volumenstroms	50

Abbildung 23: Konzentrationsverläufe der TPD mit einer Variation der Körnung	51
Abbildung 24: Simulierter Konzentrationsverlauf eines TPD-Experiments mit einem einzelnen Desorptionsmechanismus mit einer Reaktionsordnung n zwischen 1 und 2, $E_A = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $k_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$	52
Abbildung 25: Simulierter Konzentrationsverlauf eines einzelnen Desorptionsmechanismus in Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors k_0 (links, $E_A = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) und der Aktivierungsenergie (rechts, $k_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$) einer Reaktion erster Ordnung.....	52
Abbildung 26: Simulierte Konzentrationsverläufe eines einzelnen Desorptionsmechanismus ($n = 1$) mit Variation des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie bei identischer Desorptionstemperatur .	53
Abbildung 27: Normierte Hg^0 -Durchbruchkurven bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Eintrittskonzentration von $264 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ an den Basiskohlen und den HCl- modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	55
Abbildung 28: Hg^0 - und Hg_{total} -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Chlor modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	57
Abbildung 29: Hg^0 - und Hg_{total} -Konzentrationen der TPD-Experimente mit 6 g und 0,6 g Adsorbens an der mit 1 M HCl behandelten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	60
Abbildung 30: Vorschlag für den Reaktionsablauf der Bildung von HgCl_2 und Hg^0 während der TPD nach Chemisorption von Hg^0 an oberflächengebundenem Chlor	62
Abbildung 31: TPD-Konzentrationsverläufe an den Aktivkohlen Ak 04 - 1 M HCl (links) und Ak 05 - 1 M HCl (rechts) mit Adsorptionsdauern von einer, zwei und sechs Stunden	63
Abbildung 32: Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 mit einer Adsorptionstemperatur von $260 \text{ }^\circ\text{C}$	64
Abbildung 33: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) TPD-Konzentrationsverläufe an den Aktivkohlen Ak 04 - 1 M HCl (links) und Ak 05 - 1 M HCl (rechts) mit Adsorptionsdauern von einer, zwei und sechs Stunden.....	66
Abbildung 34: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) in Abhängigkeit der Beladungsdauer an den Aktivkohlen Ak 04 - 1 M HCl (schwarz) und Ak 05 - 1 M HCl (grau)	67
Abbildung 35: TGA-Messungen der Basiskohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	68

Abbildung 36: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) TPD-Konzentrationsverläufe an den Ausgangskohlen und den thermisch reduzierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) modifiziert mit 1 M HCl	69
Abbildung 37: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) an den Basiskohlen und den thermisch reduzierten Aktivkohlen Ak 04 (schwarz) und Ak 05 (grau) modifiziert mit 1 M HCl	70
Abbildung 38: Normierte Hg^0 -Durchbruchskurven bei 100 °C mit einer Eintrittskonzentration von $264 \mu g m^{-3}$ an den Basiskohlen und den H_3PO_4 -modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	72
Abbildung 39: Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	73
Abbildung 40: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für die Anlagerung von Phosphorsäure an die Aktivkohleoberfläche (oben) und die Chemisorption von Quecksilber an der modifizierten Aktivkohle (unten)	75
Abbildung 41: Konzentrationsverläufe der TPD an der mit 2 M H_3PO_4 (links) und 10 M H_3PO_4 (rechts) modifizierten Aktivkohle Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten) und den mit H_3PO_4 modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen	78
Abbildung 42: Gemessene (links) und normierte (rechts) Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD mit einer Variation der Adsorbensmasse an den mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen Ak 4 (oben) und Ak 05 (unten)	80
Abbildung 43: Simulierte (gepunktete Linie) und experimentelle (durchgezogene Linie) Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD an den mit 2 M H_3PO_4 (links) und den mit 10 M H_3PO_4 (rechts) modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten), sowie den Basiskohlen mit einer Variation der Adsorptionstemperatur	82
Abbildung 44: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) an den mit 2 M H_3PO_4 (schwarz) und den mit 10 M H_3PO_4 (grau) modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten)	84
Abbildung 45: Normierte Hg^0 -Konzentrationskurven während der einstündigen Adsorption von elementarem Quecksilber bei 100 °C an den Basiskohlen und den mit 10 M HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	86
Abbildung 46: Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	87

Abbildung 47: Hg ⁰ -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit HNO ₃ modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) mit einer Variation der Adsorptionstemperatur.....	89
Abbildung 48: Konzentrationsverläufe der TPD an den mit 10M HNO ₃ modifizierten Aktivkohlen mit einer Variation der Adsorptionsdauer bei 30°C	91
Abbildung 49: Hg ⁰ -Durchbruchskurven bei 100 °C mit 264 µg m ⁻³ und einem Wasserpartialdruck zwischen 0 und 2,337 kPa an den Basiskohlen (oben) und den mit Wasser gewaschenen Aktivkohlen (unten).....	94
Abbildung 50: Hg ⁰ -Konzentration bei TPD-Experimenten an den Basiskohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) nach vorheriger Hg ⁰ Beladung bei 100 °C für eine Stunde bei einem Wasserpartialdruck zwischen 0 und 2,337 kPa	95
Abbildung 51: Hg ⁰ -Konzentration bei TPD-Experimenten an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) nach vorheriger Hg ⁰ Beladung bei 100 °C für eine Stunde bei einem Wasserpartialdruck zwischen 0 und 2,337 kPa.....	97
Abbildung 52: Desorbierte Masse an Hg ⁰ bezogen auf die Masse an Aktivkohle während der CSA- und TPD-Experimente für die modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)	97
Abbildung 53: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für die Chemisorption von Hg ⁰ an funktionellen Sauerstoffgruppen während der Co-Adsorption von Wasser	98
Abbildung 54: Hg ⁰ -Konzentration bei TPD-Experimenten an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) nach Adsorption bei Temperaturen von 30 °C, 50 °C und 100 °C bei einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa.....	99
Abbildung 55: Hg ⁰ -Konzentrationen bei TPD-Experimenten mit simultaner Adsorption von Hg ⁰ und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg ⁰ und Einkomponentenadsorption von Hg ⁰ an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei 100 °C und 2,337 kPa	101
Abbildung 56: Hg ⁰ -Konzentrationen bei TPD-Experimenten mit simultaner, sequentieller Adsorption und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg ⁰ und Einkomponentenadsorption von Hg ⁰ an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts).....	102
Abbildung 57: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) Konzentrationen der TPD-Experimente an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei vorheriger Hg ⁰ Beladung bei 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 0,117 – 2,337 kPa	104

Abbildung 58: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) für die TPD-Experimente an der mit Wasser modifizierten Aktivkohle Ak 04 (schwarz) und Ak 05 (grau) bei vorheriger Hg^0 Beladung bei 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 0,117 – 2,337 kPa	104
Abbildung 59: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) Konzentrationen der TPD-Experimente an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei vorheriger Hg^0 Beladung bei 30 – 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa	105
Abbildung 60: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) für die TPD-Experimente an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (schwarz) und Ak 05 (grau) bei vorheriger Hg^0 Beladung bei 30 – 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa	105
Abbildung 61: Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD an den mit HCl (oben), H_3PO_4 (Mitte) und HNO_3 (unten) modifizierten Aktivkohlen AK 04 (links) und Ak 05 (rechts) mit einem Wasserpartialdruck von 0 kPa und 2,337 kPa während der Adsorption	107
Abbildung 62: Gemessene (links) und normierte (rechts) Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit 6 g und 0,6 g Adsorbens an den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen mit einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa während der Adsorption bei 100 °C	110

V Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Grenzwerte für Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als Quecksilber im Abgas	2
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Aktivkohlen	29
Tabelle 3: Strukturelle Eigenschaften der Basiskohle und der modifizierten Aktivkohlen Ak 04.....	32
Tabelle 4: Strukturelle Eigenschaften der Basiskohle und der modifizierten Aktivkohlen Ak 05.....	32
Tabelle 5: Arbeitsbereiche der thermischen Massenflussreglern	35
Tabelle 6: Quecksilberbeladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente der Basiskohlen und der HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05.....	57
Tabelle 7: Chlorgehalt auf der Oberfläche und Chloridgehalt der Adsorbentien in Massen- % der Trockenmasse [m% Tm].....	59
Tabelle 8: Quecksilberbeladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit 6 g und 0,6 g Aktivkohle der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05.....	61
Tabelle 9: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit Adsorptionsdauern von einer, zwei und sechs Stunden an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 modifiziert mit 1 M HCl	63
Tabelle 10: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente bei einer Adsorptionstemperatur von 260 °C an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 modifiziert mit 1 M HCl	65
Tabelle 11: Berechnete Hg ⁰ -Beladungen und Massenverhältnisse der Ausgangskohlenkohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen modifiziert mit 1 M HCl	69
Tabelle 12: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD an den Basiskohlen und an den mit 2 M und 10 M Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05	74
Tabelle 13: Phosphorgehalt der Basiskohlen und der mit 2 M und 10 M H ₃ PO ₄ modifizierten Aktivkohlen in mg pro kg Trockenmasse (mg (kg TM) ⁻¹).....	76
Tabelle 14: Phosphorgehalt der modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen	77
Tabelle 15: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente an den H ₃ PO ₄ modifizierten und den H ₃ PO ₄ modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen	79

Tabelle 16: Hg ⁰ Beladungen und Massenverhältnisse der mit 10 M H ₃ PO ₄ modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05.....	80
Tabelle 17: Hg ⁰ Beladungen und Massenverhältnisse der Experimente mit einer Variation der Adsorptionstemperatur	83
Tabelle 18: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD an den Basiskohlen und an den mit 10 M Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05	87
Tabelle 19: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente an den Basiskohlen und den mit HNO ₃ modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 mit einer Variation der Adsorptionstemperatur	89
Tabelle 20: Hg ⁰ -Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation der Adsorptionsdauer bei 30°C	91
Tabelle 21: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente bei Wasserpartialdrücken von 0 und 2,337 kPa bei 100 °C an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05	96
Tabelle 22: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente bei Adsorptionstemperaturen von 30 °C, 50 °C und 100 °C an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05.....	99
Tabelle 23: Hg ⁰ -Beladungen und Massenverhältnisse bei simultaner Adsorption von Hg ⁰ und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg ⁰ und Einkomponentenadsorption von Hg ⁰ an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 bei 100 °C	101
Tabelle 24: Beladungen und Massenverhältnisse bei simultaner Adsorption von Hg ⁰ und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg ⁰ und Einkomponentenadsorption von Hg ⁰ an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 bei 30 °C	102
Tabelle 25: Hg ⁰ -Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation des Wasserpartialdrucks während der einstündigen Adsorption an den mit HCl, H ₃ PO ₄ und HNO ₃ modifizierten Aktivkohlen.....	108
Tabelle 26: Hg ⁰ -Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit 6 g und 0,6 g Adsorbens an den mit HNO ₃ modifizierten Aktivkohlen mit einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa während der Adsorption bei 100 °C.....	110

1 Einleitung und Motivation

Quecksilber ist ein natürlich vorkommendes, nicht abbaubares Schwermetall, das nach seiner Freisetzung Teil eines globalen Stoffkreislaufs zwischen Luft, Wasser und Boden wird. Insbesondere das in der Natur durch Biomethylierung gebildete Methylquecksilber stellt aufgrund seiner hohen Toxizität eine große Gefahr für Mensch und Tier dar, da es sich in der Nahrungskette anreichert. Um dieser Gefährdung entgegenzuwirken, ist die Verringerung der anthropogenen Quecksilberemissionen Ziel nationaler und internationaler Bestrebungen. [1]

Im Abgas der Emittenten liegt Quecksilber in drei möglichen Formen vor: elementares Quecksilber, oxidiertes Quecksilber und partikelgebundenes Quecksilber. Die Abscheidung des partikelgebundenen Quecksilbers durch Staubfilter und des oxidierten Quecksilbers durch Wäscher sind bereits Stand der Technik. [2,3] Etablierte Trennverfahren zur Abscheidung des elementaren Quecksilbers wie Flugstromadsorber oder Wäscher eignen sich vorwiegend für die Abscheidung aus großen kontinuierlichen Abluftströmen und werden daher in Steinkohle- oder Braunkohlekraftwerken eingesetzt. [4–6] Bei kleinen und mittelständischen Unternehmen mit geringen diskontinuierlichen Abluftströmen und stark schwankenden Quecksilberkonzentrationen ist eine effiziente Aufbereitung der Rauchgase jedoch oft nicht gewährleistet. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen eignet sich für die Abscheidung die Festbettadsorption mit Aktivkohlen. [7]

Eine genaue Kenntnis der Adsorptionsmechanismen ist notwendig zur Auslegung der Adsorber und zur Optimierung der Betriebsbedingungen bei der Quecksilberabscheidung. Dies betrifft sowohl den Einfluss von funktionellen Sauerstoffgruppen und Heteroatomen auf der Oberfläche der Aktivkohle als auch den Einfluss von Co-Adsorptiven auf die Adsorption von Hg^0 . Aufgrund der schwierigen experimentellen Randbedingungen – Quecksilber ist toxisch und adsorbiert auf der Oberfläche vieler Werkstoffe – und der Komplexität der Quecksilberadsorption – Quecksilber geht mit einer Vielzahl von Elementen chemische Verbindungen ein – fehlen bislang vertiefte Kenntnisse der Adsorptionsmechanismen. [8,9] Die Auslegung von Adsorptionsprozessen für Quecksilber ist daher bisher nur mit erheblichen Unsicherheiten und einem entsprechenden wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Mehraufwand möglich.

1.1 Quecksilber-Emissionen und -Abscheidung

Weltweit wurden im Jahr 2018 ca. 2223 Tonnen Quecksilber aus anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert, wobei eine steigende Tendenz von 20 % zum Jahr 2010 beobachtet wurde. Der Großteil der weltweiten Emissionen stammt aus dem Kleinbergbau, der vor allem in Südamerika, Teilen Afrikas und Indonesien einen hohen Anteil hat. Das Land mit den höchsten jährlichen Quecksilberemissionen ist China (ca. 573 Tonnen im Jahr 2018), wobei Kohlekraftwerke die größte Menge verursachen. Weitere anthropogene Quellen sind beispielsweise die Herstellung von Nichteisenmetallen, die Zementproduktion und Abfälle aus Konsumgütern wie Energiesparlampen oder amalgamhaltigen Zahnfüllungen. [1]

Deutschland emittierte im Jahr 2021 4083 kg Quecksilber und hat damit nur einen geringen Anteil an der weltweiten Belastung. Insbesondere die Emissionen im Energiesektor sind seit dem Jahr 2017 stark rückläufig, von 4657 kg/Jahr (2017) auf 2948 kg/Jahr (2021). [10] Gesetzliche Grenzwerte werden durch die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) und durch die Verordnungen zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchV) vorgegeben und sind in Tabelle 1 für Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als elementares Quecksilber, dargestellt. [11–14]

Tabelle 1: Grenzwerte für Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als elementares Quecksilber im Abgas

Anlagentyp	Richtlinie	Grenzwert		
Großfeuerungsanlagen bei Einsatz fester Brennstoffe	13. BImSchV (Neufassung: 2021)	Jahresmittelwert: 0,001 mg m ⁻³	Tagesmittelwert: 0,02 mg m ⁻³	Halbstundenmittelwert: 0,04 mg m ⁻³
Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen	17. BImSchV (Neufassung: 2013)	Jahresmittelwert: 0,01 mg m ⁻³	Tagesmittelwert: 0,03 mg m ⁻³	Halbstundenmittelwert: 0,05 mg m ⁻³
Feuerbestattungen	27. BImSchV (Neufassung: 2013)	Kein Grenzwert		
Technische Anlagen	TA Luft (Neufassung: 2021)	0,03 mg m ⁻³		

In den Neufassungen der 13. BImSchV und der TA Luft im Jahr 2021 wurden die Grenzwerte für Quecksilber weiter gesenkt.

Quecksilber liegt im hochtemperierten Abgas von Verbrennungsprozessen zunächst als Hg⁰ vor. Mit der Abkühlung des Abgases (z. B. beim Kesseldurchlauf) entsteht oxidiertes

Quecksilber HgX_2 (X = Halogenid: Cl , Br , I) und partikelgebundenes Quecksilber Hg^{P} . Je nach Art des eingesetzten Brennstoffs (Chlorgehalt, Bromgehalt, Schwefelgehalt) und der Auslegung der Feuerungsanlage (z. B. Verweilzeiten und Temperaturführung) kann das Verhältnis von Hg^0/HgX_2 bzw. $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{\text{P}}$ im Rohgas stark variieren. [15] Das partikelgebundene Quecksilber wird in Großfeuerungsanlagen mit dem Staub über Elektro- oder Gewebefilter abgetrennt. Dabei wurden Quecksilber-Abscheidegrade von bis zu 40 % beobachtet. [16] Absorptive Trennverfahren eignen sich zur Abscheidung von zweiwertigem Quecksilber, welches gut wasserlöslich ist. Forschungsgegenstand ist die Verminderung der unerwünschten Bildung von Hg^0 im Wäscher, das ausgestrippt wird. [17] Durch Zugabe von Bromidsalzen zum Brennstoff, Eindüsen von Halogenen oder speziellen Oxidationskatalysatoren kann die Oxidation von elementarem zu zweiwertigem Quecksilber unterstützt werden. Vosteen et al. [15] zeigten, dass Brom ein wesentlich effektiveres Oxidationsmittel als Chlor ist, da im Verbrennungsraum proportional mehr Br_2 als Cl_2 gebildet wird. Ein weiterer Vorteil von Brom gegenüber Chlor ist, dass molekulares Brom im Gegensatz zu Chlor nicht mit Schwefeldioxid und Wasser zur Wasserstoffsäure (HBr/HCl) reagiert und somit für die Oxidation von Quecksilber zur Verfügung steht.

Zur Abscheidung von elementarem Quecksilber werden Festbett-, Wanderbett- oder Flugstromadsorber eingesetzt. Flugstromadsorber eignen sich für die Abscheidung von geringen Quecksilberkonzentrationen aus großen Volumenströmen. Dazu wird das Adsorbens in den Abgaskanal eingedüst und die Partikel anschließend auf einem Gewebefilter abgeschieden. Der Adsorptionsprozess findet während der Flugphase oder auf dem Filter statt. [18] Beim Wanderbettverfahren erfolgt die Aufbereitung des Abgases durch die kontinuierliche Zugabe von frischen Adsorbentien und dem Abzug von beladenen Adsorbentien. Die Strömungsrichtung ist im Gegenstrom oder quer angeordnet. Das Verfahren zeichnet sich durch sein geringes Anlagenvolumen und geringe Druckverluste im Adsorber aus, weshalb es auch für große Volumenströme geeignet ist.

Die Festbettadsorption eignet sich für die Quecksilberabscheidung aus geringen, diskontinuierlichen Abgasströmen mit schwankenden Quecksilberkonzentrationen wie beispielsweise Humankrematorien. Dabei ruht das Adsorbens auf einem Trägerrost und wird von unten nach oben durchströmt. Bei größeren Volumenströmen kann alternativ auch eine horizontale Ausführung des Adsorbers mit größerer Anströmfläche realisiert werden, wobei der maximale Volumenstrom durch die auftretenden Druckverluste in der Schüttung begrenzt ist. Die Adsorption von Quecksilber erfolgt vorwiegend durch chemisorptive Prozesse, die unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht reversibel sind. Aus diesem Grund ist ein regelmäßiger Austausch der Festbettschüttung erforderlich, der zu einem Stillstand der Anlage führt. Die irreversible Chemisorption ist der Grund, warum zyklische Adsorptionsprozesse mit

einer Regeneration des Adsorbens, wie Druck- oder Temperaturwechseladsorption für die Abscheidung von elementarem Quecksilber nicht verwendet werden. [19]

Da elementares Quecksilber einatomig in der Gasphase vorliegt, bildet es keine starken physisorptiven Wechselwirkungen mit der Aktivkohleoberfläche aus. Allerdings bildet Quecksilber chemisorptive Wechselwirkungen mit verschiedenen Heteroatomen auf der Oberfläche der Aktivkohle und unterschiedlichen Co-Adsorptiven aus. Im Rahmen dieser Dissertation werden die Mechanismen der Adsorption von elementarem Quecksilber an oberflächengebundenem Chlor, Phosphor und Sauerstoff und die Co-Adsorption von Wasser und elementarem Quecksilber in einem Festbett untersucht. Die Auswahl der Heteroatome erfolgte aufgrund ihres Einsatzes in einer Vielzahl von industriell verwendeten Aktivkohlen. Zur Aschereduktion werden Aktivkohlen industriell mit Salzsäure gewaschen, wobei sich Chloratome an die Oberfläche anlagern. Holzkohlen werden häufig chemisch durch Phosphorsäure aktiviert, wobei Phosphorsäureester auf der Oberfläche der Aktivkohle verbleiben. Bei der thermischen Aktivierung zur Herstellung von Aktivkohlen entstehen funktionelle Sauerstoffgruppen durch Reaktionen von Kohlenstoff mit Wasser und Kohlendioxid. Die Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 wurde ausgewählt, da Wasser ein wesentlicher Bestandteil des Abgases in industriellen Prozessen ist. Die mechanistischen Erkenntnisse der Quecksilberadsorption können auf andere adsorptive Verfahren (Flugstrom- oder Wanderbettadsorber) übertragen werden.

1.2 Stand der Forschung

Aktivkohlen sind aus wirtschaftlichen und technischen Gründen die in der Industrie am häufigsten eingesetzten Adsorbentien zur Quecksilberabscheidung, weshalb ihre Entwicklung und Untersuchung in der Literatur im Vordergrund steht. Häufig werden in sehr praxisnahen Studien technische Anwendungen untersucht, wobei nur selten auf die Mechanismen der Quecksilberadsorption eingegangen wird. Daher gibt es trotz einer relativ großen Anzahl an Publikationen kein fundiertes wissenschaftliches Verständnis der Adsorptionsmechanismen. Im Folgenden wird der aktuelle Kenntnisstand zum Einfluss von Chlor, Phosphor und funktionellen Sauerstoffgruppen auf die Adsorption von Hg^0 und die Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 diskutiert und zusammengefasst.

Einfluss von Chlor auf die Adsorption von Hg^0

Zeng et al. [20] untersuchten die Adsorption von Hg^0 an mit ZnCl_2 imprägnierten Aktivkohlen. Sie vermuteten, dass Hg^0 mit einem Chloridion reagiert und eine Quecksilberchloridspezies bildet, die an der Oberfläche adsorbiert. Lee et al. [21] modifizierten Aktivkohle mit verdünnter HCl-Lösung bei 70 °C. Der Massenanteil an Chlor konnte 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 wiesen auf die Bildung von Quecksilberchlorid auf der Oberfläche der Aktivkohle hin.

Choi et al. [22] modifizierten kommerzielle Aktivkohlen mit wässrigen Lösungen von HCl, FeCl_3 und CuCl_2 mit Chlorkonzentrationen von jeweils 1, 2 und 3 %. Die Adsorptionskapazitäten der Aktivkohlen wurden mittels Durchbruchkurven bei 140 °C bestimmt. Die mit HCl modifizierten Aktivkohlen besitzen die geringste Quecksilberkapazität. Allerdings wurde der Kapazitätsunterschied der verschiedenen imprägnierten Aktivkohlen mit zunehmender Chlorkonzentration auf der Aktivkohle immer geringer. Die Autoren vermuten, dass die höhere Kapazität der CuCl_2 -imprägnierten Aktivkohle gegenüber der FeCl_3 -Imprägnierung auf die höhere Elektronegativität von Cu zurückzuführen ist. Die höhere Elektronegativität bewirkt eine verringerte Elektronendichte auf dem Chlor, das damit ein besserer Akzeptor für die Elektronen des Quecksilbers ist. Lim et al. [23] bestätigten diese These durch Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Wang et al. [24] verwendeten sechs verschiedene Biokohlen als Ausgangsmaterial für eine Modifikation mit 1 molarer Salzsäure. Die Materialien wurden durch Messungen mit einem Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS) und einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR), sowie Stickstoffisothermen charakterisiert. Die Adsorptionskapazität der modifizierten Aktivkohlen wurde im Durchschnitt um den Faktor 61 erhöht. Es wird vermutet, dass HgCl_2 in den Mikroporen gebildet wird. Ebenfalls wurden von

den Autoren [25,26] Biokohlen mit Chlor im nicht thermischen Plasma behandelt, wodurch die Anzahl an kohlenstoffgebundenen Chloratomen erhöht wurde. Durch diese Modifikation wurde maximal eine 36-fach höhere Adsorptionskapazität gemessen.

Shen et al. [27,28] untersuchten die Adsorption von elementarem Quecksilber an NH_4Cl modifizierten Biokohlen mittels Durchbruchkurven und XPS-Messungen. Aus den XPS-Analysen konnte gefolgert werden, dass neben an Kohlenstoff gebundenen Chloratomen ebenfalls funktionelle Sauerstoffgruppen an der Chemisorption von Quecksilber beteiligt sind.

Wang et al. [29] untersuchten den Einfluss von HCl auf die Adsorption von Quecksilber an CuS-Oberflächen mittels DFT. Zwei mögliche Wege der HCl-Modifikation wurden betrachtet: die reine Adsorption von HCl und die Reaktion von HCl und CuS zu atomarem Cl, Cu und H_2S . Die Berechnungen zeigten, dass die reine Adsorption von HCl keinen signifikanten Einfluss auf die Hg^0 -Adsorption hat. Dagegen zeigen Cl-Atome einen starken Anstieg der Adsorptionseenthalpie während der Hg^0 -Adsorption. Zwei unterschiedliche Adsorptionsmechanismen werden betrachtet. Stark gebundene Cl-Atome können die Anlagerung von Hg an Cu-Atome begünstigen. Schwach gebundene Cl-Atome begünstigen die Bildung von HgCl_2 , das physikalisch an die Oberfläche gebunden wird.

Liu et al. [30] verwendeten die Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung von Adsorptionseenthalpien bei der Adsorption von Quecksilber an auf der Oberfläche von Aktivkohlen gebundenen Halogenen. Die berechneten Werte zeigten, dass die Adsorptionseenthalpien für Quecksilber in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ liegen. Aus den berechneten Adsorptionseenthalpien wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass Quecksilber mit den Halogenen chemisorptive Wechselwirkungen eingeht. Die Autoren vermuten, dass durch die Halogene die Aktivität der benachbarten Kohlenstoffatome erhöht wird, mit denen Quecksilber bevorzugt wechselwirkt.

Einfluss von funktionellen Sauerstoffgruppen auf die Adsorption von Hg^0

Sun et al. [31] untersuchten den Einfluss von funktionellen Sauerstoffgruppen auf die Quecksilberadsorption, indem nicht imprägnierte Aktivkohlen mit 5 M HNO_3 , nicht thermischem Plasma und durch eine thermische Reduktion modifiziert wurden. Die sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen wurden mit der Boehm-Titration bestimmt. Zur Untersuchung der Quecksilberadsorption wurden Durchbruchkurven gemessen und TPD-Experimente durchgeführt. Die Autoren ordnen einen Desorptionspeak bei 230 °C den Wechselwirkungen von Quecksilber mit Carbonyl-Gruppen und einen weiteren Peak bei 320 °C den Wechselwirkungen von Quecksilber mit Ester-Gruppen zu. Ein Desorptionspeak bei 110 °C ergab sich aus der Desorption von physisorptiv gebundenem Quecksilber.

Li et al. [32] untersuchten den Einfluss von funktionellen Sauerstoffgruppen auf die Adsorption von elementarem Quecksilber, indem sie Aktivkohlen unterschiedlich modifizierten und die sauerstoffhaltigen Gruppen durch Boehm-Titrations und thermogravimetrische Analysen (TGA) bestimmten. Die Quecksilberkapazität wurde anhand von Durchbruchskurven bei 125 °C und einer Eintrittskonzentration von $450 \mu\text{g m}^{-3}$ bestimmt. Es wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Quecksilberkapazität und den funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle festgestellt. Die Autoren vermuten, dass der Mechanismus der Hg^0 -Adsorption einen Elektronentransfer beinhaltet und dass das delokalisierte π -Elektronensystem im aromatischen Kohlenstoffnetzwerk als Elektrode für die Hg^0 -Oxidation dient.

Shi et al. [33] modifizierten eine Flugasche durch die Einwirkung nicht thermischen Plasmas für 7, 15 und 30 Minuten unter Behandlungsspannungen von 2,5 kV, 3 kV, 3,5 kV und 4 kV und führten anschließend TPD-Experimente durch. Die modifizierten Kohlen zeigten verbesserte Adsorptionseigenschaften für Quecksilber, wobei die größte Kapazität bei einer Behandlung mit 3 kV für 7 Minuten festgestellt wurde. Die Autoren konnten bei den TPD-Experimenten der behandelten Aktivkohlen zwei Desorptionspeaks bei 250 °C und 320 °C feststellen. Diese Peaks wurden Wechselwirkungen von Quecksilber mit Carbonyl-Gruppen und Ester-Gruppen zugeordnet. Die unbehandelte Flugasche zeigte einen weiteren Desorptionspeak bei 150 °C, der auf physisorptive Wechselwirkungen zurückgeführt wurde.

Krishnan et al. [34,35] untersuchten die Adsorption von Hg^0 an kommerziellen Aktivkohlen bei 23 °C und 140 °C im Konzentrationsbereich von 250 bis $500 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Kapazität der Aktivkohlen nimmt mit steigender Temperatur ab und steigt linear mit der Quecksilberkonzentration. Die Autoren vermuten, dass bei 140 °C ausschließlich chemisorptive Wechselwirkungen von Quecksilber mit funktionellen Sauerstoffgruppen ausgebildet werden.

Skodras et al. [36] und Kim et al. [37] untersuchten den Einfluss von funktionellen Sauerstoffgruppen auf die Quecksilberadsorption mittels Durchbruchskurven. Die Experimente zeigten, dass insbesondere Lacton- und Carbonylgruppen die chemisorptive Adsorptionskapazität erhöhen. Die Autoren gehen davon aus, dass der Elektronentransfer von Quecksilber an die Oberfläche durch die positive Teilladung am Kohlenstoffatom einer funktionellen Gruppe unterstützt wird, wodurch die Oxidation von Quecksilber bei der Bildung einer kovalenten Bindung mit der Oberfläche erleichtert wird.

Liu et al. [30] berechneten mit der Dichtefunktionaltheorie ebenfalls die Adsorptionseenthalpien von Quecksilber auf kohlenstoffhaltigen Oberflächen und an funktionellen Gruppen. Die höchsten Adsorptionseenthalpien wurden bei Wechselwirkungen mit Lacton-, Carbonyl-, und Semichinongruppen ermittelt. Wechselwirkungen mit Phenol- und Carboxylgruppen besitzen

hingegen geringere Adsorptionsenthalpien als die Wechselwirkungen zwischen Quecksilber und der Kohlenstoffoberfläche. Die Autoren gehen davon aus, dass Quecksilber nicht direkt mit den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wechselwirkt, sondern mit benachbarten Kohlenstoffatomen, die durch elektronenziehende Effekte der Oberflächengruppen positiv polarisiert sind. Die Ergebnisse zu Wechselwirkungen von Quecksilber mit der Graphit-Oberfläche wurden durch ähnliche Berechnungen von Padak et al. [38,39] bestätigt.

Rodriguez et al. [40] modifizierten vier unterschiedliche Aktivkohlen mit 0,5 M, 1 M und 5 M HNO_3 , sowie 10 M H_2O_2 und charakterisierten die Proben mittels Boehm-Titrations, FTIR und Stickstoffisothermen. An den modifizierten Aktivkohlen wurden Durchbruchkurven bei 25 °C und einer Quecksilbereintrittskonzentration von $500 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen. Die Autoren konnten keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Quecksilberkapazität und funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle feststellen. Sie vermuten, dass Quecksilber primär chemisorptive Wechselwirkungen mit Fehlstellen in der Kohlenstoffmatrix ausbildet, die durch die Modifikation freigelegt werden.

Yan et al. [41] untersuchten mit Hilfe der DFT die Adsorption von Quecksilber an Kohlenstoffoberflächen und funktionellen Sauerstoffgruppen. Unter Verwendung der Elektronenlokalisierungsfunktion und der Elektronendichteunterschiede stellten die Autoren fest, dass Leerstellen auf der Kohlenstoffoberfläche die primäre Adsorptionsstelle für die Chemisorption von Quecksilber sind. Aus den berechneten Adsorptionsenthalpien schließen die Autoren, dass Quecksilber chemisorptive Wechselwirkungen mit Semichinongruppen ausbildet. Die berechneten Adsorptionsenthalpien von Quecksilber mit allen anderen funktionellen Sauerstoffgruppen liegen im Bereich der Physisorption. Olsen et al. [42] kommen zu ähnlichen Ergebnissen für die Wechselwirkungen von Quecksilber mit Fehlstellen in der Kohlenstoffmatrix.

Einfluss von Wasser auf die Adsorption von Hg^0

Li et al. [43] führten gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente an getrockneten und mit Wasser beladenen Aktivkohlen durch. Die Experimente mit temperaturprogrammierter Desorption (TPD) zeigten, dass Wasser die Chemisorption von Quecksilber fördert. Die Autoren vermuten eine Interaktion von Wasser mit den vorhandenen funktionellen Sauerstoffgruppen, durch die die Adsorption von Hg^0 begünstigt wird. Die Art der Oberflächengruppen und deren Wechselwirkungen mit Wasser werden nicht näher erläutert.

Yan et al. [44] zeigten anhand von Einzeldurchbruchkurven an fünf Aktivkohlen, dass durch eine Erhöhung der relativen Feuchte auf 80 % die Adsorptionskapazität auf ein Viertel sinken kann. Die Durchbruchkurven wurden bei einer Adsorptionstemperatur von 90 °C, einer Quecksilberkonzentration von $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und einem Sauerstoffanteil von 6 vol.-% aufgezeichnet.

Liu et al. [45] veröffentlichten Adsorptionsexperimente mit einer Quecksilberkonzentration von $55 \mu\text{g m}^{-3}$ bei einer Temperatur von 140°C . Sie zeigten, dass eine relative Feuchte von 5 % keinen Einfluss auf die Quecksilberadsorption hat. Erst ab einer relativen Feuchte von 10 % füllten sich die Mikroporen der Aktivkohle mit Wasser, wodurch Adsorptionsplätze blockiert wurden, und die Adsorptionskapazität abnahm.

Lopez-Anton et al. [46,47] untersuchten anhand von Durchbruchskurven die Adsorption von Quecksilber aus einem Abgas an Aktivkohlen. Durch die Anwesenheit von Wasser im Abgas kam es zu einer Verringerung der Quecksilberadsorption.

Rafeen et al. [48] untersuchten die Adsorption von Quecksilber aus einem feuchten Gasstrom an mit CuCl_2 imprägnierten Aktivkohlen anhand von Durchbruchskurven. Die Versuche wurden bei dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei 20°C und einer Quecksilberkonzentration von $2000 \mu\text{g m}^{-3}$ durchgeführt. Die Autoren vermuten, dass die Adsorption von Quecksilber durch die Kapillarkondensation von Wasser gehemmt wird. Ähnliche Ergebnisse wurden von Hsi et al. [49] für die Hg^0 -Adsorption an schwefelimprägnierten Aktivkohlen veröffentlicht.

Hu et al. [50] führten Experimente mit einem simulierten Abgas durch, bestehend aus CO_2 , SO_2 , Cl_2 , HCl , H_2O , O_2 und Hg^0 , um die katalytische Oxidation von elementarem Quecksilber zu untersuchen. Die Autoren vermuten, dass hohe Wasserkonzentrationen die Quecksilberoxidation hemmen, indem sie die Umwandlung von HCl in Chloratome reduzieren, die das Quecksilber oxidieren. Das Vorhandensein von SO_2 und Wasser führt auch zum Verbrauch von Cl -Atomen, wodurch die Quecksilberoxidation gehemmt wird.

Wang et al. [51] untersuchten die Wirkung von Wasser auf die Adsorption und Oxidation von Quecksilber aus einem Trägergas ($\text{O}_2 + \text{CO}_2$) auf Aktivkohle. Eine Erhöhung des Wassergehalts behinderte die Adsorption von Quecksilber. Die Autoren vermuten, dass Wasser die Mikroporen der Aktivkohle blockiert. Außerdem wird angenommen, dass Wasser zusätzliche Elektronen auf der Oberfläche der Aktivkohle bereitstellt, so dass Hg^{2+} zu Hg^0 reduziert wird. TPD-Experimente zeigten, dass die adsorbierten Quecksilberkomplexe durch Wasser in der Gasphase nicht verändert werden.

Fazit zum Stand der Forschung

Die Literatur zeigt, dass Quecksilber physisorptive und chemisorptive Wechselwirkungen mit Aktivkohlen ausbildet. Die zugrunde liegenden Mechanismen der Chemisorption von elementarem Quecksilber an Aktivkohlen sind jedoch nicht im Detail bekannt. Die Untersuchungen zum Einfluss von funktionellen Sauerstoffgruppen und zum Einfluss von Wasser auf die Adsorption von Hg^0 zeigen bislang kein einheitliches Bild mit zum Teil sehr widersprüchlichen Ergebnissen. Es werden häufig nur einzelne Aspekte des komplexen

Prozesses der Quecksilberadsorption betrachtet, wodurch es zu Fehlinterpretationen der Adsorptionsmechanismen kommen kann. Der Mechanismus der Chemisorption von Hg^0 an mit Chlor modifizierten Aktivkohlen ist ebenfalls nicht im Detail verstanden. Es ist unklar, ob die Chemisorption hauptsächlich durch Chloratome erfolgt, die an die Kohlenstoffoberfläche gebunden sind und Quecksilber-Chlor-Kohlenstoff-Komplexe bilden, oder ob Chlor in Form seiner Verbindungen, die nach der Imprägnierung in den Poren verbleiben und Quecksilberchloride bilden, den Hauptbeitrag leistet. Der Einfluss von Phosphor auf die Chemisorption von Quecksilber wurde bislang noch nicht systematisch untersucht. Ebenso wurden noch keine Simulationen von TPD-Experimenten mit Quecksilber durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse aus der Literatur sind:

- Die Chemisorption von Quecksilber kann durch gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente mit einer temperaturprogrammierten Desorption untersucht werden.
- Chlorimprägnierte Aktivkohlen weisen eine hohe Kapazität für elementares Quecksilber auf.
- Wasser in der Gasphase und funktionelle Sauerstoffgruppen beeinflussen die Adsorption von Quecksilber.

1.3 Aufgabenstellung und Arbeitsprogramm

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Wissenslücke über die Mechanismen des komplexen Adsorptionsprozesses von Hg^0 an Aktivkohlen zu schließen. Dazu wurden zwei Aktivkohlen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien (Anthrazit und Kokosnussschalen) ausgewählt, die nach der Aktivierung ausschließlich physisorptive Wechselwirkungen mit elementarem Quecksilber ausbilden. Diese Materialien wurden durch Behandlung mit Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Wasser systematisch modifiziert. Säurereste in den Poren der Aktivkohle wurden nach der Modifikation durch eine gründliche Wasserwäsche entfernt, sodass ausschließlich ein Einfluss von oberflächengebundenen Heteroatomen vorliegen kann.

Anschließend folgten ausführliche Charakterisierungen der Ausgangsmaterialien und der modifizierten Materialien durch unterschiedliche Methoden. Zur Betrachtung der strukturellen Eigenschaften wurden Argon-Isothermen aufgenommen und Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der Aktivkohlen wurde durch Elementaranalysen bestimmt. Die Oberflächenfunktionalitäten wurden anhand der Boehm-Titration und durch thermogravimetrische Analysen untersucht.

Die Adsorption von elementarem Quecksilber wurde mit Durchbruchkurven und mit gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen bestehend aus Adsorption,

Konzentrationswechseldesorption (CSA) und temperaturprogrammierter Desorption (TPD) betrachtet. Bei der TPD wurde durch die Messung von Hg^0 - und Hg_{total} -Konzentrationskurven die Bildung von Quecksilberverbindungen untersucht. Durch die Entwicklung eines mathematischen Modells zur Auswertung der Desorptionsexperimente wurden reaktionskinetische Parameter der Chemisorption bestimmt. Basierend auf den experimentellen und simulativen Ergebnissen wurden Vorschläge für den Mechanismus der Chemisorption von elementarem Quecksilber an verschiedenen Heteroatomen unterbreitet.

2 Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel werden die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert. Hierzu zählen die Wechselwirkungen bei der Adsorption, sowie die Grundlagen der Thermodynamik, Kinetik und Dynamik.

2.1 Grundlagen der Adsorption

Die Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren zur Auftrennung eines Gas- bzw. Flüssigkeitsgemisches durch einen porösen Feststoff. Bei diesem exothermen Prozess werden meist gering konzentrierte Schadstoff- oder Produktkomponenten aus einem Fluidstrom abgetrennt. Der Umkehrprozess ist die endotherme Desorption, bei dem an einem porösen Feststoff angelagerte Atome oder Moleküle in die fluide Phase übergehen. Abbildung 1 zeigt grundlegende Begriffe der Adsorption. Der zu adsorbierende Stoff (Adsorptiv) lagert sich nach dem Stofftransport durch den Grenzfilm und die Poren an die Oberfläche des porösen Feststoffs (Adsorbens) an und wird zum Adsorpt. Die gesamte Phase aus Adsorbens, Adsorptiv und Grenzfilm wird Adsorbat genannt. [52]

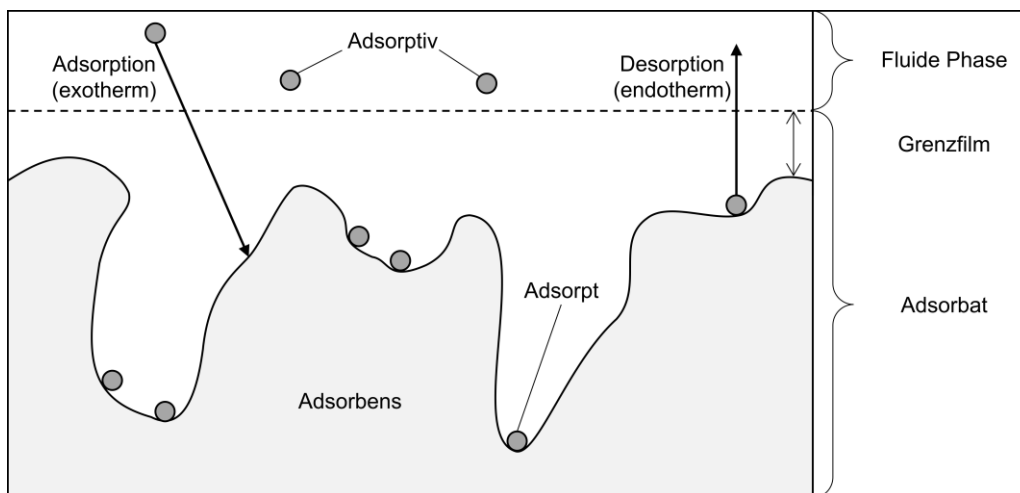


Abbildung 1: Grundlegende Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [18]

Die Adsorption erfolgt als Ausgleich eines – auf das Zweiphasensystem aufgeprägten – Ungleichgewichts, das durch einen Gradienten im chemischen Potential, der Temperatur oder des Drucks ausgedrückt werden kann. Durch die Anlagerung von Molekülen oder Atomen aus der fluiden Phase an einen porösen Feststoff wird ein energetisch günstigerer Zustand erreicht, wobei die Energiedifferenz in Form von Wärme freigesetzt wird. Es wird je nach Art und Stärke der Bindung zwischen Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation unterschieden. [18]

Physisorption

Die Physisorption ist die in der Industrie am häufigsten angestrebte Bindungsart, da der Prozess unter wirtschaftlichen Bedingungen reversibel ist und die Beschaffenheit des Adsorbens nicht verändert wird. Die freiwerdende Adsorptionsenthalpie liegt bei den meisten Systemen im Bereich des 1,5 – 2,5 fachen der Verdampfungsenthalpie. Bei der physisorptiven Adsorption von elementarem Quecksilber an Aktivkohlen treten ausschließlich schwache intermolekulare Wechselwirkungen (Induktions-, Dispersions-, und Repulsionswechselwirkungen) auf, weshalb auf eine Beschreibung von starken elektrostatischen Wechselwirkungen (z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) verzichtet wird. [53]

Dispersionswechselwirkungen treten zwischen unpolaren Molekülen oder Atomen auf. Dabei kommt es aufgrund von Fluktuationen in der Elektronendichteverteilung zu kurzzeitigen Verschiebungen der elektrischen Ladung, wodurch temporäre Dipole entstehen. Durch das nun vorhandene elektrische Feld können benachbarte Moleküle ebenfalls polarisiert werden und Wechselwirkungen zwischen den temporären Dipolen auftreten. Repulsionswechselwirkungen entstehen aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Elektronen. Ist der Abstand zwischen zwei Atomen oder Molekülen sehr gering, stoßen sie sich ab. Induktionswechselwirkungen treten zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol auf. Dabei induziert das polare Teilchen ein Dipolmoment in einem polarisierbaren Atom oder Molekül, wodurch eine Ladungsverschiebung entsteht und anziehende Wechselwirkungen ausgebildet werden. Die Bindungsstärke ist dabei abhängig von der Polarisierbarkeit des unpolaren Teilchens. Schwache induktive Bindungen entstehen zwischen wenig polarisierbaren Atomen oder Molekülen. [54–56]

Das Lennard-Jones-Potential (Abbildung 2) ist eine modellhafte Darstellung des Adsorptionsprozesses. Es zeigt den Verlauf der potentiellen Energie eines Adsorptivs in Abhängigkeit vom Abstand zur Adsorbensoberfläche. Im Zustand z_1 befindet sich das Adsorptiv in einem großen Abstand zur Oberfläche. Es wirken noch keine anziehenden oder abstoßenden Kräfte auf das Teilchen, hier wird daher der Nullpunkt der potentiellen Energie definiert. Verkleinert sich der Abstand zwischen Teilchen und Oberfläche (z_2), dominieren schwache anziehende elektrostatische Wechselwirkungen (z. B. Van-der-Waals-Kräfte). Die potentielle Energie nimmt mit der weiteren Annäherung des Adsorptivs an die Oberfläche ab. Im physisorptiven Gleichgewichtszustand (z_3) herrscht ein Kräftegleichgewicht zwischen den anziehenden und abstoßenden Kräften. Die Abnahme der potentiellen Energie entspricht der freiwerdenden Adsorptionsenthalpie Δh_{Ads} . Bei einer weiteren Annäherung an die Oberfläche (z_4) dominieren repulsive Wechselwirkungen, wodurch sich das Teilchen zurück auf den energetisch günstigeren Zustand (z_3) bewegt. [54]

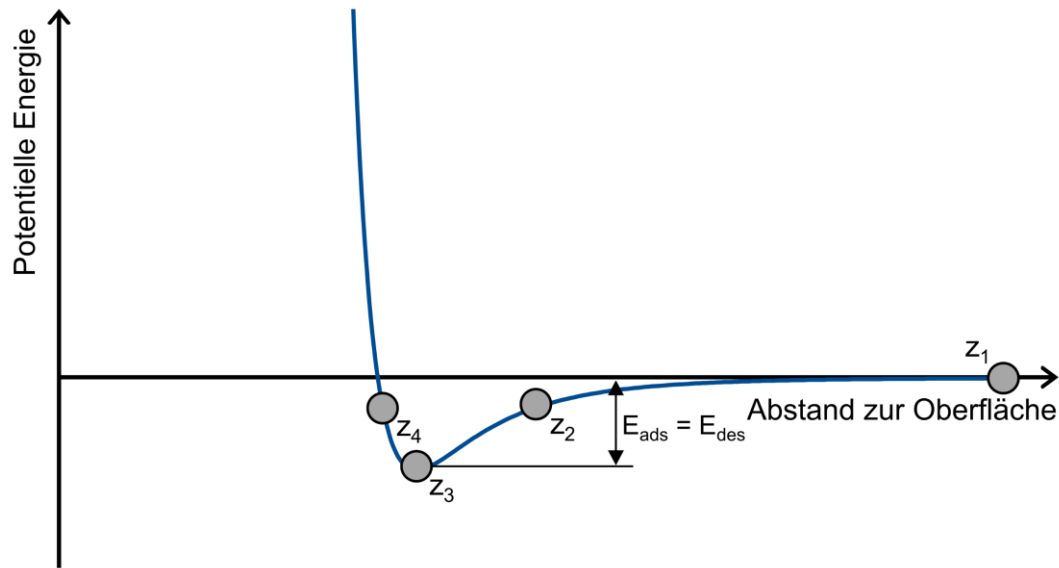


Abbildung 2: Lennard-Jones-Potential der Physisorption in Anlehnung an [54]

Physisorptiv gebundene Teilchen können das Potentialminimum in z-Richtung allein durch ihre Eigenschwingung verlassen und desorbieren. Die Aktivierungsenergie der Desorption entspricht dabei der Adsorptionsenthalpie. Die Geschwindigkeit der Desorption ist temperaturabhängig und lässt sich über einen Arrhenius-Ansatz mit Frequenz- und Boltzmannfaktor beschreiben. [53]

Chemisorption

Die chemisorptive Adsorption (Abbildung 3) ist eine weitere Bindungsart, bei der die Teilchen zunächst die Zustände der Physisorption (z_1 - z_3) durchlaufen. Anschließend, bei einer weiteren Annäherung an die Oberfläche, kommt es aufgrund der katalytischen Wirkung des Adsorbens zu einer Bindungsdehnung bis hin zur Bindungstrennung der Moleküle (z_5). Hierzu muss eine Potentialbarriere in Höhe der chemisorptiven Aktivierungsenergie der Adsorption $E_{\text{Chem,ads}}$ durch kinetische Energie überwunden werden (z_6) (Abbildung 3 links) [57]. Die Höhe der Potentialbarriere nimmt Einfluss auf die Kinetik der Chemisorption. Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie laufen langsamer ab als Reaktionen mit einer geringen Aktivierungsenergie. [58] Die Potentialbarriere kann allerdings auch klein sein, sodass die potentielle Energie des Systems nie über ihren Wert für unendliche Entfernung des Moleküls von der Oberfläche ansteigt (Abbildung 3 rechts). In diesem Fall ist für die chemisorptive Adsorption keine Aktivierungsenergie notwendig.

Im chemisorptiven Gleichgewichtszustand (z_7) wird eine kovalente, ionische oder koordinative Bindung zwischen den dissoziierten Adsorpt-Molekülen (bzw. -Atomen) und Oberflächengruppen gebildet. Kovalente Bindungen zeichnen sich durch das gemeinsame Nutzen eines oder mehrerer Elektronenpaare in einer gerichteten Bindung aus. Dabei ist die Art der Bindung abhängig von der Elektronegativitätsdifferenz. Es kann zwischen unpolaren

symmetrischen und polaren unsymmetrischen Bindungen unterschieden werden, wobei letztere eine größere Elektronegativitätsdifferenz besitzen. Koordinative Bindungen sind eine Art der kovalenten Bindung, bei der beide Bindungselektronen von einem Bindungspartner stammen. Ionische Bindungen entstehen bei sehr großen Differenzen in der Elektronegativität. Hier werden ein oder mehrere Elektronen zwischen den Atomen übertragen und Ionen gebildet. Die gegensätzlich geladenen Kationen und Anionen ziehen sich elektrostatisch an und bilden eine Gitterstruktur aus. [59] Aufgrund der tiefen Potentialmulde können gebundene Teilchen die chemisorptive Aktivierungsenergie der Desorption $E_{\text{Chem,Des}}$ nicht allein durch ihre Eigenschwingung überwinden. Eine Desorption ist im Regelfall daher wirtschaftlich nicht sinnvoll. [18]

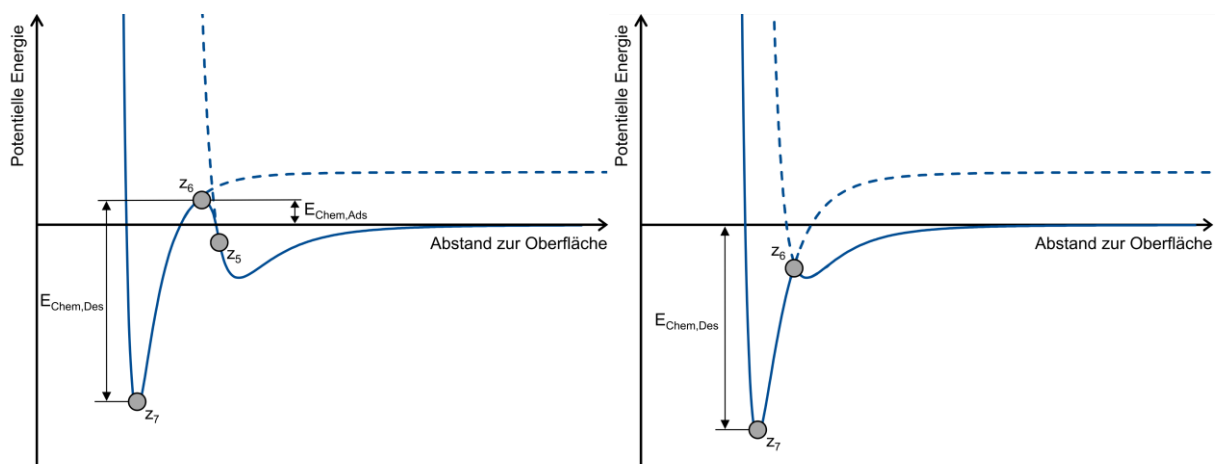


Abbildung 3: Lennard-Jones Potential der Chemisorption mit Aktivierungsenergie (links) und ohne Aktivierungsenergie (rechts) in Anlehnung an [54]

Kapillarkondensation

Die Kapillarkondensation beschreibt den Phasenübergang von der Gasphase in die Flüssigphase nach einer Mehrschichtadsorption. Treffen sich gegenüberliegende Adsorpt-Moleküle (bzw. -Atome) innerhalb einer (Meso-) Pore, bildet sich ein konkaver Flüssigkeitsmeniskus aus. Durch die konkave Krümmung wird der Dampfdruck gegenüber einer planaren Flüssigkeitsoberfläche reduziert. Aufgrund der Dampfdruckreduktion kondensiert das Adsorptiv und die Pore wird gefüllt. Die freiwerdende Energie liegt dabei im Bereich der Verdampfungsenthalpie, da Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen dominieren. [52]

2.2 Gleichgewicht der Adsorption

Der Adsorptionsprozess erfolgt als Ausgleich eines Ungleichgewichts (Druck-, Temperatur- oder chemisches Potential), durch den sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dieser Gleichgewichtszustand kann auf drei verschiedene Arten (Abbildung 4) beschrieben werden, wobei die Darstellung über Adsorptionsisothermen am häufigsten verwendet wird. Dabei wird die Beladung (X) des Adsorbens über dem Partialdruck (p_A) des Adsorptivs in der Gasphase bei konstanter Temperatur (T) dargestellt. Bei der Isosteren-Darstellung wird der Partialdruck des Adsorptivs über der Temperatur bei konstanten Beladungen des Adsorbats aufgetragen. Adsorptionsisobaren zeigen den Verlauf des Adsorptivdrucks, wobei die Beladung des Adsorbats über der Temperatur aufgetragen wird. In der Forschung und in der Praxis wird das Adsorptionsgleichgewicht in der Regel als Isotherme angegeben. [18]

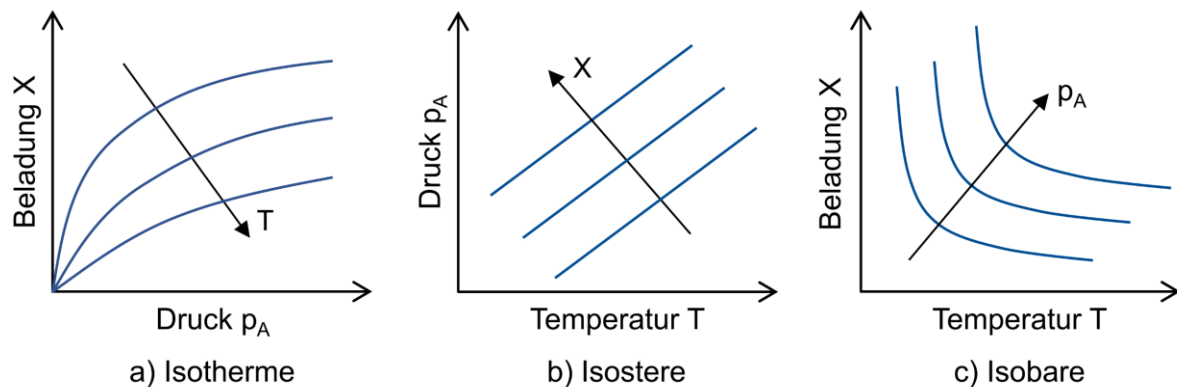


Abbildung 4: Darstellung des thermodynamischen Adsorptionsgleichgewichts in Anlehnung an [18]

2.3 Kinetik der Adsorption

Die Kinetik beschreibt die Geschwindigkeit, mit der ein System aus einem thermodynamischen Ungleichgewicht in einen Gleichgewichtszustand überführt wird. Die dazu bei der Adsorption ablaufenden Stoff- und Energietransportprozesse werden in Abbildung 5 dargestellt.

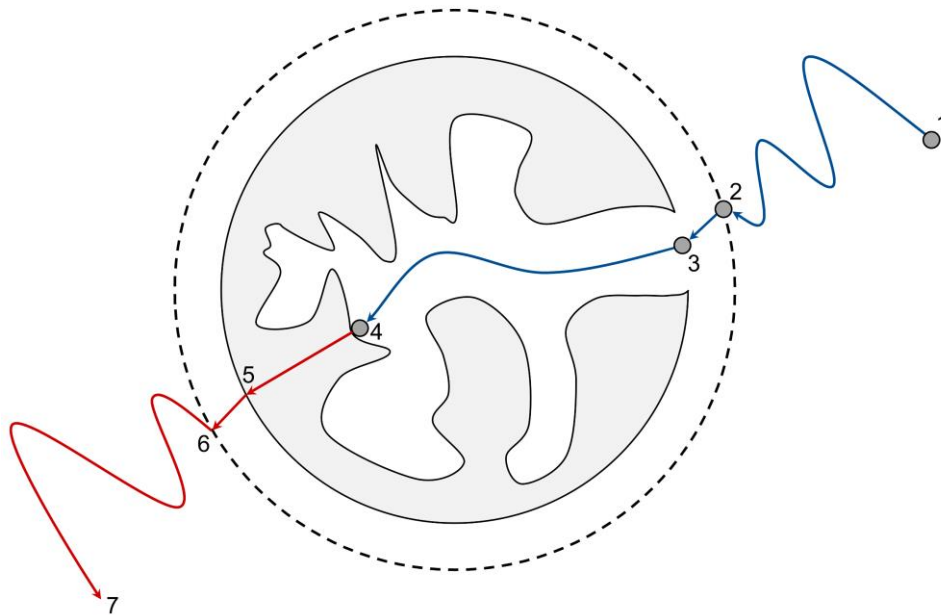


Abbildung 5: Wärme- und Stofftransport bei der Adsorption in Anlehnung an [18]

Der erste Stofftransportschritt (1→2) ist ein konvektiver und diffusiver Transport der Atome oder Moleküle aus der fluiden Phase an die Grenzschicht des Adsorbats. Darauf folgt die Diffusion durch die Grenzschicht (2→3) bis zur Korngrenze. Der Stofftransport innerhalb der Poren des Kornes (3→4) kann über verschiedene Mechanismen ablaufen. Die Adsorption der Atome oder Moleküle (4) erfolgt bei physisorptiven Adsorptionsprozessen näherungsweise instantan, während die Diffusion durch den Grenzfilm und das Porensystem die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind. Bei chemisorptiven Systemen stellt die Reaktion häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt dar. [54] Im Folgenden werden daher die Diffusionsmechanismen des Stofftransports im Grenzfilm und in den Poren des Adsorbens sowie das Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen beschrieben. Die durch die Adsorption freiwerdende Wärme wird zunächst innerhalb des Adsorbens (4→5) und anschließend durch die Grenzschicht (5→6) in die fluide Phase transportiert (6→7). [18]

2.3.1 Diffusionsmechanismen des Stofftransports

Eine schematische Darstellung der Stofftransportwiderstände im Grenzfilm und innerhalb des Porensystems ist in Abbildung 6 gegeben. Die Mechanismen der freien Porendiffusion, der Knudsendiffusion, der viskosen Strömung und der Oberflächendiffusion finden teilweise parallel und teilweise nacheinander statt. Die viskose Strömung wird aufgrund des geringen Gesamtdrucks (1,01 bar) in dieser Arbeit als nicht relevant eingeschätzt und wird daher nicht weiter diskutiert. [18]

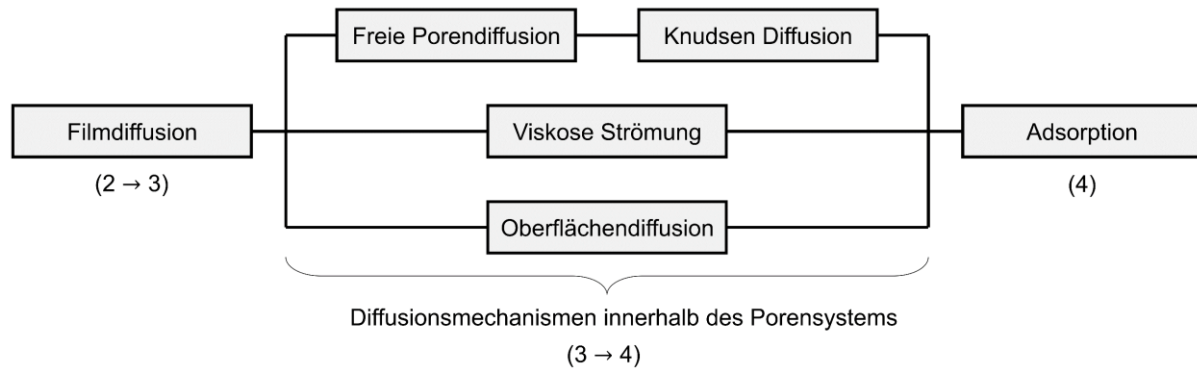


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Diffusionsmechanismen in Anlehnung an [18]

Der Massenstrom \dot{m} aller Diffusionsmechanismen kann mathematisch über das Ficksche Gesetz in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten D_i , der spezifischen Oberfläche A_{sp} und der Triebkraft $\frac{\partial Y}{\partial r}$ beschrieben werden. ∂Y ist dabei eine Totaldruck- (∂p), Partialdruck- (∂p_A), Beladungs- (∂X) oder Konzentrationsdifferenz (∂c_A). [60]

$$\dot{m} = -D_i \cdot A_{sp} \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \quad 2.1$$

Filmdiffusion

Der um den Partikel ausgebildete Grenzfilm wird von den Adsorptivmolekülen durch molekulare Diffusion durchquert. Bei der Gasphasenadsorption ist der Filmdiffusionswiderstand in der Regel aufgrund der geringen Grenzfilmdicke, deutlich geringer als der Transportwiderstand innerhalb des Porensystems. Die Grenzfilmdicke ist abhängig von den Adsorptiv- bzw. Fluideigenschaften und den Strömungsbedingungen um das Adsorbens Korn.

Diffusion im Porensystem

Für den Stofftransportwiderstand innerhalb des Porensystems sind die freie Gasphasendiffusion, die Knudsen-Diffusion und die parallel dazu ablaufende Oberflächendiffusion maßgeblich. [18]

Bei der Knudsen-Diffusion dominieren Stöße des Adsorptivs mit der Porenwand den Stofftransport. Dieser Mechanismus findet vor allem in Mikroporen statt, deren Durchmesser d_{pore} deutlich kleiner als die freie Weglänge λ_{frei} ist. Die Knudsen-Zahl Kn formuliert deren Verhältnis. [61]

$$Kn = \frac{\lambda_{frei}}{d_{pore}} \quad 2.2$$

Die Knudsen-Diffusion dominiert den Stofftransport, wenn die Knudsen-Zahl größer zehn ist.

Die freie Porendiffusion wird durch Stöße der Adsorptivmoleküle untereinander dominiert. Bei der freien Porendiffusion muss der Porendurchmesser deutlich größer als die freie Weglänge sein ($Kn < 0,1$). In Systemen, bei denen sich die freie Weglänge im Bereich des mittleren Porendurchmessers befindet ($0,1 < Kn < 10$), überlagern sich die Mechanismen der Knudsen-Diffusion und der freien Gasphasendiffusion.

Unter einer Oberflächendiffusion wird der Transport der physikalisch adsorbierten Schicht entlang der Oberfläche des Porensystems verstanden. Dabei handelt es sich – im Gegensatz zu den anderen Diffusionsmechanismen – um einen aktivierten Prozess, bei der die Aktivierungsenergie kleiner ist als die zur Desorption benötigte Energie. Die Mobilität des Adsorpts ist deutlich geringer als die Mobilität der Teilchen in der Gasphase. Aufgrund der höheren Konzentration auf der Oberfläche leistet die Oberflächendiffusion dennoch häufig einen signifikanten Beitrag. [61]

2.3.2 Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen bestehen in der Regel aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen, an denen ein oder mehrere Moleküle oder Ionen beteiligt sind. Geschwindigkeitsbestimmend für die Bruttoreaktion sind dabei die langsamsten Reaktionsschritte. Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion v kann als Funktion der Konzentrationen aller beteiligten Spezies zur Potenz n_i und der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k beschrieben werden. [55]

$$v = k(T) \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad 2.3$$

Reaktionsordnung

Durch die Potenz n_i wird die Reaktionsordnung einer Komponente ausgedrückt. Die Summe der einzelnen Reaktionsordnungen von allen beteiligten Substanzen ergibt die Gesamtordnung der chemischen Reaktion. Bei Reaktionen erster Ordnung wird ein Eduktmolekül zu einem Produktmolekül umgesetzt, ohne dazu einen Partner zu benötigen. Müssen zwei Reaktanten aufeinandertreffen, damit die Reaktion abläuft, liegt eine Reaktion zweiter Ordnung vor. Ist bei einer bimolekularen Reaktion eine Komponente in einem Überschuss vorhanden, sodass die Konzentrationsänderung dieser Komponente über die Zeit vernachlässigbar klein ist, wird die Reaktion als Reaktion pseudoerster Ordnung bezeichnet. Reaktionen nullter Ordnung sind unabhängig von der Konzentration der Edukte. [55] Das Geschwindigkeitsgesetz der chemisorptiven Desorption verläuft häufig nach nicht ganzzahligen Reaktionsordnungen, die sich ergeben, wenn anstelle einer einzigen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion mehrere Parallel- und Folgereaktionen eine Rolle spielen. [54]

Geschwindigkeitskonstante

Die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion kann über die Arrhenius-Gleichung mit dem präexponentiellen Faktor k_0 und der Aktivierungsenergie der Reaktion E_A beschrieben werden.

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT} \quad 2.4$$

Die potentielle Energie der beteiligten Ausgangsstoffe steigt im Verlauf einer chemischen Reaktion zunächst auf ein Maximum an. In diesem Zustand haben die Reaktanten einen solchen Grad der Annäherung und Verzerrung erreicht, dass eine kleine weitere Verformung zur Bildung der Produkte führt (siehe Abbildung 3). Die Anordnung der Teilchen in diesem Übergangszustand wird als aktivierter Komplex bezeichnet. Die minimale potentielle Energie, die die Ausgangsstoffe benötigen, um die Potentialschwelle zu überwinden, wird Aktivierungsenergie E_A genannt. Der präexponentielle Faktor k_0 ist bei bimolekularen Reaktionen ein Maß für die Stoßrate, bei unimolekularen Reaktionen beschreibt er die Schwingungsfrequenz. Der Energieinhalt einzelner Moleküle oder Atome innerhalb eines Systems ist unterschiedlich. Der Anteil mit einer ausreichenden Energie, damit die Reaktion abläuft, ist durch die Boltzmann-Verteilung $e^{-E_A/RT}$ gegeben. Durch eine Temperaturerhöhung steigt dieser Anteil und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. [56,57] Trägt man $\ln(k)$ gegen $1/T$ auf (Arrhenius- Diagramm) erhält man für viele Reaktionen eine Gerade (Abbildung 7).

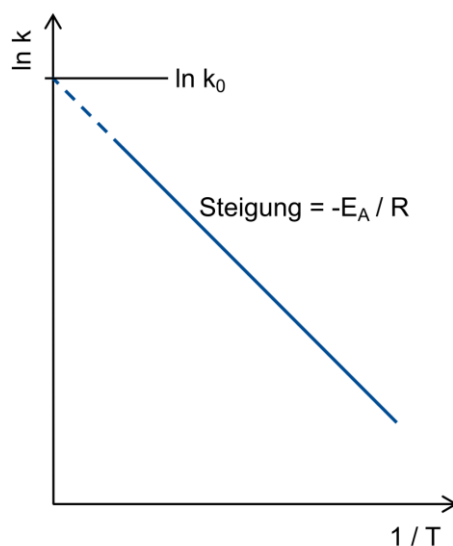


Abbildung 7: Auftragung von $\ln(k)$ gegen $1/T$ für eine Reaktion mit Arrhenius-Verhalten

Der Parameter k_0 ergibt sich aus dem y-Achsenabschnitt und entspricht der Geschwindigkeitskonstante bei einer unendlichen Temperatur. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Steigung. Je höher die Aktivierungsenergie einer Reaktion ist, desto ausgeprägter hängt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von der Temperatur ab. Reaktionen mit geringen Aktivierungsenergien werden also durch eine Temperaturerhöhung nur geringfügig

beschleunigt. Hingegen nimmt die Geschwindigkeit von Reaktionen mit hohen Aktivierungsenergien mit steigender Temperatur stark zu. [54]

2.4 Durchbruchskurven

Eine kombinierte Betrachtung von Thermodynamik und Kinetik erlaubt Rückschlüsse auf die Dynamik des Durchbruchverhaltens, welche in Festbettadsorbern mittels Durchbruchskurven untersucht werden kann. Anhand von örtlichen Konzentrationskurven über die Länge des Festbettes können die unterschiedlichen Phasen eines Adsorptionsprozesses charakterisiert werden. [18] Ein über die Länge des Festbettes zu einem beliebigen Zeitpunkt der Adsorption aufgenommenes örtliches Profil zeigt Abbildung 8.

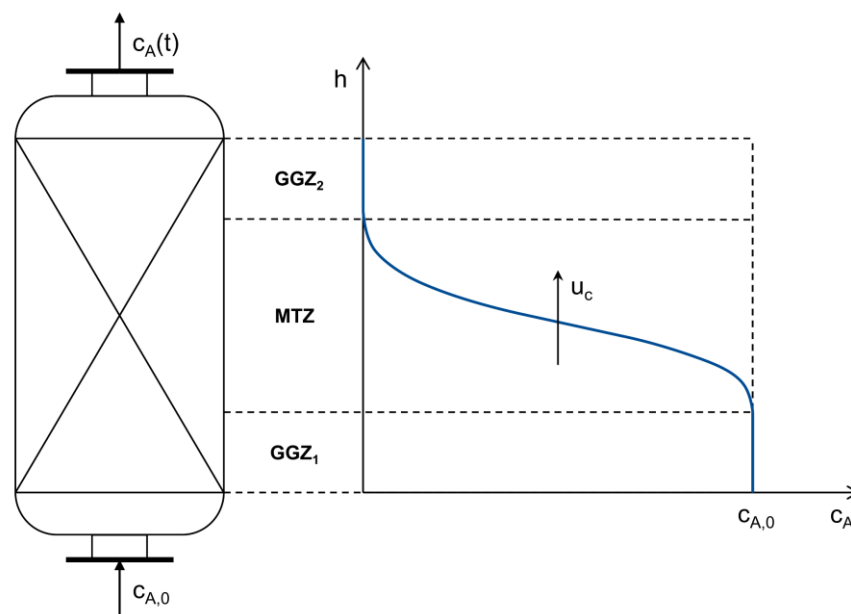


Abbildung 8: Konzentrationsprofil in einem Festbettadsorber

Das Konzentrationsprofil kann in drei Bereiche eingeteilt werden. In der als letztes vom Fluid durchströmten oberen Gleichgewichtszone 2 (GGZ₂) liegt das Adsorbens unbeladen vor. Das Adsorptiv wurde im unteren Bereich des Adsorbers vollständig abgeschieden. Dieser Bereich wird zum aktuellen Zeitpunkt also von einem unbeladenen Fluid durchströmt. Daher können keine Adsorptionsprozesse stattfinden und es liegt ein Gleichgewichtszustand vor. Zu Beginn eines Prozesses nimmt diese Zone den gesamten Adsorber ein, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Adsorption stattgefunden hat. Im Verlauf eines Adsorptionsprozesses wird die GGZ₂ stetig kleiner. In der Massentransferzone (MTZ) findet die Adsorption statt. Im Laufe eines Prozesses wandert diese Zone durch den Adsorber und verdrängt die GGZ₂. Durch die Adsorptionsprozesse nimmt die Konzentration in der fluiden Phase ab. Die Krümmung der Kurve wird von Kinetik und Thermodynamik bestimmt. Die Größe eines Adsorbers sowie die axiale Dispersion können ebenfalls Einfluss auf die Kurve nehmen. Im Bereich der

Gleichgewichtszone 1 (GGZ₁) hat der Adsorptionsprozess bereits stattgefunden und es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht. Die Ad- und Desorptionsraten sind hier gleich groß und die Konzentration in der Gasphase der Schüttung in dieser Zone entspricht der Konzentration am Eingang des Adsorbers. Am Ende des Prozesses nimmt dieser Bereich den kompletten Adsorber ein. [18]

Da Konzentrationen im Inneren eines Adsorbers nur unter hohem Aufwand zu messen sind, werden in der Praxis Durchbruchkurven verwendet, die über die Zeit aufgetragen sind. Bei diesen Kurven wird die Konzentration des Adsorptivs am Austritt des Adsorbers gemessen. In Abbildung 9 ist eine exemplarische Durchbruchskurve normiert auf die Eintrittskonzentration dargestellt. Zu Beginn des Experiments wird das Adsorptiv vollständig vom Festbett aufgenommen und es wird keine Konzentration in der Gasphase gemessen. Erreicht die Massentransferzone das Ende des Festbetts, steigt die gemessene Konzentration an. Dieser Zeitpunkt wird Durchbruchzeit t_{DB} genannt, bei der das Adsorbens die Durchbruchbeladung erreicht. Anschließend steigt die Konzentration an, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Zum Zeitpunkt des Gleichgewichts t_{GGW} entspricht die Eintrittskonzentration der Austrittskonzentration. Die Beladung des Adsorbens wird als Gleichgewichtsbeladung bezeichnet. [18]

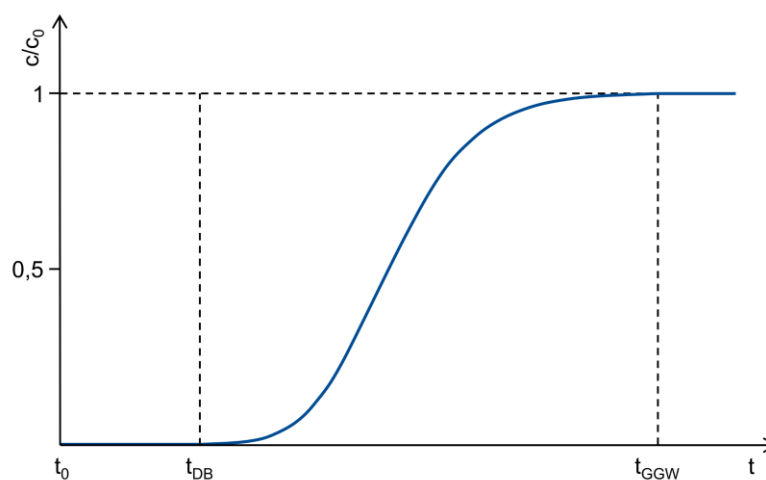


Abbildung 9: Konzentrationsverlauf einer charakteristischen Durchbruchskurve

Die Isothermensteigung hat einen invers proportionalen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront im Festbett. Eine geringe Isothermensteigung führt somit zu einer hohen, während eine große Isothermensteigung zu geringen Wanderungsgeschwindigkeiten führt. Aus einer konkaven Isotherme resultiert somit ein Aufsteilen der Massentransferzone, da Volumenelemente mit hohen Beladungen schneller durch den Adsorber wandern als Volumenelemente mit einer geringen Beladung. Dementsprechend folgt aus einer konvexen Isotherme ein Abflachen der Massentransferzone. [18,62] Die Geschwindigkeit des Stofftransports (physisorptive Stoffsysteme) bzw. der

chemischen Reaktion (chemisorptive Stoffsysteme) hat ebenfalls einen Einfluss auf die Steigung der Durchbruchkurve. Unter der Annahme konstanter Diffusionskoeffizienten bzw. konstanter Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktion ist die Diffusions- bzw. Adsorptionsgeschwindigkeit nur eine Funktion vom Konzentrations- bzw. Beladungsgradienten (siehe Formel 2.1). Der Konzentrations- bzw. Beladungsgradient sinkt mit zunehmender Beladung des Adsorbens, wodurch Volumenelemente mit hoher Beladung langsamer beladen werden als Volumenelemente mit geringer Beladung. Der kinetische Einfluss führt somit immer zu einer Verbreiterung der Massentransferzone. [18,63] Bei chemisorptiven Systemen ist der kinetische Einfluss aufgrund der sehr langsamen Reaktionskinetik häufig so ausgeprägt, dass es nicht möglich ist Gleichgewichtszustände innerhalb endlicher Versuchszeiten zu messen. Neben dem Einfluss der Thermodynamik und der Kinetik haben ebenfalls dispersive Effekte einen Einfluss auf die Steigung der Massentransferzone. Aufgrund von Inhomogenitäten in der Schüttung, die zu Änderungen des durchströmten Querschnitts führen, kann es zu radialen und axialen Geschwindigkeitsunterschieden in der Strömung kommen. Diese führen zu einer Vermischung und verbreitern die Massentransferzone auch ohne Adsorption. [53] In Kolonnen mit einem deutlich größeren Durchmesser als dem Partikeldurchmesser des Adsorbens kann die radiale Dispersion vernachlässigt werden. [18] Eine mathematische Quantifizierung der axialen Dispersion wird in Kapitel VII angegeben.

2.5 TPD-Experimente

Die Desorption von Atomen oder Molekülen von der Oberfläche eines Adsorbens erfordert immer eine Aktivierungsenergie, da die adsorbierten Teilchen sich in einem Potentialminimum befinden. Ein physisorptiv gebundenes Teilchen schwingt in einer flachen Potentialmulde und kann diese allein durch die Eigenschwingung wieder verlassen. Ein chemisorptiv gebundenes Teilchen hingegen befindet sich in einer deutlich tieferen Potentialmulde, weshalb die Aktivierungsenergie der Desorption in der Regel nicht durch die Eigenschwingungen überwunden werden kann. Zur Untersuchung der Chemisorption eignet sich die temperaturprogrammierte Desorption. Dazu wird eine beladene Probe kontinuierlich erhitzt und die Konzentration im Gasstrom gemessen. Die Desorptionsrate steigt, sobald die Temperatur soweit erhöht wurde, dass die Aktivierungsenergie der Desorption überwunden wird, wodurch die Beladung des Adsorbens abnimmt. Ab einer bestimmten Temperatur sinkt die Desorptionsrate wieder, da die Anzahl der auf der Probe verbleibenden Teilchen immer weiter abnimmt. Im Desorptionsspektrum, in dem die gemessene Konzentration im Gasstrom gegen die Temperatur aufgetragen ist, sind daher einzelne Peaks zu erkennen, aus denen Rückschlüsse auf die reaktionskinetischen Parameter der Desorption (Kapitel 4.2) gezogen werden können. [54] In Abbildung 10 ist ein beispielhafter Konzentrationsverlauf der

temperaturprogrammierten Desorption mit zwei Peaks abgebildet. Es lässt sich daraus schließen, dass zwei unterschiedliche chemisorptive Mechanismen mit unterschiedlicher energetischer Wertigkeit vorhanden sind.

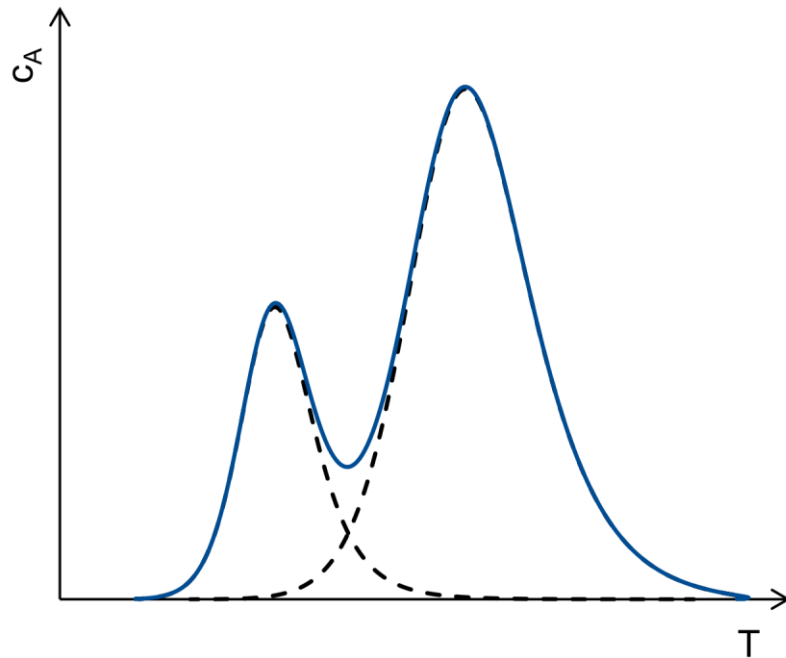


Abbildung 10: Beispielhafter Konzentrationsverlauf eines TPD-Experiments

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden das verwendete Stoffsystem, die Versuchsanlage, die Versuchsdurchführung, sowie der experimentelle Fehler und die Reproduzierbarkeit der Messungen beschrieben.

3.1 Materialien und Stoffsysteme

Das Adsorptiv in dieser Arbeit ist elementares Quecksilber in einem Stickstoffstrom als Trägergas. Als Adsorbentien werden zwei unterschiedliche Aktivkohlen verwendet.

Der als Trägergas verwendete Stickstoff wird über die bestehende Infrastruktur der Universität mit einer Reinheit von 99,999% und einen Taupunkt $< -80\text{ °C}$ bereitgestellt. Für die Untersuchung der Co-Adsorption von Wasser wird Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit $< 1,1\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ verwendet.

Quecksilber ist ein Metall der 12. Gruppe des Periodensystems, das im Vergleich zu den anderen Elementen dieser Gruppe (Zink und Cadmium) außergewöhnliche Eigenschaften besitzt. Es ist unter allen Elementen das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall, mit einem Schmelzpunkt bei $-38,83\text{ °C}$ und hat eine verhältnismäßig geringe elektrische Leitfähigkeit. Der Dampfdruck bei Raumtemperatur beträgt $0,1622\text{ Pa}$, wodurch sich unter den Annahmen des idealen Gasgesetzes eine Sättigung von ca. 13 mg m^{-3} bei Standardbedingungen ergibt. Die hohe Flüchtigkeit ist der Grund für die hohen Quecksilberkonzentrationen in Abgasen nach der Verbrennung von quecksilberhaltigen Brennstoffen. Die Pauling-Elektro negativität von Quecksilber beträgt 2,0 und ist die höchste unter den Zinkgruppenmetallen. Die erste Ionisierungsenergie von Quecksilber ist unter allen Nebengruppenmetallen am größten. [55]

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des Quecksilbers lassen sich durch die Elektronenkonfiguration ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$) erklären. Mit jedem weiteren Element innerhalb einer Periode nimmt die positive Kernladung des Atoms zu, wodurch die Elektronen in den Orbitalen stärker angezogen werden. Die Orbitale schrumpfen und fallen auf ein niedrigeres Energieniveau. Ein entgegengesetzter Effekt entsteht durch die zunehmende Besetzung der inneren Orbitale, da die äußeren Orbitale stärker von der Anziehung des Kerns abgeschirmt werden. In der sechsten Periode werden erstmals die großen und diffusen 4f-Orbitale mit vierzehn Elektronen besetzt. Durch die diffuse Elektronenverteilung in den großen 4f-Orbitalen werden die äußeren Orbitale schwächer abgeschirmt. Hieraus resultiert die Lanthanoidenkontraktion, die zu einer Verringerung des Atomradius durch die stärker angezogenen Elektronen in den äußeren Orbitalen führt. [9]

Die Elektronen der kernnahen s- und inneren p-Orbitale bewegen sich aufgrund der hohen Kernladungszahl von Hg^0 sehr schnell auf engen Bahnen um den positiv geladenen Atomkern. Bei diesen sehr hohen Geschwindigkeiten (die 1s-Elektronen erreichen im Mittel 58 % der Lichtgeschwindigkeit) kommt es gemäß der Relativitätstheorie zu einer Massenzunahme und damit zu einer zusätzlichen Kontraktion und Energiesenkung der kernnahen s- und p-Orbitale. Dieser Effekt ist bei den d- und f-Atomorbitalen weniger ausgeprägt, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in d- und f-Orbitalen in der Nähe der Atomkerne klein ist. Die relativistische Kontraktion der s- und p-Orbitale erhöht den Abschirmungseffekt der s- und p-Elektronen, wodurch dieser stärker ins Gewicht fällt als der Effekt der relativistischen d- und f-Orbitalkontraktion. Somit entsteht als Folge relativistischer Effekte eine relative d- und f-Orbitalexpansion. [9]

Bei Hg^0 sind alle Orbitale bis 6s vollständig besetzt, so dass die Ausbildung einer metallischen Bindung nur durch $6sp^3$ -Hybridisierung als Leitungsband mit hohem p-Anteil und den 5d-Orbitalen als Valenzband erfolgen könnte. Die Lanthanoidenkontraktion und der relativistische Effekt senken das Energieniveau des 6s-Orbitals und haben keinen Einfluss auf das unbesetzte 6p-Orbital. Die energetische Unähnlichkeit führt zu einer reduzierten $6sp^3$ -Hybridisierung und damit auch zu einer reduzierten Ausbildung eines Leitungsbandes oder einer metallischen Bindung. Stattdessen neigt Quecksilber – im Gegensatz zu seinen leichteren Homologen – zur Ausbildung deutlich kovalenter Bindungen. [9]

Als Adsorbentien werden in dieser Arbeit Aktivkohlen verwendet, die der Gruppe der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zugeordnet werden und aus verschiedenen organischen Ausgangsmaterialien, wie z. B. Holzkohle, Steinkohle, Torf oder Nussschalen hergestellt werden. [18] Das Ausgangsmaterial und der Aktivierungsprozess bestimmen die charakteristischen Eigenschaften der Aktivkohle und verleihen ihr eine poröse Struktur mit großer innerer Oberfläche. Durch thermische oder chemische Aktivierungsprozesse werden gezielt die Porenstruktur, das Porenvolumen, die Größe der inneren Oberfläche und die Oberflächenchemie beeinflusst. [18,64] In Abhängigkeit des Ausgangsmaterials und der Aktivierung variieren die Porendurchmesser zwischen 0,3 und mehreren tausend Nanometern, woraus eine innere Oberfläche zwischen 200 und 1800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ resultiert. Je nach Anwendungsfall wird Pulverkohle oder Aktivkohle in Form von zylindrischen Körnern, Granulat, Fasern oder Pellets eingesetzt. [65] Der Hauptbestandteil von Aktivkohle ist Kohlenstoff, daneben können Elemente wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Mineralien (Asche) vorhanden sein. Der Kohlenstoff liegt nach der Aktivierung überwiegend in seiner stabilsten Form als hexagonales Graphit vor. Während der thermischen Behandlung wird diese Struktur mit minimaler freier Energie und maximaler Stabilität bevorzugt ausgebildet. Dabei wird die strukturelle Ordnung durch Bewegung der Kohlenstoffatome zu Positionen mit geringerer Energie verbessert. Dieser Prozess wird als Graphitisierung bezeichnet. Bei einem

graphitisierbaren Ausgangsmaterial mit signifikanten strukturellen Defekten ist die Aktivierungsenergie für deren Eliminierung allerdings so hoch, dass strukturelle Veränderungen nicht vollständig ablaufen. Dieser kinetische Effekt ist bei den verwendeten Ausgangsmaterialien immer zu beobachten, wodurch die Herstellung graphitischer Strukturen von einkristalliner Qualität nicht möglich ist. [66] Durch Reaktionen mit Wasserstoff und Sauerstoff können saure oder basische Oberflächenoxide entstehen (Abbildung 11). Die gebundenen Heteroatome werden als aktive Zentren bezeichnet und bilden den polaren Anteil der ansonsten weitgehend unpolaren Aktivkohle. [67]

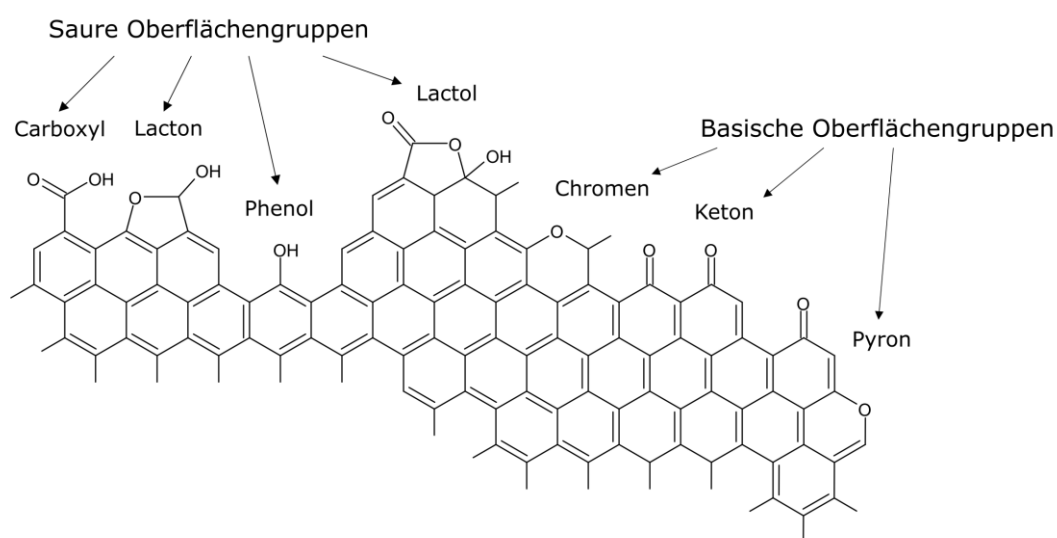


Abbildung 11: Saure und basische Sauerstofffunktionalitäten auf Kohlenstoffoberflächen in Anlehnung an [67]

Neben Wasserstoff und Sauerstoff sind auch Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Halogene als weitere Heteroatome vorhanden. An den aktiven Zentren können katalytische Reaktionen, Chemisorption und Adsorption von polaren Komponenten stattfinden. [18]

Bei der thermischen Aktivierung wird ein bereits verkohltes Ausgangsmaterial unter Wasserdampf- und/ oder Kohlendioxidatmosphäre auf 800 bis 1000 °C erhitzt. Die Porengrößen und Porenradialverteilung können durch Temperatur, Dauer der Gaseinwirkung und Zusammensetzung der Atmosphäre eingestellt werden. Aktive Zentren auf der Oberfläche der Aktivkohle entstehen je nach Atmosphäre durch die Reaktion von Wasser oder Kohlendioxid mit ungesättigten Kohlenstoffatomen. Die entstehenden Komplexe können als Kohlenmonoxid desorbieren oder als stabilisierte funktionelle Sauerstoffgruppen zurückbleiben. [66]

Für die chemische Aktivierung wird eine wasserentziehende Chemikalie (z. B. Phosphorsäure oder Kaliumhydroxid) mit unverkohltem, getrocknetem Ausgangsmaterial vermischt und unter Luftabschluss auf 300 – 600 °C erhitzt. Die chemische Aktivierung wird dabei fast ausschließlich an Holzkohle durchgeführt. Dabei hat die Phosphorsäure keinen Einfluss auf

die Graphitstruktur. In Abhängigkeit der Temperatur laufen unterschiedliche Reaktionen zwischen der Phosphorsäure und dem Ausgangsmaterial bevorzugt ab. Bei Temperaturen unter 150 °C wirkt die Phosphorsäure als saurer Katalysator für die Hydrolyse von glykosidischen Verbindungen in der Hemicellulose und Cellulose und zur Spaltung von Acryl-Ether-Bindungen im Lignin. Bei der sauren Hydrolyse von Etherbindungen werden Ketone gebildet. Bei Temperaturen zwischen 150 und 450 °C werden Phosphorsäureester an den Celluloseseitenketten unter Abspaltung von Wasser gebildet. Dies führt zu einer Ausdehnung der Struktur und zu Quervernetzungen. Bei Temperaturen über 450 °C werden die Phosphorsäureester thermisch instabil und aus der Porenstruktur eliminiert. Dabei kommt es zu einer Verringerung der Vernetzungsdichte, wodurch eine dichtere Struktur mit einer Reduzierung der Porosität entsteht. [66,68] Abbildung 12 zeigt mögliche Phosphat-Kohlenstoff-Komplexe auf Kohlenstoffoberflächen.

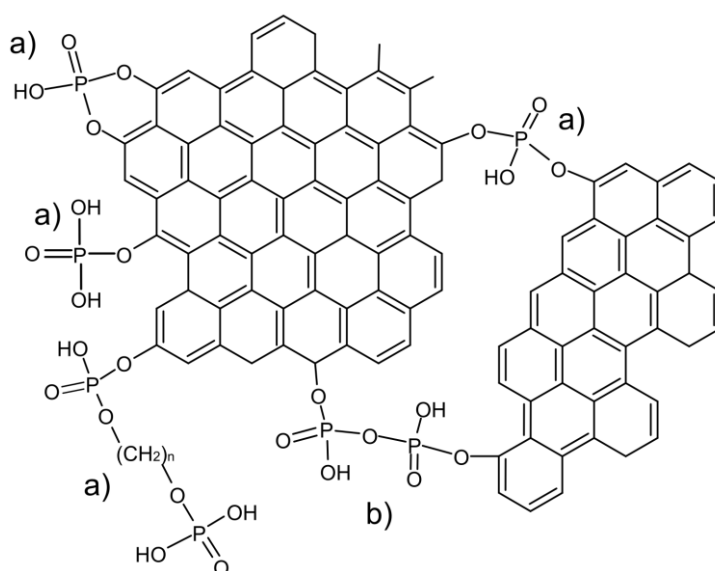


Abbildung 12: Phosphat-Kohlenstoff-Komplexe (a) phosphorkohlenstoffhaltige Ester, (b) pyrophosphat Spezies in Anlehnung an [68]

3.2 Modifikation und Charakterisierung der Aktivkohlen

Für die vorliegende Arbeit wurden die kommerziell eingesetzten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 verwendet, die vom Hersteller Carbon Service und Consulting GmbH & Co. KG bereitgestellt wurden. Die Aktivkohlen wurden thermisch mit Wasserdampf aktiviert und liegen in Granulatform mit einer Partikelgröße zwischen 1,6 und 2 mm vor. Die Aktivkohle Ak 04 wurde aus Anthrazit und die Aktivkohle Ak 05 aus Kokosnussschalen hergestellt. Die beiden Aktivkohlen wurden als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen ausgewählt, da Quecksilber mit diesen Aktivkohlen fast ausschließlich physisorptive Wechselwirkungen ausbildet. [69]

Zur gezielten Modifikation der Basiskohlen wurde eine Behandlung mit Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure durchgeführt. Dazu wurden 20 g der getrockneten Aktivkohle bei Raumtemperatur in einem Erlenmeyerkolben mit 200 ml Säure vermischt. Anschließend wurde der Kolben in einem Schüttelinkubator platziert und für drei Stunden mit 350 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Die Aktivkohle wurde im nächsten Schritt wiederholt mit vollständig entsalztem Wasser gewaschen, um Säure aus den Kornzwischenräumen und dem Porengefüge zu entfernen. Als Abbruchkriterium für die Wasserwäsche wird nach ASTM D5029-98 eine Leitfähigkeit des überstehenden Eluats $< 30 \mu\text{S cm}^{-1}$ nach zehn Stunden auf dem Schüttelinkubator definiert. Zur Modifikation mit Wasser wurden die Basis-Aktivkohlen für 20 Minuten mit deionisiertem Wasser bei 100 °C behandelt, gefolgt von Elutionsschritten zur Entfernung der gelösten Aschebestandteile bei Raumtemperatur. Der Waschprozess wurde beendet, wenn das überstehende Eluat nach einer Schüttelzeit von zehn Stunden eine Leitfähigkeit von $< 30 \mu\text{S cm}^{-1}$ aufwies. Die modifizierten Aktivkohlen werden im Folgenden als - H_2O , - 1 M HCl, - 10 M H_3PO_4 und - 10 M HNO_3 bezeichnet.

Zur Charakterisierung der Aktivkohlen wurden Elementaranalysen, Boehm-Titrationsen, Argon-Isothermen und Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop an den Basiskohlen und den modifizierten Aktivkohlen durchgeführt. Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung der verwendeten Aktivkohlen, die durch Elementaranalysen nach DIN 51719 [70], DIN 21663 [71] und DIN 13657 [72] von der Laboranalytik der Firma GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH bestimmt wurden.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Aktivkohlen

Aktivkohle	Rohstoff	Asche- gehalt	C	S	N	H	O
in m-% der Trockenmasse							
Ak 04	Anthrazit	10,70	87,40	0,24	0,32	0,53	0,80
Ak 04 - H ₂ O	Anthrazit	5,70	85,20	0,10	0,19	0,74	5,40
Ak 04 - 1M HCl	Anthrazit	7,50	89,20	<0,1	0,27	1,80	1,20
Ak 04 - 10M HNO ₃	Anthrazit	6,20	76,80	<0,1	0,40	0,14	16,10
Ak 04 - 10M H ₃ PO ₄	Anthrazit	6,10	91,40	0,10	0,20	1,30	0,90
Ak 05	Kokosnuss	2,90	90,40	0,44	0,23	0,51	5,50
Ak 05 - H ₂ O	Kokosnuss	<0,1	94,90	<0,1	0,25	0,54	4,30
Ak 05 - 1M HCl	Kokosnuss	0,40	92,60	<0,1	0,16	1,50	5,40
Ak 05 - 10M HNO ₃	Kokosnuss	0,30	74,30	<0,1	0,22	0,29	24,9
Ak 05 - 10M H ₃ PO ₄	Kokosnuss	0,60	92,20	<0,1	0,14	0,61	6,40

Neben dem Hauptbestandteil Kohlenstoff sind bei allen Aktivkohlen ebenfalls geringe Anteile Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff enthalten. Die Chlorgehalte der mit HCl modifizierten Materialien und die Phosphorgehalte der mit H_3PO_4 modifizierten Materialien sind weiter unten angegeben (Kapitel 5.1 und Kapitel 5.2). Die Basiskohle Ak 04 besitzt einen deutlich geringeren Sauerstoffanteil als die Basiskohle Ak 05. Der Sauerstoffanteil gibt an den Ausgangsmaterialien einen Hinweis auf funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle. Durch die Modifikation mit Salpetersäure steigt der Sauerstoffanteil bei beiden Aktivkohlen deutlich an. Die Modifikation mit Wasser erhöht den Sauerstoffanteil nur an der Aktivkohle Ak 04. Die anderen Modifikationen haben keinen signifikanten Einfluss auf den Sauerstoffanteil. Der Ascheanteil wird durch die Modifikation reduziert. Die noch vorhandene Asche ist entweder nicht zugänglich oder besteht aus nicht säurelöslichen Bestandteilen. Aus einem Vergleich der Elementaranalysen zwischen den Ausgangsmaterialien und den modifizierten Aktivkohlen lassen sich Rückschlüsse auf die Veränderung der Aktivkohleoberfläche ziehen, da die Modifikationen nur auf die Oberfläche der Materialien einwirken.

Zur quantitativen Bestimmung der sauren Oberflächenoxiden wurden Boehm-Titrationen der Ausgangsmaterialien und der mit HNO_3 und H_2O modifizierten Aktivkohlen angefertigt. Die Titrationen wurden von Frau Elsner durchgeführt. Die Methode beruht auf der selektiven Neutralisierung der funktionellen Sauerstoffgruppen durch vier unterschiedlich starke Basen ($\text{NaOH} > 0,25\text{M}$, $\text{NaOH} 0,05\text{ M}$, Na_2CO_3 und NaHCO_3). Natriumhydrogencarbonat neutralisiert als schwächste Base die stärksten sauren Gruppen, die Carboxylgruppen. Natriumcarbonat neutralisiert zusätzlich Lacton- bzw. Lactolgruppen. Phenolgruppen werden zusätzlich mit $0,05\text{ M}$ Natriumhydroxid und Carbonylgruppen mit $> 0,25\text{ M}$ Natriumhydroxid neutralisiert. [73] Abbildung 13 zeigt die Stoffmengenäquivalente der einzelnen sauren Oberflächenoxide der Basiskohlen und der mit H_2O und HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts).

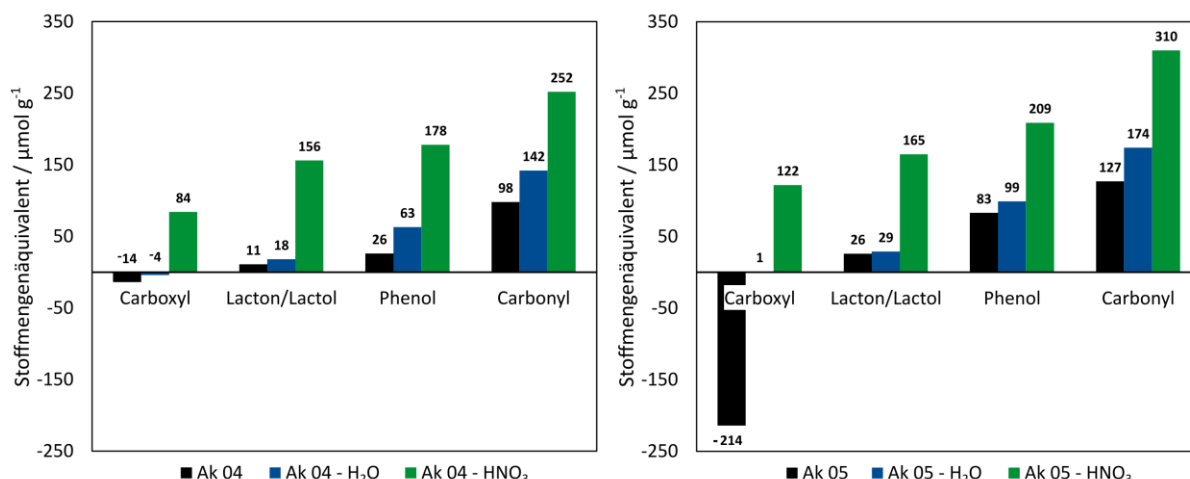


Abbildung 13: Saure Oberflächenoxide der Basiskohlen und der mit H₂O und HNO₃ modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Ergebnisse der Boehm-Titrations zeigen, dass auf der Basiskohle Ak 05 mehr funktionelle Sauerstoffgruppen vorhanden sind als auf der Basiskohle Ak 04. Die Anzahl der sauren Oberflächenoxiden nimmt durch die Modifikation mit Wasser leicht und durch die Modifikation mit HNO₃ deutlich zu. Aktivkohlen können neben den bei der Boehm-Titration ermittelten sauren Oberflächenoxiden auch basisch reagierende Aschebestandteile und weitere basisch reagierende Oberflächengruppen aufweisen (Abbildung 11). Dabei führen basisch reagierende Aschebestandteile und Gruppen zu einer Unterschätzung der sauren oxidischen Oberflächengruppen. Die Stoffmengen der verschiedenen Oberflächenoxide werden allerdings mit Ausnahme der Carboxylgruppen aus der Differenz zweier Basenverbräuche berechnet, wodurch der Ascheinfluss eliminiert wird. Dies sorgt dafür, dass nur die berechnete Stoffmenge der Carboxylgruppen fehlerhaft ist, was sogar zu negativen Werten bei der Basis-Aktivkohle führt.

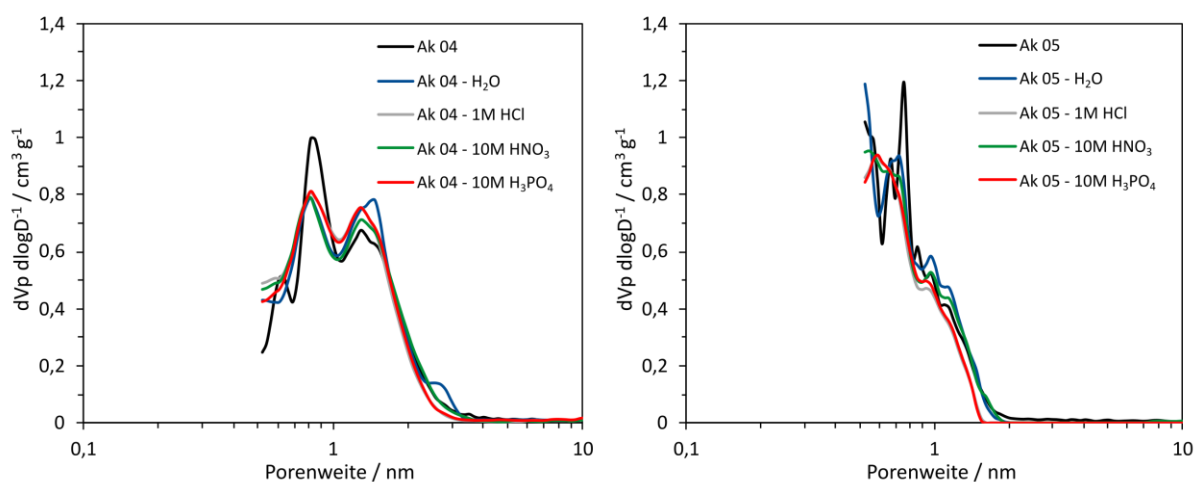
Zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften wurden Argon-Isothermen bei 87 K mit dem volumetrischen Messgerät Autosorb iQ3 (Quantachrome Instruments) aufgenommen. Die Messungen der Argon-Isothermen wurden von Herrn Mauer und Frau Gehrke durchgeführt. Die Porenweitenverteilung wurde mit der quench-solid density functional theory (QSDFT) unter Annahme schlitzförmiger Poren bestimmt. [73,74] Die spezifische Oberfläche wurde mit der Brunauer-Emmert-Teller (BET) Methode nach DIN ISO 9277 [75] berechnet. Das Gesamtporenvolumen wurde nach der Gurvich-Regel bei $p/p_0 = 0,98$ und das Mikroporenvolumen nach der Dubinin-Radushkevich Methode gemäß DIN 66132 [76] berechnet. [77] In Tabelle 3 und Tabelle 4 und sind die strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen aufgelistet und in Abbildung 14 sind die Porenweitenverteilung der Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) abgebildet.

Tabelle 3: Strukturelle Eigenschaften der Basiskohle und der modifizierten Aktivkohlen Ak 04

Eigenschaft	Ak 04	Ak 04 - H ₂ O	Ak 04 - 1M HCl	Ak 04 - 10M HNO ₃	Ak 04 - 10M H ₃ PO ₄
BET-Oberfläche in m ² g ⁻¹	950	974	999	978	983
Gesamtes Porenvolumen in cm ³ g ⁻¹	0,433	0,453	0,459	0,465	0,456
Mikroporenvolumen in cm ³ g ⁻¹	0,365	0,366	0,375	0,376	0,369

Tabelle 4: Strukturelle Eigenschaften der Basiskohle und der modifizierten Aktivkohlen Ak 05

Eigenschaft	Ak 05	Ak 05 - H ₂ O	Ak 05 - 1M HCl	Ak 05 - 10M HNO ₃	Ak 05 - 10M H ₃ PO ₄
BET-Oberfläche in m ² g ⁻¹	930	1006	918	958	921
Gesamtes Porenvolumen in cm ³ g ⁻¹	0,376	0,398	0,359	0,384	0,360
Mikroporenvolumen in cm ³ g ⁻¹	0,354	0,384	0,345	0,363	0,355

**Abbildung 14:** Porenweitenverteilungen der Basiskohlen und der modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Aktivkohlen besitzen viele kleine und große Mikroporen. Poren mit einem Durchmesser < 0,56 nm können durch die aufgenommenen Isothermen nicht aufgelöst werden. Da die Kurvenverläufe bei einer Porenweite von 0,56 nm nicht auf der x-Achse liegen, ist dies ein Indiz für kleinere Mikroporen. Die berechneten strukturellen Eigenschaften und die Porenweitenverteilungen zeigen, dass die Modifikationen keine signifikanten Auswirkungen auf die strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen haben.

Abbildung 15 zeigt REM-Bilder der Basiskohlen und der modifizierten Aktivkohle Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts), aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ JSM-7500F der Firma Joel. Die Messungen mit dem REM wurden am IUTA (Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.) von Herrn Stahlmecke durchgeführt.

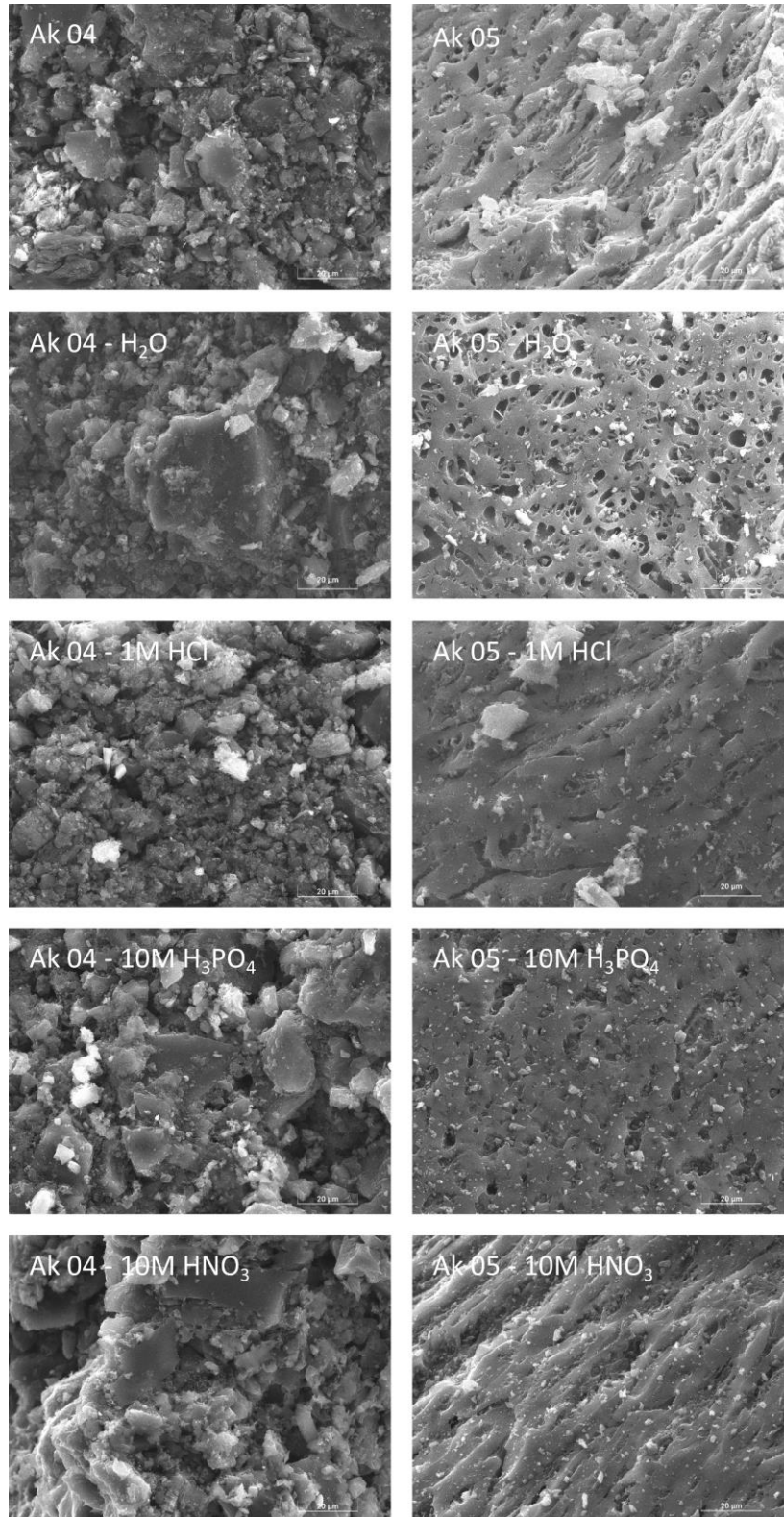


Abbildung 15: REM-Bilder der Basiskohlen und der modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Oberfläche der Aktivkohle Ak 04 besteht aus einzelnen Platten, während die Aktivkohle Ak 05 eine faserige Struktur aufweist. Die unterschiedliche Morphologie ist auf die verschiedenen Ausgangsmaterialien zurückzuführen (Ak 04: Anthrazit, Ak 05: Kokosnussschale). Die REM-Aufnahmen bestätigen, dass die Oberflächen der Aktivkohlen durch die Modifikationen nicht wesentlich verändert werden.

3.3 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage ist schematisch und fotografisch in Abbildung 16 dargestellt. Sie setzt sich aus der Gasmischstrecke (blauer Rahmen), dem Reaktor (grüner Rahmen), der Analytik (schwarzer Rahmen) und der Abgasaufbereitung (grauer Rahmen) zusammen.

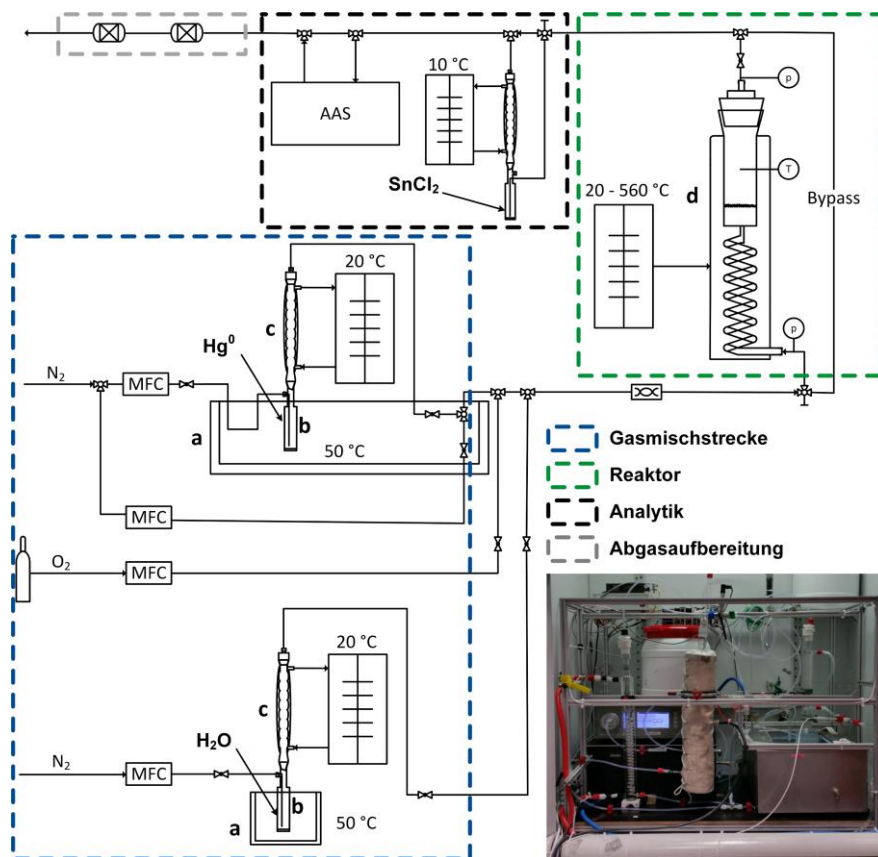


Abbildung 16: Schematische und fotografische Darstellung der Versuchsanlage; a = Wasserbad, b = Verdampfer, c = Kühler, d = temperierter Reaktor; AAS = Atomabsorptionsspektrometer

Aus Sicherheitsgründen wurde die gesamte Versuchsanlage in einem Digestorium aufgebaut und die Raumluft im Labor kontinuierlich überprüft. Während der gesamten Bearbeitungszeit wurde keine messbare Hg⁰-Konzentration außerhalb des Abzugs detektiert. Als Material für Rohre, Dreiwegeventile, T-Stücke und Ventile wurden die Polymere PFA und PTFE verwendet, da diese inerte Eigenschaften gegenüber Quecksilber aufweisen. [78,79][83]

Gasmischstrecke

In der Gasmischstrecke wird die Zusammensetzung des Gases durch vier thermische Massenflussregler (engl. Mass Flow Controller, MFC) der Firma Bronkhorst eingestellt. Die Arbeitsbereiche der verwendeten MFCs sind in Tabelle 5 aufgeführt. Elementares Quecksilber und Wasser werden über ein Verdampfer-Kühler-System in die Gasphase dosiert. Im Verdampfer wird das Adsorptiv auf 50 °C erwärmt und in den Stickstoffstrom verdampft. Im darüberliegenden Kühler wird der Gasstrom auf 20 °C abgekühlt, wodurch Teile des Adsorptivs kondensieren und zurück in den Verdampfer fließen. Die Konzentration im gesättigten Dampf hinter dem Kühler ergibt sich aus dem Sättigungsdampfdruck bei 20 °C (Quecksilber: 13344 $\mu\text{g m}^{-3}$, Wasser: 2,337 kPa). [80] Die Temperatur im Digestorium ist stets höher als 20 °C, um Kondensation von Wasser oder Quecksilber in den Rohrleitungen hinter dem Kühler zu verhindern. Der Volumenstrom des Trägergases wird bei den Versuchen konstant auf 2 L min⁻¹ eingestellt. Durch eine Variation der Stickstoffströme, die durch die Verdampfer-Kühler-Systeme fließen, lassen sich Quecksilberkonzentrationen zwischen 0 und 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$ und Wasserpartialdrücke zwischen 0 und 2,337 kPa einstellen. Mit Hilfe eines weiteren MFCs kann der Sauerstoffanteil zwischen 0 und 40 vol.-% variiert werden. Ein statischer Mischer homogenisiert das Gasgemisch vor Eintritt in den Reaktor.

Tabelle 5: Arbeitsbereiche der thermischen Massenflussreglern

Verwendung	Arbeitsbereich in L _N min ⁻¹
Trägergas	0 – 15
Dosierung Quecksilber	0 – 1
Dosierung Sauerstoff	0 – 1
Dosierung Wasser	0 – 5

Reaktor

Der Reaktor besteht aus einer Rohrschlange zur Temperierung des eintretenden Gasstroms und einem Festbett, in dem die Adsorption stattfindet. Beide befinden sich in einer Heizmanschette, durch die Temperaturen von bis zu 560 °C eingestellt werden können. Aufgrund der hohen Temperaturen ist der Reaktor vollständig aus Quarzglas gefertigt. Der Adsorber ist 12 cm hoch, besitzt einen Durchmesser von 2 cm und erfüllt somit die allgemeinen technischen Auslegungsregeln, die ein Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 4:1 vorschreiben. [60] Zur Minimierung von Wandeffekten beträgt das Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Adsorbenspartikel (Körnung: 1,6 bis 2 mm) und dem Durchmesser des Adsorbers mindestens 10:1. [81] Die Temperatur innerhalb des Reaktors wird an acht Messstellen mit einem Multipoint-Thermoelement vom Typ K mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C bestimmt. Die Desorptionstemperatur wird in den folgenden TPD-Experimenten auf

der X-Achse dargestellt und ergibt sich aus dem Mittelwert der acht gemessenen Temperaturen. Zur thermischen Prozessüberwachung sind Temperatursensoren vom Typ PT100 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ an der Außenseite des Reaktors, den Auslassstellen der Kühler, dem Wasserbad und der Umgebungsluft verbaut.

Analytik

Die Analytik besteht aus einer Waschflasche zur Reduktion von Quecksilberverbindungen zu elementarem Quecksilber sowie einem Atomabsorptionsspektrometer zur Detektion von elementarem Quecksilber. Bei der Adsorption von elementarem Quecksilber an funktionellen Oberflächengruppen können anorganische Quecksilberverbindungen mit Quecksilber in den Oxidationsstufen +II und +I entstehen, die vom Messgerät nicht detektiert werden können. Nach DIN 12846 [82] wird eine Zinn(II)-chlorid-Lösung verwendet, um die aus den anorganischen Verbindungen entstehenden Ionen Hg^{2+} und Hg^{+} zu Hg^0 zu reduzieren. Der Gasstrom wird vor dem Messgerät entweder durch die Zinn(II)-chlorid-Lösung oder einen Bypass geleitet, wodurch zwischen der Hg^0 - und der Hg_{total} -Konzentration unterschieden werden kann. Ist der Hg^0 Konzentrationsverlauf identisch zum Hg_{total} -Konzentrationsverlauf, wird im folgenden Ergebnisteil nur die Hg^0 -Konzentrationskurve dargestellt.

Die Quecksilberkonzentration wird mit dem Atomabsorptionsspektrometer VM 3000 der Firma Mercury Instruments GmbH gemessen. Ein schematischer Aufbau des Messgeräts ist in Abbildung 17 dargestellt.

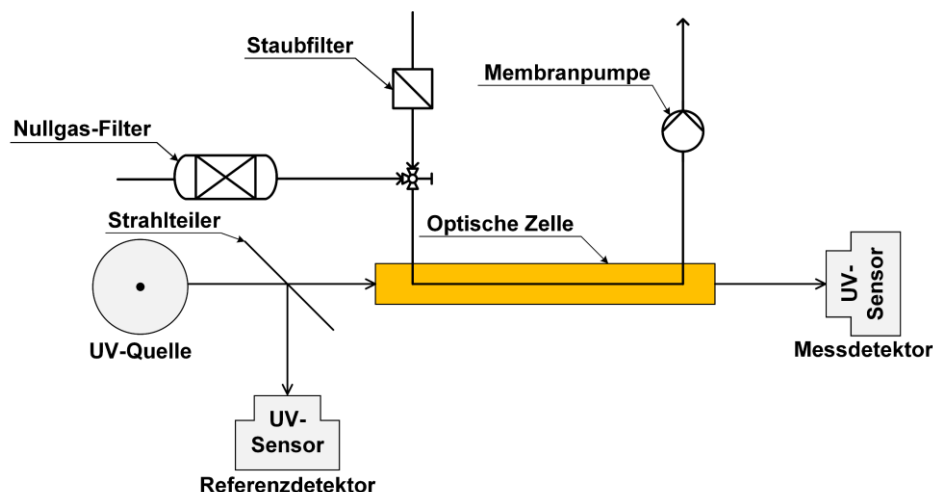


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers

Mit einer Membranpumpe wird kontinuierlich ein Gasstrom von ca. 1 L min^{-1} durch eine auf $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierte Küvette aus Quarzglas geleitet. Eine hochfrequenzangeregte Hg-Niederdrucklampe dient als UV-Quelle und sendet UV-Licht mit einer Wellenlänge von $253,7 \text{ nm}$ durch einen Strahlenteiler und die optische Zelle. Am Ende der Zelle wird die

Intensität des Lichts mit einem SiC-Photometer bestimmt. Ein weiterer UV-Sensor dient zur Regulierung der Hg-Niederdrucklampe. Durch eine Nullpunktjustierung, bei der aufbereitete Umgebungsluft angesaugt wird, wird ein Referenzwert für die Intensität bestimmt. Die Quecksilberkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$ oder ppb wird dann aus der im Sekundentakt gemessenen Intensität mit dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt.

$$E = \varepsilon \cdot c_{Hg} \cdot d_{Kuv} = \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) \quad 3.1$$

Dabei bezeichnet E die Extinktion, ε den Extinktionskoeffizienten, c_{Hg} die Hg^0 Konzentration, d_{Kuv} die Wegstrecke des Lichts durch die Küvette, I_0 die Intensität des Lichts bei der Nullpunktjustierung und I_1 die Intensität des Lichts zum Zeitpunkt der Messung.

Abgasaufbereitung

Zur Aufbereitung des quecksilberhaltigen Gasstroms werden zwei in Reihe geschaltete Adsorber mit schwefelimprägnierter Aktivkohle verwendet. Während der Bearbeitungszeit wurde kein Quecksilber im Abgas hinter den Adsorbern detektiert.

3.4 Versuchsdurchführung

Vor Beginn eines Experiments wird die Aktivkohle für zwei Stunden in einem Ofen bei $175\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt, um Restbeladungen von physisorptiv gebundenem Wasser zu entfernen. Anschließend wird der Reaktor mit der Aktivkohle befüllt und mit reinem Stickstoff (Taupunkt $< -80\text{ }^\circ\text{C}$) gespült. Der gesamte Gasstrom wird nach Erreichen der Versuchstemperatur über den Bypass zum Atomabsorptionsspektrometer geführt. Die benötigte Adsorptivkonzentration wird eingestellt und gemessen, bis sie über einen Zeitraum von mindestens 20 Minuten konstant bleibt. Anschließend wird der Stoffstrom in den Adsorber geleitet und das Experiment gestartet. Ein Experiment lässt sich in drei Abschnitte unterteilen: Adsorption, Konzentrationswechseldesorption (CSA) und temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Im Adsorptionsteil wird der quecksilberhaltige Stickstoffstrom für eine definierte Versuchszeit von einer Stunde über die Schüttung geleitet. Die Quecksilberbeladung des Adsorbens X kann durch eine Integration der Fläche zwischen Eintrittskonzentration und Austrittskonzentration berechnet werden. Unter den Annahmen, dass nur Quecksilber adsorbiert wird und die Dichte des Gases am Eingang des Adsorbers der Dichte am Ausgang des Adsorbers entspricht, ergibt sich aus der globalen Massenbilanz um den Adsorber für die Beladung:

$$X = \frac{m_{Hg,Ads}}{m_s} = \frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)} \right) \cdot \Delta t_i \quad 3.2$$

Dabei bezeichnet $m_{Hg,Ads}$ die Masse des Adsorptivs, m_s die Masse des Adsorbens und c_{Hg} die Quecksilberkonzentration. Während der Adsorption können zusätzlich Sauerstoff oder Wasser in die Gasphase dosiert werden. Im zweiten Teil des Experimentes erfolgt eine Konzentrationswechseldesorption, bei der die Aktivkohle mit einem reinen Stickstoffstrom gespült wird, bis kein Quecksilber mehr detektiert wird. Es wird angenommen, dass physisorptiv gebundene Quecksilberatome während des Spülvorgangs desorbieren, chemisorptive Bindungen hingegen – aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen – bestehen bleiben. Anschließend beginnt die temperaturprogrammierte Desorption, bei der das chemisorptiv gebundene Quecksilber desorbiert. Dazu wird die Temperatur mit konstanter Heizrate bis auf 560 °C erhöht. Ein beispielhaftes Temperaturprofil der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente (links) und ein Desorptionsprofil des chemisorptiv gebundenen Quecksilbers (rechts) sind in Abbildung 18 dargestellt.

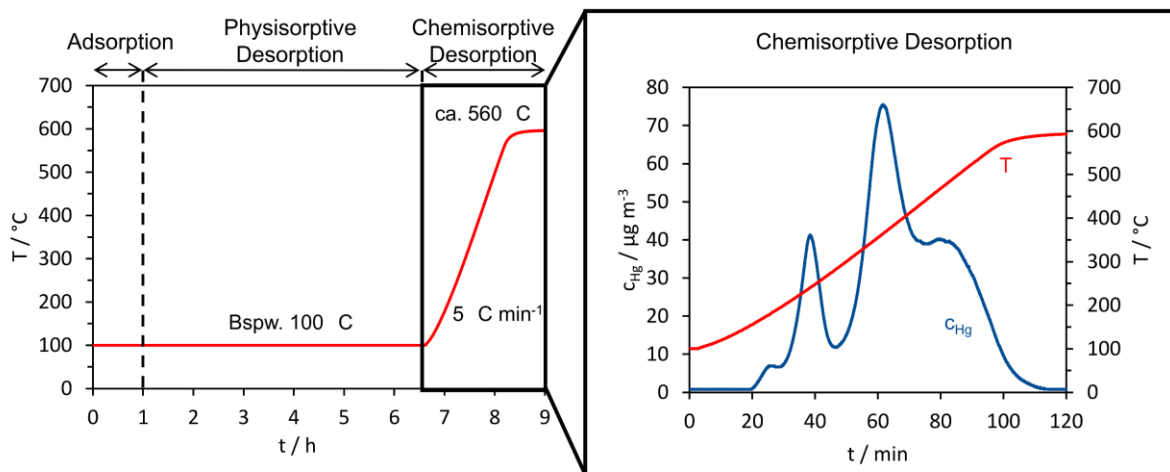


Abbildung 18: Beispielhafter Temperatur- (links) und Konzentrationsverlauf (rechts) während eines Ad- und Desorptionsversuch mit CSA und TPD

Die desorbierte Masse des Quecksilbers bezogen auf die Masse des Adsorbens während der Konzentrationswechseldesorption X_{CSA} und der Temperaturwechseldesorption X_{TPD} lassen sich über Gleichung 3.2 berechnen. Die Eingangskonzentration $c_{Hg,ein}$ entspricht dabei der Nulllinie des Messgeräts. Das Massenverhältnis aus Desorption (CSA und TPD) und Adsorption kann mit Gleichung 3.3 berechnet werden:

$$\zeta_{Des,Ads} = \frac{X_{CSA} + X_{TPD}}{X_{Ads}} \cdot 100\% \quad 3.3$$

3.5 Fehlerdiskussion

Im Folgenden wird der systematische und statistische Messfehler quantifiziert, der bei den gemessenen Durchbruchkurven und den gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimenten,

sowie bei den berechneten Beladungen auftritt. Dazu werden zunächst die Abweichungen bei der Konzentrationsbestimmung beschrieben, anschließend werden die experimentellen Unsicherheiten mathematisch ermittelt und abschließend wird die Reproduzierbarkeit durch Wiederholungsmessungen überprüft. Es wird grundsätzlich zwischen systematischen und statistischen Messfehlern differenziert. Systematische Messfehler erzeugen eine einseitige und konstante Abweichung vom wahren Messwert, die z. B. durch eine ungenaue Kalibrierung des Messgerätes oder eine fehlerhafte Bereitstellung der Volumenströme entstehen kann. Statistische Messfehler ergeben sich hingegen aus der zufälligen Abweichung von Einzelwerten bei wiederholten Messungen, die sich in einer Gaußverteilung um einen zentralen Wert verteilen.

3.5.1 Messunsicherheit bei der Konzentrationsbestimmung

Zur Quantifizierung des systematischen Fehlers bei der Bereitstellung eines quecksilberhaltigen Stickstoffstroms wurden in Leerrohrmessungen verschiedene Konzentrationsstufen eingestellt und die Konzentration über einen Zeitraum von 15 Minuten gemessen. In Abbildung 19 (links) sind die gemessenen Konzentrationen im Bereich von 0 bis $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ in Abhängigkeit der Zeit und die berechneten Mittelwerte im Vergleich zur kalkulierten Konzentration (rechts) dargestellt.

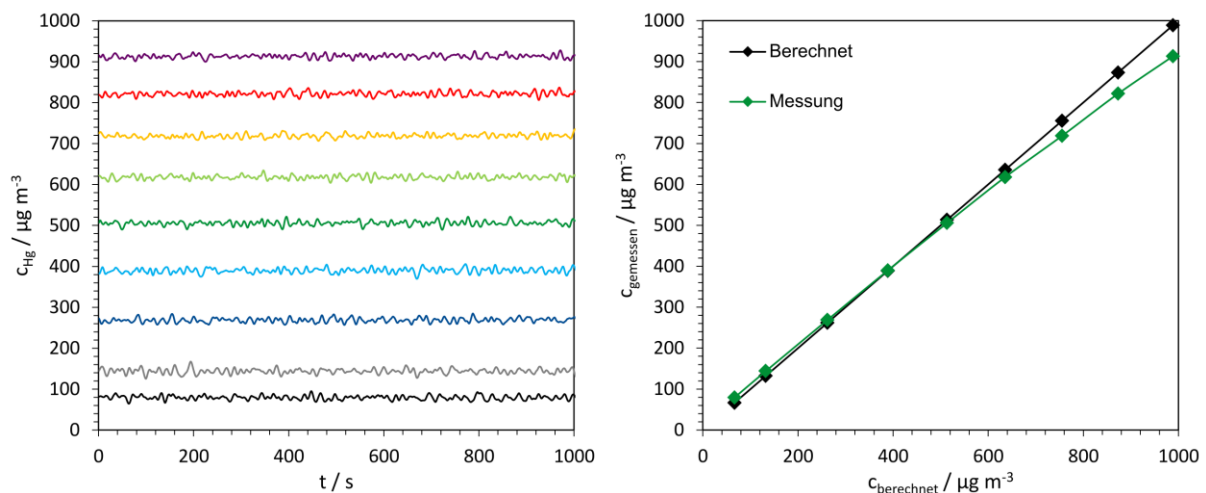


Abbildung 19: Hg^0 -Konzentrationsstufen bei Leerrohr-Messungen (links) und Vergleich der kalkulierten und gemessenen Konzentration (rechts)

Die berechnete Konzentration ergibt sich – wie oben beschrieben – aus dem Sättigungsdampfdruck von Quecksilber bei 20°C und einer Massenbilanz um den Mischpunkt. Die gemessenen Mittelwerte liegen bei hohen Konzentrationen unterhalb der berechneten Konzentration, wobei die Abweichungen vom berechneten Wert mit steigender Konzentration zunehmen. Dieser Effekt lässt sich durch das absorptionsspektrometrische Messprinzip

(Gleichung 3.1) unter Berücksichtigung der Stör- und Streustrahlung I_s erklären. Es ergibt sich für das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c_A \cdot d_{Kuv} = \log \left(\frac{I_0 + I_s}{I_1 + I_s} \right) \quad 3.4$$

Dementsprechend beeinflusst die Stör- und Streustrahlung das Messergebnis stärker bei geringen Intensitäten I_1 und somit hohen Konzentrationen. Zur Minimierung des systematischen Fehlers werden Kalibrierungsmessungen durchgeführt. Die Differenz zwischen experimentellem und berechnetem Wert wird über eine Korrekturfunktion beschrieben. Im Bereich geringer Konzentrationen beschreibt die Korrekturfunktion den Verlauf der Abweichung allerdings nicht perfekt, weshalb der systematische Fehler nicht vollständig eliminiert werden kann. Während der gesamten Promotionszeit lag der berechnete systematische Restfehler für die Bereitstellung des quecksilberhaltigen Stickstoffstroms unterhalb von $\left(\frac{\Delta c_{Hg}}{c_{Hg}} \right)_{sys} = 2\%$. Aus der Standardabweichung der einzelnen Konzentrationsstufen (Abbildung 19 links) ergibt sich der statistische Messfehler, welcher maximal $\left(\frac{\Delta c_{Hg}}{c_{Hg}} \right)_{stat} = 6,82\%$ betrug. Der systematische und statistische Fehler ist der maximale Fehler bei der Bestimmung der Quecksilberkonzentration und umfasst somit die Abweichungen der analytischen Einheit, der Kondensationstemperatur und der Massendurchflussregler. Die Summe aus statistischem und systematischem Fehler ergibt den gesamten Messfehler bei der Hg^0 Konzentrationsmessung von $\left(\frac{\Delta c_{Hg}}{c_{Hg}} \right)_{sys} = 8,82\%$.

3.5.2 Fehler bei der Berechnung von Beladungen

Für die Berechnung des systematischen Fehlers bei der Berechnung von Beladungen wird der Einfluss der einzelnen Prozessgrößen ermittelt. Die Ungenauigkeiten der Massenstromregler können vernachlässigt werden, da diese – wie oben beschrieben – bereits im systematischen Fehler der Quecksilberkonzentration enthalten sind. Folglich resultiert der systematische Fehler bei der Berechnung von Beladungen ausschließlich aus der Konzentrationsmessung und der Wägung (vgl. Gleichung 3.2). Der maximale systematische Fehler bei der Berechnung von Beladungen setzt sich zusammen aus der Summe der systematischen Fehler, die durch die einzelnen Prozessgrößen verursacht werden:

$$\left(\frac{\Delta X}{X} \right)_{Sys,Max} = \left(\frac{\Delta X}{X} \right)_{Sys,Masse} + \left(\frac{\Delta X}{X} \right)_{Sys,Konz} \quad 3.5$$

Zunächst wird zunächst der Einfluss des systematischen Fehlers bei der Hg^0 Konzentrationsmessung bestimmt. Aus der Massenbilanz unter Berücksichtigung von $\left(\frac{\Delta c}{c} \right)_{sys}$ ergibt sich:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{Sys,Konz} = \frac{\frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \frac{c_{Hg,ein} \cdot \left(1 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{Sys}\right) - c_{Hg,aus} \cdot \left(1 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{Sys}\right)}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus} \cdot \left(1 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{Sys}\right)}{\rho_G}\right)} \cdot \Delta t_i - \frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i}{\frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i} \quad 3.6$$

Unter der Annahme, dass im Spurenbereich gemessen wird und der absolute Fehler der Konzentrationsmessung dementsprechend klein ist, kann der systematische Fehler im Nenner der Summation vernachlässigt werden. Da der systematische Fehler unabhängig von Zeit und Konzentration ist, kann der Term vor die Summation gezogen werden. Mit diesen Annahmen erhält man:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{Sys,Konz} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{Sys}\right) \cdot \frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i - \frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i}{\frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i} = \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{Sys} \quad 3.7$$

Für den Einfluss des systematischen Fehlers bei der Wägung ergibt sich aus der Massenbilanz unter Berücksichtigung von $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Sys}$:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{Sys,Masse} = \frac{\frac{\dot{V}_G}{m_s \left(1 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Sys}\right)} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i - \frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i}{\frac{\dot{V}_G}{m_s} \cdot \sum_{t=0}^{t=T} \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus}}{\rho_G}\right)}\right) \cdot \Delta t_i} = \frac{-\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Sys}}{1 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Sys}} \quad 3.8$$

Der Fehler bei der Berechnung von Beladungen aufgrund des systematischen Fehlers der Wägung ist somit nicht exakt symmetrisch. Der maximale systematische Fehler setzt sich aus dem systematischen Fehler aufgrund der Ungenauigkeit der Wägung und dem systematischen Fehler aufgrund der Bestimmung der Quecksilberkonzentration zusammen:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{Sys,Max} = \left(\frac{\Delta c_{Hg}}{c_{Hg}}\right)_{Sys} + \frac{-\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Sys}}{1 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Sys}} \quad 3.9$$

Mit der Ungenauigkeit der Wägung von $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{Sys} = \left(\frac{\pm 0,02g}{m}\right)_{Sys}$ ergibt sich der maximale systematische Fehler für die Berechnung der Beladung bei Adsorptionsversuchen mit der geringsten Adsorbensmasse zu:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{Sys,Max,Unten} &= -0,02 + \frac{-\left(\frac{0,02g}{0,6g}\right)}{1 + \left(\frac{0,02g}{0,6g}\right)} = -5,226 \% \\ \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{Sys,Max,Oben} &= 0,02 + \frac{-\left(\frac{-0,02g}{0,6g}\right)}{1 + \left(\frac{-0,02g}{0,6g}\right)} = 5,448 \% \end{aligned} \quad 3.10$$

Der statistische Messfehler lässt sich mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung quantifizieren. Aus den statistischen Unsicherheiten Δx_n multipliziert mit der partiellen Ableitung der Einflussgröße $\frac{\partial f}{\partial x_n}$ ergibt sich für eine Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ von n unabhängigen Einflussgrößen die allgemeine Form: [83]

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n\right)^2} \quad 3.11$$

Die Eingangskonzentration ist kein kontinuierlich aufgezeichneter Wert, sondern ein arithmetischer Mittelwert der Konzentration im Bypass unmittelbar vor dem Beginn des Experiments. Die Abweichungen des arithmetischen Mittelwerts sind über die gesamte Messdauer konstant. Bei den Desorptionsexperimenten entspricht die Eintrittskonzentration über die gesamte Messzeit der Nulllinie des Messgeräts, sodass der statistische Messfehler der Eingangskonzentration vernachlässigt werden kann. Der statistische Messfehler Zeitmessung wird ebenfalls vernachlässigt. Mit diesen Annahmen ergibt sich für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen folgende Gauß'sche Fehlerfortpflanzung:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = \sqrt{\left(\frac{\frac{\partial X}{\partial m}}{X} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial c_{aus,1}}}{X} \cdot \Delta c_{aus,1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\frac{\partial X}{\partial c_{aus,n}}}{X} \cdot \Delta c_{aus,n}\right)^2} \quad 3.12$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.2, Umstellen und Differenzieren erhält man:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{stat} = \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\left(\frac{c_{Hg,aus,i}}{\rho_G} \cdot (c_{Hg,ein} - \rho_G) \right)^2}{\left(\frac{c_{Hg,aus,i}}{\rho_G} \right)^2} \right) \cdot \left(\frac{\Delta c_{Hg,aus}}{c_{Hg,aus}} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{c_{Hg,ein} - c_{Hg,aus,i}}{\left(1 - \frac{c_{Hg,aus,i}}{\rho_G} \right)} \right)^2} \quad 3.13$$

Unter Berücksichtigung der Reproduzierbarkeit der Waage $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_{stat} = 0,01 g$ aus Herstellerangaben ergibt sich für ein beispielhaftes Stoffsystem – Hg⁰ an mit 10 M Salpetersäure modifizierter Aktivkohle Ak 05 ein maximaler statistischer Fehler von 1,45 %.

Der gesamte maximale Messfehler ergibt sich aus der Addition von systematischem und statistischem Fehler und beträgt für das hier aufgeführte Stoffsystem $\left(\frac{\Delta X}{X}\right) = 6,898\%$.

3.6 Reproduzierbarkeit

Die experimentelle Messungenauigkeit wurde neben der mathematischen Berechnung ebenfalls durch Wiederholungsmessungen untersucht. Abbildung 20 zeigt fünf Durchbruchskurven der Adsorption von Hg^0 an der mit 10 M Salpetersäure modifizierten Aktivkohle Ak 05. Die Konzentrationskurven besitzen einen nahezu identischen Verlauf. Die berechneten Beladungen nach der einstündigen Adsorption ($X_1 = 9,471 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_2 = 9,405 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_3 = 9,201 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_4 = 9,372 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_5 = 9,353 \mu\text{g g}^{-1}$) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Standardabweichung von 0,95 %, die deutlich unter dem berechneten Wert für den statistischen Fehler liegt.

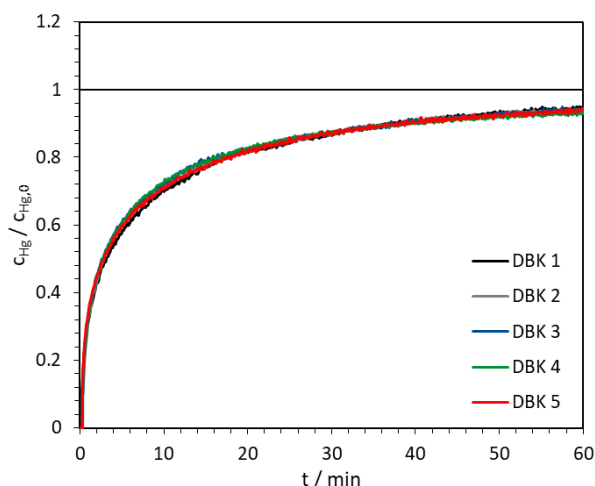


Abbildung 20: Fünf Messungen von Durchbruchskurven an der Aktivkohle Ak 05 - 10M HNO_3

Die Konzentrationsverläufe der temperaturprogrammierten Desorption stellen den letzten Schritt der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente dar und unterliegen somit der größten Messunsicherheit. Es wurden fünf Reproduzierbarkeitsmessungen an der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 05 durchgeführt, die in Abbildung 21 dargestellt sind. Die berechneten Beladungen der chemisorptiven Desorption ($X_1 = 3,416 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_2 = 3,434 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_3 = 3,431 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_4 = 3,330 \mu\text{g g}^{-1}$, $X_5 = 3,481 \mu\text{g g}^{-1}$) besitzen eine sehr hohe Übereinstimmung mit einer Standardabweichung von 1,44 %. Die hohe experimentelle Reproduzierbarkeit zeigt sich auch in dem berechneten Massenverhältnis von adsorbiertem zu desorbiertem Quecksilber (Formel 3.3). Dieses Verhältnis lag bei allen während der Dissertation durchgeführten gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimenten bei $> 90\%$. Eine mathematische Quantifizierung der Messunsicherheit bei der Temperaturmessung wurde nicht durchgeführt, da sich innerhalb des Adsorbers ein radiales und axiales Temperaturprofil

ausbildet, wodurch die Positionierung des Multi-Point-Thermoelementes einen unbekannten Einfluss auf die gemessenen Temperaturen hat. Jedoch zeigen die Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur eine sehr gute Übereinstimmung. Dies zeigt, dass auch die Temperaturmessungen eine hohe Genauigkeit aufweisen.

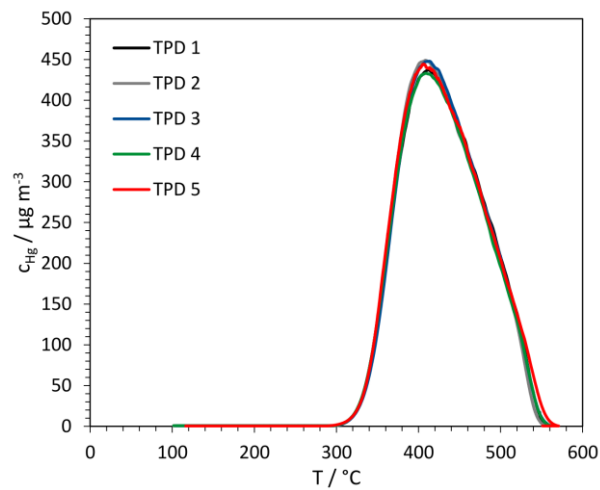


Abbildung 21: Fünf Messungen von TPD-Experimenten an der Aktivkohle Ak 05 - 1M HCl

4 Modellierung und Simulation dynamischer Prozesse

Zur mathematischen Abbildung der dynamischen Desorptionsprozesse in einem durchströmten Festbettreaktor wird ein dispersed-plug-flow Modell verwendet. Dazu wird der Adsorber als Bilanzraum gewählt und in n gleich große Inkremente der Höhe dz unterteilt. Für jedes Inkrement werden drei Energiebilanzen und zwei Massenbilanzen aufgestellt. Das partielle Differentialgleichungssystem wird iterativ mit einem Finite-Differenzverfahren nach Euler gelöst. Die Lösung des Differentialgleichungssystems ergibt ein örtlich und zeitlich aufgelöstes Profil der Adsorptivkonzentration und Temperatur in der fluiden und festen Phase. [18]

Es werden folgende Annahmen getroffen:

- Das Trägergas ist inert.
- Die Gasphase verhält sich nach dem idealen Gasgesetz.
- Die Strömung in der Schüttung ist eine ideale Pfropfenströmung.
- Radiale Konzentrations-, Beladungs- und Temperaturgradienten können vernachlässigt werden.
- Die Adsorbenspartikel sind kugelförmig mit uniformem Durchmesser.
- Der Druckverlust im Adsorber kann vernachlässigt werden.
- Die axiale Dispersion wird nach einem Ansatz von Wakao berechnet. [84]
- Durch Chemisorption entstehende Quecksilberverbindungen zerfallen ausschließlich zu Hg^0 .
- Die Reaktionsenthalpie kann vernachlässigt werden.
- Die Readsorption kann vernachlässigt werden.
- Die chemische Reaktion ist geschwindigkeitsbestimmend.

4.1 Massenbilanz der fluiden Phase

In der Massenbilanz für die fluide Phase werden die eintretenden konvektiven und dispersiven Massenströme mit den austretenden konvektiven und dispersiven Massenströmen unter Berücksichtigung der zeitlichen und örtlichen Änderung und eines Speicher- und Austauschterms zwischen fluider und fester Phase gleichgesetzt. [18]

$$\dot{m}_K + \dot{m}_D = \dot{m}_K + \frac{\partial \dot{m}_K}{\partial z} dz + \dot{m}_D + \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz + d\dot{m}_{Ads} + \frac{\partial}{\partial t} (c_A \cdot \varepsilon_L \cdot A \cdot dz) \quad 4.1$$

Durch Einsetzen der Transportgleichungen für den dispersiven, konvektiven und adsorbierten Massenstrom und Umstellen ergibt sich die folgende partielle Differentialgleichung: [18]

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L} \frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{c_A}{A \cdot \varepsilon_L} \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} - \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial X}{\partial t} \quad 4.2$$

Dabei beschreibt c_A die Hg^0 -Konzentration in der Gasphase, D_{ax} den axialen Dispersionskoeffizienten, \dot{V}_G den Volumenstrom, A den Kolonnenquerschnitt, ε_L den Lückengrad der Schüttung, ρ_s die scheinbare Partikeldichte und X die Beladung des Adsorbens.

4.2 Massenbilanz der festen Phase

Im Gegensatz zur physisorptiven Adsorption ist bei der Chemisorption der Anlagerungsschritt geschwindigkeitsbestimmend im Vergleich zur intrapartikulären Diffusion. Aus diesem Grund werden Reaktionsgleichungen anstelle von Stofftransportmodellen für die Herleitung der Massenbilanz der festen Phase verwendet. [57] Für die Modellierung der temperaturprogrammierten Desorption wird die Desorptionsrate r als Ableitung des Bedeckungsgrads nach der Zeit $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ berechnet. Der Bedeckungsgrad ist definiert als das Verhältnis der Beladung des Adsorbens $X(t)$ zur monomolekularen Beladung X_{mon} . Die Polanyi-Wigner-Gleichung ist die in der Literatur gängigste Auswertungsmethode von temperaturprogrammierten Desorptionsexperimenten am Einzelkorn oder kleineren Probenmengen. [85–87] Die thermische Desorption wird über einen einfachen Potenzansatz beschrieben, in dem die Temperatur über die Steigung der Temperaturrampe $\frac{dT_G}{dt} = \beta$ mit der Zeit verknüpft ist.

$$r(\theta) = -\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_0(\theta) \cdot \theta^n \cdot \exp \left[-\frac{E_A(\theta)}{R \cdot T_G} \right] \quad 4.3$$

Dabei ist k_0 die Schwingungsfrequenz, E_A die Aktivierungsenergie der Desorption und n die Reaktionsordnung. Aufgrund der sehr langsamen Reaktionskinetik und sehr hoher Kapazitäten imprägnierter Aktivkohlen für Hg^0 ist es oft nicht möglich bis ins Gleichgewicht zu messen, wodurch die monomolekulare Beladung nicht bestimmt werden kann. Aus diesem Grund wird für die Massenbilanz der festen Phase folgende Gleichung in Analogie zur Polanyi-Wigner-Gleichung und zum Geschwindigkeitsgesetz chemischer Reaktionen verwendet:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_A}{R \cdot T_G} \right] \cdot X^n \quad 4.4$$

Besteht der Konzentrationsverlauf der temperaturprogrammierten Desorption aus mehreren sich überlagernden Mechanismen, setzt sich die Massenbilanz der festen Phase aus der entsprechenden Anzahl an Termen zusammen.

$$\frac{\partial X(t)}{\partial t} = \frac{\partial X_1(t)}{\partial t} + \frac{\partial X_2(t)}{\partial t} + \dots + \frac{\partial X_i(t)}{\partial t} \quad 4.5$$

Jeder Term kann mit Gleichung 4.4 ausgedrückt werden und steht für die Desorptionsrate eines einzelnen Mechanismus.

4.3 Energiebilanzen

In dieser Arbeit wird die temperaturprogrammierte Desorption von elementarem Quecksilber simuliert. Beim Aufheizen des Festbetts auf die Endtemperatur von 560 °C entstehen Temperaturgradienten innerhalb des Adsorbers, weshalb Energiebilanzen berücksichtigt werden müssen.

Die Energiebilanz für die fluide Phase setzt sich aus sechs Anteilen zusammen. Der Speicherterm wird gleichgesetzt mit zwei Austauschtermen zwischen fester und fluider Phase (Wärmeübergang und Adsorption) und Transporttermen der Konvektion und Dispersion analog zur Massenbilanz. Hinzu kommt ein Term zur Berücksichtigung des Wärmeübergangs zwischen Fluid und Adsorberwand.

$$\frac{\partial dQ_{sp}}{\partial t} = d\dot{Q}_{WÜ} - d\dot{Q}_{Ads} + d\dot{Q}_K(z) - d\dot{Q}_K(z + dz) + d\dot{Q}_D(z) - d\dot{Q}_D(z + dz) - d\dot{Q}_W \quad 4.6$$

Durch Einsetzen der Transportgleichungen und Umstellen nach der Zielgröße $\frac{\partial T_G}{\partial t}$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_G}{\partial t} = & \frac{\alpha_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot A_{sp}}{\rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} (T_f - T_G) - \frac{\rho_s \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot c_{p,A}}{\rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} (T_f + T_G) \frac{\partial X}{\partial t} \\ & - \frac{T_G}{A \cdot \varepsilon_L} \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} - \frac{\dot{V}_G \cdot T_G}{A \cdot \varepsilon_L \cdot \rho_G} \frac{\partial \rho_G}{\partial z} - \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L} \frac{\partial T_G}{\partial z} + \frac{\lambda_D}{\rho_G \cdot c_{p,G}} \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2} \\ & + - \frac{\alpha_{w,i}}{d_i \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \varepsilon_L} (T_G - T_W) \end{aligned} \quad 4.7$$

Dabei beschreiben T_G , T_f und T_W die Temperatur der Gasphase, der festen Phase und der Wand, λ_D den dispersen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten, α_p und $\alpha_{w,i}$ den Wärmeübergangskoeffizienten von der fluiden in die feste Phase und von der Gasphase an die Adsorberinnenwand, $c_{p,G}$ und $c_{p,A}$ die spezifische Wärmekapazität der Gasphase und des Adsorptivs und d_i den Innendurchmesser des Adsorbers.

Die Energiebilanz der festen Phase setzt sich aus einem Term für die in der Schüttung gespeicherte Wärme, einem Term für die bei der Adsorption freiwerdende Wärme und einem Term für den Wärmeübergang zwischen fester und fluider Phase zusammen. Der Wärmeübergang an die Adsorberwand wird vollständig in die Gasphase verlagert, da der Lückengrad in Wandnähe gegen 1 geht. [18]

$$\frac{\partial dQ_{sp}}{\partial t} = -d\dot{Q}_{WÜ} + d\dot{Q}_{Ads} \quad 4.8$$

Nach Einsetzen und Umstellen ergibt sich:

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{-\alpha_p \cdot A_{sp}}{\rho_s \cdot (c_{p,f} + X \cdot c_{p,A})} (T_f - T_G) + \frac{\Delta h_{Ads}}{M_A \cdot (c_{p,f} + X \cdot c_{p,A})} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad 4.9$$

Die molare Masse wird durch den Parameter M_A , die Wärmekapazität der festen Phase durch den Parameter $c_{p,f}$ und die Adsorptionsenthalpie durch den Parameter Δh_{Ads} beschrieben.

Die Energiebilanz der Adsorberwand besteht aus einem Term für die Wärmespeicherung und zwei Wärmeübergangstermen (innen und außen). Nach Einsetzen und Umstellen ergibt sich:

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \frac{4}{(d_a^2 - d_i^2) \cdot c_{p,W} \cdot \rho_W} (\alpha_{w,i} \cdot d_i \cdot (T_G - T_W) - \alpha_{w,a} \cdot d_a \cdot (T_W - T_U)) \quad 4.10$$

4.4 Anfangs-, Randbedingungen und Hilfsgleichungen

Es müssen einige Anfangs- und Randbedingungen definiert werden, damit das Differentialgleichungssystem lösbar ist. Zu Beginn der Simulation soll ein thermisches und stoffliches Gleichgewicht im Adsorber herrschen. Daraus ergeben sich folgende Anfangsbedingungen:

$$T_f(z, t = 0) = T_0 \quad 4.11$$

$$T_G(z, t = 0) = T_0 \quad 4.12$$

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad 4.13$$

$$c_A(z, t = 0) = c_{A,0} \quad 4.14$$

Volumenstrom, Temperatur, Dichte und Adsorptiv-Konzentration werden für den Eintritt des Gases über die folgenden vier Randbedingungen definiert:

$$\dot{V}_G(z = 0, t) = \dot{V}_{G, \text{ein}} \quad 4.15$$

$$T_G(z = 0, t) = T_{G, \text{ein}} \quad 4.16$$

$$\rho_G(z = 0, t) = \rho_{G, \text{ein}} \quad 4.17$$

$$c_A(z = 0, t) = c_{A, \text{ein}} \quad 4.18$$

Zur Simulation des Prozesses wird ein halboffenes Modell verwendet, bei dem Rückströmungen in das System verhindert werden. Die zweite Ableitung der axialen Dispersion und des axialen Wärmestroms werden daher im letzten Berechnungssinkrement zu Null gesetzt.

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}(z = L, t) = 0 \quad 4.19$$

$$\frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2}(z = L, t) = 0 \quad 4.20$$

Es werden zusätzlich einige Hilfsgleichungen und -größen benötigt, die in Anhang A1 dokumentiert sind:

- die Änderung des Volumenstroms in Abhängigkeit des Inkrements dz
- der axiale Diffusionskoeffizient für die Dispersion der Gasphase
- die Fluiddichte
- die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten
- der temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
- die temperaturabhängige dynamische Viskosität
- die Wärmeübergangskoeffizienten

4.5 Methodik der Simulation

Das Differenzialgleichungssystem wird dem Simulationsprogramm Aspen Adsorption zusammen mit experimentellen Daten übergeben. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt iterativ, indem der integrierte Solver die festgelegten Fitparameter so lange variiert, bis der berechnete und der gemessene Konzentrationsverlauf eine ausreichende Übereinstimmung besitzen. Als Gütekriterium für die Anpassung wird das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Die Fitparameter der Simulation sind der präexponentielle Faktor k_0 , die Aktivierungsenergie E_A und die Reaktionsordnung n .

4.6 Validierung des mathematischen Modells

Im Folgenden wird zur Validierung des mathematischen Modells die Annahme überprüft, dass die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Ebenfalls wird durch eine Parameterstudie der Einfluss der einzelnen Fitparameter abgeschätzt und gezeigt, dass das Gleichungssystem eine eindeutige Lösung besitzt.

4.6.1 Versuche zur Identifizierung von Transportlimitierungen

Zur Validierung der Annahme, dass die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt des Adsorptionsprozesses ist, wurden Experimente mit einer Variation des Volumenstroms während der temperaturprogrammierten Desorption und einer Variation der Körnung des Adsorbens durchgeführt. Durch die Variation dieser Parameter wird der Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion bzw. der Porendiffusion bei gleichbleibenden Reaktionsparametern der Chemisorption verändert. Die Experimente mit einer Variation des Volumenstroms wurden an der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 05 durchgeführt. Die mikroporöse Aktivkohle Ak 05 wurde aus Kokosnussschalen hergestellt und mit Wasserdampf aktiviert. Ist unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen ein Einfluss des Volumenstroms auf das Konzentrationsprofil der temperaturprogrammierten

Desorption zu erkennen, ist dies ein Hinweis auf Transportlimitierungen in der Grenzschicht. Abbildung 22 zeigt die Konzentrationsverläufe der TPD mit einer Variation des Volumenstroms in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur. Die vorausgehenden Schritte der Experimente (Adsorption und CSA) wurden unter identischen experimentellen Parametern mit einem Volumenstrom von 2 L min^{-1} durchgeführt, sodass die Ausgangssituation zu Beginn der Temperaturrampe identisch ist. In Abbildung 22 (rechts) sind die auf 2 L min^{-1} normierten Konzentrationsverläufe dargestellt.

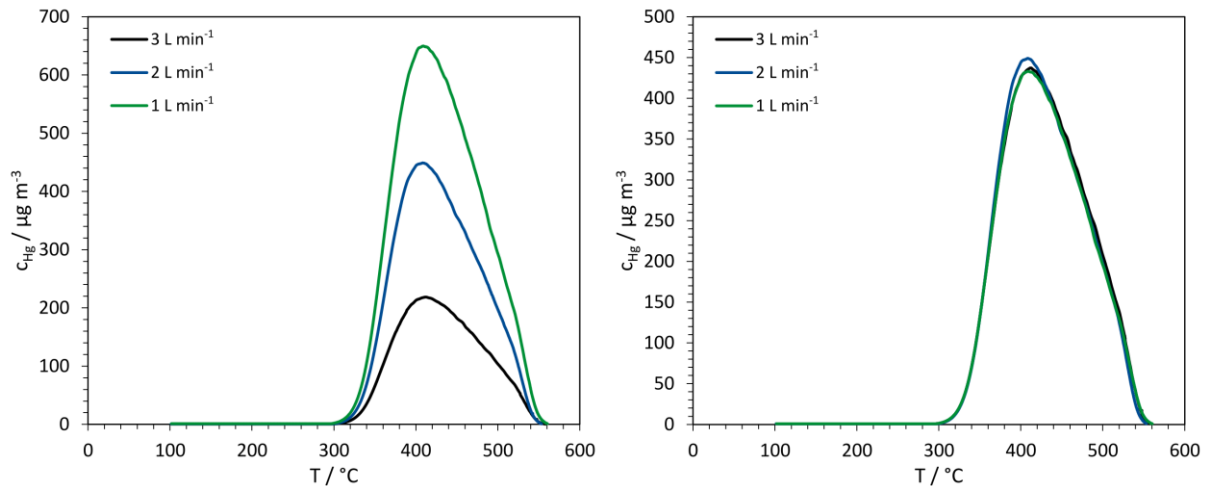


Abbildung 22: Gemessene (links) und normierte (rechts) Konzentrationsverläufe der TPD mit einer Variation des Volumenstroms

Eine Verringerung des Volumenstroms führt zu deutlich ausgeprägteren Desorptionspeaks mit höheren maximalen Konzentrationen, ohne horizontale Verschiebung. Die auf der Aktivkohle gebundene und während der Temperaturerhöhung desorbierende Masse an Quecksilber ist bei allen Versuchen gleich groß. Die größeren maximalen Konzentrationen bei geringen Volumenströmen resultieren aus einer geringeren Verdünnung durch den kleineren Trägergasstrom. Die auf 2 L min^{-1} normierten Konzentrationsverläufe (Abbildung 22 rechts) sind nahezu identisch. Dies zeigt, dass eine Variation des Stoffübergangskoeffizienten der Filmdiffusion, die infolge der Variation des Volumenstroms auftritt, keinen Einfluss auf den Konzentrationsverlauf hat. Demnach kann ein Einfluss der Filmdiffusion vernachlässigt werden.

Die Experimente mit einer Variation der Körnung der Aktivkohle wurden an der Aktivkohle GCN 830 + durchgeführt, da diese Aktivkohle mit einem breiten Körnungsspektrum ($< 1 \text{ mm}$ bis $> 2 \text{ mm}$) geliefert wird. Die mikroporöse Aktivkohle wurde – ebenso wie zuvor die Aktivkohle Ak 05 – aus Kokosnussschalen hergestellt und mit Wasserdampf aktiviert. Zusätzlich wurde die Aktivkohle GCN 830 + industriell mit Salzsäure gewaschen. Die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle GCN 830 + für Quecksilber sind der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 05 sehr ähnlich (vgl. Abbildung 23 und Abbildung 21). Ist unter ansonsten identischen

experimentellen Bedingungen ein Einfluss der Körnung auf die Konzentrationsprofile der temperaturprogrammierten Desorption zu beobachten, ist dies ein Hinweis für eine Porendiffusionslimitierung. Die Konzentrationsverläufe der temperaturprogrammierten Desorption an der Aktivkohle GCN 830 + mit einer Variation der Körnung sind in Abbildung 23 dargestellt.

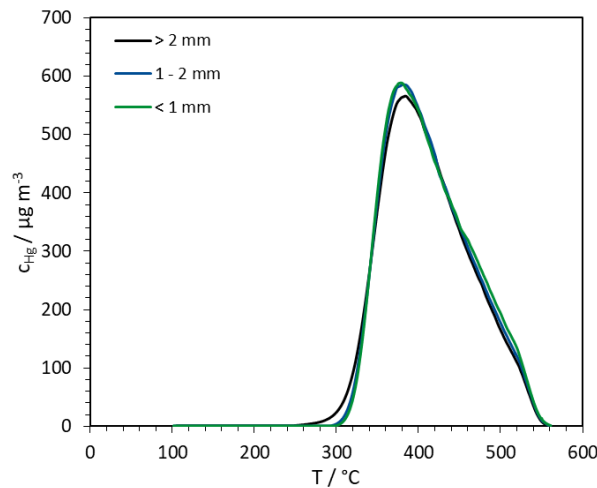


Abbildung 23: Konzentrationsverläufe der TPD mit einer Variation der Körnung

Die Konzentrationsverläufe an der Aktivkohle GCN 830 + besitzen einen ausgeprägten Desorptionspeak bei Temperaturen zwischen 300 und 560 °C mit einer maximalen Konzentration von ca. 600 µg m⁻³. Die Variation der Körnung hat keinen Einfluss auf die Peakgeometrie, die maximale Konzentration und den Temperaturbereich, in dem Hg⁰ desorbiert. Eine Porendiffusionslimitierung kann daher ebenfalls ausgeschlossen werden.

4.6.2 Parameterstudie der reaktionskinetischen Parameter

Um den generellen Einfluss der reaktionskinetischen Parameter auf den Desorptionspeak eines einzelnen Adsorptionsmechanismus abzuschätzen, wurden Sensitivitätsanalysen der Fitparameter n , k_0 und E_A durchgeführt. Als initiale Werte für die Parameterstudie wurde für die Aktivierungsenergie E_A ein Wert von 100 kJ mol⁻¹ und für den präexponentiellen Faktor k_0 ein Wert von 10⁷ s⁻¹ gewählt. Zunächst wurde der Einfluss der Reaktionsordnung auf die Konzentrationspeaks bei der temperaturprogrammierten Desorption untersucht. Dazu ist in Abbildung 24 der Konzentrationsverlauf eines TPD-Experiments unter der Annahme eines einzelnen Desorptionsmechanismus mit einer Reaktionsordnung zwischen eins und zwei dargestellt. Auf der y-Achse ist die Konzentration in µg m⁻³ aufgetragen, auf der x-Achse die Temperatur in °C.

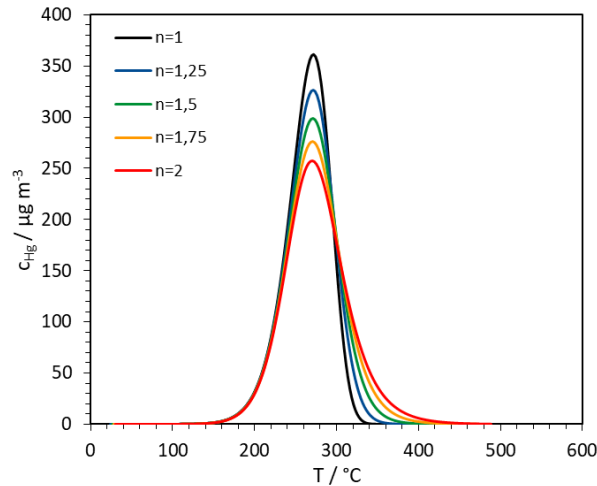


Abbildung 24: Simulierter Konzentrationsverlauf eines TPD-Experiments mit einem einzelnen Desorptionsmechanismus mit einer Reaktionsordnung n zwischen 1 und 2, $E_A = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $k_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$

Der Desorptionspeak erster Ordnung besitzt mit zunehmender Temperatur einen exponentiellen Anstieg der Konzentration mit einem anschließenden steil abfallenden Verlauf. Der Konzentrationspeak der Reaktion zweiter Ordnung hat einen ähnlichen Verlauf mit einer höheren Symmetrie und einer geringeren maximalen Konzentration. Die Reaktionsordnung hat keinen Einfluss auf die Temperatur, bei der die maximale Konzentration des Desorptionspeaks erreicht wird.

In Abbildung 25 ist der Einfluss des präexponentiellen Faktors (links) und der Aktivierungsenergie (rechts) auf eine Reaktion erster Ordnung an einem einzelnen Desorptionspeak dargestellt. Die Aktivierungsenergie wird in einem Bereich von 80 bis 120 kJ mol^{-1} variiert, der präexponentielle Faktor liegt zwischen 10^5 und 10^9 s^{-1} . Die Quecksilberkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$ ist über der Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ dargestellt.

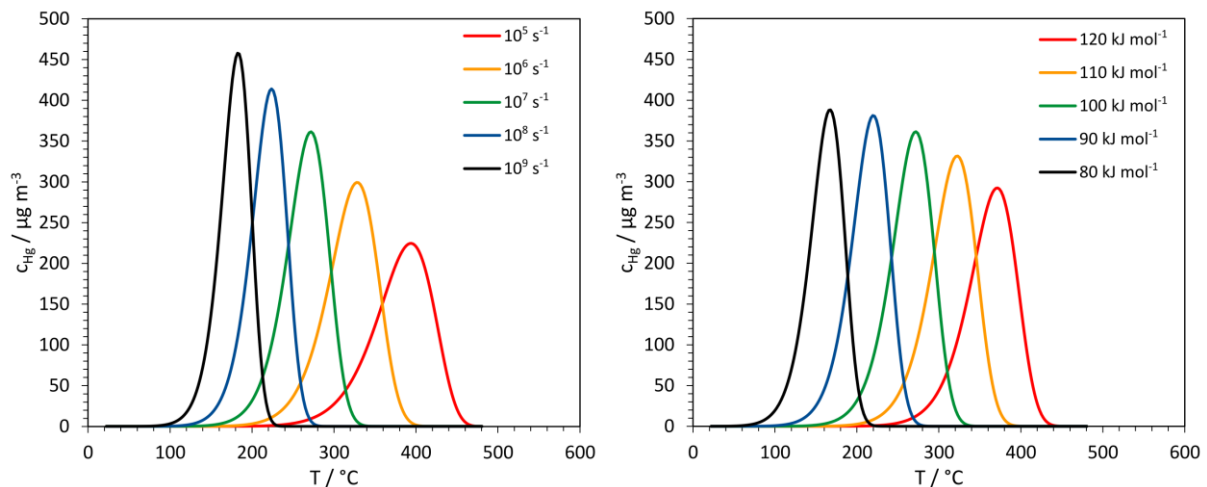


Abbildung 25: Simulierter Konzentrationsverlauf eines einzelnen Desorptionsmechanismus in Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors k_0 (links, $E_A = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) und der Aktivierungsenergie (rechts, $k_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$) einer Reaktion erster Ordnung

Die Sensitivitätsanalyse der Aktivierungsenergie zeigt, dass sich die Desorptionspeaks mit steigender Aktivierungsenergie zu höheren Temperaturen verschieben, zudem nimmt die maximale Konzentration ab und die Peaks werden breiter. Durch eine Erhöhung des präexponentiellen Faktors werden die Konzentrationspeaks schmaler und verschieben sich zu geringeren Temperaturen, wobei die maximale Konzentration zunimmt. Der präexponentielle Faktor kann für Reaktionen erster Ordnung als Frequenzfaktor einer Schwingung interpretiert werden. Eine hohe Schwingungsfrequenz der gebundenen Moleküle oder Atome erhöht die Wahrscheinlichkeit der Desorption. Dementsprechend findet man bei hohen Frequenzfaktoren niedrige Desorptionstemperaturen.

Abbildung 25 zeigt, dass eine Erhöhung des präexponentiellen Faktors eine Verschiebung der Desorptionspeaks zu geringeren Temperaturen und eine Erhöhung der Aktivierungsenergie eine Verschiebung zu höheren Temperaturen verursacht. Um zu zeigen, dass es keine zwei Wertepaare von präexponentiellem Faktor und Aktivierungsenergie gibt, die einen identischen Desorptionspeak beschreiben, wurden am Beispiel einer Reaktion erster Ordnung beide Parameter so variiert, dass die maximale Konzentration der Peaks bei identischer Desorptionstemperatur auftritt. Die simulierten Desorptionspeaks mit Variation des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie sind in Abbildung 26 dargestellt.

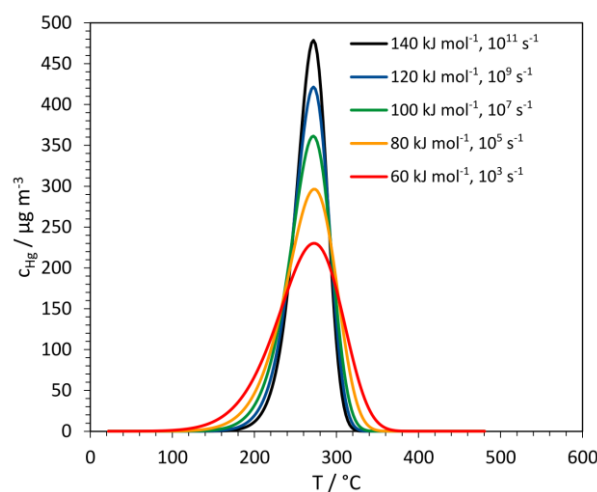


Abbildung 26: Simulierte Konzentrationsverläufe eines einzelnen Desorptionsmechanismus ($n = 1$) mit Variation des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie bei identischer Desorptionstemperatur

Die simulierten Konzentrationsverläufe zeigen, dass durch eine simultane Variation des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie Desorptionspeaks entstehen können, die bei identischer Desorptionstemperatur ihre maximale Konzentration aufweisen. Allerdings ist die maximale Konzentration dieser Peaks deutlich unterschiedlich aufgrund eines veränderten Temperaturintervalls, in dem Quecksilber desorbiert. Durch hohe Aktivierungsenergien und hohe präexponentielle Faktoren entstehen Desorptionspeaks mit hohen maximalen Konzentrationen, welche innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs

desorbieren. Eine gleichzeitige Verringerung beider Parameter führt zu einer Verbreiterung des Temperaturbereichs und zu geringeren maximalen Konzentrationen. Durch die Parameterstudie konnte gezeigt werden, dass es keine zwei Wertepaare von präexponentiellem Faktor und Aktivierungsenergie gibt, die einen identischen Desorptionspeak beschreiben, da bei konstanter Desorptionstemperatur die maximale Konzentration und das Temperaturintervall deutlich variieren.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die Einkomponenten-Adsorption von Hg^0 an Aktivkohlen untersucht, die mit Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure modifiziert wurden. Anschließend wurde die Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 an den Basiskohlen und den modifizierten Aktivkohlen betrachtet. Die originalen Messdaten sind am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen hinterlegt und wurden zum großen Teil in drei wissenschaftlichen Artikeln [88–90] publiziert.

5.1 Einfluss von Chlor auf die Adsorption von Hg^0

Zur Untersuchung des Einflusses von Chlor auf die Adsorption von elementarem Quecksilber wurden die beiden Basiskohlen nach dem in 3.2 beschriebenen Verfahren mit 0,2 M, 0,6 M und 1 M Salzsäure modifiziert. Mit den Basiskohlen und den modifizierten Aktivkohlen wurden Durchbruchkurven gemessen und gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente mit temperaturprogrammierter Desorption (TPD) durchgeführt. Zur detaillierten Untersuchung der chemisorptiven Mechanismen wurden eine Parameterstudie und eine mathematische Simulation der TPD-Experimente durchgeführt.

5.1.1 Durchbruchkurven

Abbildung 27 zeigt die auf die Eintrittskonzentration normierten Hg^0 -Konzentrationskurven während der einstündigen Adsorption von elementarem Quecksilber bei 100 °C mit einer Quecksilberkonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ und einer Adsorbensmasse von 6 g an den Basiskohlen und den HCl-modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts).

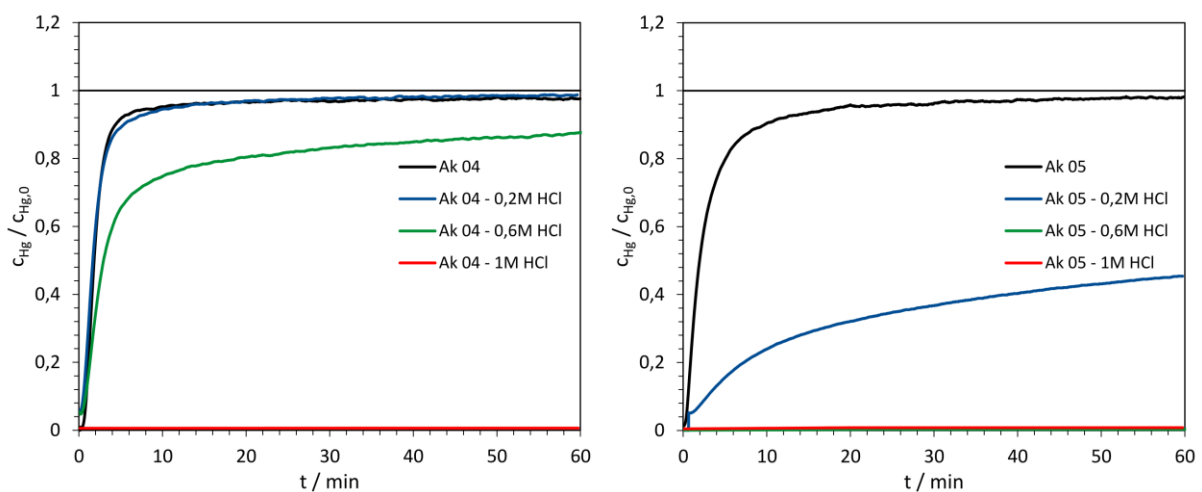


Abbildung 27: Normierte Hg^0 -Durchbruchkurven bei 100 °C mit einer Eintrittskonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ an den Basiskohlen und den HCl-modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Hg^0 -Konzentrationsverläufe der einstündigen Adsorption sind bei allen Experimenten identisch mit den Hg_{total} -Konzentrationsverläufen, weshalb auf eine Darstellung der Hg_{total} -Konzentrationsverläufe verzichtet wird. Bei den Messungen der Durchbruchkurven wurde kein Hg^{2+} (z. B. in Form von HgCl_2) detektiert. Die Hg^0 -Konzentrationsverläufe der Basiskohlen besitzen einen frühen Durchbruch und einen schnellen Anstieg der Konzentration. Nach ca. 50 Minuten wird ein Plateauwert erreicht, bei dem die Eingangskonzentration knapp unterhalb der Ausgangskonzentration liegt. Der Konzentrationsverlauf der mit 0,2 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 04 ist identisch zum Konzentrationsverlauf der Ausgangskohle. Die mit 0,6 M HCl behandelte Aktivkohle Ak 04 besitzt ebenfalls einen initialen Durchbruch, gefolgt von einem steilen Anstieg der Konzentration, der nach ca. 10 Minuten stark abflacht, sodass in der vorgegebenen Versuchszeit kein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die sehr langsame Kinetik der Adsorption weist auf chemisorptive Wechselwirkungen zwischen Hg^0 und der Aktivkohleoberfläche hin. Die Durchbruchskurve an der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohle entspricht während der gesamten Versuchszeit der Nulllinie des Messgeräts.

Der Konzentrationsverlauf an der mit 0,2 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 05 besitzt einen initialen Durchbruch, gefolgt von einem sehr langsamen Anstieg der Konzentration. Die Durchbruchkurven an den mit 0,6 M und 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen entsprechen der Nulllinie des Messgeräts. Die hohen Kapazitäten und die langsame Kinetik der modifizierten Aktivkohlen, bei nahezu unveränderten strukturellen Eigenschaften (Abbildung 14), weisen auf chemisorptive Adsorptionsmechanismen von Hg^0 mit Heteroatomen auf der Oberfläche der Aktivkohle hin.

5.1.2 TPD-Experimente

Zur detaillierten Untersuchung der ablaufenden Mechanismen wurden gekoppelte Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD durchgeführt. Dazu wurde 0,6 g der Aktivkohlen zunächst mit einer Quecksilberkonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ bei 100°C für 1 h beladen. Anschließend wurde das physisorptiv gebundene Quecksilber durch eine CSA desorbiert. Das chemisorptiv gebundene Quecksilber wird desorbiert, indem die Temperatur kontinuierlich mit einer Steigung von 5°C min^{-1} erhöht wird. Abbildung 28 zeigt die Hg^0 - und Hg_{total} -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Chlor modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts).

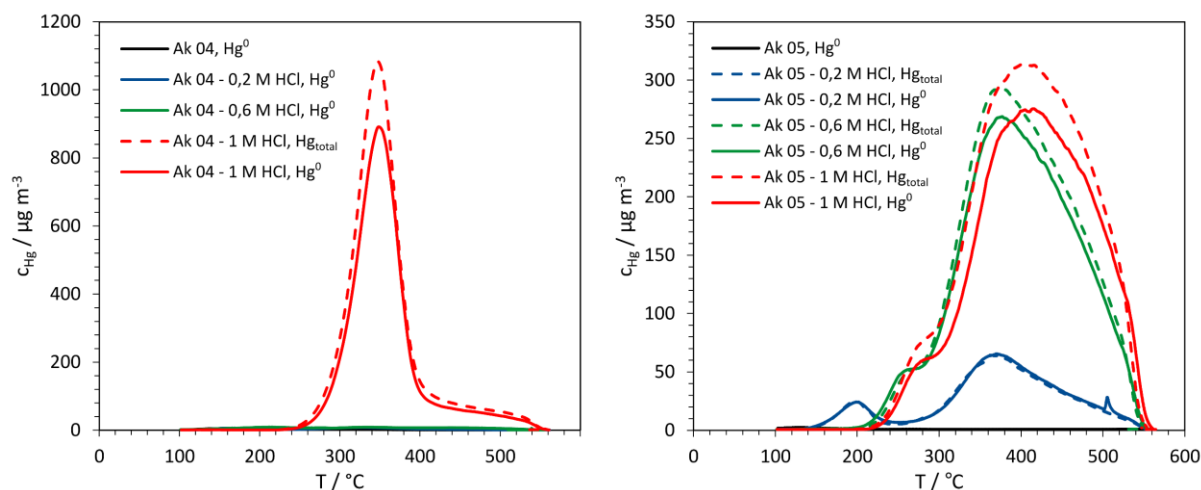


Abbildung 28: Hg^0 - und Hg_{total} -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Chlor modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

In Tabelle 6 sind die Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit CSA und TPD dargestellt. Die Konzentrationsverläufe für Hg^0 und Hg_{total} sind bei allen Adsorptions- und CSA-Messungen identisch. Daher werden für die Adsorption und CSA ausschließlich die Hg^0 -Beladungen angegeben.

Tabelle 6: Quecksilberbeladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente der Basiskohlen und der HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05

Aktivkohle	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]				Massen- verhältnis Hg^0	Massen- verhältnis Hg_{total}
	Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	TPD Hg_{total}		
Ak 04	0,449	0,416	0,021		0,97	
Ak 04 - 0,2 M HCl	0,364	0,255	0,119		1,03	
Ak 04 - 0,6 M HCl	2,675	0,995	1,588		0,97	
Ak 04 - 1 M HCl	48,069	0,081	37,440	46,697	0,78	0,97
Ak 05	1,419	1,388	0,055		1,02	
Ak 05 - 0,2 M HCl	6,748	0,786	6,350		1,06	
Ak 05 - 0,6 M HCl	32,728	0,275	28,100	31,197	0,87	0,96
Ak 05 - 1 M HCl	38,888	0,181	30,966	36,903	0,80	0,95

Die maximalen Konzentrationen der beiden Basiskohlen sowie der mit 0,2 M und der mit 0,6 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 04 sind sehr gering, da kaum chemisorptiv gebundenes Quecksilber auf den Aktivkohlen vorhanden ist (Tabelle 6). Die Desorptionsverläufe für Hg^0 und Hg_{total} der mit 1 M HCl behandelten Aktivkohle Ak 04 (Abbildung 28 links) besitzen zwei Peaks mit maximalen Konzentrationen bei Temperaturen von 350°C und 480°C. Die Kurven für Hg^0 und Hg_{total} sind fast identisch, wobei die Hg^0 Konzentration konstant unterhalb der Hg_{total} Konzentration liegt. Aus der Differenz lässt sich schließen, dass Hg^+ oder Hg^{2+} – in Form von

Hg_xCl_2 – gebildet wird und während der TPD desorbiert. Das Temperaturintervall, in dem Hg_xCl_2 desorbiert, ist dabei identisch zum Temperaturintervall, in dem Hg^0 desorbiert. Aus den gekoppelten Ad- und Desorptionsverläufen wird ebenfalls deutlich, dass das gebildete Hg_xCl_2 ausschließlich chemisorptiv an die Aktivkohle gebunden ist. Bei den Experimenten wird kein physisorptiv gebundenes Hg_xCl_2 detektiert. Die berechneten Massenverhältnisse von Hg^0 und Hg_{total} legen dar, dass ca. 20% des chemisorptiv gebundenen Quecksilbers in Form von Hg_xCl_2 vorliegt. Das chemisorptiv gebundene Quecksilber ist temperaturstabil bis zu einer Temperatur von 240 °C. Die TPD-Konzentrationsverläufe zeigen einen großen Peak bei 340 °C und ein langes Tailing bis 560 °C, so dass zwei unterschiedliche chemisorptive Adsorptionsmechanismen ablaufen, deren Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Temperaturen desorbieren und daher eine unterschiedliche Bindungsstärke zur Oberfläche besitzen. Beim Vergleich der chemisorptiven Beladungen der Aktivkohle Ak 04 mit dem Chlorgehalt der Aktivkohlen (Tabelle 7) wird deutlich, dass für eine signifikante Chemisorption von Quecksilber oberflächengebundenes Chlor vorliegen muss. Es wird vermutet, dass Quecksilber-Chlor-Oberflächenkomplexe mit unterschiedlicher energetischer Wertigkeit gebildet werden.

Die Konzentrationsverläufe der mit HCl modifizierten Aktivkohle Ak 05 (Abbildung 28 rechts) besitzen zwei Peaks. Die Desorptionspeaks der mit 0,2 M HCl behandelten Aktivkohle sind am geringsten ausgeprägt. Auf den mit 0,6 M HCl und mit 1 M HCl behandelten Aktivkohlen Ak 05 wird deutlich mehr Quecksilber chemisorptiv gebunden (Tabelle 6). Die maximalen Konzentrationen werden bei der mit 0,6 M HCl modifizierten Aktivkohle bei Temperaturen von 260 °C und 360 °C erreicht. Die Konzentrationsverläufe der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohle verlaufen ähnlich zu der mit 0,6 M HCl modifizierten Kohle. Allerdings sind die maximalen Konzentrationen zu ca. 15 °C höheren Temperaturen verschoben. Aus den Konzentrationsverläufen von Hg^0 und Hg_{total} wird deutlich, dass nur bei der mit 0,6 M HCl und der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohle Hg_xCl_2 gebildet wird. Dieses auf der Oberfläche der Aktivkohle gebildete Hg_xCl_2 liegt ausschließlich chemisorptiv gebunden vor, was auch bei den Experimenten mit der Aktivkohle Ak 04 beobachtet werden konnte. Der Anteil an Hg_xCl_2 liegt bei ca. 13 % an der mit 0,6 M HCl behandelten Aktivkohle Ak 05 und bei ca. 20 % an der mit 1 M HCl behandelten Aktivkohle Ak 05 (Tabelle 6). Die Masse an chemisorptiv gebundenem Quecksilber korreliert auch bei der Aktivkohle Ak 05 mit dem oberflächengebundenen Chlor (Tabelle 7). Die Konzentrationsverläufe der mit 0,6 M HCl und 1 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 05 zeigen ebenfalls zwei Mechanismen mit unterschiedlicher energetischer Wertigkeit. Das gebundene Quecksilber ist bei diesen Aktivkohlen temperaturstabil bis zu einer Temperatur von 220°C. Die mit 0,2 M HCl behandelte Aktivkohle Ak 05 ist die einzige Aktivkohle, die eine signifikante Chemisorption von Quecksilber zeigt, obwohl kein oberflächengebundenes Chlor vorliegt (Tabelle 7). Es wird vermutet, dass die Kapazitätssteigerung hier auf funktionelle

Sauerstoffgruppen zurückzuführen ist, die bei der Modifikation der Aktivkohlen gebildet oder freigelegt worden sind. Dieser Effekt wurde bereits in einer vorherigen Veröffentlichung beobachtet. [69]

Der Chlorgehalt der Basiskohlen und der modifizierten Aktivkohlen wurde nach DIN 51727 [91] und DIN 10304 [92] ermittelt. Es wird unterschieden zwischen oberflächengebundenem Chlor und Chloriden, welche in der Porenstruktur der Aktivkohle vorliegen. Die Menge der chloridhaltigen Salze wird bestimmt, indem die Aktivkohle für 24 h mit einer Absorptionslösung gewaschen und der Chloridgehalt der Absorptionslösung mittels Ionenchromatografie gemessen wird. Oberflächengebundenes Chlor kann detektiert werden, indem die Aktivkohle unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt wird, wobei das Chlor zu HCl reagiert. Die Verbrennungsgase werden in eine alkalische Absorptionslösung geleitet, in der HCl als Chlorid aufgefangen wird. Der Chloridgehalt der Absorptionslösung wird mit Hilfe der Ionenchromatografie bestimmt. Tabelle 7 zeigt den Chlorgehalt der Basiskohlen und der modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05.

Tabelle 7: Chlorgehalt auf der Oberfläche und Chloridgehalt der Adsorbentien in Massen- % der Trockenmasse [m% Tm]

Aktivkohle	Cl Oberfläche [m% Tm]	Cl Salze [m% Tm]
Ak 04	0.024	0.0053
Ak 04 - 0,2 M HCl	0.036	0.0046
Ak 04 - 0,6 M HCl	0.026	0.0047
Ak 04 - 1 M HCl	0.69	0.0045
Ak 05	0.051	0.050
Ak 05 - 0,2 M HCl	0.037	0.0079
Ak 05 - 0,6 M HCl	0.13	0.0059
Ak 05 - 1 M HCl	0.51	0.0035

Der Massenanteil an chloridhaltigen Salzen, die in der Porenstruktur vorliegen, ist bei allen Aktivkohlen sehr gering mit einem maximalen Wert von 0,05 m% dm. Der Anteil an oberflächengebundenem Chlor liegt bei der Basiskohle Ak 04 und den mit 0,2 und 0,6 M HCl behandelten Aktivkohlen Ak 04 in einer ähnlichen Größenordnung und steigt nur nach der Modifikation mit 1 M HCl signifikant an. Bei der Basiskohle Ak 05 und der mit 0,2 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 05 ist der Massenanteil an Chlor auf der Oberfläche gering. Die mit 0,6 M HCl und mit 1 M HCl behandelten Kohlen Ak 05 zeigen eine deutliche Zunahme an gebundenem Chlor auf der Oberfläche im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Ein in der Literatur vorgeschlagener Mechanismus für die Anlagerung von Chlor in der wässrigen Phase wird im

Folgenden beschrieben. [93,94] Während der Modifikation der Aktivkohle dissoziiert die Salzsäure und das Wasserstoffion protoniert beispielsweise die Carbonylgruppe einer Pyrongruppe. Die positive Ladung wird durch Mesomeriestabilisierung auf den Ethersauerstoff verlagert und das Chloridion stabilisiert die positive Ladung als Gegenion. Während der Trocknung der Aktivkohlen lagert sich das Chloridion an die Oberfläche an. Die Kinetik dieses Mechanismus wurde bisher nicht untersucht. Es kann daher nicht abschließend erklärt werden, warum die Aktivkohle Ak 04 erst bei der Behandlung mit 1 M HCl einen Anstieg an oberflächengebundenem Chlor zeigt, während bei der Aktivkohle Ak 05 bereits ab einer Behandlung mit 0,6 M HCl oberflächengebundener Chlor detektiert wird. Die Ergebnisse der Elementaranalysen wurden durch Reproduzierbarkeitsmessungen verifiziert.

5.1.3 Parameterstudie

Zur weiteren Untersuchung der Mechanismen bei der Chemisorption wurden Experimente mit einer Variation der Adsorbensmasse durchgeführt. Bei den gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimenten wurden 0,6 g und 6 g Aktivkohle verwendet. Abbildung 29 zeigt die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts).

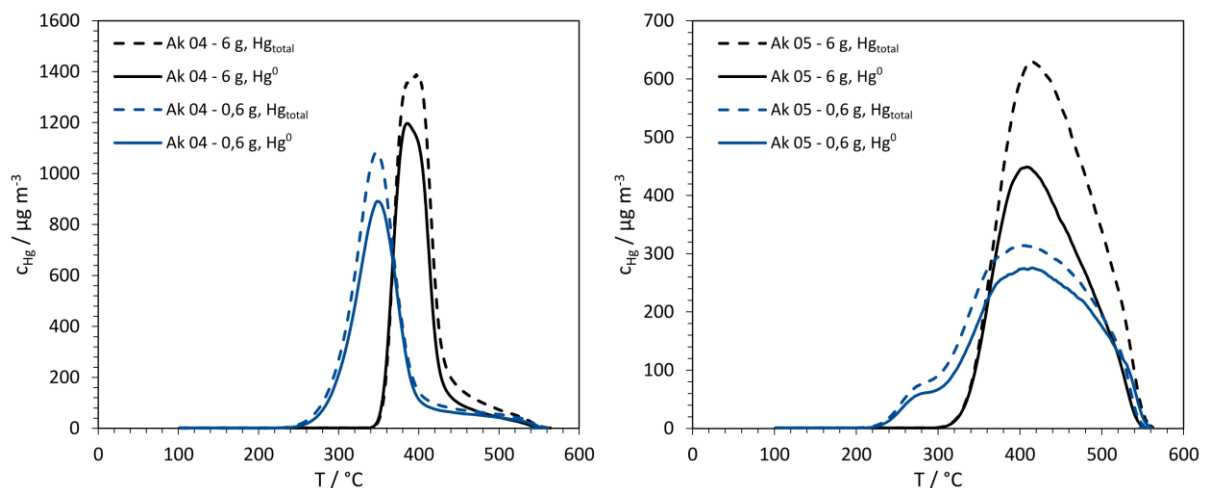


Abbildung 29: Hg^0 - und Hg_{total} -Konzentrationen der TPD-Experimente mit 6 g und 0,6 g Adsorbens an der mit 1 M HCl behandelten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Beladungen und Massenverhältnisse der Experimente mit Variation der Adsorbensmasse sind in Tabelle 8 dargestellt. Für die Beladungen der Adsorption und CSA ist ausschließlich der Hg^0 -Wert angegeben, da kein Hg^+ oder Hg^{2+} detektiert wurde.

Tabelle 8: Quecksilberbeladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit 6 g und 0,6 g Aktivkohle der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05

Aktivkohle	Masse [g]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]				Massenverhältnis Hg^0	Massenverhältnis Hg_{total}
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	TPD Hg_{total}		
Ak 04 - 1 M HCl	0,6	48,069	0,081	37,440	46,697	0,78	0,97
	6	5,194	0,053	3,754	4,825	0,73	0,94
Ak 05 - 1 M HCl	0,6	38,888	0,181	30,966	36,903	0,80	0,96
	6	5,447	0,003	3,482	5,171	0,63	0,95

Die TPD-Konzentrationsverläufe der Experimente mit 6 g Aktivkohle besitzen im Vergleich mit den Konzentrationsverläufen der Experimente mit 0,6 g Aktivkohle eine veränderte Peakgeometrie und desorbieren bei höheren Temperaturen. Mit den Adsorptionsexperimenten (Abbildung 27) konnte gezeigt werden, dass die mit 1 M HCl behandelten Aktivkohlen eine sehr hohe Kapazität für elementares Quecksilber besitzen. Durch Experimente mit einer Adsorptionstemperatur von 260 °C (Abbildung 32) wurde nachgewiesen, dass auch bei sehr hohen Temperaturen noch Quecksilber chemisorptiv an die Aktivkohle gebunden wird. Die veränderte Peakgeometrie und die Verschiebung der Desorptionsspeaks zu höheren Temperaturen bei den Experimenten mit 6 g Aktivkohle sind daher vermutlich auf Readsorptionseffekte zurückzuführen. Quecksilber, das im vorderen Teil des Festbetts mit 6 g Aktivkohle desorbiert wird, trifft im hinteren Teil des Betts auf unbeladene Aktivkohle und adsorbiert dort erneut. Dieser Effekt führt zu einer Verschiebung der Desorptionsspeaks zu höheren Temperaturen und höheren maximalen Konzentrationen. Bei den Experimenten mit 0,6 g Aktivkohle können Readsorptionseffekte aufgrund des kürzeren Aktivkohlebetts vernachlässigt werden.

Die Verringerung der Adsorbensmasse führt zu einer deutlichen Erhöhung der Beladung der Aktivkohlen (Tabelle 8), da während der Adsorption eine identische Menge an Quecksilber über das Festbett geleitet wird und die Adsorbensmasse geringer ist. Das Verhältnis von adsorptiv gebundenem Quecksilber zu oberflächengebundenen Chloratomen wird bei den Experimenten mit 0,6 g Aktivkohle zugunsten des gebundenen Quecksilbers verschoben. Dabei wird beobachtet, dass das Hg^0 -Massenverhältnis von adsorbiertem zu desorbiertem Quecksilber bei den Experimenten mit geringerer Adsorbensmasse deutlich zunimmt. Durch eine höhere Beladung der Aktivkohle mit Quecksilber wird bei der Desorption also weniger Hg_xCl_2 gebildet. Ein Vorschlag für eine mechanistische Erklärung für diesen Effekt ist in Abbildung 30 dargestellt.

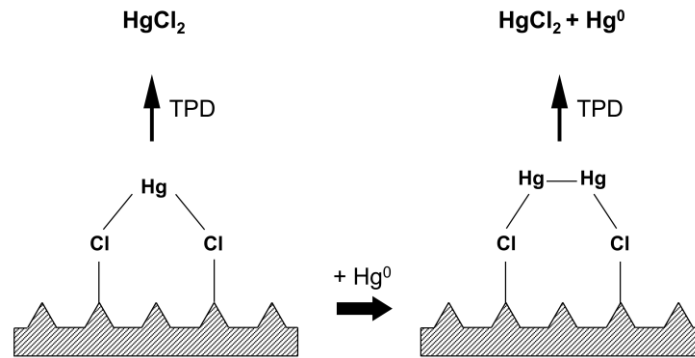


Abbildung 30: Vorschlag für den Reaktionsablauf der Bildung von HgCl_2 und Hg^0 während der TPD nach Chemisorption von Hg^0 an oberflächengebundenem Chlor

Während der Adsorption bildet Quecksilber aus der Gasphase mit Chloratomen Oberflächenkomplexe aus. Die ausgeprägten Hg^0 -Desorptionspeaks entstehen vermutlich durch die Zersetzung von Hg-Cl-Oberflächenkomplexen aus einem Hg^0 Atom und einem oberflächengebundenen Chloratom. Die Bildung von HgCl_2 könnte hingegen auf Wechselwirkungen von einem Hg^0 Atom mit zwei oberflächengebundenen Chloratomen zurückzuführen sein (Abbildung 30 links). Dieser Komplex zerfällt während der TPD zu HgCl_2 . Durch eine höhere Beladung der Aktivkohle mit Quecksilber kann es zu einer weiteren Anlagerung von Hg^0 aus der Gasphase an den bestehenden Hg-Cl₂-Komplex kommen (Abbildung 30 rechts). Dieser neue Komplex zersetzt sich während der TPD zu HgCl_2 und Hg^0 . Kloefer et al. [95] konnten zeigen, dass bei Erhitzung des Feststoffs HgCl_2 ausschließlich HgCl_2 in der Gasphase vorhanden ist. Im Gegensatz dazu liegt bei Erhitzung des Feststoffs Hg_2Cl_2 sowohl HgCl_2 als auch Hg^0 in der Gasphase vor. Weil dabei Hg^0 in der Gasphase entsteht, ist die Zersetzung von Hg_2Cl_2 eine mögliche Erklärung für das höhere Hg^0 -Massenverhältnis bei höheren Beladungen. Diese Ergebnisse stützen die oben beschriebenen Vermutungen über die Umlagerung und anschließende Zersetzung der Oberflächenkomplexe in Abbildung 30. Es muss betont werden, dass die mechanistische Diskussion über die Chemisorption von Hg^0 spekulativ und skizzenhaft ist. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass Quecksilber zwei kovalente Bindungen eingeht. In den entsprechenden Komplexen hat Quecksilber die Oxidationszahlen +I bzw. +II, wie in vielen bekannten Quecksilberverbindungen. Die Komplexe in Abbildung 30 erfüllen diese Bedingungen. Die Anlagerung der Chloratome an die Oberfläche der Aktivkohle wurde bereits im vorherigen Abschnitt ausführlich beschrieben und ist in Abbildung 30 nur schematisch dargestellt.

Experimente mit einer Variation der Adsorptionsdauer wurden durchgeführt, um die beladungsabhängige Bildung von Hg_xCl_2 weiter zu untersuchen. Abbildung 31 zeigt die TPD-Konzentrationsverläufe mit einer Adsorptionsdauer von einer, zwei und sechs Stunden mit 0,6 g Aktivkohle. Bei der Aktivkohle Ak 04 wurde aufgrund der maximal detektierbaren

Konzentration des Messgerätes von $2000 \mu\text{g m}^{-3}$ auf eine Erhöhung der Adsorptionsdauer auf 6 Stunden verzichtet.

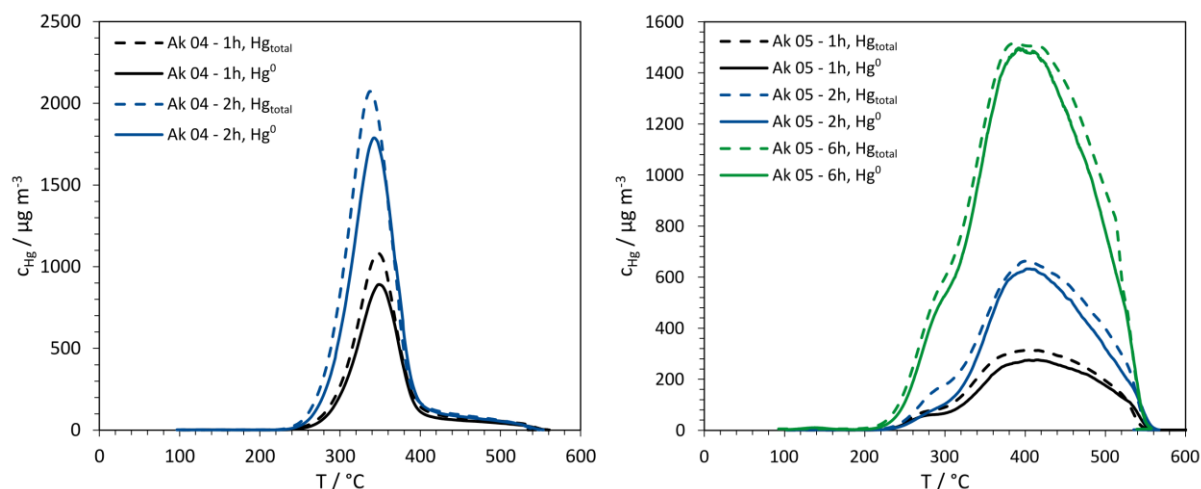


Abbildung 31: TPD-Konzentrationsverläufe an den Aktivkohlen Ak 04 - 1 M HCl (links) und Ak 05 - 1 M HCl (rechts) mit Adsorptionsdauern von einer, zwei und sechs Stunden

In Tabelle 9 sind die berechneten Beladungen und Massenverhältnisse der Experimente mit Variation der Adsorptionsdauer dargestellt. Während der Adsorption und CSA wurde kein Hg^+ oder Hg^{2+} detektiert, weshalb dort ausschließlich der Hg^0 Wert angegeben ist.

Tabelle 9: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit Adsorptionsdauern von einer, zwei und sechs Stunden an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 modifiziert mit 1 M HCl

Aktivkohle	Adsorptionsdauer [h]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]				Massenverhältnis Hg^0	Massenverhältnis Hg_{total}
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	TPD Hg_{total}		
Ak 04 - 1 M HCl	1	48,069	0,081	37,440	46,697	0,78	0,97
	2	90,433	0,094	76,461	88,533	0,85	0,98
Ak 05 - 1 M HCl	1	38,888	0,181	30,966	36,903	0,80	0,96
	2	54,563	0,365	45,001	53,171	0,83	0,98
	6	189,46	0,405	164,72	179,58	0,87	0,95

Die Konzentrationsverläufe der TPD mit Erhöhung der Beladungsdauer an den Aktivkohlen Ak 04 - 1 M HCl und Ak 05 - 1 M HCl besitzen im Vergleich zu den TPD-Experimenten mit einstündiger Adsorption eine identische Peakanzahl, Peakgeometrie und ein identisches Temperaturintervall, in dem Quecksilber desorbiert wird. Die maximale Konzentration und die chemisorptive Beladung nimmt mit einer längeren Beladungsdauer zu. Die Durchbruchkurven (Abbildung 27) zeigen, dass nach einer einstündigen Adsorption noch kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Aus den berechneten Massenverhältnissen wird deutlich, dass durch eine Erhöhung der Beladung der Anteil an desorbiertem Hg_xCl_2 abnimmt.

Die Aktivkohle Ak 04 - 1 M HCl weist eine Verringerung von 22 % auf 15 % auf, wenn die Beladungsdauer verdoppelt wird. An der Aktivkohle Ak 05 - 1 M HCl verringert sich der Anteil an Hg_xCl_2 von 20 % bei einer Beladungsdauer von einer Stunde auf 13 % bei einer Beladungsdauer von sechs Stunden. Es zeigt sich also, dass eine höhere Beladung zu einer verminderten Bildung von Hg_xCl_2 bei der Desorption führt. Die Versuche mit einer Variation der Beladungsdauer bestätigen somit den beobachteten Trend bei den Experimenten mit einer unterschiedlichen Adsorbensmasse.

Im Rahmen der Parameterstudie wurde ebenfalls eine Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 260 °C bei den gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimenten an 0,6 g der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen betrachtet. Dazu wurden die Aktivkohlen zunächst bei 260 °C für eine Stunde mit Quecksilber beladen. Anschließend wurde das physisorptiv gebundene Quecksilber durch eine Konzentrationswechseldesorption bei der Adsorptionstemperatur desorbiert. Die Temperatur von 260 °C wurde gewählt, um zu prüfen, ob die chemisorptive Kapazität der Aktivkohlen bei dieser Temperatur noch ausreichend ist, um bei den zuvor beobachteten Desorptionspeaks im Bereich von 250 °C bis 450 °C Readsorptionseffekte hervorzurufen. Die abschließende Desorption des chemisorptiv gebundenen Quecksilbers ist in Abbildung 32 in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur dargestellt.

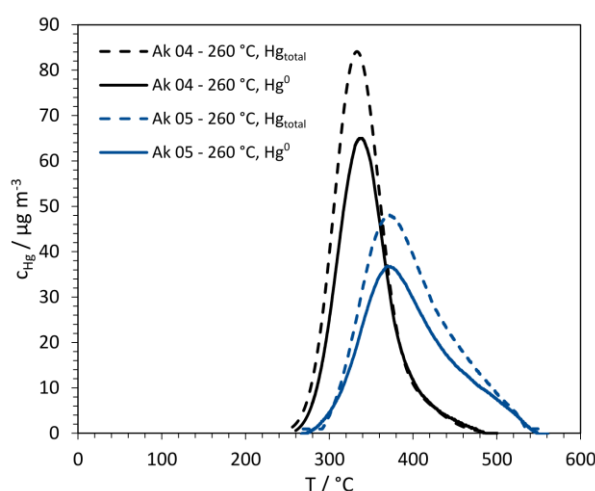


Abbildung 32: Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 mit einer Adsorptionstemperatur von 260 °C

Die Beladungen und Massenverhältnisse der Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 260 °C an den mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente bei einer Adsorptionstemperatur von 260 °C an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 modifiziert mit 1 M HCl

Aktivkohle	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]				Massen- verhältnis Hg^0	Massen- verhältnis Hg_{total}
	Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	TPD Hg_{total}		
Ak 04 - 1 M HCl	3,533	0,001	2,964	3,426	0,84	0,97
Ak 05 - 1 M HCl	3,494	0,005	2,807	3,419	0,80	0,98

Die ausgeprägten Desorptionspeaks zeigen, dass bei einer Temperatur von 260 °C Quecksilber noch chemisorptiv an die Aktivkohlen gebunden wird. Aus den berechneten Beladungen wird deutlich, dass die Menge an physisorptiv gebundenem Quecksilber bei der Adsorptionstemperatur von 260 °C sehr gering ist. Der Anteil des chemisorptiv gebundenen Quecksilbers nimmt gegenüber der Adsorptionstemperatur von 100 °C ebenfalls deutlich ab. Durch die Variation der Adsorptionstemperatur lassen sich zwei Einflüsse auf die Adsorption von Hg^0 beobachten, die in entgegengesetzter Weise von der Temperatur abhängen. Im Falle der Physisorption wird bei hohen Temperaturen erwartungsgemäß weniger Quecksilber adsorbiert. Für die chemisorptive Bildung eines Quecksilberkomplexes mit aktiven Stellen auf der Aktivkohleoberfläche ist zunächst eine physisorptive Anlagerung erforderlich. Eine geringe physisorptive Beladung bei hohen Temperaturen verringert die Wahrscheinlichkeit der Chemisorption von Hg^0 an einer aktiven Stelle. Der entgegengesetzte Effekt entsteht daraus, dass nach dem Arrhenius-Ansatz die Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen mit der Temperatur zunimmt, da die Aktivierungsenergie schneller überwunden werden kann. Gleichzeitig liegt im untersuchten Temperaturbereich der Gleichgewichtszustand der Chemisorption sehr weit auf der Seite der Produkte, was zu einer Irreversibilität der Chemisorption führt, die auch durch die Gleichgewichtsverschiebung der exothermen Chemisorption auf die Seite der Edukte bestehen bleibt. Da bei hohen Temperaturen weniger Hg^0 chemisorptiv an die mit HCl modifizierten Aktivkohlen gebunden wird, scheint die Verringerung der physisorptiven Beladung gegenüber der Beschleunigung der Reaktionskinetik zu dominieren.

Aus den berechneten Massenverhältnissen wird deutlich, dass auch bei einer Adsorptionstemperatur von 260 °C Hg_xCl_2 gebildet wird. Der Massenanteil an der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohle Ak 04 liegt bei 16 % und an der Aktivkohle Ak 05 bei 20 %. Es zeigt sich nun, dass die Bildung von Hg_xCl_2 bei der Desorption neben der Beladungsabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur besitzt. Die Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 100 °C belegen, dass der Anteil an desorbiertem Hg_xCl_2 von geringen Beladungen profitiert (Tabelle 8). Die chemisorptiven Beladungen bei den Experimenten mit einer Temperatur von 260 °C sind allerdings noch etwas geringer,

wohingegen der Massenanteil an Hg_xCl_2 im Vergleich zur Temperatur von 100 °C ebenfalls kleiner wird (Tabelle 10). Dementsprechend wird die Bildung von Hg-Cl -Oberflächenkomplexen gegenüber der Bildung von $\text{Hg}_x\text{-Cl}_2$ -Oberflächenkomplexen durch die Temperaturerhöhung begünstigt. Der Effekt der geringeren physisorptiven Beladung bei hohen Temperaturen ist für die Bildung beider Arten von Oberflächenkomplexen identisch. Somit wird die Reaktionskinetik der Hg-Cl -Komplexbildung durch die Temperaturerhöhung stärker begünstigt. Aus der stärkeren Temperaturabhängigkeit lässt sich schließen, dass die Aktivierungsenergie für die Bildung von Hg-Cl -Oberflächenkomplexen größer ist als die Aktivierungsenergie für die Bildung von Hg_xCl_2 -Oberflächenkomplexen.

5.1.4 Simulation der TPD-Experimente

Das in Kapitel 4 vorgestellte mathematische Modell wurde verwendet, um die Hg^0 -Konzentrationsprofile der TPD-Experimente abzubilden. Dabei wurden für jeden Desorptionspeak die Fit-Parameter E_A , k_0 und n ermittelt. Abbildung 33 zeigt die experimentellen (durchgezogene Linie) und simulierten (gepunktete Linie) Konzentrationen der TPD-Experimente an den mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei vorheriger Hg^0 Beladung bei 100 °C von einer, zwei und sechs Stunden. Die ermittelte Reaktionsordnung ist in Abbildung 33 neben den Desorptionspeaks angegeben.

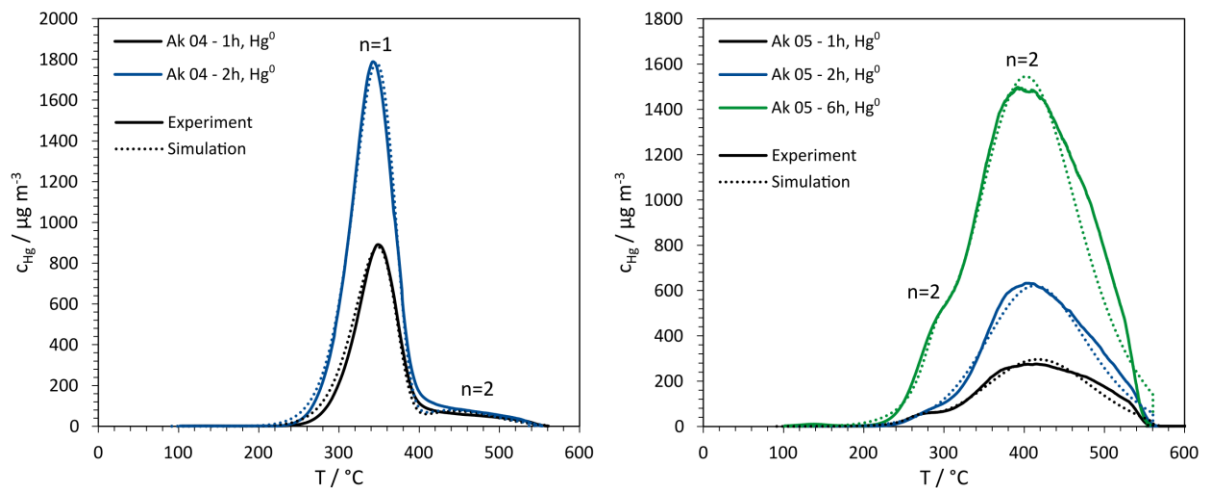


Abbildung 33: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) TPD-Konzentrationsverläufe an den Aktivkohlen Ak 04 - 1 M HCl (links) und Ak 05 - 1 M HCl (rechts) mit Adsorptionsdauern von einer, zwei und sechs Stunden

In Abbildung 34 sind die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und den Frequenzfaktor k_0 (rechts) der einzelnen Desorptionspeaks dargestellt. Die Zahlenwerte für E_A , k_0 und n sind im Anhang in Tabelle A1 angegeben.

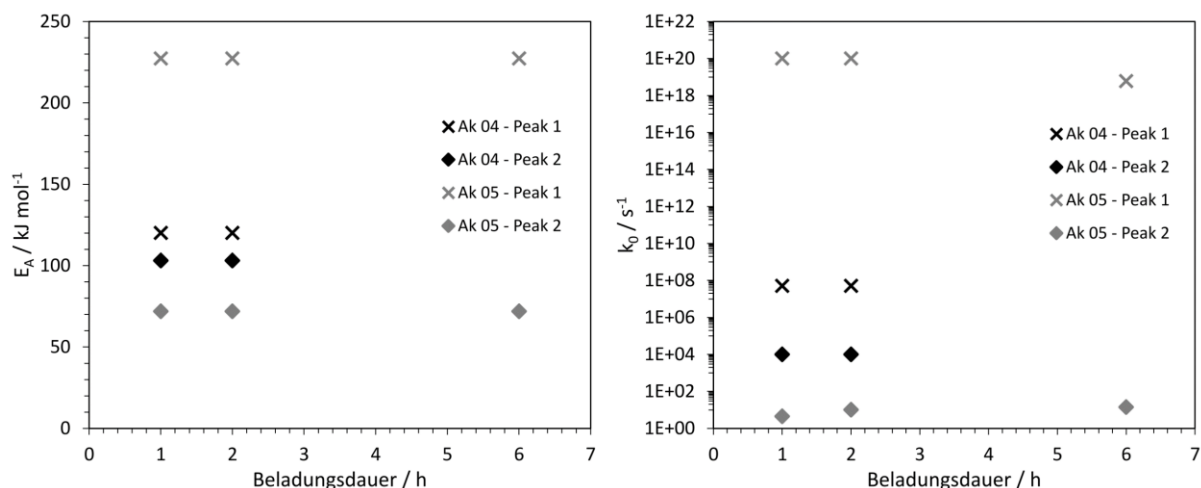


Abbildung 34: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) in Abhängigkeit der Beladungsdauer an den Aktivkohlen Ak 04 - 1 M HCl (schwarz) und Ak 05 - 1 M HCl (grau)

Die experimentellen Daten lassen sich gut durch das vorgestellte mathematische Modell abbilden. Die Simulationen besitzen jeweils zwei Desorptionspeaks. Somit kann gezeigt werden, dass zwei unterschiedliche chemisorptive Adsorptionsmechanismen ablaufen, die unterschiedliche Bindungsstärken zur Oberfläche besitzen. Die Experimente mit einer Variation der Beladungsdauer können durch fast identische Parameter abgebildet werden. Im untersuchten Bereich sind die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor unabhängig von der Beladung.

Damit der oben beschriebene Mechanismus der Anlagerung von Chlor an die Aktivkohleoberfläche ablaufen kann, müssen funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle vorhanden sein. Um diese Hypothese zu überprüfen und Aussagen über die Abhängigkeit der Chloranlagerung von funktionellen Sauerstoffgruppen treffen zu können, wurden die Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 vor der Modifikation mit Salzsäure thermisch reduziert. Dazu wurden die Aktivkohlen in einem Ofen unter Stickstoffatmosphäre bis zu einer Temperatur von 1100 °C aufgeheizt und die Endtemperatur für zwei Stunden gehalten. Anschließend wurden diese Kohlen wie zuvor die Ausgangsmaterialien mit Salzsäure modifiziert.

Zur qualitativen Abschätzung der Auswirkung der thermischen Reduktion auf die Aktivkohlen wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) der Basiskohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen mit dem Messgerät STA 449 F3 Jupiter der Firma Netzsch durchgeführt. Dazu wurden die Aktivkohlen in einer inerten Gasatmosphäre bis zu einer Temperatur von 1000 °C mit einer Temperaturerhöhung von 2 °C pro min aufgeheizt und die Masse kontinuierlich gemessen. Aus unterschiedlichen Literaturstellen ist bekannt, dass funktionelle Sauerstoffgruppen im Temperaturbereich von 200 – 1200 °C von der Aktivkohle desorbieren. Allerdings sind die in den Veröffentlichungen angegebenen Temperaturbereiche für die

Desorption von einzelnen Sauerstoffgruppen nicht eindeutig, weshalb auf eine quantitative Auswertung verzichtet wird. In Abbildung 35 sind die TGA-Messergebnisse als Massenänderung in $\% \text{ min}^{-1}$ über der Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ für die Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) dargestellt.

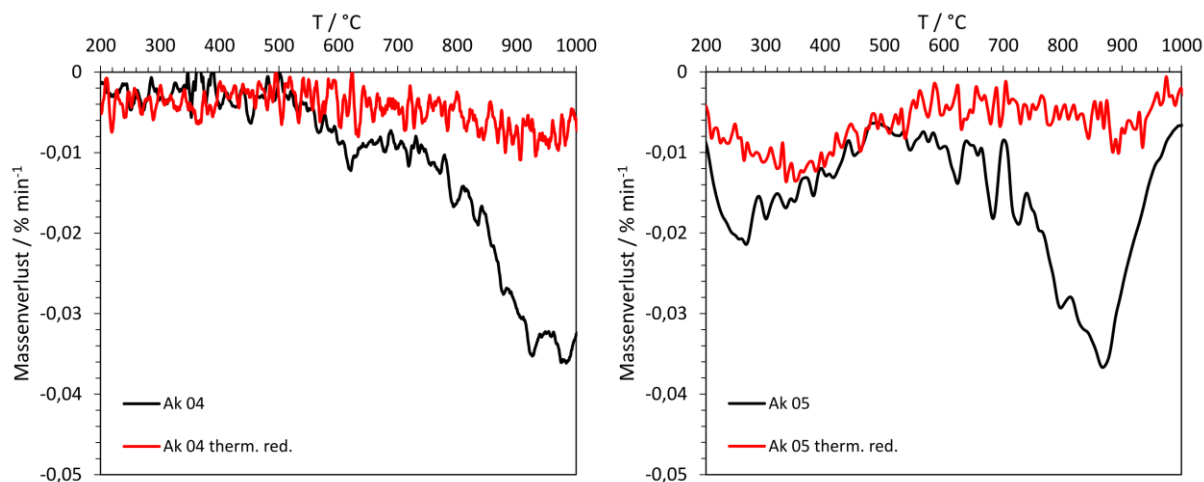


Abbildung 35: TGA-Messungen der Basiskohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die TGA-Messungen zeigen, dass der Massenverlust an den Basiskohlen deutlich größer ist als an den thermisch reduzierten Aktivkohlen. Durch die thermische Reduktion werden demnach flüchtige Bruchstücke entfernt. Dafür kommen vor allem funktionelle Sauerstoffgruppen in Frage, die von der Oberfläche der Aktivkohlen desorbiert werden. Allerdings ist aus den Messungen nicht ersichtlich, ob die Aktivkohleoberfläche vollständig reduziert wird, oder ob nach der thermischen Reduktion noch eine geringe Anzahl an Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche verbleibt. Eine Abschätzung des Verhältnisses aus der Anzahl an funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche (Boehm-Titrationen) zu chemisorbierten Quecksilber zeigt, dass die gemessenen Beladungen mit Quecksilber so gering sind, dass das Verhältnis in der Größenordnung 1000 zu 1 liegt. Damit bietet auch eine sehr geringe Anzahl an Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche noch ausreichend viele Plätze für die Anlagerung von Chlor, um die gemessenen Quecksilbermengen aufzunehmen.

Die experimentellen und simulierten Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD an den Basiskohlen und den thermisch reduzierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 modifiziert mit 1 M HCl sind in Abbildung 36 dargestellt. Die Experimente wurden mit einer einstündigen Adsorption bei 100 $^{\circ}\text{C}$ mit 0,6 g Aktivkohle durchgeführt.

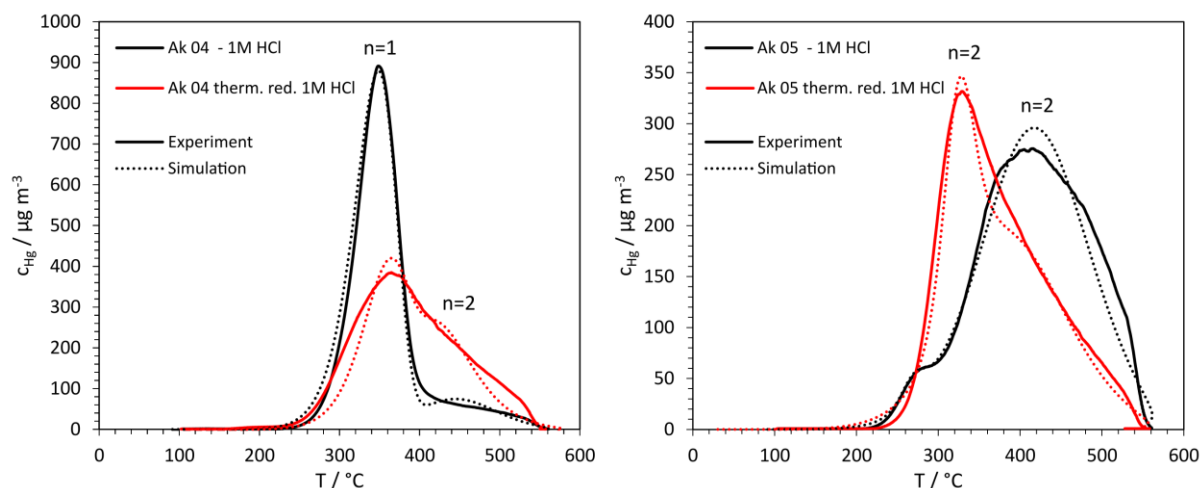


Abbildung 36: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) TPD-Konzentrationsverläufe an den Ausgangskohlen und den thermisch reduzierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) modifiziert mit 1 M HCl

Die berechneten Hg^0 Beladungen und die Massenverhältnisse sind in Tabelle 11 abgebildet.

Tabelle 11: Berechnete Hg^0 -Beladungen und Massenverhältnisse der Ausgangskohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen modifiziert mit 1 M HCl

Aktivkohle	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
	Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - 1 M HCl	48,069	0,081	37,440	0,78
Ak 04 therm. red. - 1 M HCl	47,925	0,120	36,186	0,75
Ak 05 - 1 M HCl	38,888	0,181	30,966	0,80
Ak 05 therm. red. - 1 M HCl	41,381	0,145	35,072	0,85

Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und den Frequenzfaktor k_0 (rechts) der einzelnen Desorptionspeaks sind in Abbildung 37 dargestellt. Die Reaktionsordnung ist in Abbildung 36 neben den Desorptionspeaks abgebildet. Im Anhang in Tabelle A2 sind die Zahlenwerte für E_A , k_0 und n dargestellt.

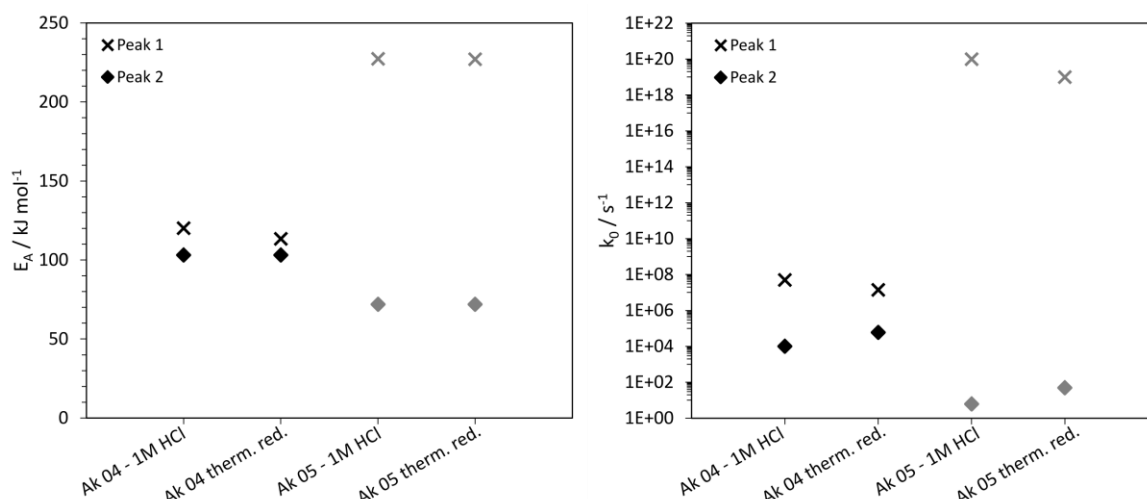


Abbildung 37: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) an den Basiskohlen und den thermisch reduzierten Aktivkohlen Ak 04 (schwarz) und Ak 05 (grau) modifiziert mit 1 M HCl

Aus den berechneten Beladungen (Tabelle 11) wird deutlich, dass die Gesamtmasse an chemisorptiv gebundenem Quecksilber durch die thermische Reduktion nicht verringert wird. Die Anlagerung von Chlor an die Aktivkohleoberfläche ist offensichtlich auch an Aktivkohlen mit einer sehr geringen Anzahl an thermisch stabilen funktionellen Sauerstoffgruppen – wie bei den thermisch reduzierten Aktivkohlen – noch möglich. Die Modifikation von Aktivkohlen mit Salzsäure bietet daher eine vielversprechende Alternative zur Quecksilberabscheidung in industriellen Anwendungen. Die kostengünstige Modifikation kann unabhängig von der Anzahl an funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Ausgangskohle durchgeführt werden und bietet eine sehr starke Kapazitätserhöhung für elementares Quecksilber. Die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente können gut durch das mathematische Modell mit jeweils zwei Desorptionsmechanismen abgebildet werden. Die berechneten Aktivierungsenergien der Desorption und die Frequenzfaktoren (Abbildung 37) sind dabei für die unterschiedlich modifizierten Aktivkohlen Ak 04 sehr ähnlich. Die unterschiedlich modifizierten Aktivkohlen Ak 05 besitzen ebenfalls sehr ähnliche Aktivierungsenergien der Desorption und Frequenzfaktoren. Die chemisorptiven Mechanismen an den modifizierten Ausgangskohlen sind demnach identisch mit den chemisorptiven Mechanismen an den thermisch reduzierten und anschließend modifizierten Aktivkohlen. Allerdings ändert sich durch die thermische Reduktion der prozentuale Anteil der beiden Mechanismen an der gesamten chemisorbierten Quecksilbermasse. An der Aktivkohle Ak 04 steigt der Anteil des energetisch höherwertigen Adsorptionsmechanismus durch die thermische Reduktion. Der entgegengesetzte Trend ist an der Aktivkohle Ak 05 zu beobachten. Hier steigt der Anteil des energetisch minderwertigen Adsorptionsmechanismus durch die thermische Reduktion. Dieser Effekt wurde noch nicht vollständig verstanden. Vermutlich finden während der thermischen Reduktion Umlagerungsprozesse auf der Aktivkohleoberfläche statt, die die Anzahl an aktiven Zentren

für die Anlagerung von Chlor und somit für die Chemisorption von Quecksilber beeinflussen. Der höhere Anteil eines chemisorptiven Mechanismus ist daher auf eine höhere Anzahl an entsprechenden aktiven Zentren zurückzuführen, da durch die Simulationen gezeigt wurde, dass die Reaktionskinetik unabhängig von der Beladung und unabhängig vom Ausgangsmaterial ist.

5.2 Einfluss von Phosphor auf die Adsorption von Hg^0

Der Einfluss von Phosphor auf die Adsorption von elementarem Quecksilber wurde durch eine Modifikation der Aktivkohlen mit 2 M und 10 M Phosphorsäure untersucht. Im Folgenden werden zunächst die Durchbruchkurven und anschließend die TPD-Experimente diskutiert.

5.2.1 Durchbruchkurven

Die normierten Durchbruchkurven bei 100 °C und einer Eintrittskonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ mit einer Adsorbensmasse von 6 g an den Basiskohlen und den mit Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) sind in Abbildung 38 dargestellt.

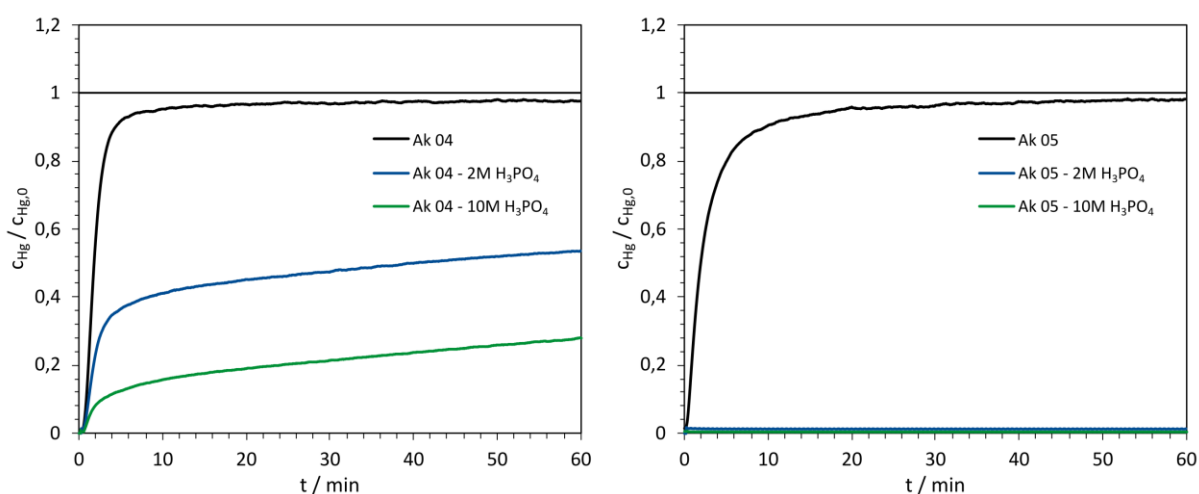


Abbildung 38: Normierte Hg^0 -Durchbruchkurven bei 100 °C mit einer Eintrittskonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ an den Basiskohlen und den H_3PO_4 -modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Durchbruchkurven an der Aktivkohle Ak 04 besitzen einen fast instantanen Durchbruch gefolgt von einem steilen Anstieg der Konzentration. Bei den modifizierten Aktivkohlen flacht der Konzentrationsanstieg nach ca. 5 Minuten stark ab. Während der gewählten Adsorptionszeit wird kein Gleichgewichtszustand erreicht. Die Kapazität der Aktivkohle Ak 04 steigt mit der Molarität der Phosphorsäure bei der Modifikation. Die TPD-Experimente in Abbildung 28 haben gezeigt, dass an den Basiskohlen keine chemisorptiven Wechselwirkungen auftreten und die Physisorption der dominierende Mechanismus ist. An den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 ist zusätzlich zur Physisorption mindestens ein weiterer Adsorptionsmechanismus mit einer langsamen Kinetik vorhanden, durch den der geringe Konzentrationsanstieg hervorgerufen wird. Die Durchbruchkurven der modifizierten Aktivkohlen Ak 05 entsprechen während der gesamten Versuchszeit der Nulllinie des Messgeräts. Die langsame Kinetik bei der modifizierten Aktivkohle Ak 04 und die hohen Kapazitäten der modifizierten Aktivkohlen Ak 05 – bei nahezu unveränderten strukturellen Eigenschaften im Vergleich zu den Basiskohlen (Abbildung 14) – zeigen, dass chemisorptive

Wechselwirkungen zwischen elementarem Quecksilber und der Aktivkohleoberfläche ablaufen.

5.2.2 TPD-Experimente

Gekoppelte Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD wurden durchgeführt, um die chemisorptiven Wechselwirkungen im Detail zu untersuchen. Zu Beginn der Experimente wurden 0,6 g Aktivkohle mit einer Quecksilberkonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ bei 100°C für 1 h beladen. Das physisorptiv gebundene Quecksilber wurde bei der Adsorptionstemperatur mit einer CSA desorbiert. Die Desorption des chemisorptiv gebundenen Quecksilbers folgt durch eine kontinuierliche Temperaturerhöhung mit einer Steigung von 5°C min^{-1} (TPD). Abbildung 39 zeigt die Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts). Da an den phosphorsäuremodifizierten Aktivkohlen kein Hg^+ oder Hg^{2+} nachgewiesen wurde, werden in den folgenden Abbildungen und Tabellen in Kapitel 5.2 ausschließlich die Hg^0 -Werte angegeben.

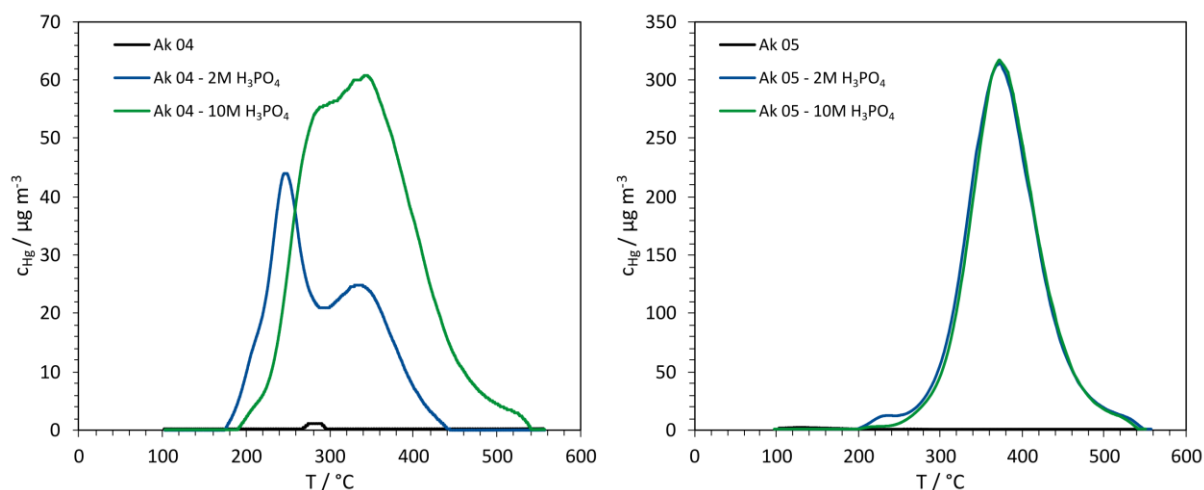


Abbildung 39: Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die berechneten Werte für die Hg^0 -Beladungen der Aktivkohlen bei der Adsorption, der CSA und der TPD, sowie die Massenverhältnisse sind in Tabelle 12 abgebildet.

Tabelle 12: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD an den Basiskohlen und an den mit 2 M und 10 M Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05

Aktivkohle	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
	Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04	0,449	0,416	0,021	0,97
Ak 04 - 2 M H_3PO_4	3,304	0,425	2,629	0,92
Ak 04 - 10 M H_3PO_4	5,793	0,336	4,947	0,91
Ak 05	1,419	1,388	0,055	1,02
Ak 05 - 2 M H_3PO_4	17,312	0,214	16,573	0,97
Ak 05 - 10 M H_3PO_4	17,533	0,201	15,738	0,91

Die Konzentrationsverläufe an der modifizierten Aktivkohle Ak 04 besitzen zwei Desorptionspeaks. Bei der mit 2 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle desorbiert Quecksilber im Temperaturbereich von 180 °C bis 440 °C, bei der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle im Temperaturbereich von 200 °C bis 540 °C. Im Vergleich zur Aktivkohle Ak 04 - 2 M H_3PO_4 sind die Peaks der Aktivkohle Ak 04 - 10 M H_3PO_4 zu höheren Temperaturen und höheren maximalen Konzentrationen verschoben. Die chemisorbierte Masse an Hg^0 steigt mit der Molarität der Phosphorsäure während der Modifikation. Die chemisorptive Beladung der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle ist im Vergleich zur mit 2 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle fast doppelt so hoch (Tabelle 12). An den mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 laufen zwei unterschiedliche chemisorptive Mechanismen ab, die bei verschiedenen Temperaturen desorbieren und somit eine unterschiedliche energetische Wertigkeit besitzen. Die Konzentrationsverläufe an den modifizierten Aktivkohlen Ak 05 besitzen einen sehr ausgeprägten Desorptionspeak im Temperaturbereich von 220 °C bis 560 °C mit einer maximalen Konzentration von ca. $300 \mu\text{g m}^{-3}$. An der modifizierten Aktivkohle Ak 05 läuft also nur ein einziger chemisorptiver Mechanismus ab, unabhängig von der Molarität der Säure während der Modifikation. Die Konzentrationsverläufe an mit 2 M und 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen sind nahezu identisch.

In verschiedenen Veröffentlichungen wird beschrieben, dass bei der chemischen Aktivierung von organischen Materialien zur Herstellung von Aktivkohle mit Phosphorsäure bei moderaten Temperaturen Phosphorsäureester an den Celluloseketten gebildet werden. [66,96–98] Es wird daher vermutet, dass sich bei der Modifikation von Aktivkohle mit Phosphorsäure ebenfalls Phosphorsäureester bilden und dass Quecksilber mit diesen Phosphorsäureestern chemisorptive Wechselwirkungen eingeht. Eine schematische Idee für den Mechanismus der chemisorptiven Adsorption von Quecksilber an den mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen ist in Abbildung 40 dargestellt.

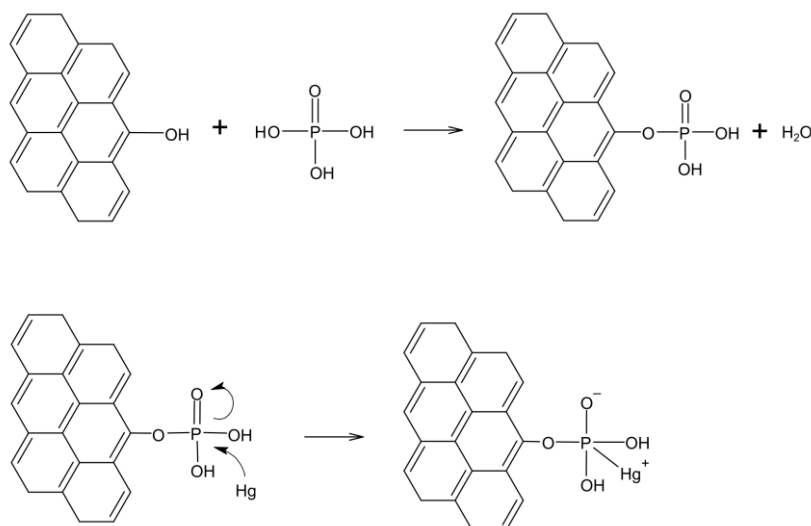


Abbildung 40: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für die Anlagerung von Phosphorsäure an die Aktivkohleoberfläche (oben) und die Chemisorption von Quecksilber an der modifizierten Aktivkohle (unten)

Zuerst lagert sich die Phosphorsäure bei der Modifikation (oben) an eine funktionelle Sauerstoffgruppe an, wobei ein Phosphorsäureester unter Abspaltung von Wasser gebildet wird. Bei der chemisorptiven Adsorption (unten) lagert sich das Quecksilberatom kovalent an das Phosphoratom des Esters an. Dabei klappen die π -Elektronen der Doppelbindung zwischen Phosphor und Sauerstoff zum Sauerstoffatom um und es entsteht eine negative Ladung auf dem Sauerstoffatom. Auf dem Quecksilberatom entsteht durch die Bindung mit dem Phosphoratom eine positive Ladung. Die Ladungstrennung (Erzeugung einer positiven Ladung und einer negativen Ladung infolge der kovalenten Bindung des Quecksilbers) ist energetisch ungünstig. Es muss daher betont werden, dass die mechanistische Diskussion der Hg^0 Chemisorption noch spekulativ und skizzenhaft ist. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass Quecksilber kovalente Bindungen bildet. In dem skizzierten Komplex hat das Quecksilber die Oxidationszahl +I, wie in vielen bekannten Quecksilberverbindungen.

Um einen Zusammenhang zwischen chemisorptiv gebundenem Quecksilber und Phosphor herzustellen und dadurch den in Abbildung 40 vorgeschlagenen Mechanismus zu stützen, wurde der Phosphorgehalt der Basiskohlen und der modifizierten Kohlen mittels Königswasseraufschluss nach DIN EN 13657 [71] bestimmt. Eine Abgrenzung zwischen organisch gebundenem Phosphor und Phosphor in Form von Salzen, die in der Porenstruktur der Aktivkohle vorliegen, ist nicht möglich. Die Phosphorgehalte der jeweiligen Aktivkohlen sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Phosphorgehalt der Basiskohlen und der mit 2 M und 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen in mg pro kg Trockenmasse (mg (kg TM)^{-1})

Aktivkohle	Phosphor gesamt [mg (kg TM)^{-1}]
Ak 04	470
Ak 04 - 2 M H_3PO_4	4000
Ak 04 - 10 M H_3PO_4	3800
Ak 05	270
Ak 05 - 2 M H_3PO_4	2800
Ak 05 - 10 M H_3PO_4	2900

Die Modifikation der Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 führt zu einem Anstieg des Phosphorgehalts um das Acht- bis Zehnfache im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien. Der Phosphorgehalt der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 04, ist um $200 \text{ mg (kg Tm)}^{-1}$ geringer als der Phosphorgehalt der mit 2 M H_3PO_4 modifizierten Ak 04. Der Phosphorgehalt der modifizierten Aktivkohle Ak 05 mit 10 M H_3PO_4 ist im Vergleich zur modifizierten Aktivkohle Ak 05 mit 2 M H_3PO_4 um $100 \text{ mg (kg Tm)}^{-1}$ höher. Die Phosphorgehalte der modifizierten Aktivkohlen Ak 04 sind um etwa $1000 \text{ mg (kg Tm)}^{-1}$ höher als die der modifizierten Aktivkohlen Ak 05.

Bei der Modifikation mit Phosphorsäure können organisch gebundene Phosphorsäureester (Abbildung 40) gebildet werden. Ebenfalls ist es möglich, dass Phosphate aus Fällungsreaktionen mit der in der Aktivkohle vorhandenen Asche entstehen. Aus einem Vergleich der chemisorptiven Beladung der Aktivkohlen (Tabelle 12) mit dem Phosphorgehalt (Tabelle 13) wird deutlich, dass Phosphor auf der Oberfläche der Aktivkohle zu einer signifikanten Chemisorption von Quecksilber führt. Die modifizierten Aktivkohlen Ak 05 weisen allerdings höhere TPD-Beladungen, trotz niedrigerem Phosphorgehalt, als die modifizierten Aktivkohlen Ak 04 auf. Vermutlich werden bei der Modifikation der Aktivkohle Ak 04 mehr Phosphorsäuresalze gebildet als bei der Aktivkohle Ak 05. Die Aktivkohle Ak 04 hat im Vergleich zur Ak 05 einen höheren Aschegehalt (Tabelle 2). Die in der Porenstruktur der Aktivkohle vorhandene Asche ist notwendig für die Bildung von Phosphaten, die zwar den Phosphorgehalt der Aktivkohle erhöhen, jedoch nicht zur chemisorptiven Adsorption von elementarem Quecksilber beitragen. Ebenfalls besitzt die aus Anthrazit hergestellte Aktivkohle Ak 04 vermutlich weniger funktionelle Sauerstoffgruppen als die aus Kokosnussschalen hergestellte Aktivkohle Ak 05, da der Sauerstoffanteil (Tabelle 2) und der Massenverlust bei der TGA-Messung (Abbildung 35) geringer sind. Für die Bildung von Phosphorsäureestern sind Sauerstofffunktionalitäten auf der Oberfläche der Aktivkohle notwendig (Abbildung 40).

5.2.3 Parameterstudie

Um die Hypothese zu stützen, dass Phosphorsäureester auf der Oberfläche der Aktivkohle aktive Zentren für die Chemisorption von Hg^0 sind, wurde eine thermische Behandlung der mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen durchgeführt. Dazu wurden die modifizierten Aktivkohlen vor dem gekoppelten Ad- und Desorptionsexperiment unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 560 °C behandelt. Phosphorsäureester werden ab Temperaturen von 450 °C instabil und desorbieren von der Aktivkohleoberfläche. [96,98] Die Phosphorgehalte der thermisch reduzierten Aktivkohlen wurden ebenfalls nach DIN 13657 [71] ermittelt und sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Phosphorgehalt der modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen

Aktivkohle	Phosphor gesamt [mg (kg TM) ⁻¹]
Ak 04 - 2 M H_3PO_4 , therm. red.	2200
Ak 04 - 10 M H_3PO_4 , therm. red.	2100
Ak 05 - 2 M H_3PO_4 , therm. red.	11
Ak 05 - 10 M H_3PO_4 , therm. red.	13

Durch die thermische Behandlung wird der Phosphorgehalt aller Aktivkohlen deutlich reduziert (vgl. Tabelle 13). Die während der Modifikation mit H_3PO_4 gebildeten Phosphorsäureester sind demnach nach der thermischen Behandlung nicht mehr auf der Aktivkohleoberfläche vorhanden. Da die thermische Behandlung unter Stickstoffatmosphäre abläuft und somit kein Wasser in der Gasphase vorliegt, kann die Rückreaktion aus Abbildung 40 oben nicht ablaufen. Stattdessen wird während der thermischen Behandlung vermutlich Phosphorpentoxid gebildet, welches einen Sublimationspunkt bei 362 °C unter Normaldruck besitzt und daher bei der Behandlungstemperatur von 560 °C zum großen Teil aus dem Porengefüge der Aktivkohle entfernt wird. [80] Die verbleibenden hohen Phosphorgehalte an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 nach der thermischen Reduktion sind vermutlich auf Phosphate mit einem hohen Schmelzpunkt, wie bspw. Calciumphosphat (Schmelzpunkt: 1670 °C) oder Kaliumphosphat (Schmelzpunkt: 1340 °C) zurückzuführen. [80] Die hohen Phosphorgehalte der thermisch reduzierten Aktivkohle Ak 04 bestätigen die Vermutung, dass im Vergleich zur Aktivkohle Ak 05 mehr Phosphate gebildet werden.

Abbildung 41 zeigt die Konzentrationsverläufe der TPD an den mit 2 M H_3PO_4 (links) und 10 M H_3PO_4 (rechts) modifizierten Aktivkohlen und den mit H_3PO_4 modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten).

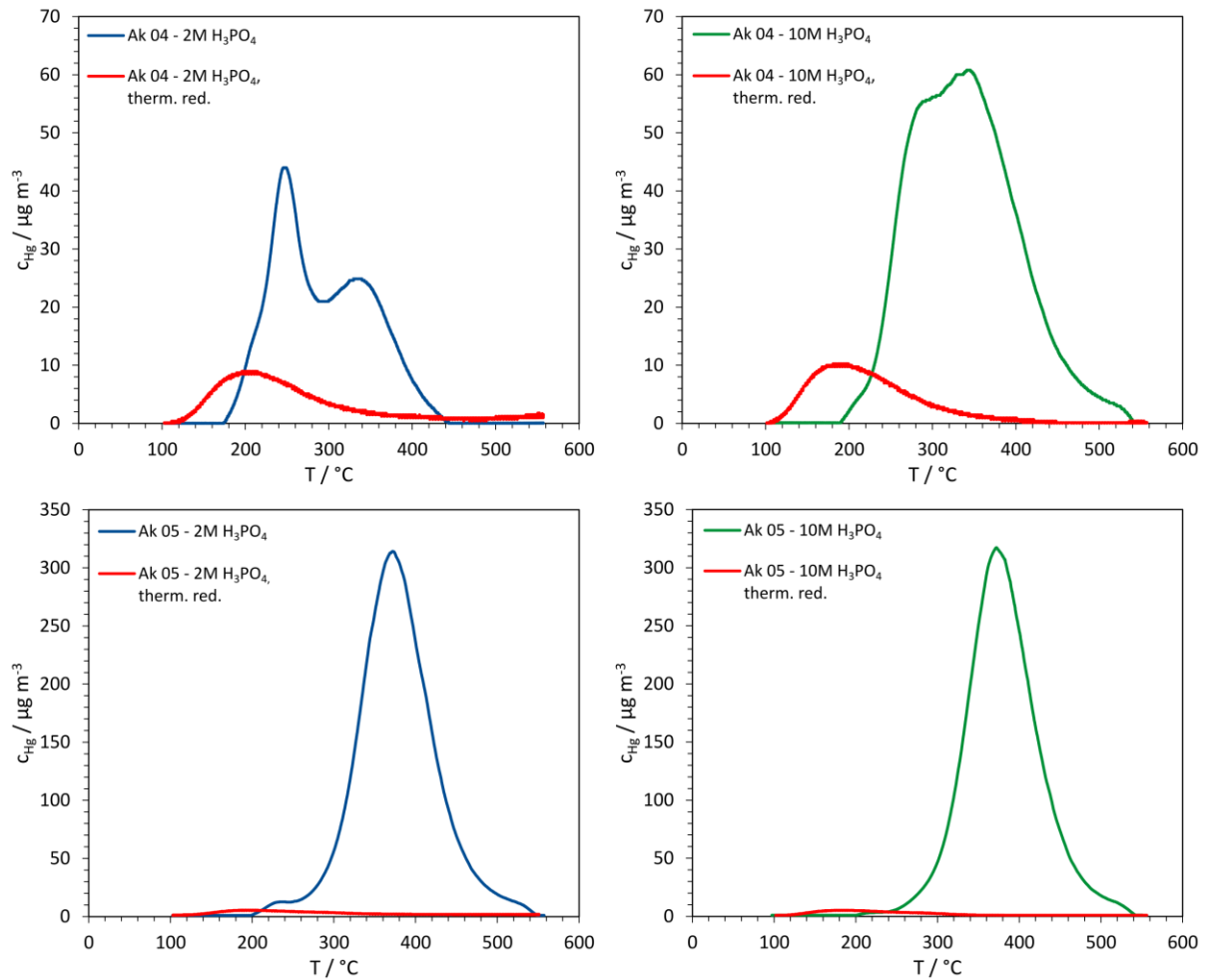


Abbildung 41: Konzentrationsverläufe der TPD an der mit 2 M H_3PO_4 (links) und 10 M H_3PO_4 (rechts) modifizierten Aktivkohle Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten) und den mit H_3PO_4 modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen

In Tabelle 15 sind die Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente an den H_3PO_4 modifizierten und den H_3PO_4 modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen abgebildet.

Tabelle 15: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente an den H_3PO_4 modifizierten und den H_3PO_4 modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohlen

Aktivkohle	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
	Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - 2 M H_3PO_4	3,304	0,425	2,629	0,92
Ak 04 - 2 M H_3PO_4 therm. red.	3,046	2,181	0,918	1,02
Ak 04 - 10 M H_3PO_4	5,793	0,336	4,947	0,91
Ak 04 - 10 M H_3PO_4 therm. red.	2,603	1,949	0,818	1,06
Ak 05 - 2 M H_3PO_4	17,312	0,214	16,573	0,97
Ak 05 - 2 M H_3PO_4 therm. red.	2,632	2,246	0,342	0,98
Ak 05 - 10 M H_3PO_4	17,533	0,201	15,738	0,91
Ak 05 - 10 M H_3PO_4 therm. red.	2,212	1,934	0,315	1,02

Die Konzentrationsverläufe der TPD an der modifizierten und thermisch behandelten Aktivkohle weisen sehr geringe Desorptionspeaks mit einer maximalen Konzentration von ca. $10 \mu\text{g m}^{-3}$ auf. Die geringe Ausprägung des chemisorptiven Desorptionspeaks der thermisch behandelten Aktivkohle untermauert die Vermutung, dass die Chemisorption von Hg^0 an Phosphorsäureestern abläuft. Durch die thermische Behandlung werden die Phosphorsäureester von der Aktivkohleoberfläche desorbiert und stehen somit nicht mehr für die chemisorptive Bindung von Hg^0 zur Verfügung. Durch die thermische Behandlung erhöht sich allerdings die physisorptive Beladung der Aktivkohle (Tabelle 15). Vermutlich werden neue physisorptive Adsorptionsplätze durch Veränderungen der Kohlenstoffstruktur während der thermischen Behandlung gebildet. Die neu gebildeten Peaks an den thermisch reduzierten Aktivkohlen, welche bereits ab einer Temperatur von 100°C desorbieren, sind vermutlich auf schwache chemisorptive Wechselwirkungen von Quecksilber mit Phosphorpentoxid zurückzuführen, die während der thermischen Behandlung entstehen und im Porengefüge der Aktivkohle verbleiben.

Zur Identifizierung von Readsorptionseffekten wurden gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation der Adsorbensmasse an den mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten) durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Peakgeometrie sind in den Diagrammen rechts die Konzentrationsverläufe normiert auf die jeweils maximale Konzentration dargestellt.

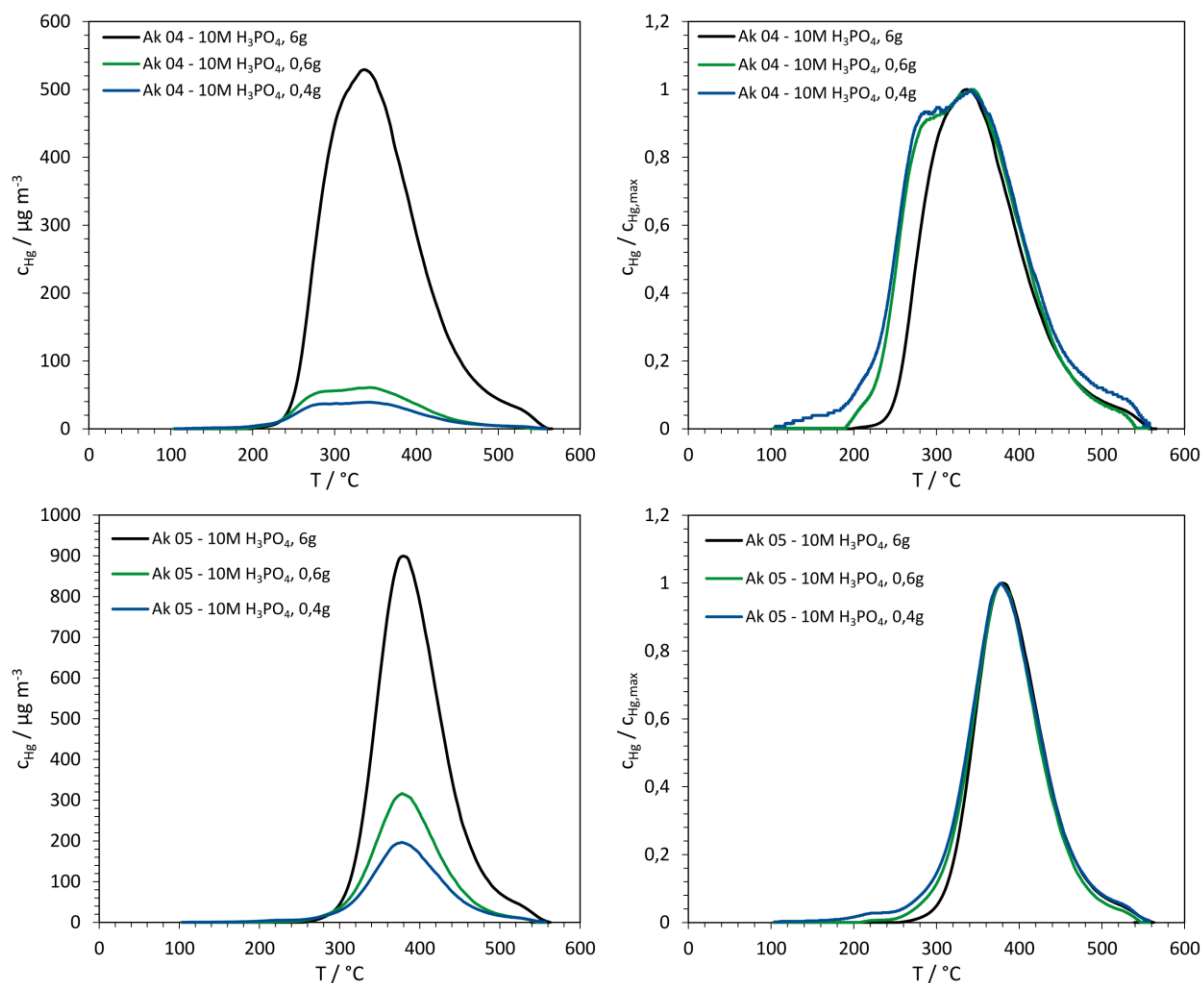


Abbildung 42: Gemessene (links) und normierte (rechts) Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD mit einer Variation der Adsorbensmasse an den mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen Ak 4 (oben) und Ak 05 (unten)

Die Hg^0 Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation der Adsorptionsmasse der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 sind in Tabelle 16 abgebildet.

Tabelle 16: Hg^0 Beladungen und Massenverhältnisse der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05

Aktivkohle	Masse [g]	Beladung [$\mu g g^{-1}$]			Massenverhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - 10 M H_3PO_4	6	4,492	0,034	4,214	0,94
	0,6	5,793	0,336	4,947	0,91
	0,4	9,059	1,163	7,343	0,93
Ak 05 - 10 M H_3PO_4	6	5,705	0,001	5,200	0,91
	0,6	17,533	0,201	15,738	0,91
	0,4	23,183	0,994	19,754	0,90

Die berechneten Beladungen der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente zeigen, dass sowohl die physisorptive als auch die chemisorptive Beladung durch eine Verringerung der Adsorbensmasse ansteigt, da die Beladung auf die Adsorbensmasse bezogen wird. Während der einstündigen Adsorption wird bei allen Experimenten eine identische Masse an Quecksilber über das Festbett geleitet. Die Durchbruchkurven (Abbildung 38) zeigen, dass nach der einstündigen Adsorption kein Gleichgewichtszustand erreicht wird, sodass der untere Teil des Festbetts (der zuerst in Kontakt mit Quecksilber kommt) die höchste Beladung aufweist. Die insgesamt chemisorptiv gebundene Masse an Quecksilber ist trotz der geringeren Beladung bei den Experimenten mit 6 g Aktivkohle am höchsten, was auch an den deutlich ausgeprägteren Desorptionspeaks zu erkennen ist. Die normierten Kurvenverläufe an der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 04 zeigen, dass durch eine Verringerung der Masse von 6 g auf 0,6 g der Konzentrationsanstieg zu ca. 20 °C geringeren Temperaturen verschoben ist. Durch eine weitere Verringerung der Adsorbensmasse auf 0,4 g wird die Peakgeometrie und der Temperaturbereich, in dem Hg^0 desorbiert, nicht beeinflusst. Die normierten Konzentrationsverläufe an der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 05 weisen unabhängig von der Adsorbensmasse eine sehr ähnliche Peakgeometrie auf. Daraus lässt sich schließen, dass nur das Experiment mit 6 g der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 04 von Readsorptionseffekten beeinflusst wird. Die Kontaktzeit mit der Aktivkohleoberfläche ist aufgrund der geringen Festbetthöhe bei den Experimenten mit 0,6 g und 0,4 g Aktivkohle vermutlich nicht ausreichend für eine erneute Adsorption des desorbierten Quecksilbers während der TPD. Daher ist der normierte Konzentrationsverlauf bei den Experimenten mit 0,4 g und 0,6 g Adsorbens identisch. An der mit 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 05 sind unabhängig von der Adsorbensmasse keine Readsorptionseffekte zu beobachten. Bei dieser Aktivkohle ist nur ein einziger chemisorptiver Mechanismus vorhanden. Dadurch kann sich das während der Temperaturerhöhung desorbierte Quecksilber nicht erneut an einer energetisch höherwertigen chemisorptiven Adsorptionsstelle anlagern.

5.2.4 Simulation der TPD-Experimente

Zur weiteren Untersuchung der ablaufenden Mechanismen wurde die Temperaturabhängigkeit der chemisorptiven Mechanismen betrachtet und eine mathematische Modellierung der TPD-Experimente mit dem vorgestellten Modell durchgeführt. Dazu wurden im ersten Schritt, der einstündigen Adsorption, Temperaturen von 30 °C, 50 °C und 100 °C gewählt. Die simulierten (gepunktete Linie) und experimentellen (durchgezogene Linie) Konzentrationsverläufe der TPD an den mit 2 M H_3PO_4 (links) und den mit 10 M H_3PO_4 (rechts) modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten), sowie den Basiskohlen sind in Abbildung 43 dargestellt. Auf eine Simulation der Konzentrationsverläufe

der Basiskohlen wurde aufgrund der sehr geringen Ausprägung der chemisorptiven Desorptionspeaks verzichtet.

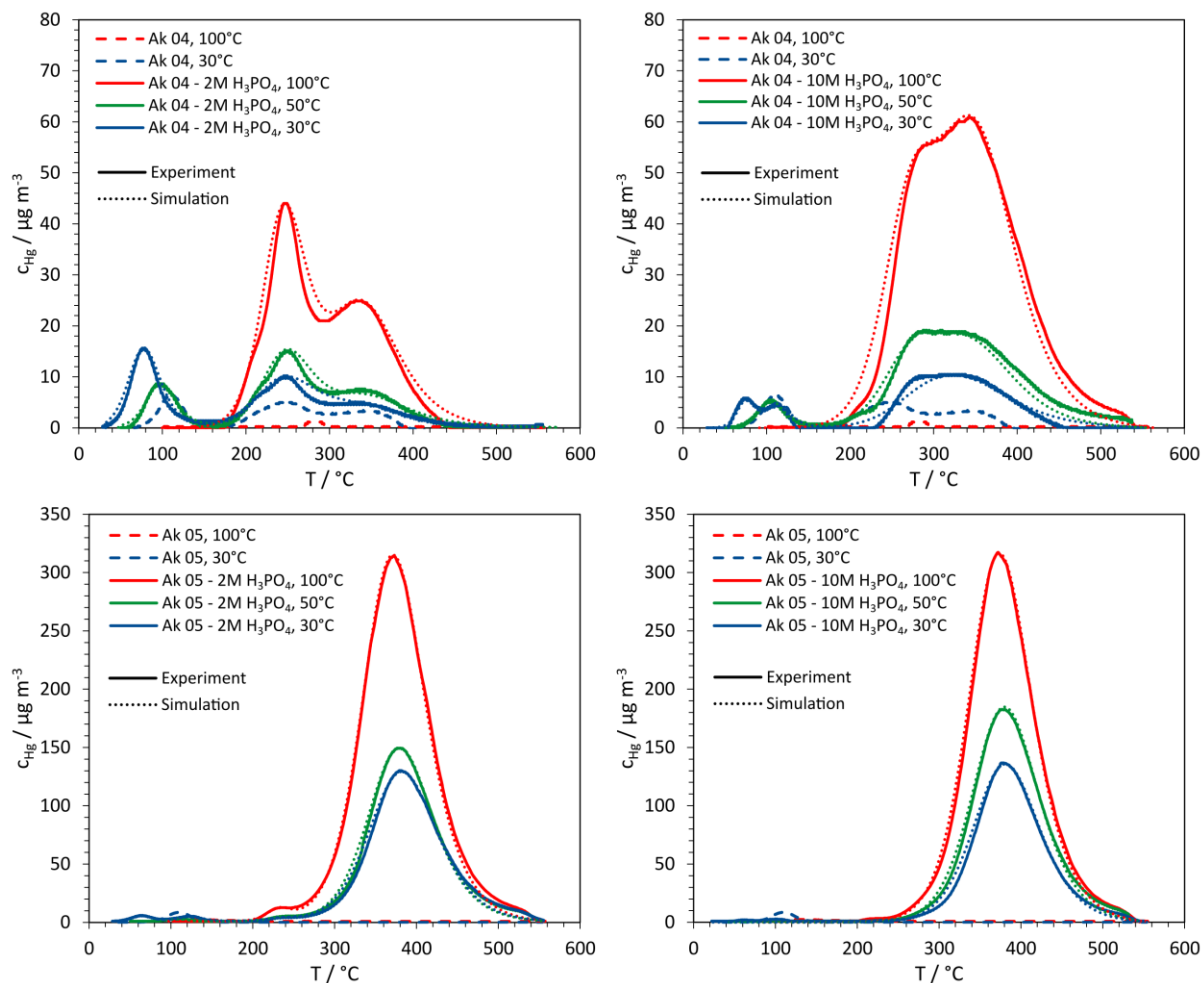


Abbildung 43: Simulierte (gepunktete Linie) und experimentelle (durchgezogene Linie) Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD an den mit 2 M H_3PO_4 (links) und den mit 10 M H_3PO_4 (rechts) modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten), sowie den Basiskohlen mit einer Variation der Adsorptionstemperatur

In Tabelle 17 sind die Hg^0 Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation der Adsorptionstemperatur an den mit 2 M und 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 sowie den Basiskohlen dargestellt.

Tabelle 17: Hg⁰ Beladungen und Massenverhältnisse der Experimente mit einer Variation der Adsorptionstemperatur

Aktivkohle	Temperatur [°C]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg ⁰
		Ads Hg ⁰	CSA Hg ⁰	TPD Hg ⁰	
Ak 04	100	0,449	0,416	0,021	0,97
	30	4,733	4,161	0,986	1,08
Ak 04 - 2 M H ₃ PO ₄	100	3,304	0,425	2,629	0,92
	50	4,442	3,435	1,109	1,02
	30	6,284	5,455	1,151	1,05
Ak 04 - 10 M H ₃ PO ₄	100	5,793	0,336	4,947	0,91
	50	4,986	2,975	1,909	0,98
	30	5,034	4,051	0,928	0,99
Ak 05	100	1,419	1,388	0,055	1,02
	30	6,388	6,094	0,218	0,99
Ak 05 - 2 M H ₃ PO ₄	100	17,312	0,214	16,573	0,97
	50	12,004	3,210	8,173	0,95
	30	13,918	5,528	7,496	0,94
Ak 05 - 10 M H ₃ PO ₄	100	17,533	0,201	15,738	0,91
	50	12,341	1,953	9,641	0,94
	30	11,347	4,622	7,071	1,03

Die berechneten Beladungen von CSA und TPD zeigen, dass an der unbehandelten Aktivkohle die Physisorption der dominierende Mechanismus ist. An den Basiskohlen wird Hg⁰ bei 100 °C nur zu einem sehr geringen Anteil chemisorptiv gebunden, was durch die geringe Ausprägung der Desorptionspeaks bestätigt wird. Die Konzentrationskurve des TPD-Experiments an der unbehandelten Aktivkohle Ak 04 (oben) bei einer Adsorptionstemperatur von 30 °C besitzt insgesamt drei Desorptionspeaks, mit maximalen Konzentrationen bei Temperaturen von ca. 120 °C, 250 °C und 350 °C. Die beiden Peaks im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 400 °C überlagern sich stark. Die Chemisorption und die Physisorption (Tabelle 17) profitieren bei den Basiskohlen von geringen Temperaturen. Die Chemisorption von Hg⁰ an den mit H₃PO₄ modifizierten Aktivkohlen besitzt hingegen eine entgegengesetzte Abhängigkeit von der Temperatur. Bei hohen Temperaturen ist die chemisorptive Beladung deutlich höher als bei niedrigen Temperaturen. Die Konzentrationsverläufe der TPD an der mit H₃PO₄ modifizierten Aktivkohle Ak 04 (oben) besitzen zwei Peaks im Temperaturbereich von 180 °C bis 560 °C die sich gegenseitig stark überlagern. Durch eine Absenkung der Adsorptionstemperatur bildet sich ein weiterer chemisorptiver Desorptionspeak mit geringerer energetischer Wertigkeit und geringer maximaler Konzentration aus, der im Temperaturbereich unter 100 °C desorbiert. An der mit H₃PO₄ modifizierten Aktivkohle Ak 05

(unten) ist ein sehr ausgeprägter Desorptionspeak im Temperaturbereich zwischen 250 °C und 500 °C zu beobachten. Die in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Einflüsse bei der Temperaturvariation lassen sich ebenfalls an den mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen beobachten. Da bei hohen Temperaturen mehr Quecksilber chemisorptiv an die mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen gebunden ist, scheint der Effekt der Beschleunigung der Reaktionskinetik durch Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante gegenüber der Verringerung der physisorptiven Anlagerung zu dominieren.

Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und den Frequenzfaktor k_0 (rechts) der einzelnen Desorptionspeaks sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Reaktionsordnung ist bei allen Desorptionspeaks gleich 2. Im Anhang in Tabelle A3 sind die Zahlenwerte für E_A , k_0 , und n dargestellt.

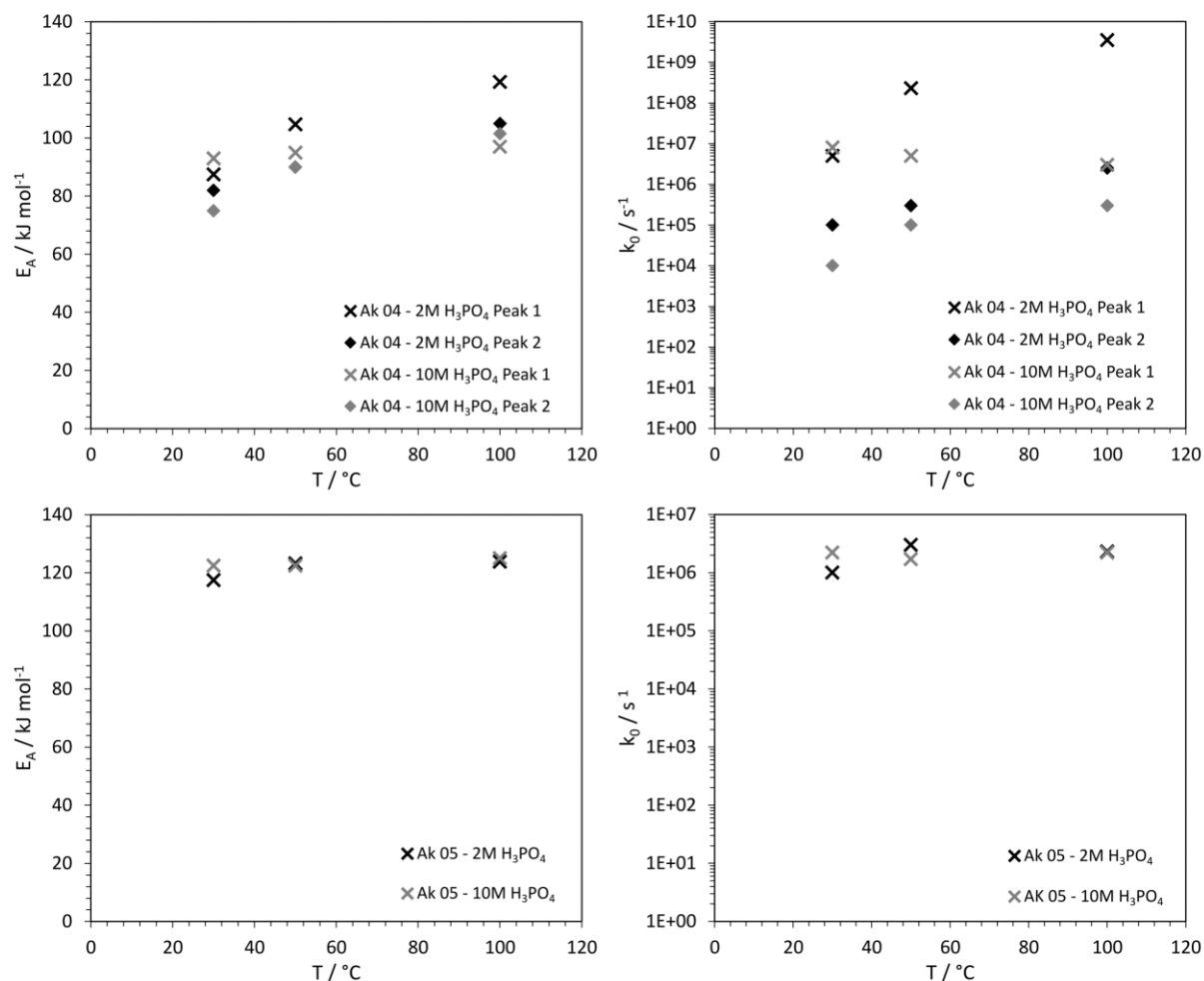


Abbildung 44: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) an den mit 2 M H_3PO_4 (schwarz) und den mit 10 M H_3PO_4 (grau) modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (oben) und Ak 05 (unten)

Die mit den abgebildeten Parametern durchgeführten Simulationen besitzen eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Konzentrationsverläufen (Abbildung 43). Bei der modifizierten Aktivkohle Ak 04 (oben) ist zu erkennen, dass die Parameter für die

Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor für den ersten und zweiten Mechanismus bei den mit 2 M und 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen nicht identisch sind. Die chemisorptiven Mechanismen bei der Modifikation mit 2 M und 10 M H_3PO_4 sind demnach nicht identisch. Ebenfalls wird deutlich, dass sowohl die Aktivierungsenergie als auch der Frequenzfaktor bei zunehmender Adsorptionstemperatur ansteigen. Betrachtet man die Reaktion als reversibel, sind die kinetischen Parameter bei Adsorption und TPD gleich. Ein mit der Temperatur steigender Frequenzfaktor ist plausibel, weil die Moleküle mit zunehmender Temperatur beweglicher werden. Bei heterogen katalysierten Reaktionen adsorbieren die Reaktanden auf der festen Oberfläche und bilden in vielen Fällen einen Übergangszustand, bei dem die Bindungen in den Molekülen der Reaktanden geschwächt werden und sich die neuen Bindungen in den Molekülen der Produkte zu bilden beginnen. Die Ausbildung der neuen Bindungen im Chemisorptionsschritt ist bei hohen Temperaturen wegen der erhöhten Beweglichkeit der Moleküle oftmals weniger einfach, so dass es zu einer Verzerrung des Übergangszustands kommt, der dann energetisch weniger günstig ist. Dieser Effekt führt zu einer mit der Temperatur steigenden Aktivierungsenergie.

Die Simulationsparameter an der Aktivkohle Ak 05 zeigen, dass die ablaufenden Mechanismen an den mit 2 M und 10 M H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen identisch sind. Die Parameter für Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor sind an dieser Aktivkohle im untersuchten Bereich unabhängig von der Temperatur.

5.3 Einfluss von Sauerstoff auf die Adsorption von Hg^0

Der Einfluss einer Modifikation der Aktivkohlen mit 10 M Salpetersäure auf die Adsorption von elementarem Quecksilber wird im folgenden Kapitel betrachtet. Dazu werden zunächst die Durchbruchkurven und anschließend die gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche mit temperaturprogrammierter Desorption diskutiert.

5.3.1 Durchbruchkurven

Auf die Eintrittskonzentration normierte Hg^0 -Konzentrationskurven während der einstündigen Adsorption von elementarem Quecksilber bei 100 °C mit einer Quecksilberkonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ und einer Adsorbensmasse von 6 g an den Basiskohlen und den HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) sind in Abbildung 45 dargestellt. Bei den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen wurde in keinem Versuch Hg^+ oder Hg^{2+} nachgewiesen. Daher werden in Kapitel 5.3 nur die Hg^0 -Konzentrationsverläufe, Beladungen und Massenverhältnisse angegeben.

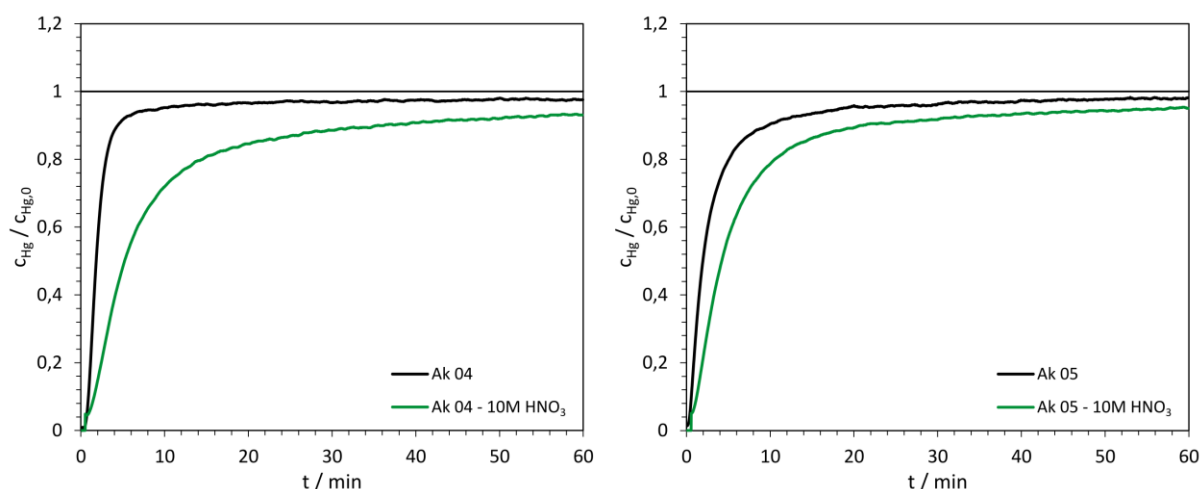


Abbildung 45: Normierte Hg^0 -Konzentrationskurven während der einstündigen Adsorption von elementarem Quecksilber bei 100 °C an den Basiskohlen und den mit 10 M HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Konzentrationsverläufe der einstündigen Adsorption an den mit 10 M HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 besitzen einen fast initialen Durchbruch gefolgt von einem steilen Anstieg der Konzentration. Nach ca. 50 Minuten wird bei den modifizierten Aktivkohlen ein Plateauwert erreicht, der knapp unterhalb der Eintrittskonzentration liegt. Der Beladungsanstieg nach der einstündigen Adsorption durch die Modifikation mit Salpetersäure ist bei der Aktivkohle Ak 04 geringfügig höher als bei der Aktivkohle Ak 05. Im Vergleich zu den mit Salzsäure und Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen ist die Kapazitätserhöhung durch die Modifikation mit Salpetersäure jedoch gering. Die strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen werden durch die Modifikation mit Salpetersäure nicht beeinflusst (Abbildung 14).

Die erhöhten Beladungen der mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen nach der einstündigen Adsorption im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien können daher auf chemisorptive Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

5.3.2 TPD-Experimente

Zur detaillierten Untersuchung der chemisorptiven Wechselwirkungen wurden gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente mit TPD mit einer Adsorptionstemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ an $0,6\text{ g}$ der Basiskohlen und der mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) durchgeführt. Die Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD sind in Abbildung 46 dargestellt.

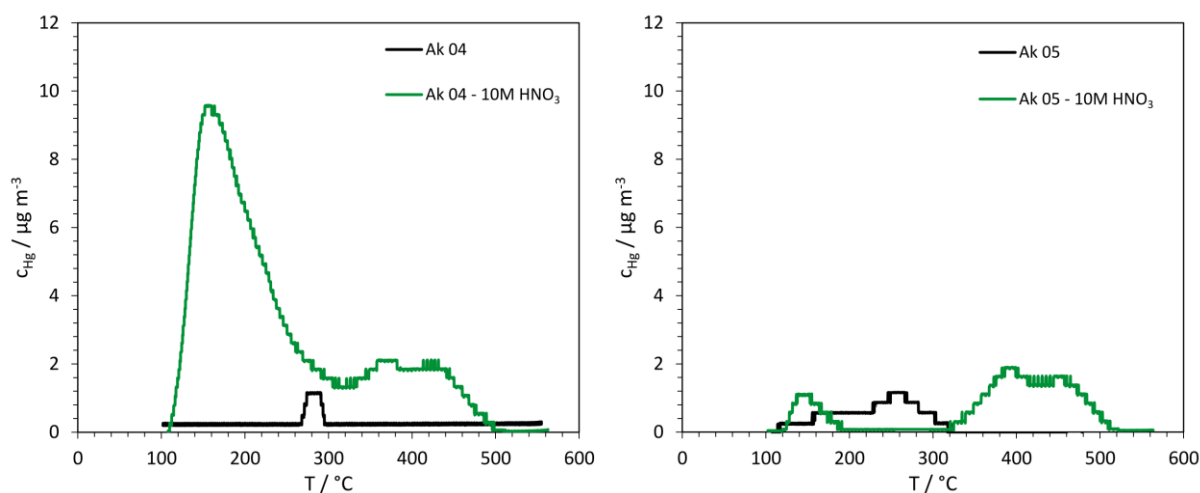


Abbildung 46: Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die berechneten Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente an den Basiskohlen und den mit 10 M HNO_3 modifizierten Aktivkohlen sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD an den Basiskohlen und an den mit 10 M Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05

Aktivkohle	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
	Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04	0,449	0,416	0,021	0,97
Ak 04 - 10 M HNO_3	1,299	0,452	0,808	0,97
Ak 05	1,419	1,388	0,055	1,02
Ak 05 - 10 M HNO_3	1,538	1,252	0,174	0,93

Die berechneten Beladungen von CSA und TPD zeigen, dass an den unbehandelten Aktivkohlen und an der mit HNO_3 modifizierten Aktivkohle Ak 05 die Physisorption der

dominierende Mechanismus ist. An der mit HNO_3 modifizierten Aktivkohle Ak 04 ist hingegen die Chemisorption der dominierende Mechanismus. Die Konzentrationsverläufe der mit 10 M HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 weisen insgesamt drei Desorptionspeaks mit maximalen Konzentrationen bei Temperaturen von ca. 150 °C, 380 °C und 450 °C auf. Die Desorptionspeaks im Temperaturbereich von 300 °C bis 500 °C überlagern sich deutlich. Die maximalen Konzentrationen der Desorptionspeaks betragen $10 \mu\text{g m}^{-3}$ an der Aktivkohle Ak 04 - 10 M HNO_3 und $2 \mu\text{g m}^{-3}$ an der Aktivkohle Ak 05 - 10 HNO_3 . Bei beiden Aktivkohlen werden durch die Modifikation mit HNO_3 drei neue chemisorptive Mechanismen ausgebildet. Die Aktivkohleoberfläche wird durch die Modifikation mit HNO_3 oxidiert und nitriert. [99,100] Die Elementaranalysen zeigen allerdings, dass der Stickstoffgehalt nach der Modifikation mit HNO_3 nahezu unverändert bleibt. Hingegen steigt der Sauerstoffanteil bei beiden Aktivkohlen deutlich an. Bei der Aktivkohle Ak 04 steigt der Sauerstoffanteil von 0,8 m% im Ausgangsmaterial auf 16,1 m% im modifizierten Material und bei der Aktivkohle Ak 05 von 5,5 m% im Ausgangsmaterial auf 24,9 m% im modifizierten Material. Die chemisorptiven Mechanismen sind daher vermutlich auf Wechselwirkungen von elementarem Quecksilber mit funktionellen Sauerstoffgruppen zurückzuführen. Bei der Einkomponenten-Adsorption von Hg^0 ist der Anstieg an chemisorptiv gebundenem Quecksilber trotz des deutlichen Anstiegs im Sauerstoffgehalt allerdings sehr gering.

5.3.3 Parameterstudie

In Abbildung 47 sind die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit einer Variation der Adsorptionstemperatur bei den gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimenten an den Basiskohlen und den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) dargestellt. Bei der einstündigen Adsorption wurden Temperaturen von 30 °C, 50 °C und 100 °C gewählt.

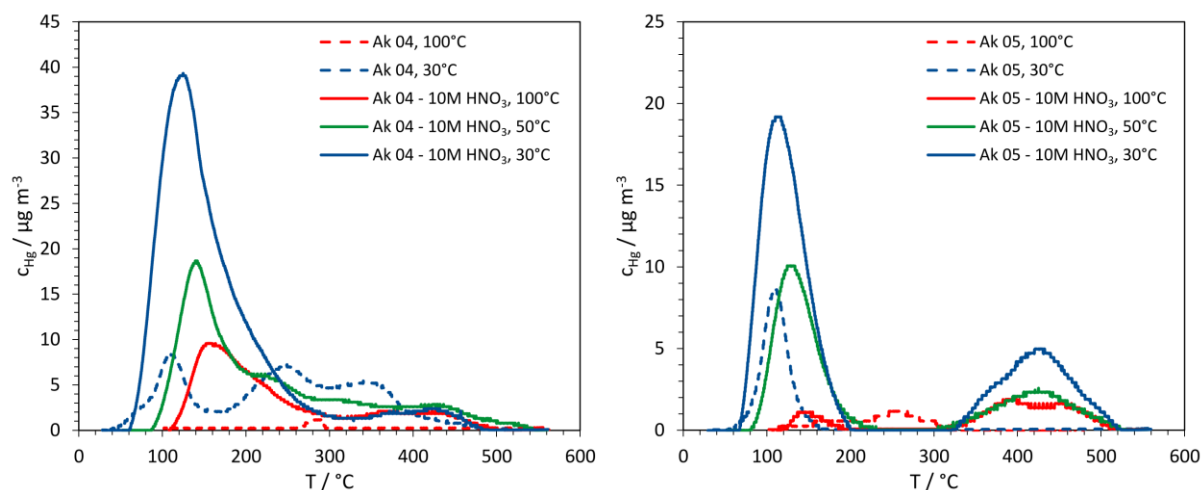


Abbildung 47: Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente an den Basiskohlen und den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) mit einer Variation der Adsorptionstemperatur

Tabelle 19 zeigt die berechneten Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente an den Basiskohlen und den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen mit einer Variation der Adsorptionstemperatur.

Tabelle 19: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente an den Basiskohlen und den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 mit einer Variation der Adsorptionstemperatur

Aktivkohle	Temperatur [°C]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04	100	0,449	0,416	0,021	0,97
	30	4,733	4,161	0,986	1,08
Ak 04 - 10 M HNO_3	100	1,299	0,452	0,808	0,97
	50	4,255	2,688	1,312	0,94
	30	7,436	4,791	2,496	0,98
Ak 05	100	1,419	1,388	0,055	1,02
	30	6,388	6,094	0,218	0,99
Ak 05 - 10 M HNO_3	100	1,538	1,252	0,174	0,93
	50	4,042	3,421	0,572	0,99
	30	8,412	6,419	1,132	0,91

Die Physisorption und die Chemisorption von Hg^0 profitieren an den Basiskohlen und an den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen von geringen Temperaturen (Tabelle 19). Aus den Konzentrationsverläufen geht hervor, dass der energetisch ungünstigste Adsorptionsmechanismus, bei dem das Quecksilber im geringsten Temperaturbereich desorbiert, deutlich stärker von der niedrigen Adsorptionstemperatur profitiert als die anderen

beiden Adsorptionsmechanismen. Im Temperaturbereich zwischen 350 °C und 500 °C sind die Konzentrationsverläufe der temperaturprogrammierten Desorption an der mit HNO₃ modifizierten Aktivkohle Ak 04 nahezu unabhängig von der Temperatur während der Adsorption. Bei der mit HNO₃ modifizierten Aktivkohle Ak 05 profitieren die energetisch hochwertigen Adsorptionsmechanismen nur im Falle der Absenkung der Adsorptionstemperatur auf 30 °C. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 beschrieben, lassen sich zwei Einflüsse bei der Temperaturvariation beobachten. Da bei geringen Temperaturen mehr Quecksilber chemisorptiv an die mit HNO₃ modifizierten Aktivkohlen gebunden ist, scheint der Effekt der Erhöhung der physisorptiven Anlagerung gegenüber der Verringerung der Reaktionskinetik zu dominieren. Der Effekt der höheren physisorptiven Beladung bei geringen Temperaturen ist für die Bildung aller Arten von Oberflächenkomplexen gleich stark ausgeprägt. Somit wird die Reaktionskinetik der energetisch hochwertigen Adsorptionsplätze durch die Absenkung der Temperatur stärker verlangsamt. Aus der stärkeren Temperaturabhängigkeit lässt sich schließen, dass die Aktivierungsenergie für die Bildung der energetisch hochwertigen Oberflächenkomplexe deutlich größer ist als die Aktivierungsenergie für die Bildung der energetisch minderwertigen Oberflächenkomplexe. Die Differenz in der Aktivierungsenergie der verschiedenen Oberflächenkomplexe auf einer Aktivkohle ist somit im Falle der HNO₃ Modifizierung deutlich größer als im Falle der H₃PO₄ Modifizierung, bei der alle Desorptionspeaks in ähnlichem Maße von der Temperaturvariation profitieren (vgl. Abbildung 43).

Zur weiteren Untersuchung der ablaufenden Mechanismen wurde eine Variation der Adsorptionsdauer bei den gekoppelten Ad- und Desorptionsversuchen durchgeführt. Die TPD-Konzentrationsverläufe mit einer Adsorptionsdauer von einer, zwei und drei Stunden an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei einer Adsorptionstemperatur von 30 °C sind in Abbildung 48 dargestellt. Die niedrige Adsorptionstemperatur wurde gewählt, um ausgeprägtere Desorptionspeaks zu erhalten.

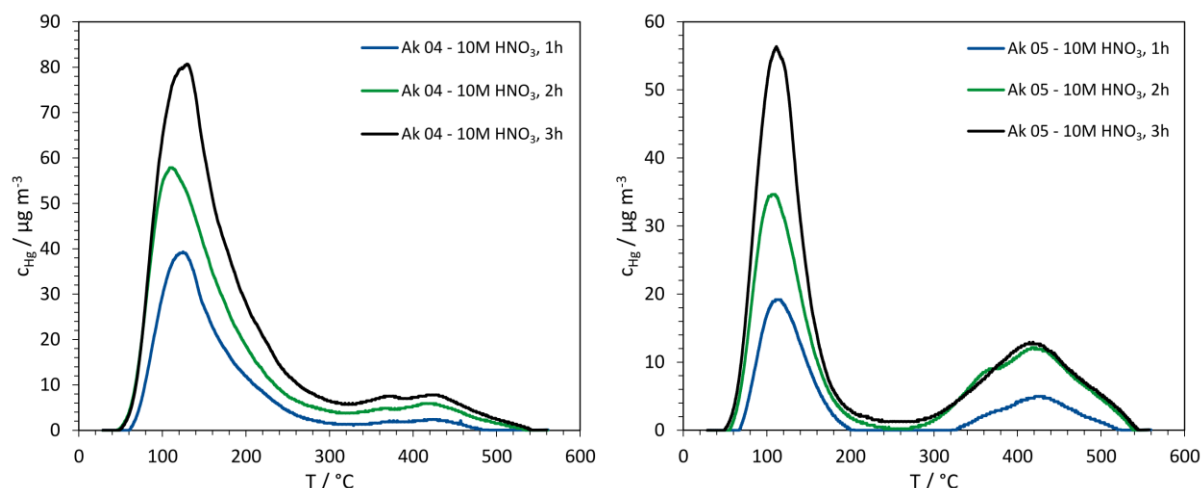


Abbildung 48: Konzentrationsverläufe der TPD an den mit 10M HNO₃ modifizierten Aktivkohlen mit einer Variation der Adsorptionsdauer bei 30°C

Die Hg⁰-Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation der Adsorptionsdauer bei 30°C sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Hg⁰-Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation der Adsorptionsdauer bei 30°C

Aktivkohle	Dauer [h]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massenverhältnis Hg ⁰
		Ads Hg ⁰	CSA Hg ⁰	TPD Hg ⁰	
Ak 04 - 10 M HNO ₃	1	7,436	4,791	2,496	0,98
	2	10,387	5,585	4,387	0,96
	3	12,979	5,986	6,085	0,93
Ak 05 - 10 M HNO ₃	1	8,412	6,419	1,132	0,91
	2	10,428	6,967	2,627	0,92
	3	11,895	7,328	3,611	0,92

Die berechneten Beladungen zeigen, dass durch eine Erhöhung der Beladungsdauer die Masse des physisorptiv und chemisorptiv gebundenen Quecksilbers ansteigt. Die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente weisen im Vergleich zum Experiment mit einer einstündigen Adsorption eine identische Peakanzahl, Peakgeometrie und ein identisches Temperaturintervall auf, in dem Quecksilber desorbiert wird. Aus den Durchbruchkurven der mit HNO₃ modifizierten Aktivkohlen (Abbildung 45) wird deutlich, dass nach der einstündigen Adsorption noch kein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Eine Verlängerung der Adsorptionssdauer führt daher zu einer höheren Beladung der Aktivkohlen. Bei der mit 10 M HNO₃ modifizierten Aktivkohle Ak 04 profitieren die drei chemisorptiven Desorptionspeaks in ähnlichem Maße von der Erhöhung der Beladungsdauer. Dagegen sind die maximalen

Konzentrationen der Desorptionspeaks der mit 10 M HNO₃ modifizierten Aktivkohle Ak 05 im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 540 °C nach der zweistündigen Adsorption identisch mit den maximalen Konzentrationen nach der dreistündigen Adsorption. Beide chemisorptiven Adsorptionsmechanismen scheinen bereits nach der zweistündigen Adsorption gesättigt zu sein. Die Kapazität dieser beiden chemisorptiven Mechanismen ist sehr gering mit Konzentrationen von maximal 14 µg m⁻³.

Aufgrund der sehr geringen Kapazitätserhöhung der mit 10 M HNO₃ modifizierten Aktivkohlen im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien wurde auf eine Modifikation mit 2 M und 6 M HNO₃ verzichtet. Da bei den TPD-Experimenten Desorptionspeaks mit maximalen Konzentrationen von nur wenigen µg m⁻³ gemessen werden, die im Bereich der unteren Bestimmungsgrenze der Analytik liegen, ist die Messunsicherheit besonders groß. Aus diesem Grund wurde auf eine mathematische Simulation der Messergebnisse verzichtet.

5.4 Co-Adsorption von Wasser und Hg^0

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 detailliert untersucht. Dazu werden Durchbruchskurven und gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente mit CSA und TPD diskutiert. Abschließend wird die Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 an den mit Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure modifizierten Aktivkohlen betrachtet.

5.4.1 Durchbruchskurven

In Abbildung 49 sind experimentelle Durchbruchskurven der Adsorption von elementarem Quecksilber mit Wasser in der Gasphase bei 100 °C an den Basiskohlen Ak 04 (links oben) und Ak 05 (rechts oben), sowie an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links unten) und Ak 05 (rechts unten) dargestellt. Die Quecksilberkonzentration wurde dabei konstant auf $264 \mu\text{g m}^{-3}$ gehalten und der Partialdruck des Wassers zwischen 0 und 2.337 kPa variiert. Bei den Experimenten an den mit Wasser gewaschenen Aktivkohlen wurde kein Hg^+ oder Hg^{2+} detektiert, weshalb im Folgenden nur die Hg^0 Konzentrationen gezeigt werden.

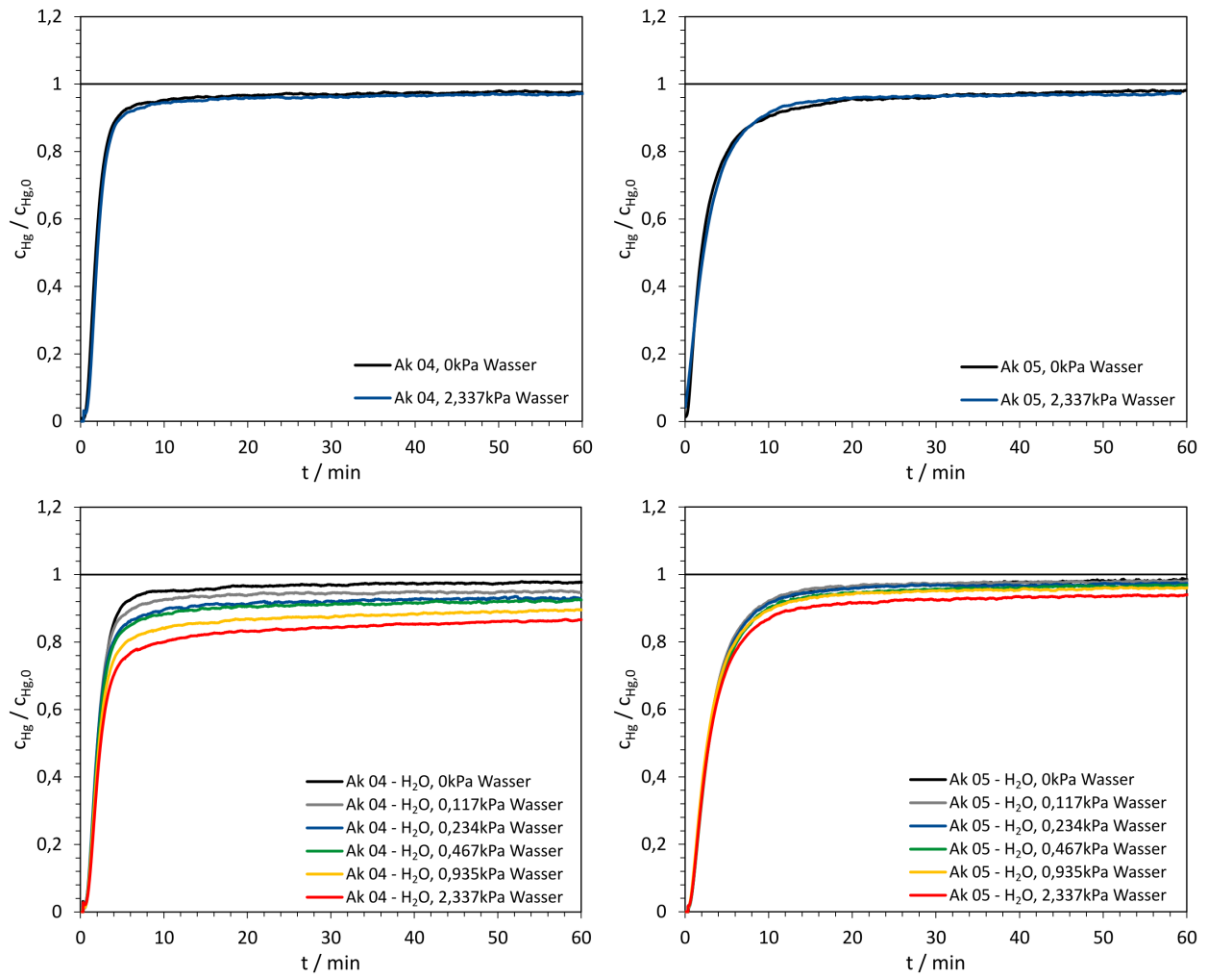


Abbildung 49: Hg^0 -Durchbruchkurven bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ mit $264\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ und einem Wasserpartialdruck zwischen 0 und 2,337 kPa an den Basiskohlen (oben) und den mit Wasser gewaschenen Aktivkohlen (unten)

Die Durchbruchkurven der Basiskohlen (oben) besitzen einen frühen Durchbruch und einen anschließenden schnellen Anstieg der Konzentration. Nach ca. 50 Minuten wird ein Plateauwert erreicht, bei dem die Konzentrationen geringfügig unter der horizontalen Linie für die normalisierte Eingangskonzentration liegen. Dies deutet auf einen kleinen Anteil an sehr langsamen Chemisorptionsreaktionen des Quecksilbers hin. Ein Vergleich der Konzentrationsverläufe zeigt keinen signifikanten Einfluss von Wasser in der Gasphase auf die Adsorption von elementarem Quecksilber. Die Durchbruchkurven an den mit Wasser gewaschenen Aktivkohlen besitzen ebenfalls einen fast instantanen Durchbruch und einen schnellen Anstieg der Konzentration. Im weiteren Verlauf des Experiments nimmt die Steigung des Konzentrationsverlaufs stark ab, sodass bei den Experimenten mit Wasser in der Gasphase kein Gleichgewichtszustand in der vorgegebenen Versuchszeit erreicht wird. Die sehr langsame Kinetik des Adsorptionsmechanismus bei hohen Wasserpartialdrücken weist auf chemisorptive Wechselwirkungen zwischen Hg^0 , Wasser und der Aktivkohleoberfläche hin.

5.4.2 TPD-Experimente

Zur detaillierten Untersuchung der Mechanismen bei der Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 wurden nach dem Adsorptionsschritt CSA- und TPD-Experimente durchgeführt. Aufgrund der geringen chemisorptiven Beladungen wurden für die Versuche Adsorbensmassen von 6 g verwendet. Die erhöhte Adsorbensmasse in den gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimenten ist für die Untersuchung des Einflusses der Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 zulässig, da Readsorptionseffekte ausgeschlossen werden können (s. Abbildung 62). Die Basiskohlen wurden zunächst mit einer Quecksilberkonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ und einem Wasserpartialdruck von 0 kPa und 2,337 kPa für die Dauer von einer Stunde bei 100°C beladen. Durch eine CSA mit einem reinen Stickstoffstrom wurde das physisorptiv gebundene Quecksilber und Wasser desorbiert. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Steigung von 5°C min^{-1} erhöht, um das chemisorptiv gebundene Quecksilber zu desorbieren. In Abbildung 50 sind die Konzentrationsverläufe des desorbierten Hg^0 in $\mu\text{g m}^{-3}$ als Funktion der Temperatur in $^\circ\text{C}$ für die Basiskohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) mit einem Wasserpartialdruck während der Adsorption von 0 und 2,337 kPa für die TPD-Experimente dargestellt.

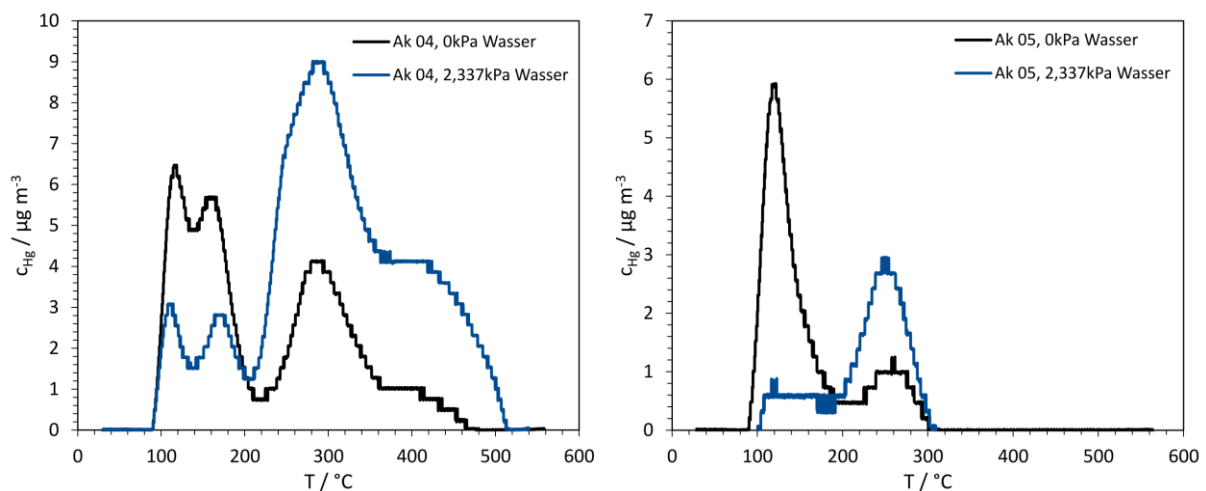


Abbildung 50: Hg^0 -Konzentration bei TPD-Experimenten an den Basiskohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) nach vorheriger Hg^0 Beladung bei 100°C für eine Stunde bei einem Wasserpartialdruck zwischen 0 und 2,337 kPa

Tabelle 21 zeigt die Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05.

Tabelle 21: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente bei Wasserpartialdrücken von 0 und 2,337 kPa bei 100 °C an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05

Aktivkohle	Wasser- partialdruck [kPa]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04	0	0,238	0,204	0,058	1,10
	2,337	0,237	0,158	0,101	1,09
Ak 05	0	0,336	0,335	0,023	1,06
	2,337	0,335	0,308	0,018	0,97

Aus den berechneten Beladungen der Adsorption, CSA und TPD (Tabelle 21) wird deutlich, dass die Physisorption der dominierende Mechanismus bei der Adsorption von elementarem Quecksilber an den Basiskohlen Ak 04 und Ak 05 ist. Der chemisorptive Anteil ist deutlich geringer als der physisorptive Anteil. Durch Wasser in der Gasphase wird die insgesamt gebundene Menge an Hg^0 nicht beeinflusst. Das Verhältnis von desorbierter zu adsorbierter Masse liegt in der Nähe von 1. Die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente (Abbildung 50) zeigen unterscheidbare Desorptionspeaks, die jeweils einem chemisorptiven Adsorptionsmechanismus zugeordnet werden. Die Peakhöhe ist mit einer maximalen Konzentration von $10 \mu\text{g m}^{-3}$ sehr gering. Bei beiden Aktivkohlen werden durch Wasser in der Gasphase bevorzugt die energetisch hochwertigen Adsorptionsplätze besetzt, die erst bei höherer Temperatur desorbiert werden. Im Falle der Aktivkohle Ak 04 wird durch diesen Effekt ein größerer Teil des Quecksilbers chemisorptiv gebunden, während bei der Aktivkohle Ak 05 nur eine geringe Veränderung beobachtet wird (s. auch Tabelle 21).

Abbildung 51 zeigt die Quecksilberkonzentrationen bei TPD-Experimenten an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) mit verschiedenen Wasserpartialdrücken während der Adsorption bei 100 °C mit Adsorbensmassen von 6 g.

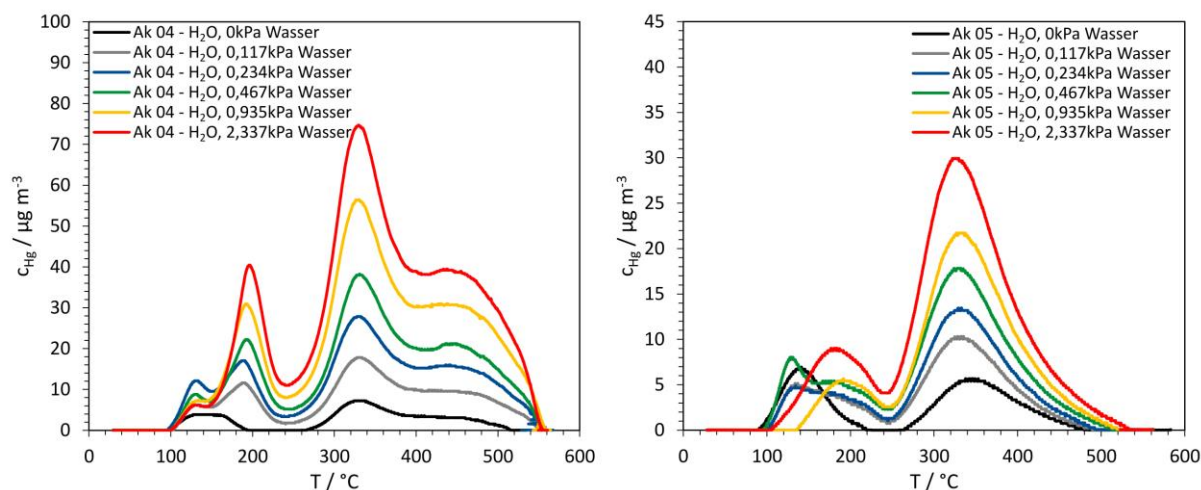


Abbildung 51: Hg^0 -Konzentration bei TPD-Experimenten an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) nach vorheriger Hg^0 Beladung bei 100 °C für eine Stunde bei einem Wasserpartialdruck zwischen 0 und 2,337 kPa

Die berechneten Beladungen des physisorptiv und chemisorptiv gebundenen Quecksilbers sind in Abbildung 52 dargestellt. Im Anhang in Tabelle A6 sind die Zahlenwerte der Beladungen angegeben.

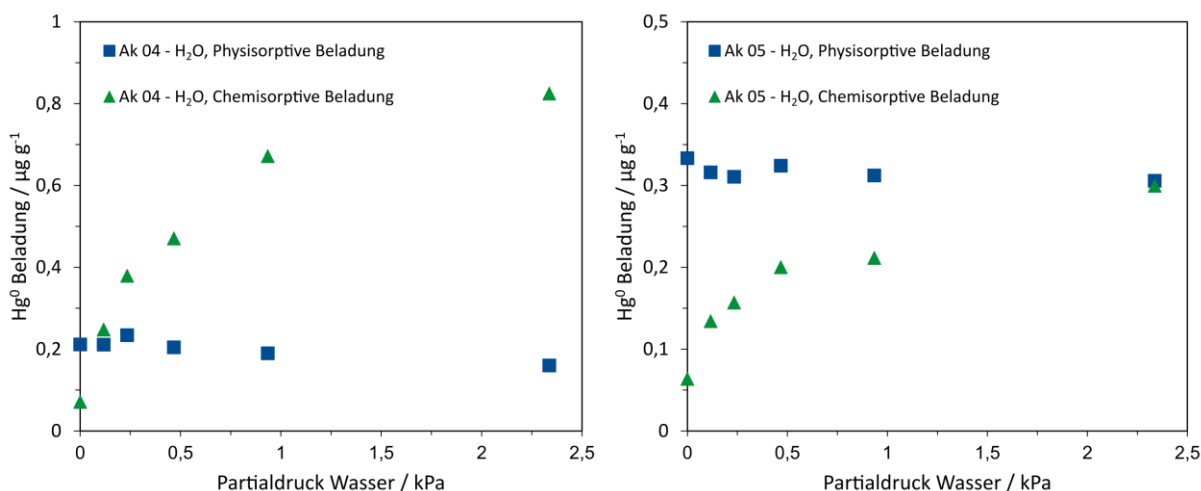


Abbildung 52: Desorbierte Masse an Hg^0 bezogen auf die Masse an Aktivkohle während der CSA- und TPD-Experimente für die modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Desorptionsverläufe der TPD-Experimente zeigen drei bzw. vier Peaks mit maximalen Konzentrationen bei Temperaturen von ca. 125 °C, 195 °C, 330 °C und 450 °C. Die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente sowie die berechneten Beladungen belegen, dass die Chemisorption durch eine Erhöhung des Wasseranteils in der Gasphase verstärkt wird. Wasserisothermen der Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 sind in Abbildung A1 im Anhang dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Aktivkohlen im untersuchten Konzentrationsbereich nur sehr geringe Kapazitäten für Wasser aufweisen. Wasser adsorbiert vermutlich bevorzugt an aktiven Zentren, wie funktionellen Sauerstoffgruppen. Durch die Interaktion von Wasser mit

den funktionellen Sauerstoffgruppen wird die Chemisorption von Hg^0 begünstigt. Die physisorptive Beladung profitiert hingegen nicht von hohen Wasserpartialdrücken.

Ein Vergleich der Experimente mit den gewaschenen Aktivkohlen und den Basiskohlen zeigt, dass durch die Wäsche Adsorptionsplätze freigelegt oder gebildet werden, an denen Quecksilber mit Wasser aus der Gasphase chemisorptive Wechselwirkungen eingeht. Aus den Elementaranalysen (Tabelle 2) geht hervor, dass an der Aktivkohle Ak 04 durch Oxidation der Oberfläche während der Wasserwäsche neue funktionelle Sauerstoffgruppen gebildet werden. An der Aktivkohle Ak 04 werden vermutlich vorhandene Gruppen freigelegt, die vorher durch mineralische Bestandteile blockiert waren. Die Chemisorption von elementarem Quecksilber an diesen Gruppen wird durch Wasser stark unterstützt. Die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen der Desorptionspeaks belegen, dass vier energetisch unterschiedliche Komplexe aus funktionellen Sauerstoffgruppen, Wasser und elementarem Quecksilber auf der Oberfläche der Aktivkohle gebildet werden. Abbildung 53 zeigt den vermuteten Mechanismus der Chemisorption von Quecksilber während der Co-Adsorption von Wasser am Beispiel einer Phenolgruppe und einer Carboxylgruppe.

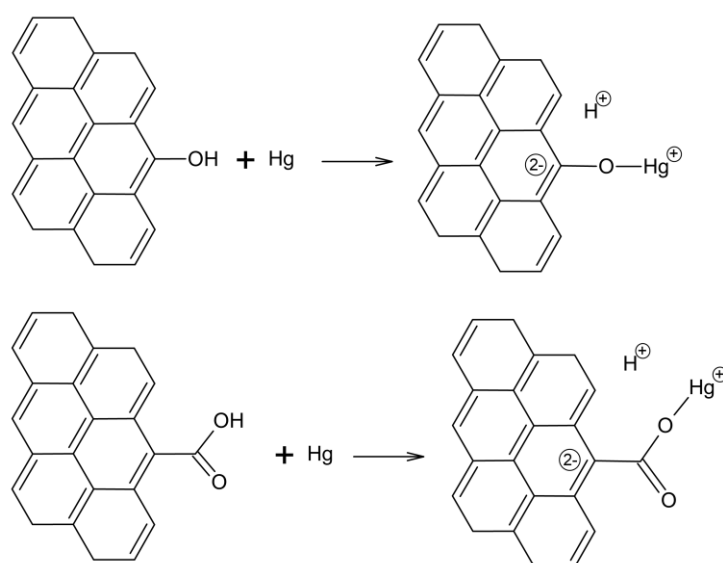


Abbildung 53: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für die Chemisorption von Hg^0 an funktionellen Sauerstoffgruppen während der Co-Adsorption von Wasser

Bei der kovalenten Anlagerung von Quecksilber an eine funktionelle Sauerstoffgruppe wird ein Proton abgespalten. Die beiden Elektronen der Bindung zum Sauerstoff werden vom delokalisierten pi-Elektronensystem der graphitischen Bereiche der Aktivkohle aufgenommen. Das Proton und das positiv geladene Quecksilber bilden die Gegenionen für die beiden delokalisierten negativen Ladungen. Die neu gebildete Struktur kann zudem durch eine Hydrathülle mit Wasser aus der Gasphase stabilisiert werden. Es muss hier ebenfalls betont

werden, dass diese mechanistische Vorstellung eine skizzenhafte Spekulation ist, so dass Abbildung 53 lediglich symbolischen Charakter hat.

Zur weiteren Untersuchung der Chemisorption wurden gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente mit CSA und TPD bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen durchgeführt. Die Verläufe der temperaturprogrammierten Desorption bei Adsorptionstemperaturen von 30 °C, 50 °C und 100 °C sind in Abbildung 54 dargestellt. 6 g der mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) wurden mit einer Quecksilberkonzentration von $264 \mu\text{g m}^{-3}$ und einem Wasserpartialdruck von 2.337 kPa beladen.

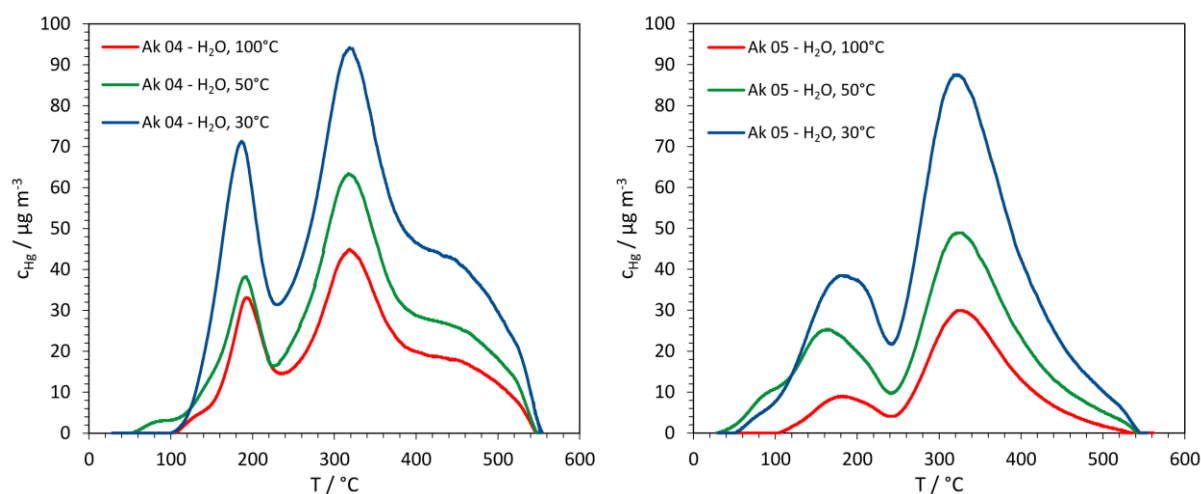


Abbildung 54: Hg^0 -Konzentration bei TPD-Experimenten an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) nach Adsorption bei Temperaturen von 30 °C, 50 °C und 100 °C bei einem Wasserpartialdruck von 2.337 kPa

Die Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche mit CSA und TPD an den Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente bei Adsorptionstemperaturen von 30 °C, 50 °C und 100 °C an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05

Aktivkohle	Temperatur [°C]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - H_2O	30	2,196	0,983	1,205	0,99
	50	1,364	0,536	0,769	0,95
	100	1,069	0,160	0,824	0,92
Ak 05 - H_2O	30	3,152	2,095	0,990	0,98
	50	2,191	1,428	0,583	0,92
	100	0,632	0,306	0,299	0,96

Abbildung 54 und Tabelle 22 zeigen, dass durch eine Verringerung der Temperatur von 100 °C auf 30 °C deutlich mehr Quecksilber physisorptiv und chemisorptiv an die Aktivkohlen gebunden wird. Im Falle der Physisorption wird wie erwartet bei niedrigen Temperaturen eine größere Stoffmenge adsorbiert. Aufgrund des irreversiblen Charakters der Chemisorption liegt der chemisorptive Gleichgewichtszustand bei mäßigen Temperaturen stets vollständig auf der Seite der Produkte. Die Geschwindigkeitskonstante von chemischen Reaktionen steigt entsprechend dem Arrhenius-Ansatz mit der Temperatur, weil die Aktivierungsenergie schneller überwunden werden kann. Für die Bildung eines Komplexes aus Wasser, Quecksilber und der Aktivkohlenoberfläche ist aber zunächst eine physisorptive Anlagerung der Moleküle notwendig. Durch die höhere physisorptive Beladung der Aktivkohle mit Wasser und Hg^0 bei geringeren Temperaturen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass an einem aktiven Zentrum Hg^0 chemisorbiert wird. Da bei geringen Temperaturen mehr Quecksilber chemisorptiv an die Aktivkohlen gebunden wird, scheint dieser Effekt gegenüber der Verlangsamung der Reaktionskinetik durch Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante zu dominieren. Ambrosy et al. [101] konnten im Falle der Co-Adsorption von Hg^0 und Sauerstoff eine Zunahme der chemisorptiven Beladung mit steigender Temperatur feststellen. Dies lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass die benötigte Aktivierungsenergie für die Chemisorption von Quecksilber mit Wasser geringer ist als für die Chemisorption von Quecksilber mit Sauerstoff. Es ist zu vermuten, dass für die Reaktion von Quecksilber mit Sauerstoff aus der Gasphase eine Dissoziation des Sauerstoffs notwendig ist, die wichtig für die Größe der Aktivierungsenergie ist. Da die Doppelbindung zwischen den Sauerstoffatomen im Sauerstoffmolekül stärker ist als die Einfachbindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wasserstoffatom (Abbildung 53), ist die Aktivierungsenergie für die Chemisorption von Quecksilber mit Wasser geringer.

Um zu überprüfen, ob die gleichzeitige Anwesenheit von Quecksilber und Wasser in der Gasphase ausschlaggebend für die Chemisorption ist, oder ob adsorbiertes Wasser die Aktivkohleoberfläche für die Chemisorption von Quecksilber verändert, wurden die simultane und die sequentielle Adsorption von Quecksilber und Wasser bei 100 °C und bei 30 °C untersucht.

In Abbildung 55 sind die Hg^0 -Konzentrationen bei TPD-Experimenten mit simultaner Adsorption von Hg^0 und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an 6 g der mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei 100 °C dargestellt. Die Experimente wurden mit einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa und einer Quecksilberkonzentration von $262 \mu\text{g m}^{-3}$ durchgeführt.

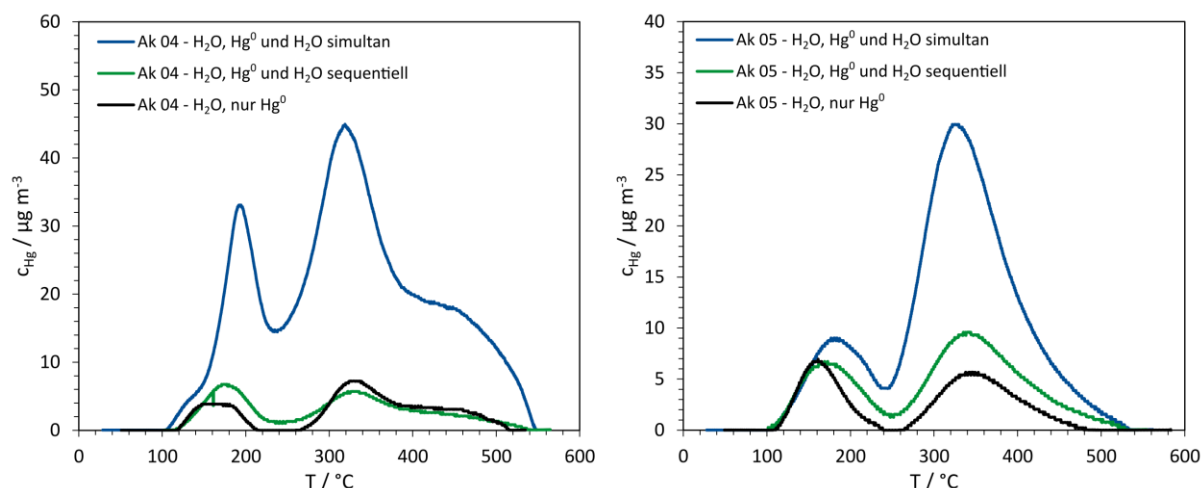


Abbildung 55: Hg^0 -Konzentrationen bei TPD-Experimenten mit simultaner Adsorption von Hg^0 und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei 100 °C und 2.337 kPa

In Tabelle 23 sind die Beladungen und Massenverhältnisse bei simultaner Adsorption von Hg^0 und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 bei 100 °C aufgeführt.

Tabelle 23: Hg^0 -Beladungen und Massenverhältnisse bei simultaner Adsorption von Hg^0 und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 bei 100 °C

Aktivkohle	Experiment	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - H_2O	Simultan	1,069	0,160	0,824	0,92
	Sequentiell	0,337	0,241	0,078	0,94
	Einkomponent	0,266	0,211	0,071	1,06
Ak 05 - H_2O	Simultan	0,632	0,306	0,299	0,96
	Sequentiell	0,469	0,340	0,115	0,97
	Einkomponent	0,384	0,333	0,063	1,03

Die Konzentrationsverläufe mit sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der einstündigen Adsorption von Hg^0 sind sehr ähnlich zu den Konzentrationsverläufen der Einkomponentenadsorption von Hg^0 . Die chemisorptiven Desorptionspeaks in Abbildung 55 sind sehr gering ausgeprägt und es wird nur eine kleine Masse desorbiert (Tabelle 23), wenn eine sequentielle Ad- und Desorption von Wasser vor der einstündigen Adsorption von Hg^0 stattfindet. Durch die Experimente wird bestätigt, dass für eine signifikante Chemisorption von Hg^0 sowohl Wasser als auch aktive Zentren auf der Aktivkohleoberfläche benötigt werden.

Durch die Adsorption von Wasser bei 100 °C mit folgender Desorption bei 100 °C wird die Oberfläche der Aktivkohle nicht irreversibel verändert.

Abbildung 56 zeigt die Hg^0 -Konzentrationen bei TPD-Experimenten mit simultaner Adsorption von Hg^0 und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an 6 g der gewaschenen Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von 30 °C.

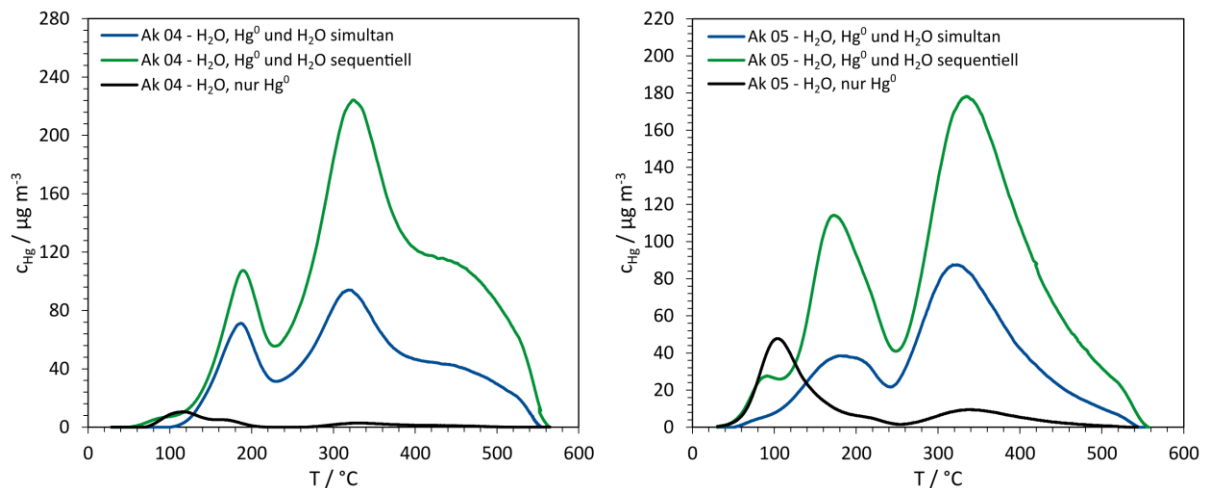


Abbildung 56: Hg^0 -Konzentrationen bei TPD-Experimenten mit simultaner, sequentieller Adsorption und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts)

Die Beladungen und Massenverhältnisse bei simultaner Adsorption von Hg^0 und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 bei 30 °C sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Beladungen und Massenverhältnisse bei simultaner Adsorption von Hg^0 und Wasser, sequentieller Ad- und Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 und Einkomponentenadsorption von Hg^0 an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 bei 30 °C

Aktivkohle	Experiment	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - H_2O	Simultan	2,196	0,983	1,205	0,99
	Sequentiell	4,778	1,859	2,778	0,97
	Einkomponent	3,114	2,996	0,070	0,98
Ak 05 - H_2O	Simultan	3,152	2,095	0,990	0,98
	Sequentiell	4,930	2,594	2,306	0,99
	Einkomponent	4,344	3,992	0,323	0,99

Aus den berechneten Beladungen der CSA (Tabelle 24) wird ersichtlich, dass durch die Co-Adsorption von Wasser im simultanen Experiment die Physisorption von Quecksilber im Vergleich zu den anderen Experimenten, bei denen während der Quecksilberadsorption kein Wasser in der Gasphase vorliegt, gehemmt wird. Das Verhältnis von desorbierter zu adsorbierter Masse liegt nahe bei eins. Dies zeigt, dass das in der TPD desorbierte Quecksilber vollständig in Form von Hg^0 vorliegt. Die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente zeigen, dass bei den Experimenten mit einer sequentiellen Ad- und Desorption von Wasser ein Großteil des Hg^0 chemisorptiv gebunden wird. Hingegen werden bei einer simultanen Adsorption weniger und bei der Einkomponentenadsorption fast keine chemisorptiven Wechselwirkungen ausgebildet. Demnach wird die Oberfläche der Aktivkohle bei 30 °C also im sequentiellen Experiment durch die Adsorption von Wasser verändert. Hier unterscheidet sich das Ergebnis bei 30 °C deutlich vom Ergebnis bei 100 °C. Möglicherweise verbleiben bei der niedrigen Desorptionstemperatur geringe Mengen an Wasser an den energetisch günstigsten Adsorptionsplätzen, wodurch die Chemisorption von Hg^0 verstärkt wird. Da beim sequentiellen Experiment während der Quecksilberadsorption kein Wasser in der Gasphase vorhanden ist, wird zudem die der Chemisorption vorausgehende physisorptive Anlagerung des Quecksilbers nicht gehemmt. Aus diesem Grund sind bei den Experimenten mit sequentieller Ad- und Desorption von Wasser bei 30 °C die meisten chemisorptiven Bindungen des Quecksilbers zu beobachten. Aus den Experimenten wird ebenfalls deutlich, dass für die Chemisorption von Hg^0 Wasser nicht in der Gasphase vorhanden sein muss, sondern auf der Oberfläche vorliegen kann.

5.4.3 Simulation

Das vorgestellte mathematische Modell wurde verwendet, um die Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente abzubilden. Dabei wurden für jeden Desorptionspeak die Fit Parameter E_A , k_0 und n ermittelt. Abbildung 57 zeigt die experimentellen (durchgezogene Linie) und simulierten (gepunktete Linie) Konzentrationen der TPD-Experimente an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei vorheriger Hg^0 Beladung bei 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 0,117 – 2,337 kPa. Die ermittelte Reaktionsordnung ist in Abbildung 57 neben den Desorptionspeaks angegeben. In Abbildung 58 sind die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und den Frequenzfaktor k_0 (rechts) der einzelnen Desorptionspeaks dargestellt. Die Zahlenwerte für E_A , k_0 und n sind in Tabelle A4 im Anhang angegeben.

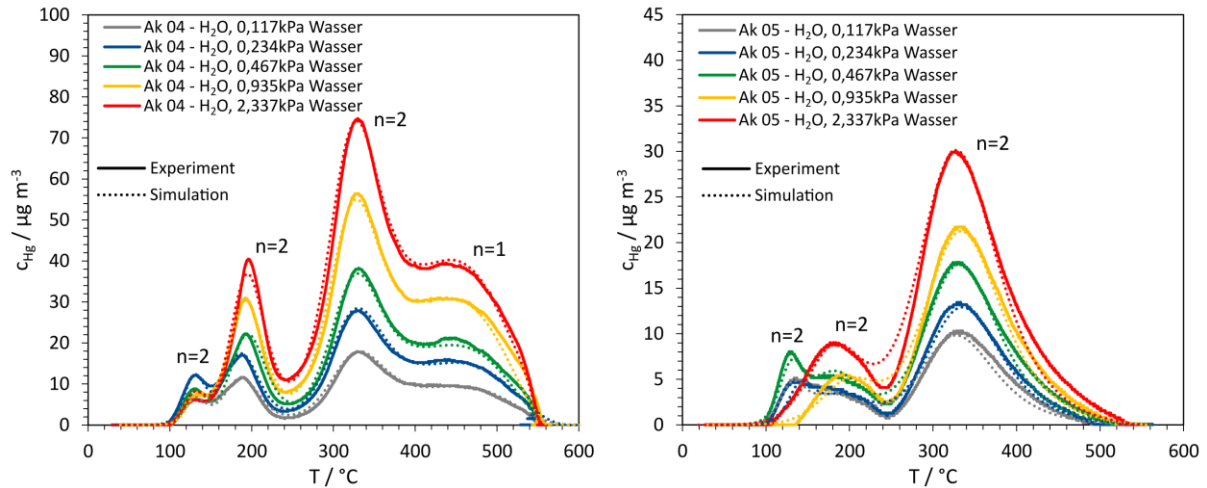


Abbildung 57: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) Konzentrationen der TPD-Experimente an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei vorheriger Hg⁰ Beladung bei 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 0,117 – 2,337 kPa

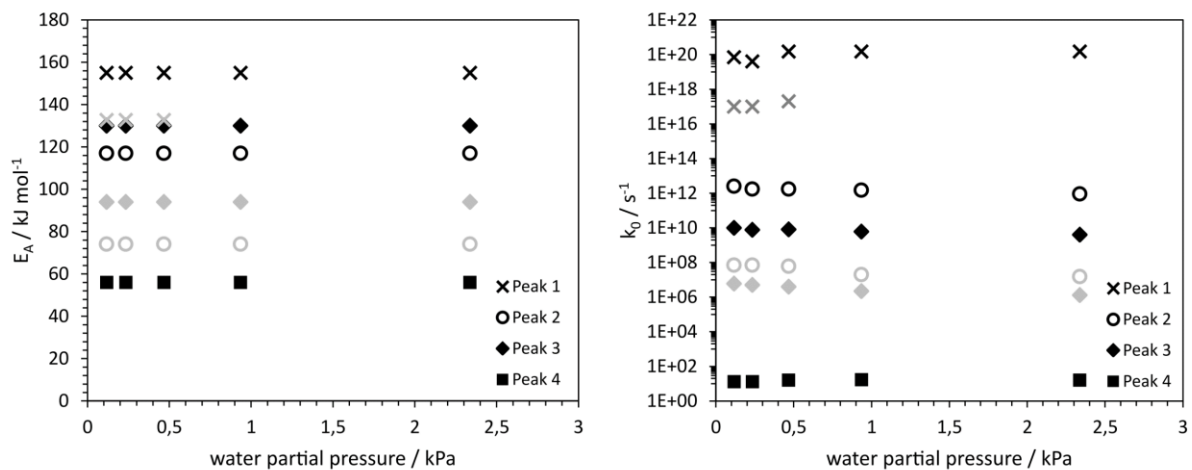


Abbildung 58: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) für die TPD-Experimente an der mit Wasser modifizierten Aktivkohle Ak 04 (schwarz) und Ak 05 (grau) bei vorheriger Hg⁰ Beladung bei 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 0,117 – 2,337 kPa

Die experimentellen Daten lassen sich gut durch das vorgestellte mathematische Modell abbilden. Im untersuchten Konzentrationsbereich sind die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor unabhängig vom Wasserpartialdruck und von der Beladung der Aktivkohlen.

In Abbildung 59 sind die experimentellen (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) Konzentrationen der TPD-Experimente an den modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei vorheriger Hg⁰ Beladung bei 30 °C bis 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa dargestellt. Abbildung 60 und Tabelle A5 zeigen die Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und den Frequenzfaktor k_0 (rechts) der einzelnen Desorptionspeaks.

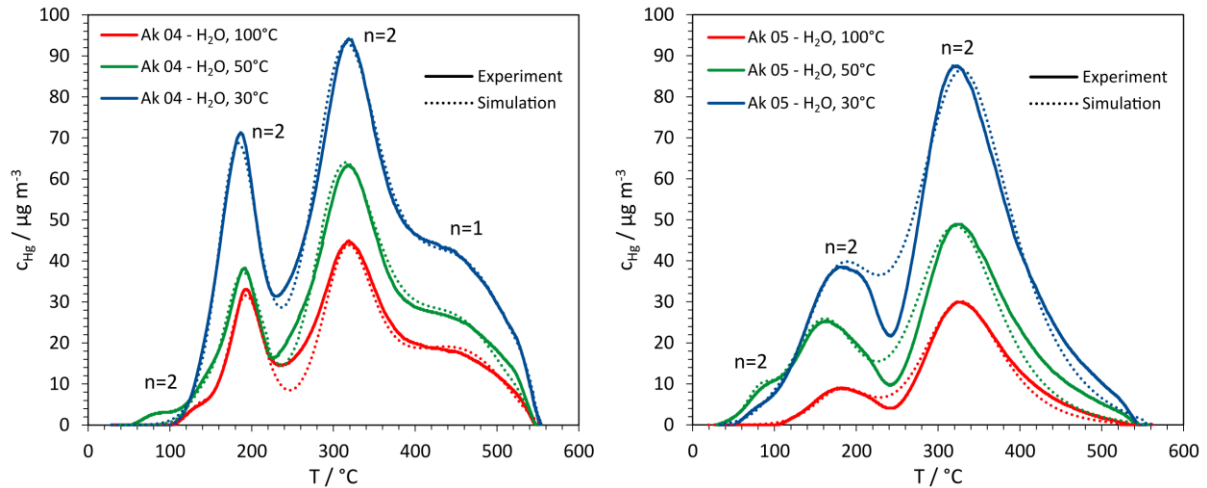


Abbildung 59: Experimentelle (durchgezogene Linie) und simulierte (gepunktete Linie) Konzentrationen der TPD-Experimente an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei vorheriger Hg^0 Beladung bei 30 – 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa

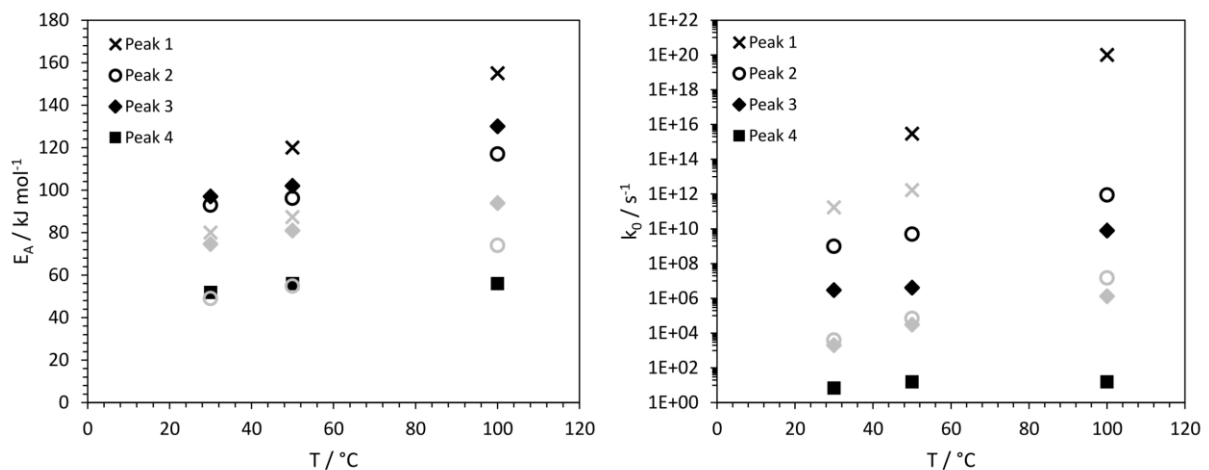


Abbildung 60: Aktivierungsenergie der Desorption E_A (links) und Frequenzfaktor k_0 (rechts) für die TPD-Experimente an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (schwarz) und Ak 05 (grau) bei vorheriger Hg^0 Beladung bei 30 – 100 °C für eine Stunde und einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa

Mit zunehmender Temperatur steigen sowohl der Frequenzfaktor als auch die Aktivierungsenergie. Eine identische Temperaturabhängigkeit wurde bereits bei der Adsorption von Hg^0 an den mit Phosphorsäure modifizierten Aktivkohlen beobachtet. Im Falle einer reversiblen Reaktion ist diese Abhängigkeit für den Frequenzfaktor plausibel, da die Moleküle mit steigender Temperatur beweglicher werden. Aufgrund der gesteigerten Beweglichkeit der Moleküle ist es oft weniger einfach neue Bindungen auszubilden, so dass es zu einer Verzerrung des Übergangszustands kommt, der energetisch weniger günstig ist. Dies führt bei einer heterogen katalysierten Reaktion zu einer mit der Temperatur steigenden Aktivierungsenergie.

5.4.4 Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 an den mit HCl , HNO_3 , und H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen

Um den Einfluss von Wasser in der Gasphase auf die vorgeschlagenen Mechanismen der Chemisorption von Hg^0 an den mit HCl , H_3PO_4 und HNO_3 modifizierten Aktivkohlen zu untersuchen, wurden gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente an 0,6 g der modifizierten Aktivkohlen mit einer Variation des Wasserpartialdrucks während der Adsorption durchgeführt. Abbildung 61 zeigt die Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD mit einem Wasserpartialdruck von 0 kPa und 2,337 kPa an den mit HCl (oben), H_3PO_4 (Mitte) und HNO_3 (unten) modifizierten Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts).

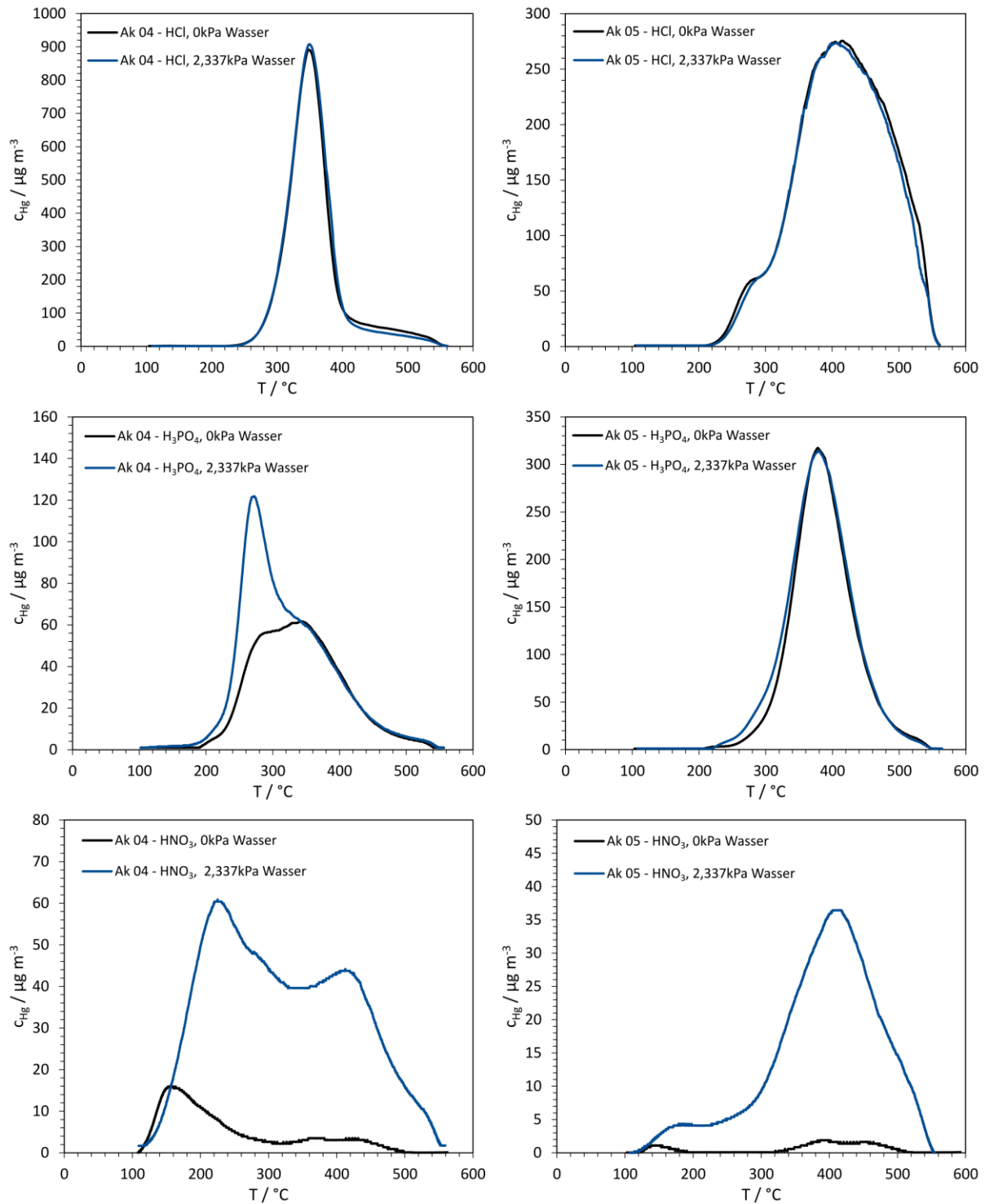


Abbildung 61: Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD an den mit HCl (oben), H_3PO_4 (Mitte) und HNO_3 (unten) modifizierten Aktivkohlen AK 04 (links) und Ak 05 (rechts) mit einem Wasserpartialdruck von 0 kPa und 2,337 kPa während der Adsorption

Tabelle 25 zeigt die berechneten Hg^0 -Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation des Wasserpartialdrucks während der einstündigen Adsorption an den mit HCl , H_3PO_4 und HNO_3 modifizierten Aktivkohlen.

Tabelle 25: Hg⁰-Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation des Wasserpartialdrucks während der einstündigen Adsorption an den mit HCl, H₃PO₄ und HNO₃ modifizierten Aktivkohlen

Aktivkohle	Wasser- partialdruck [kPa]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg ⁰
		Ads Hg ⁰	CSA Hg ⁰	TPD Hg ⁰	
Ak 04 - HCl	0	48,069	0,081	37,440	0,78
	2,337	46,591	0,075	36,452	0,78
Ak 05 - HCl	0	38,888	0,181	30,966	0,80
	2,337	36,358	0,198	29,132	0,81
Ak 04 - H ₃ PO ₄	0	5,793	0,336	4,947	0,91
	2,337	7,645	0,305	6,805	0,93
Ak 05 - H ₃ PO ₄	0	17,533	0,201	15,738	0,91
	2,337	18,556	0,184	17,444	0,95
Ak 04 - HNO ₃	0	1,299	0,452	0,808	0,97
	2,337	5,520	0,446	4,964	0,98
Ak 05 - HNO ₃	0	1,538	1,252	0,174	0,93
	2,337	4,745	0,992	3,948	1,04

Ein Vergleich der berechneten Beladungen nach einstündiger Adsorption bei 100 °C zeigt, dass die Modifikation mit HCl im Vergleich zu den Modifikationen mit H₃PO₄ und HNO₃ den stärksten Anstieg der Beladung aufweist. Durch die Modifikation mit H₃PO₄ werden die Beladungen der Aktivkohlen ebenfalls erhöht im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien (Tabelle 12), jedoch in geringerem Maße als durch die Modifikation mit HCl. Die Hg⁰-Beladungen der mit HNO₃ modifizierten Aktivkohlen sind sehr gering. Die Hg⁰-Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit einem Wasserpartialdruck von 0 kPa und 2,337 kPa während der Adsorption sind bei den mit HCl modifizierten Aktivkohlen identisch. Zudem sind die berechneten Hg⁰-Massenverhältnisse von desorbiertem zu adsorbiertem Quecksilber unabhängig vom Wasserpartialdruck. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die in Kapitel 5.1 vorgeschlagenen Mechanismen unabhängig vom Wasserpartialdruck sind. Die beladungs- und temperaturabhängige Bildung von Hg_xCl₂ bei der Desorption wird somit im untersuchten Konzentrationsbereich nicht durch Wasser in der Gasphase beeinflusst. Die hohen Beladungen der mit HCl modifizierten Aktivkohlen, unabhängig von Wasserpartialdruck, sind ein weiterer Grund für die Eignung der HCl Modifikation von Aktivkohlen in industriellen Anwendungen, bei denen in der Regel Wasser in der Gasphase vorhanden ist.

Der Hg^0 -Konzentrationsverlauf an der mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 04 zeigt, dass der energetisch minderwertige chemisorptive Mechanismus, welcher bei geringeren Temperaturen desorbiert, durch Wasser in der Gasphase profitiert. Im Gegensatz dazu ist die Ausprägung des energetisch höherwertigen Mechanismus unabhängig vom Wasserpartialdruck während der Adsorption. Die Hg^0 Konzentrationsverläufe der TPD an der mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 05 sind ebenfalls unabhängig vom Wasserpartialdruck während der Adsorption. Der Einfluss von Wasser auf die chemische Reaktion von elementarem Quecksilber mit auf der Oberfläche der Aktivkohle gebundenen Phosphorsäureestern ist demnach nicht eindeutig. Dies ist überraschend, da Wasser die Ladungstrennung bei der in Abbildung 40 skizzierten Anlagerung des Quecksilbers an den Phosphorsäureester stabilisieren könnte, was zu einer Erhöhung der Ausprägung aller Desorptionspeaks führen würde. Dieser Punkt ist noch nicht ausreichend verstanden.

Die Ergebnisse der TPD-Experimente an den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen zeigen, dass die Chemisorption von Hg^0 durch die Co-Adsorption von Wasser stark begünstigt wird. Die Konzentrationsverläufe besitzen zwei Desorptionspeaks mit maximalen Konzentrationen bei Temperaturen von 180 °C und 420 °C. Die Elementaranalysen (Tabelle 1) zeigen, dass während der Modifikation mit HNO_3 durch die Oxidation der Oberfläche der Aktivkohle neue funktionelle Sauerstoffgruppen entstanden sind. Die Chemisorption von elementarem Quecksilber an diesen Gruppen wird durch Wasser stark unterstützt. Die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen der beiden Desorptionspeaks belegen, dass zwei energetisch unterschiedliche Komplexe aus funktionellen Sauerstoffgruppen, Wasser und elementarem Quecksilber auf der Oberfläche der Aktivkohle gebildet werden. Der schematische Vorschlag für die Chemisorption von Hg^0 an funktionellen Sauerstoffgruppen mit Wasser in der Gasphase in Abbildung 53 wird durch die Experimente an den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen untermauert.

Zur Untersuchung von Readsorptionseffekten bei der Chemisorption von Hg^0 an funktionellen Sauerstoffgruppen mit Wasser in der Gasphase wurde eine Variation der Adsorbensmasse von 0,6 g und 6 g der mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen betrachtet. Die gekoppelten Ad- und Desorptionsversuche wurden mit einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa bei 100 °C durchgeführt. Die gemessenen Hg^0 -Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 62 links dargestellt. Rechts sind die auf die maximale Konzentration normierten Konzentrationsverläufe abgebildet.

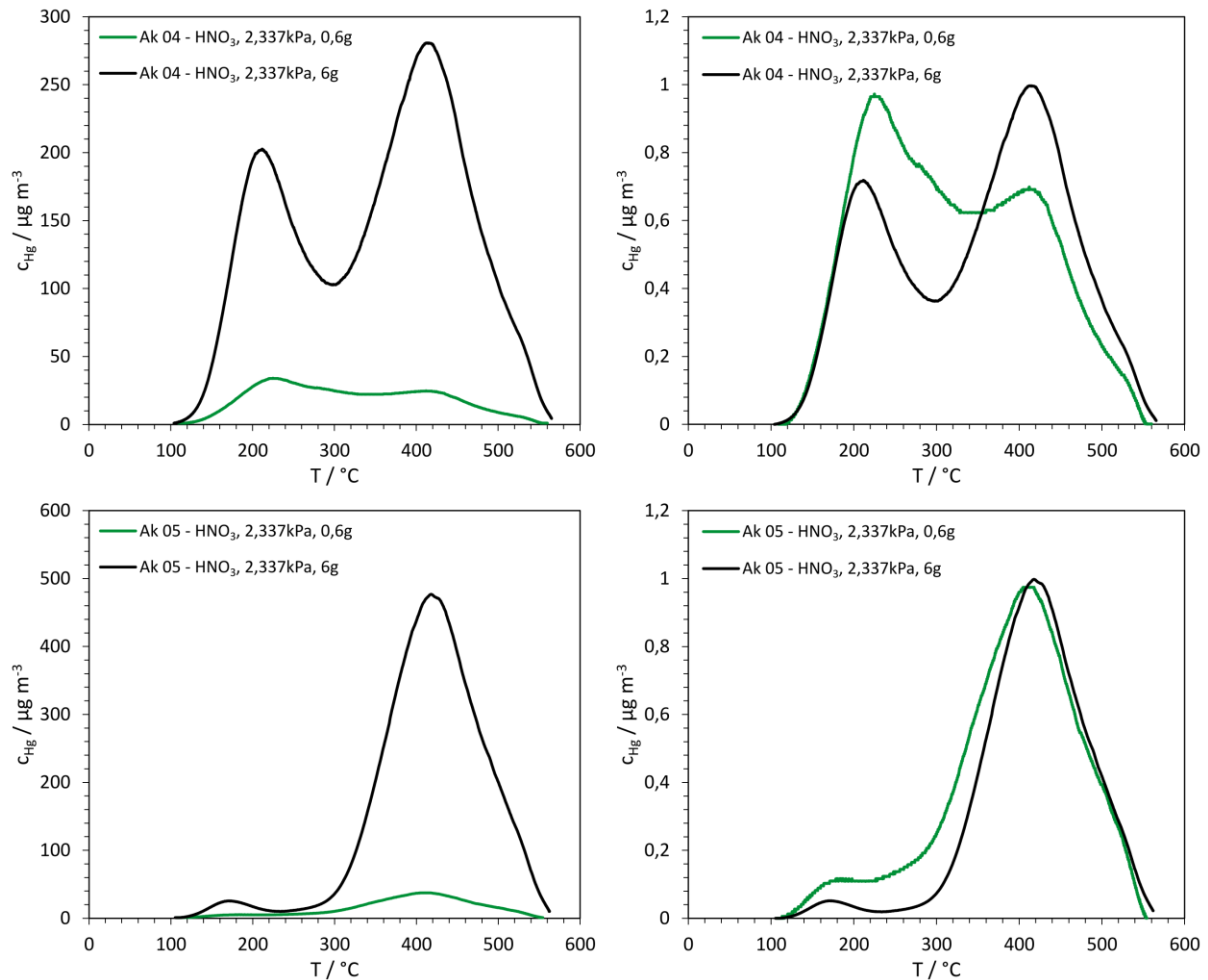


Abbildung 62: Gemessene (links) und normierte (rechts) Hg^0 -Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit 6 g und 0,6 g Adsorbens an den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen mit einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa während der Adsorption bei 100 °C

Die berechneten Beladungen und Massenverhältnisse sind in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26: Hg^0 -Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit 6 g und 0,6 g Adsorbens an den mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen mit einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa während der Adsorption bei 100 °C

Aktivkohle	Masse [g]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - HNO_3	6	4,073	0,091	3,787	0,95
	0,6	5,520	0,446	4,964	0,98
Ak 05 - HNO_3	6	4,060	0,171	3,727	0,96
	0,6	4,745	0,992	3,948	1,04

Die berechneten Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente liegen nahe bei eins. Das chemisorbierte Quecksilber wird somit vollständig als Hg^0 von der

Aktivkohleoberfläche desorbiert. Die Konzentrationsverläufe der TPD-Experimente mit 6 g Aktivkohle weisen sehr ausgeprägte Desorptionspeaks mit maximalen Konzentrationen von ca. $280 \mu\text{g m}^{-3}$ (Ak 04) und $480 \mu\text{g m}^{-3}$ (Ak 05) auf. Bei den Experimenten mit einem Wasserpartialdruck von 2,337 kPa sind die chemisorptiven Beladungen der mit HNO_3 modifizierten Aktivkohlen im Vergleich zu den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen bei identischen experimentellen Bedingungen deutlich höher (vgl. Abbildung 52). Die Elementaranalysen belegen, dass durch die Modifikation mit HNO_3 mehr funktionelle Sauerstoffgruppen gebildet wurden als durch die Modifikation mit Wasser. Die TPD-Experimente bestätigen, dass für die Chemisorption von elementarem Quecksilber mit funktionellen Sauerstoffgruppen Wasser auf der Oberfläche der Aktivkohle vorhanden sein muss. Die auf die maximale Konzentration normierten Konzentrationsverläufe (Abbildung 62 rechts) zeigen, dass die Peakgeometrien und die Temperaturen, bei denen Quecksilber desorbiert, durch die Erhöhung der Adsorbensmasse nicht beeinflusst werden. Bei den Experimenten mit Wasser in der Gasphase während der Adsorption treten demnach, trotz der hohen Kapazitäten, keine Readsorptionseffekte auf. Es konnte gezeigt werden, dass für eine signifikante Chemisorption von Hg^0 mit funktionellen Sauerstoffgruppen Wasser auf der Aktivkohleoberfläche vorhanden sein muss. Da während der Experimente nur im ersten Schritt Wasser in die Gasphase dosiert wird und das adsorbierte Wasser während der CSA desorbiert, ist im TPD Schritt kein Wasser mehr auf der Aktivkohleoberfläche vorhanden. Daher wird das während der TPD desorbierte Quecksilber nicht erneut adsorbiert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss der Heteroatome Chlor, Phosphor und Sauerstoff auf der Oberfläche der Aktivkohle und der Co-Adsorption von Wasser auf die Adsorption von elementarem Quecksilber zu untersuchen.

Hierzu wurden zwei kommerzielle Aktivkohlen, die ausschließlich physisorptive Wechselwirkungen mit elementarem Quecksilber ausbilden, systematisch modifiziert. Nach einer ausführlichen Charakterisierung dieser Aktivkohlen wurden Durchbruchkurven und gekoppelte Ad- und Desorptionsexperimente mit TPD durchgeführt.

Um den Einfluss von Chlor auf die Adsorption von Quecksilber zu untersuchen, wurden die Aktivkohlen mit 0,2, 0,6 und 1 molarer HCl modifiziert. Elementaranalysen belegten, dass nach der Modifikation der Aktivkohle ausschließlich oberflächengebundenes Chlor vorhanden ist. Die gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit TPD zeigten, dass Quecksilber mit dem vorhandenen Chlor Oberflächenkomplexe ausbildet. Der Nachweis mehrerer Desorptionsspeaks bei unterschiedlichen Desorptionstemperaturen deutet auf verschiedene chemisorptive Mechanismen mit Quecksilber und oberflächengebundenem Chlor hin. Der Einfluss von Salzsäure, die nach der Modifikation in der Porenstruktur verbleibt, kann bei allen Experimenten ausgeschlossen werden. Messungen der Konzentration von Hg^0 und Hg_{total} zeigten, dass bei der Desorption des Quecksilbers von der Oberfläche der modifizierten Aktivkohlen HgCl_2 gebildet wird. HgCl_2 (s) als feste Verbindung in den Poren konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Experimente mit einer Variation der Adsorbensmasse und der Adsorptionstemperatur zeigten, dass der Anteil an gebildetem HgCl_2 von der Quecksilberbeladung der Aktivkohle und der Adsorptionstemperatur abhängig ist, wobei ein maximaler Massenanteil von 27 % HgCl_2 am insgesamt desorbierten Quecksilber detektiert wurde. Ein mechanistischer Vorschlag beschreibt die Umwandlung eines gebundenen HgCl_2 -Komplexes durch Aufnahme eines Hg-Atoms in einen Hg_2Cl_2 -Komplex bei höheren Quecksilberbeladungen. Durch die Experimente mit einer thermischen Behandlung der Aktivkohlen im Zusammenhang mit den ermittelten reaktionskinetischen Parametern der Chemisorption von Hg^0 an oberflächengebundenen Chloratomen konnte gezeigt werden, dass die chemisorptiven Mechanismen bei beiden Ausgangsmaterialien sehr ähnlich sind.

Um den Einfluss von Phosphor auf die Adsorption von elementarem Quecksilber zu untersuchen, wurden die beiden Ausgangsmaterialien mit 2 und 10 molarer Phosphorsäure modifiziert. Durch eine Analyse des Phosphorgehaltes wurde gezeigt, dass nach der Behandlung mit H_3PO_4 auf der Oberfläche der Aktivkohle Phosphorsäureester vorhanden sind.

Die Ergebnisse der TPD belegen, dass Oberflächenkomplexe aus Quecksilber und Phosphorsäureestern gebildet werden, wodurch die chemisorptive Kapazität der Aktivkohle stark erhöht wird. An der Aktivkohle Ak 04 können zwei energetisch unterschiedliche Mechanismen mit unterschiedlichen reaktionskinetischen Parametern nachgewiesen werden. An der Aktivkohle Ak 05 bildet sich ein einzelner chemisorptiver Mechanismus aus, dessen reaktionskinetische Parameter unabhängig von der Molarität der Phosphorsäure bei der Modifikation und der Adsorptionstemperatur sind. Die Temperaturabhängigkeit der Chemisorption zeigte, dass bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur zwei gegenläufige Effekte auf die Rate der Quecksilberchemisorption einwirken. Dabei überwiegt an den mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohlen die höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur den Effekt der geringeren physisorptiven Anlagerung. Auf Grundlage der experimentellen und simulativen Ergebnisse wurde ein chemisorptiver schematischer Mechanismus skizziert.

Die Elementaranalysen belegen, dass durch die Modifikation mit HNO_3 funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle gebildet werden. Durch die gekoppelten Experimente zur Adsorption und Desorption an der mit HNO_3 modifizierten Aktivkohle konnte nachgewiesen werden, dass durch funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle die chemisorptive Kapazität bei der Einkomponenten-Adsorption von Hg^0 nur sehr geringfügig erhöht wird. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption zeigt, dass an diesen Aktivkohlen die Erhöhung der physisorptiven Anlagerung bei geringen Temperaturen gegenüber der Verringerung der Reaktionskinetik dominiert.

Der Einfluss von Wasser auf die Physisorption und Chemisorption von Quecksilber wurde anhand von Durchbruchkurven und TPD-Experimenten untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass Wasser nur einen geringen Einfluss auf die Adsorption von Quecksilber an den Ausgangsmaterialien hat. Allerdings zeigte sich, dass die Modifikation mit Wasser die Anzahl der aktiven funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohlen Ak 04 und Ak 05 erhöht. Für eine signifikante Chemisorption von Quecksilber mit diesen Gruppen muss adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche der Aktivkohle vorhanden sein. Die physisorptive Anlagerung von Quecksilber, die der chemischen Bindung vorausgeht, wird jedoch durch die Co-Adsorption von Wasser behindert. Die höchsten Chemisorptionsraten wurden mittels sequentieller Adsorption und teilweiser Desorption von Wasser vor der Adsorption von Hg^0 bei einer Temperatur von 30 °C festgestellt. Das Wasser verändert unter diesen Bedingungen die Oberflächenchemie, ohne die Physisorption von Quecksilber zu hemmen. Bei 30 °C ist somit die Chemisorption ausgeprägter als bei 100 °C. Die höhere physisorptive Beladung bei niedrigeren Temperaturen überwiegt den Effekt der geringeren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Der Nachweis mehrerer Desorptionspeaks bei verschiedenen Desorptionstemperaturen deutet auf diverse Chemisorptionsmechanismen mit

Quecksilber, Wasser und unterschiedlichen funktionellen Sauerstoffgruppen hin. Auf Basis der experimentellen Daten wurden schematische Darstellungen für die gebildeten Oberflächenkomplexe an unterschiedlichen funktionellen Sauerstoffgruppen vorgeschlagen, die durch eine Hydrathülle stabilisiert werden. Die Simulation mit einem Transportmodell, das um einen Ansatz für die Chemisorption erweitert wurde, diente zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter (Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor und Reaktionsordnung) für jeden Desorptionsmechanismus. Die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor nehmen mit der Temperatur zu und sind in dem untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig von der Beladung. Dies ist typisch für heterogen katalysierte Reaktionen, bei denen die Aktivierungsenergie von einem Übergangszustand an einer aktiven Stelle auf der Oberfläche dominiert wird.

Die vorgeschlagenen Mechanismen der Chemisorption von Hg^0 an oberflächengebundenen Chloratomen und Phosphorsäureestern sind unabhängig vom Wasserpartialdruck. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die beladungs- und temperaturabhängige Bildung von Hg_xCl_2 während der Desorption unabhängig von Wasser in der Gasphase abläuft.

6.2 Kritische Diskussion der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Chlor, Phosphor und Sauerstoff auf der Oberfläche der Aktivkohle und der Einfluss der Co-Adsorption von Wasser auf die Adsorption von elementarem Quecksilber betrachtet. In technischen Abgasen sind allerdings häufig weitere Co-Adsorptive wie CO_2 , SO_2 , HCl , Cl_2 oder O_2 vorhanden. Je nach Rohstoff und Herstellungsprozess der Aktivkohlen können beispielsweise schwefelhaltige oder bromhaltige Oberflächengruppen auf der Aktivkohle vorliegen. Es wurde also nur ein Teil der Einflüsse auf die Adsorption von Hg^0 untersucht.

Die Co-Adsorption von Wasser und Hg^0 zeigt an der mit H_3PO_4 modifizierten Aktivkohle Ak 04, dass der energetisch minderwertige Mechanismus durch die Anwesenheit von Wasser in der Gasphase profitiert und der energetisch höherwertige Mechanismus unabhängig vom Wasserpartialdruck ist. Dieses Verhalten ist noch nicht ausreichend verstanden, da Wasser die Ladungstrennung bei der vorgeschlagenen Anlagerung des Quecksilbers an den Phosphorsäureester stabilisieren müsste, was zu einer Erhöhung der Ausprägung aller Desorptionspeaks führen würde.

Die vorgeschlagenen Mechanismen der Chemisorption von Hg^0 sind im Detail spekulativ und skizzenhaft. Es ist zu vermuten, dass Quecksilber kovalente Bindungen ausbildet. In den skizzierten Komplexen hat Quecksilber die Oxidationszahl +I bzw. +II, wie in vielen bekannten Quecksilberverbindungen. Konkrete Belege für die vorgeschlagenen Mechanismen

erfordern allerdings weitere umfangreiche Arbeiten. Beispielsweise könnten in-situ XPS und REM-EDS Messungen sowie molekulardynamische Simulationen wertvolle Hinweise liefern.

6.3 Ausblick

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergeben sich einige Ansatzpunkte für weiterführende Untersuchungen zur Chemisorption von Hg^0 an Aktivkohlen.

Der Einsatz von HCl-imprägnierten Aktivkohlen für industrielle Anwendungen könnte in folgenden Arbeiten weiter untersucht werden. Dazu müsste der Einfluss weiterer Co-Adsorptive auf die vorgeschlagenen Mechanismen der Chemisorption von elementarem Quecksilber untersucht werden. Ebenfalls sind vergleichende Messungen mit kommerziellen Produkten für die Quecksilberabscheidung notwendig.

Um die Adsorptionskapazität für elementares Quecksilber in akzeptablen Versuchszeiten zu bestimmen und damit Aussagen über die industrielle Eignung von Aktivkohlen treffen zu können, ist die Entwicklung einer standardisierten Prüfmethode erforderlich. Hierfür könnte eine Apparatur und Methode auf Basis eines fluidisierten Betts (homogene Wirbelschicht) geeignet sein. Die Verbesserung des Stoffübergangs und die Homogenisierung der Beladung durch die Fluidisierung des Betts und die höheren Quecksilberfrachten durch die höheren Volumenströme im Vergleich zur Festbettadsorption könnten bei Adsorbentien mit sehr hohen Chemisorptionskapazitäten die Messung von Gleichgewichtsbeladungen in Durchbruchkurvenexperimenten mit verkürzten Versuchszeiten ermöglichen.

Der komplexe Prozess der Chemisorption von Quecksilber an verschiedenen oberflächengebundenen Heteroatomen (z. B. Schwefel oder Brom) sollte in weiteren Arbeiten im Detail untersucht werden. Zu diesem Zweck sollte die Oberfläche von Aktivkohlen systematisch durch chemische Reaktionen modifiziert werden. Die Ausgangsmaterialien und die modifizierten Materialien können dann zur Untersuchung der Mechanismen der Adsorption und Desorption von Quecksilber verwendet werden. Die Charakterisierung der Materialien sollte auf verschiedenen Messmethoden basieren, wie z. B. volumetrische Messungen von Stickstoffisothermen, Boehm-Titration, REM oder XPS. Insbesondere XPS-Messungen könnten helfen, verschiedene Quecksilberspezies auf der Oberfläche der Materialien nachzuweisen.

Ebenfalls sollte der Einfluss weiterer Co-Adsorptive wie beispielsweise CO_2 , SO_2 , HCl, Cl_2 oder O_2 auf die Adsorption von elementarem Quecksilber betrachtet werden. Zur Untersuchung der Mechanismen sollten zunächst binäre Systeme gemessen werden. Anschließend könnten sukzessive weitere Co-Adsorptive in die Gasphase dosiert werden, um etwaige Konkurrenz- oder Synergieeffekte bewerten zu können.

VI Literaturverzeichnis

- [1] UN Environment, 2019 Global Mercury Assessment 2018, UN-Environment Programme.
- [2] Y. Wang, Y. Wang, Y. Liu, Z. Wu, J. Mo, B. Cheng, Experimental study on the absorption behaviors of gas phase bivalent mercury in Ca-based wet flue gas desulfurization slurry system, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 183, 902–907. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.114.
- [3] R. Krzyżyńska, Z. Szeliga, L. Pilar, K. Borovec, P. Regucki, High mercury emission (both forms: Hg^0 and Hg^{2+}) from the wet scrubber in a full-scale lignite-fired power plant, *Fuel* **2020**, 270, 117491. doi: 10.1016/j.fuel.2020.117491.
- [4] S.D. Serre, B.K. Gullett, S.B. Ghorishi, Entrained-flow adsorption of mercury using activated carbon, *JAWMA* **2001**, 51, 733–741. doi: 10.1080/10473289.2001.10464302.
- [5] Y. Zhang, L. Zhao, R. Guo, N. Song, J. Wang, Y. Cao, W. Orndorff, W.-P. Pan, Mercury adsorption characteristics of HBr-modified fly ash in an entrained-flow reactor, *J. Environ. Sci.* **2015**, 33, 156–162. doi: 10.1016/j.jes.2015.01.011.
- [6] Q. Zhou, Y.-F. Duan, C. Zhu, M. She, J. Zhang, T. Yao, In-Flight Mercury Removal and Cobenefit of SO_2 and NO Reduction by NH_4Br Impregnated Activated Carbon Injection in an Entrained Flow Reactor, *Energy Fuels* **2015**, 29, 8118–8125. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01903.
- [7] VDI - Verein deutscher Ingenieure, Abgasreinigung durch Adsorption Prozessgas- und Abgasreinigung: VDI 3674, 2013.
- [8] R. Scott Daniels, D.C. Wigfield, Gas-phase adsorption losses of elemental mercury in cold-vapor atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 248, 575–577. doi: 10.1016/S0003-2670(00)84677-2.
- [9] A.F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, De Gruyter, Berlin, 2007, ISBN 973-3-11-017770-1.
- [10] Umweltbundesamt, Schadstoffe in PRTR: Situation in Deutschland. Berichtsjahre 2007–2021, 2023.
- [11] Bundesministerium der Justiz, Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen: 13. BImSchV, 2021.
- [12] Bundesministerium der Justiz, Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen: 17. BimSchV, 2013.
- [13] Bundesministerium der Justiz, Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung: 27. BImSchV, 2013.
- [14] Die Bundesregierung, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft: TA Luft, 2021.
- [15] M. Boneß, R. Kanefke, B.W. Vosteen, Neue Verfahren zur Minderung und Erfassung von Quecksilber-Emissionen in der Abgasbehandlung.
- [16] Umweltbundesamt, Quecksilber-Minderungsstrategie für Nordrhein-Westfalen, 2016.
- [17] J. Xu, J. Bao, J. Tang, M. Du, H. Liu, G. Xie, H. Yang, Characteristics and Inhibition of Hg^0 Re-emission in a Wet Flue Gas Desulfurization System, *Energ. Fuel* **2018**, 32, 6111–6118. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00686.
- [18] D. Bathen, M. Breitbach, Adsorptionstechnik, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [19] VDI - Verein deutscher Ingenieure, Abgasreinigung durch Chemisorption: VDI 3928, 2017.

-
- [20] H. Zeng, F. Jin, J. Guo, 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.
- [21] S.J. Lee, Y.-C. Seo, J. Jurng, T.G. Lee, 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.
- [22] S. Choi, S.-S. Lee, Mercury adsorption characteristics of Cl-impregnated activated carbons in simulated flue gases, *Fuel* **2021**, 299, 120822. doi: 10.1016/j.fuel.2021.120822.
- [23] D.-H. Lim, S. Choi, J. Park, T.G. Senthamaraikannan, Y. Min, S.-S. Lee, Fundamental Mechanisms of Mercury Removal by FeCl₃ - and CuCl₂ -Impregnated Activated Carbons: Experimental and First-Principles Study, *Energy Fuels* **2020**, 34, 16401–16410. doi:10.1021/acs.energyfuels.0c03110.
- [24] T. Wang, J. Wu, Y. Zhang, J. Liu, Z. Sui, H. Zhang, W.-Y. Chen, P. Norris, W.-P. Pan, 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.
- [25] T. Wang, J. Liu, Y. Zhang, H. Zhang, W.-Y. Chen, P. Norris, W.-P. Pan, Use of a non-thermal plasma technique to increase the number of chlorine active sites on biochar for improved mercury removal, *Chem. Eng. J.* **2018**, 331, 536–544. doi: 10.1016/j.cej.2017.09.017.
- [26] H. Zhang, T. Wang, Z. Sui, Y. Zhang, P. Norris, B. Sun, W.-P. Pan, Plasma Induced Addition of Active Functional Groups to Biochar for Elemental Mercury Removal, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2019**, 39, 1449–1468. doi: 10.1007/s11090-019-10019-4.
- [27] B. Shen, L. Tian, F. Li, X. Zhang, H. Xu, S. Singh, Elemental mercury removal by the modified bio-char from waste tea, *Fuel* **2017**, 187, 189–196. doi: 10.1016/j.fuel.2016.09.059.
- [28] G. Li, B. Shen, Y. Li, B. Zhao, F. Wang, C. He, Y. Wang, M. Zhang, Removal of element mercury by medicine residue derived biochars in presence of various gas compositions, *J. Hazard. Mater.* **2015**, 298, 162–169. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.031.
- [29] Y. Wang, Q. Huo, L. Shi, G. Feng, J. Wang, L. Han, L. Chang, Adsorption of mercury species on selected CuS surfaces and the effects of HCl, *Chem. Eng. J.* **2020**, 393, 124773. doi: 10.1016/j.cej.2020.124773.
- [30] J. Liu, M.A. Cheney, F. Wu, M. Li, 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.
- [31] P. Sun, B. Zhang, X. Zeng, G. Luo, X. Li, H. Yao, C. Zheng, 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.
- [32] Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Gullett, 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.
- [33] M. Shi, G. Luo, H. Zhu, R. Zou, J. Hu, Y. Xu, H. Yao, Surface modification of fly ash by non-thermal air plasma for elemental mercury removal from coal-fired flue gas, *Environ. Technol.* **2021**, 42, 306–317. doi: 10.1080/09593330.2019.1627423.
- [34] S.V. Krishnan, B.K. Gullett, W. Jozewicz, Sorption of elemental mercury by activated carbons, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 1506–1512. doi: 10.1021/es00057a020.

-
- [35] S.V. Krishnan, B.K. Gullett, W. Jozewicz, Mercury control in municipal waste combustors and coal-fired utilities, *Environ. Prog.* **1997**, 16, 47–53. doi: 10.1002/ep.3300160120.
- [36] G. Skodras, I. Diamantopoulou, A. Zabaniotou, G. Stavropoulos, G.P. Sakellariopoulos, 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.
- [37] B.-J. Kim, K.-M. Bae, K.-H. An, S.-J. Park, Elemental Mercury Adsorption Behaviors of Chemically Modified Activated Carbons, *Bulletin Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 1321–1326. doi: 10.5012/bkcs.2011.32.4.1321.
- [38] B. Padak, M. Brunetti, A. Lewis, J. Wilcox, Mercury binding on activated carbon, *Environ. Prog.* **2006**, 25, 319–326. doi: 10.1002/ep.10165.
- [39] B. Padak, J. Wilcox, Understanding mercury binding on activated carbon, *Carbon* **2009**, 47, 2855–2864. doi: 10.1016/j.carbon.2009.06.029.
- [40] R. Rodriguez, D. Contrino, D.W. Mazzyk, Role of Activated Carbon Precursor in Mercury Removal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 17740–17747. doi: 10.1021/acs.iecr.0c02843.
- [41] G. Yan, Z. Gao, M. Zhao, W. Yang, X. Ding, A comprehensive exploration of mercury adsorption sites on the carbonaceous surface: A DFT study, *Fuel* **2020**, 282, 118781. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118781.
- [42] E.S. Olson, A. Azenkeng, J.D. Laumb, R.R. Jensen, S.A. Benson, M.R. Hoffmann, New developments in the theory and modeling of mercury oxidation and binding on activated carbons in flue gas, *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 1360–1363. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.08.006.
- [43] Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Gullett, 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.
- [44] R. Yan, D.T. Liang, L. Tsen, Y.P. Wong, Y.K. Lee, Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapour adsorption, *Fuel* **2004**, 83, 2401–2409. doi: 10.1016/j.fuel.2004.06.031.
- [45] W. Liu, R.D. Vidic, T.D. Brown, Impact of Flue Gas Conditions on Mercury Uptake by Sulfur-Impregnated Activated Carbon, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 154–159. doi: 10.1021/es990315i.
- [46] M.A. Lopez-Anton, N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, M. Díaz-Somoano, I. Suarez-Ruiz, M.R. Martínez-Tarazona, B. Ruiz, Impact of oxy-fuel combustion gases on mercury retention in activated carbons from a macroalgae waste: effect of water, *Chemosphere* **2015**, 125, 191–197. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.057.
- [47] M.A. Lopez-Anton, M. Rumayor, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, Influence of a CO₂-enriched flue gas on mercury capture by activated carbons, *Chem. Eng. J.* **2015**, 262, 1237–1243. doi: 10.1016/j.cej.2014.10.088.
- [48] S. Rafeen, R. Ramli, G. Srinivasan, Tackling elemental mercury removal from the wet-gas phase by enhancing the performance of redox-active copper-based adsorbents utilising an operando pre-heating system, *React. Chem. Eng.* **2020**, 5, 1647–1657. doi: 10.1039/D0Re00240B.
- [49] H.-C. Hsi, C.-Y. Tsai, K.-J. Lin, Impact of Surface Functional Groups, Water Vapor, and Flue Gas Components on Mercury Adsorption and Oxidation by Sulfur-Impregnated Activated Carbons, *Energy Fuels* **2014**, 28, 3300–3309. doi: 10.1021/ef500075d.
- [50] C. Hu, D. Hang, R. Guo, Z. Guo, X. Yu, Influence of H₂O on Hg⁰ Oxidation in the Simulated Flue Gas in Oxygen-Enriched Combustion, *Energy Fuels* **2017**, 31, 7272–7281. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00523.

-
- [51] H. Wang, C. Shen, Y. Duan, Z. Ying, Y.-N. Li, Synergistic effect between H₂O and SO₂ on mercury removal by activated carbon in O₂ / CO₂ conditions, *J. Chem. Tech. Biotech.* **2019**, 94, 1195–1201. doi: 10.1002/jctb.5866.
- [52] K. Sattler, Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate, third ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [53] D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, first ed., Wiley, New York, 1984.
- [54] P.W. Atkins, J. de Paula, Physikalische Chemie, fifth ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [55] C.E. Mortimer, U. Müller, J. Beck, Chemie: Das Basiswissen der Chemie, twelfth ed., Thieme, Stuttgart, New York, 2015.
- [56] P. Kurzweil, Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente, tenth ed., Springer, Wiesbaden, 2015.
- [57] W. Reschetilowski, Einführung in die Heterogene Katalyse, first ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [58] A. Zangwill, Physics at surfaces, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001.
- [59] W. Demtröder, Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper, fifth ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [60] W. Kast, Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren, first ed., VCH, Weinheim, 1988.
- [61] D.D. Do, Adsorption analysis: Equilibria and kinetics, first ed., Imperial College Press, London, 1998.
- [62] D. Basmadjian, The little adsorption book: A practical guide for engineers and scientists, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [63] J.B. Butt, Reaction kinetics and reactor design, second ed., CRC Press, New York, 2000.
- [64] Activated carbon surfaces in environmental remediation, Elsevier, Amsterdam, London, 2006.
- [65] R.C. Bansal, M. Goyal, Activated carbon adsorption, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, Fla., 2005.
- [66] H. Marsh, Activated Carbon, first ed., Elsevier Science & Technology, Oxford, 2006.
- [67] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview, *Carbon* **2004**, 42, 1219–1225. doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.023.
- [68] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant, J.-m. Trémillon, Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system, *Carbon* **1995**, 33, 283–294. doi: 10.1016/0008-6223(94)00131-I.
- [69] J. Ambrosy, C. Pasel, M. Luckas, M. Bittig, D. Bathen, Comprehensive Methodology for the Investigation of Mercury Adsorption on Activated Carbons, *Chem. Ing. Tech.* **2019**, 91, 1874–1884. doi: 10.1002/cite.201900068.
- [70] DIN 51719:1997-07, Testing of solid fuels - Solid mineral fuels - Determination of ash content, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [71] DIN EN 13657:2003-01, Characterization of waste - Digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements in waste, Beuth Verlag GmbH, Berlin.

-
- [72] DIN EN ISO 21663:2021-03, Solid recovered fuels - Methods for the determination of carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N) and sulphur (S) by the instrumental method (ISO 21663:2020), Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [73] C. Bläker, J. Muthmann, C. Pasel, D. Bathen, Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches, *Chem. Bio. Eng.* **2019**, 6, 119–138. doi: 10.1002/cben.201900008.
- [74] A.V. Neimark, Y. Lin, P.I. Ravikovitch, M. Thommes, Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons, *Carbon* **2009**, 47, 1617–1628. doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.050.
- [75] DIN ISO 9277:2014-01, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [76] DIN 66132, Determination of the specific surface area of solids by adsorption of nitrogen; single-point differential method according to Haul and Dürnberg, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [77] R. Haul, S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity. In *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, second ed., Academic Press: London, 1982.
- [78] B. Welz, Atomabsorptionsspektrometrie, John Wiley & Sons, Hoboken, 2012.
- [79] G. Tölg, Zur Analytik von Spurenelementen in biologischem Material, *Z. Anal. Chem.* **1977**, 283, 257–267. doi: 10.1007/BF00437545.
- [80] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition, McGraw Hill, New York, 2020.
- [81] O. Bey, G. Eigenberger, Fluid flow through catalyst filled tubes, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52, 1365–1376. doi: 10.1016/S0009-2509(96)00509-X.
- [82] DIN EN ISO 12846:2012-08, Water quality – Determination of mercury – Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment.
- [83] R. Barlow, Statistics: A guide to the use of statistical methods in the physical sciences, fifth. ed., Wiley, Chichester, 1999.
- [84] N. Wakao, Particle-to-fluid transfer coefficients and fluid diffusivities at low flow rate in packed beds, *Chem. Eng. Sci.* **1976**, 31, 1115–1122. doi: 10.1016/0009-2509(76)85021-X.
- [85] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts, *Catalysis Rev.* **1983**, 25, 141–227. doi: 10.1080/01614948308079666.
- [86] D.A. King, Thermal desorption from metal surfaces: A review, *Surf. Sci.* **1975**, 47, 384–402. doi: 10.1016/0039-6028(75)90302-7.
- [87] A.M. de Jong, J.W. Niemantsverdriet, Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures, *Surf. Sci.* **1990**, 233, 355–365. doi: 10.1016/0039-6028(90)90649-S.
- [88] J. Steinhaus, C. Pasel, C. Bläker, D. Bathen, Impact of H₂O on the Adsorption of Hg⁰ on Activated Carbon, *Omega* **2021**, 6 16989–17001. doi: 10.1021/acsomega.1c01994.
- [89] J. Steinhaus, C. Pasel, C. Bläker, D. Bathen, Adsorption of Mercury on Chlorine-Modified Activated Carbon: Breakthrough Curves and Temperature-Programmed Desorption, *Omega* **2022**, 7, 23833–23841. doi: 10.1021/acsomega.2c02515.
- [90] J. Steinhaus, C. Pasel, C. Bläker, D. Bathen, Mercury Adsorption on Phosphoric Acid- and Nitric Acid-Modified Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, 4, 1965-1974. doi: 10.1021/acs.iecr.3c03449.

-
- [91] DIN 51727: 2011-11, Testing of solid fuels – Determination of chlorine content, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [92] DIN EN ISO 10304-1:2009-07, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [93] H.P. Boehm, 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.
- [94] H.-P. Boehm, Surface Chemical Characterization of Carbons from Adsorption Studies, in: *Adsorption by Carbons*, Elsevier, 2008, pp. 301–327.
- [95] I. Klöfer, M. Bittig, D. Bathen, Speciation of Inorganic Mercury Compounds in Solid Samples via Thermo-desorption Experiments, *Chem. Eng. Technol.* **2021**, 44, 788–796. doi: 10.1002/ceat.202000444.
- [96] H. Benaddi, D. Legras, J.N. Rouzaud, F. Beguin, Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid, *Carbon* **1998**, 36, 306–309. doi: 10.1016/S0008-6223(98)80123-1.
- [97] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation, *Carbon* **1998**, 36, 1085–1097. doi: 10.1016/S0008-6223(98)00082-7.
- [98] A. Klijanienko, E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere, *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 7208–7214. doi: 10.1016/j.biortech.2007.12.059.
- [99] I.I. Salame, T.J. Bandosz, Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations, *J. Colloid. Interface Sci.* **2001**, 240, 252–258. doi: 10.1006/jcis.2001.7596.
- [100] P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A.F. Voskamp, H. van Bakkum, Modification of the surfaces of a gasactivated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia, *Carbon* **1994**, 32, 675–686. doi: 10.1016/0008-6223(94)90089-2.
- [101] J.M. Ambrosy, C. Pasel, M. Luckas, M. Bittig, D. Bathen, Influence of Oxygen on Hg^0 Adsorption on Non-Impregnated Activated Carbons, *Omega* **2020**, 5, 17051–17061. doi: 10.1021/acsomega.0c00338.
- [102] W. Massman, Molecular diffusivities of Hg vapor in air, O_2 and N_2 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.
- [103] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Wärmeatlas, eleventh ed., Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2013.

VII Anhang

A 1 Hilfsgleichungen

Zur numerischen Berechnung der in Kapitel 3 beschriebenen Differenzialgleichungen ist die Bestimmung einiger Hilfsgleichungen notwendig.

A 1.1 Volumenstrom

Die Änderungen des Volumenstroms über die Adsorberlänge entstehen aufgrund von Temperaturdifferenzen und Adsorptionsprozessen.

$$\frac{d}{dz} \dot{V}_G(\dot{m}_G, T_G) = \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial \dot{m}_G} \cdot \frac{d\dot{m}_G}{dz} + \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial T_G} \cdot \frac{dT_G}{dz} \quad 6.1$$

Für die Änderung des Volumenstroms aufgrund des Adsorptionsprozesses folgt:

$$\frac{\partial \dot{V}_G}{\partial \dot{m}_G} = \frac{\partial}{\partial \dot{m}_G} \left(\frac{\dot{m}_G}{\rho_G} \right) = \frac{1}{\rho_G} \cdot \frac{\partial}{\partial \dot{m}_G} \dot{m}_G = \frac{1}{\rho_G} \quad 6.2$$

Mit dem idealen Gasgesetz folgt für die Änderung des Volumenstroms aufgrund von Temperaturdifferenzen:

$$\frac{\partial \dot{V}_G}{\partial T_G} = \dot{m}_G \cdot \frac{\partial}{\partial T_G} \left(\frac{1}{\rho_G} \right) = \dot{m}_G \cdot \frac{\partial}{\partial T_G} \left(\frac{R \cdot T_G}{p} \right) = \frac{\dot{V}_G}{T_G} \quad 6.3$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 6.2 und 6.3 in Gleichung 6.1 wird der nach der Ortskoordinate veränderliche Volumenstrom bestimmt.

$$\frac{d}{dz} \dot{V}_G(\dot{m}_G, T_G) = -\frac{\rho_S}{\rho_G} \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\dot{V}_G}{T_G} \cdot \frac{dT_G}{dz} \quad 6.4$$

A 1.2 Axialer Dispersionskoeffizient

Die Massenbilanz der fluiden Phase enthält den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} der durch folgenden Ansatz nach Wakao berechnet wird. [84]

$$D_{ax} = \frac{20}{\varepsilon_L} \cdot D_{12} + 0,5 \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot d_{Aq}}{A \cdot \varepsilon_L} \quad 6.5$$

Dabei beschreibt D_{12} den Diffusionskoeffizienten für die freie Gasdiffusion des Adsorptivs in Stickstoff, der empirisch nach Massman [102] bestimmt wurde.

$$D_{12} = 1,211 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,81} \quad 6.6$$

A 1.3 Fluiddichte

Die über die Länge des Adsorbers veränderliche Fluiddichte kann über das ideale Gasgesetz ausgedrückt werden, wobei sich das durch den Adsorber strömende Gas aus Adsorptiv und Trägergas zusammensetzt

$$\rho_G = \frac{m_G}{V_G} = \frac{M_G \cdot p}{R \cdot T_G} = \frac{p \cdot (M_A \cdot y_A + M_{N_2} \cdot y_{N_2})}{R \cdot T_G} \quad 6.7$$

Die Adsorptivkonzentration kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$y_A = \frac{c_A \cdot R \cdot T_G}{M_A \cdot p} \quad 6.8$$

Unter Berücksichtigung der Schließbedingung und durch Einsetzen ergibt sich die abschließende Gleichung für die Fluiddichte.

$$\rho_G = c_A \cdot \left(1 - \frac{M_{N_2}}{M_A}\right) + \frac{M_{N_2} \cdot p}{R \cdot T_G} \quad 6.9$$

A 1.4 Axialer disperser Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

Der axiale disperse Wärmeleitfähigkeitskoeffizient lässt sich nach Kast [60] über eine empirische Gleichung aus der Péclet-Zahl, der effektiven Wärmeleitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit des Gases, dem Adsorbendurchmesser und dem Partikeldurchmesser bestimmen.

$$\lambda_D = \lambda_{eff} + \frac{23 \cdot \dot{V}_G \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot d_p}{32 \cdot A \cdot \left(2 - \left(1 - 2 \frac{d_p}{d_i}\right)^2\right)} \quad 6.10$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} kann durch das Einheitszellenmodell von Zehner, Bauer und Schlünder, dargestellt im VDI-Wärmeatlas [103] berechnet werden.

$$\lambda_{eff} = \lambda_G \cdot (1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L} + \sqrt{1 - \varepsilon_L} \cdot k_c) \quad 6.11$$

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \cdot \frac{k_p - 1}{k_p} \cdot \ln\left(\frac{k_p}{B}\right) - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad 6.12$$

$$N = 1 - \frac{B}{k_p} \quad 6.13$$

$$B = 1,25 \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right)^{\frac{10}{9}} \quad 6.14$$

$$k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_G} \quad 6.15$$

A 1.5 Wärmeleitfähigkeit und dynamische Viskosität

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der dynamischen Viskosität von Stickstoff lassen sich nach dem VDI-Wärmeatlas in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 900 °C gut über ein Polynom vierten Grades abschätzen.

$$\lambda_G = A + B \cdot T_G + C \cdot (T_G)^2 + D \cdot (T_G)^3 + E \cdot (T_G)^4 \quad 6.16$$

$$\eta_G = A + B \cdot T_G + C \cdot (T_G)^2 + D \cdot (T_G)^3 + E \cdot (T_G)^4 \quad 6.17$$

A 1.6 Wärmeübergangskoeffizienten

Der Wärmeübergangskoeffizient α_p für den Wärmeübergang zwischen Schüttung und Gas lässt sich mit Hilfe des Ansatzes von Wakao, dargestellt in Ruthven [53] mit den dimensionslosen Kennzahlen Nußelt-Zahl, Prandtl-Zahl und Reynoldy-Zahl berechnen.

$$Nu = 2 + 1,1 \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{0,6} \quad 6.18$$

Durch Einsetzen und Umstellen ergibt sich.

$$\alpha_p = \frac{2 \cdot \lambda_G}{d_p} + 1,1 \cdot \lambda_G^{\frac{2}{3}} \cdot d_p^{-0,4} \cdot \rho_G^{\frac{1}{3}} \cdot c_{p,G}^{\frac{1}{3}} \cdot u_{LR}^{0,6} \cdot \nu^{-0,27} \quad 6.19$$

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gasphase und Adsorberwand wird aus der Nußelt-Zahl und der Reynolds-Zahl berechnet. Es ergibt sich nach einem Ansatz von Leva, dargestellt in Ruthven [53].

$$Nu = \frac{\alpha_{w,i} \cdot D}{\lambda_G} = 0,831 \cdot Re^{0,19} \cdot e^{-\frac{r_p}{D}} \quad 6.20$$

Der Wärmeübergangskoeffizient für den Wärmeübergang zwischen Adsorberaußenwand und Umgebung lässt sich nach Ruthven [53] über folgende Gleichung berechnen.

$$\alpha_{w,a} = 0,08559 \cdot \Delta T \quad 6.21$$

A2 Simulationsparameter

Tabelle A1: Simulationsparameter der mit 1 M HCl modifizierten Aktivkohlen mit einer Variation der Beladungsdauer

Aktivkohle	Mechanismus	Beladungsdauer [h]	E_A [kJ mol ⁻¹]	k_0 [s ⁻¹]	Ordnung
Ak 04 - 1 M HCl	Peak 1	1	120,1	5E7	1
	Peak 1	2	120,1	5E7	1
	Peak 2	1	103,6	1E4	2
	Peak 2	2	103,6	1E4	2
Ak 05 - 1 M HCl	Peak 1	1	227,3	1E20	2
	Peak 1	2	227,3	1E20	2
	Peak 1	6	227,3	6E18	2
	Peak 2	1	71,9	4,4E	2
	Peak 2	2	71,9	1E1	2
	Peak 2	6	71,9	1,4E	2

Tabelle A2: Simulationsparameter der Basiskohlen und der thermisch reduzierten Aktivkohlen modifiziert mit 1 M HCl

Aktivkohle	Mechanismus	E_A [kJ mol ⁻¹]	k_0 [s ⁻¹]	Ordnung
Ak 04 - 1 M HCl	Peak 1	120,1	5E7	1
Ak 04 therm. red.	Peak 1	110,4	1E7	1
Ak 04 - 1 M HCl	Peak 2	103,6	1E4	2
Ak 04 therm. red.	Peak 2	103,6	6E4	
Ak 05 - 1 M HCl	Peak 1	227,3	1E20	2
Ak 05 therm. red.	Peak 1	227,3	5E18	2
Ak 05 - 1 M HCl	Peak 2	71,9	4,4E0	2
Ak 05 therm. red.	Peak 2	71,9	7E1	2

Tabelle A3: Simulationsparameter der mit H₃PO₄ modifizierten Aktivkohlen

Aktivkohle	Temperatur [°C]	Mechanismus [h]	E _A [kJ mol ⁻¹]	k ₀ [s ⁻¹]	Ordnung
Ak 04 - 2 M H ₃ PO ₄	100	Peak 1	119,3	3,5E9	2
		Peak 2	105,0	2,5E6	2
	50	Peak 1	104,7	2,3E8	2
		Peak 2	90,1	3E5	2
	30	Peak 1	87,5	5E6	2
		Peak 2	82,0	1E5	2
Ak 04 - 10 M H ₃ PO ₄	100	Peak 1	97,0	3E6	2
		Peak 2	101,5	3E5	2
	50	Peak 1	95,0	5E6	2
		Peak 2	90,0	1E5	2
	30	Peak 1	93,0	8E6	2
		Peak 2	75,0	1E4	2
Ak 05 - 2 M H ₃ PO ₄	100	Peak 1	123,8	2,3E6	2
	50	Peak 1	123,2	3E6	2
	30	Peak 1	117,5	1E6	2
Ak 05 - 10 M H ₃ PO ₄	100	Peak 1	125,0	2,2E6	2
	50	Peak 1	122,5	1,7E6	2
	30	Peak 1	122,5	2,2E6	2

Tabelle A4: Simulationsparameter der mit Wasser modifizierten Aktivkohlen mit einer Variation des Wasserpartialdrucks

Aktivkohle	Wasser Partialdruck [h]	Mechanis mus	E _A [kJ mol ⁻¹]	k ₀ [s ⁻¹]	Ordnung
Ak 04 - H ₂ O	0,117	Peak 1	155	7,0E19	2
		Peak 2	117	2,5E12	2
		Peak 3	130	1,0E10	2
		Peak 4	56	1,3E1	1
	0,234	Peak 1	155	4,0E19	2
		Peak 2	117	1,7E12	2
		Peak 3	130	7,5E9	2
		Peak 4	56	1,3E1	1
	0,467	Peak 1	155	1,5E20	2
		Peak 2	117	1,7E12	2
		Peak 3	130	8,2E9	2
		Peak 4	56	1,6E1	1
	0,935	Peak 1	155	1,5E20	2
		Peak 2	117	1,5E12	2
		Peak 3	130	6,2E9	2
		Peak 4	56	1,7E1	1
	2,337	Peak 1	155	1,5E20	2
		Peak 2	117	9,0E11	2
		Peak 3	130	4,0E9	2
		Peak 4	56	1,6E1	1
Ak 05 - H ₂ O	0,117	Peak 1	132	1,0E17	2
		Peak 2	74	7,0E7	2
		Peak 3	94	6,0E6	2
	0,234	Peak 1	132	1,0E17	2
		Peak 2	74	7,0E7	2
		Peak 3	94	5,0E6	2
	0,467	Peak 1	132	2,0E17	2
		Peak 2	74	6,0E7	2
		Peak 3	94	4,0E6	2
	0,935	Peak 2	74	2,0E7	2
		Peak 3	94	2,2E6	2
	2,337	Peak 2	74	1,5E7	2
		Peak 3	94	1,3E6	2

Tabelle A5: Simulationsparameter der mit Wasser modifizierten Aktivkohlen mit einer Variation der Adsorptionstemperatur

Aktivkohle	Temperatur [°C]	Mechanismus	E_A [kJ mol ⁻¹]	k_0 [s ⁻¹]	Ordnung
Ak 04 - H ₂ O	30	Peak 2	93	1,0E9	2
		Peak 3	97	3,0E6	2
		Peak 4	51	7,0E0	1
	50	Peak 1	120	3,0E15	2
		Peak 2	96	5,0E9	2
		Peak 3	102	4,0E6	2
		Peak 4	56	1,6E1	1
	100	Peak 1	155	1,0E20	2
		Peak 2	117	9,0E11	2
		Peak 3	130	8,0E9	2
		Peak 4	56	1,6E1	1
Ak 05 - H ₂ O	30	Peak 1	80	1,7E11	2
		Peak 2	49	4,0E3	2
		Peak 3	74	2,0E3	2
	50	Peak 1	87	1,7E12	2
		Peak 2	54	7,0E4	2
		Peak 3	81	3,1E4	2
	100	Peak 2	74	1,5E7	2
		Peak 3	93	1,3E6	2

A3 Beladungen und Massenverhältnisse

Tabelle A6: Beladungen und Massenverhältnisse der gekoppelten Ad- und Desorptionsexperimente mit einer Variation des Wasserpartialdrucks an den mit Wasser modifizierten Aktivkohlen

Aktivkohle	Wasser- partialdruck [kPa]	Beladung [$\mu\text{g g}^{-1}$]			Massen- verhältnis Hg^0
		Ads Hg^0	CSA Hg^0	TPD Hg^0	
Ak 04 - H_2O	0	0,266	0,211	0,071	1,06
	0,117	0,499	0,211	0,248	0,92
	0,234	0,639	0,234	0,379	0,96
	0,467	0,709	0,204	0,470	0,95
	0,935	0,896	0,189	0,671	0,96
	2,337	1,069	0,160	0,824	0,92
Ak 05 - H_2O	0	0,384	0,333	0,063	1,03
	0,117	0,466	0,316	0,134	0,96
	0,234	0,509	0,310	0,157	0,92
	0,467	0,564	0,324	0,199	0,93
	0,935	0,587	0,312	0,211	0,90
	2,337	0,632	0,306	0,299	0,96

A4 Wasserisothermen

Abbildung A1 zeigt Isothermen von H_2O an den Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts), gemessen mit einem Volumetrischen Messgerät (Autosorp iQ 3 von Anton Paar GmbH) bei 25 °C.

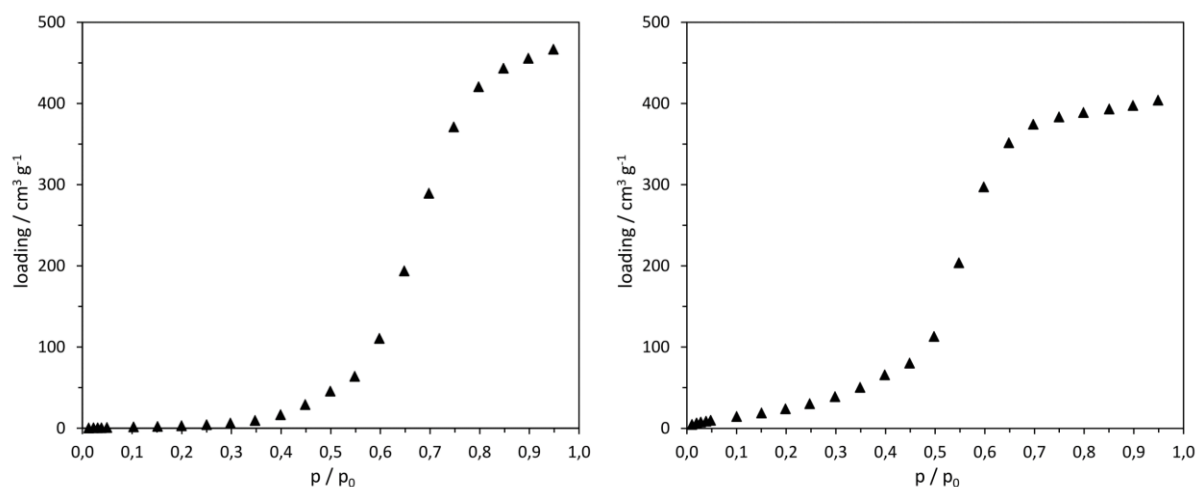


Abbildung A1: Adsorptionsisothermen von H_2O an den Aktivkohlen Ak 04 (links) und Ak 05 (rechts) bei 25 °C