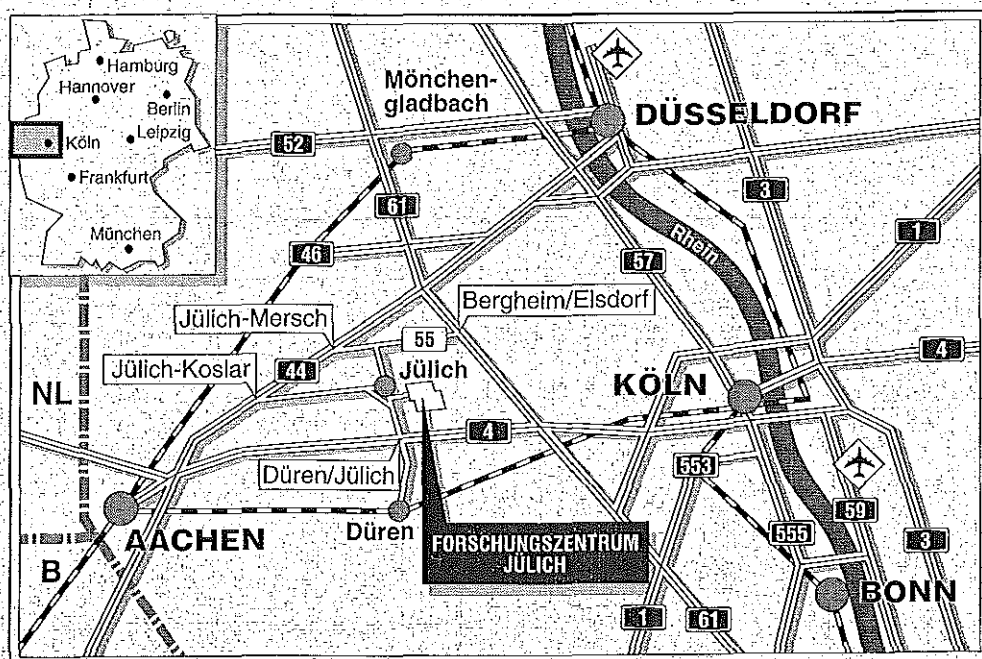


*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

**Untersuchungen zur Adsorption
und Desorption von Quecksilber
und Quecksilber(II)chlorid
auf Herdofenkoks**

Rainer Theveßen



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2946

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik JÜL-2946

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von Quecksilber und Quecksilber(II)chlorid auf Herdofenkoks

Rainer Theveßen

Kurzfassung

Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von Quecksilber und Quecksilber(II)chlorid auf Herdofenkoks

von Rainer Theveßen

Herdofenkoks ist ein preisgünstiges Adsorptionsmittel bei der Reinigung von Abgasen einer Müllverbrennungsanlage.

Ziel dieser Arbeit war, das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Quecksilber (Hg) und Quecksilber(II)chlorid (HgCl_2) auf Herdofenkoks zu untersuchen. Dazu wurden in einer Laboranlage Koksproben mit Hg und HgCl_2 beladen. Neben unbehandeltem Koks wurde auch schwefelsäureimprägnierter Koks eingesetzt. Die Desorptionsuntersuchungen wurden mittels Thermoanalyse und Massenspektrometrie durchgeführt.

Die Adsorptionseigenschaften des Koks für Quecksilberspezies können durch Imprägnierung mit Schwefelsäure wesentlich gesteigert werden.

Die Desorption von Hg beginnt bereits bei 150 °C. Das Aufheizen auf 500 °C im Inertgasstrom ist eine einfache Methode zur vollständigen Desorption.

Abstract

Investigations Of Adsorption And Desorption Of Mercury And Mercury(II)chloride On Rhenish Lignite Coke

by Rainer Theveßen

Activated coke from rhenish lignite coal is a reasonably priced adsorption material for the purification of flue gas from a waste incineration plant.

This study examines the adsorption and desorption behaviour of mercury (Hg) and mercury(II)chloride (HgCl_2) on coke. For that purpose coke samples were loaded with Hg and (HgCl_2) in a laboratory facility. Additional to untreated coke, sulphuric acid impregnated coke was used too. The examinations of desorption were conveyed through thermal analysis and mass spectrometry.

The adsorption quality of the coke for mercury species is strongly increased by impregnation with sulphuric acid.

The desorption of Hg begins at 150 °C. Heating up to 500 °C under inert gas conditions is a simple method for entire desorption.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	7
1.1. Ziel der Arbeit.....	9
2. ALLGEMEINES UND GRUNDLAGEN.....	10
2.1. Ursachen der Quecksilberbelastung.....	10
2.2. Das gesundheitsgefährdende Potential des Quecksilbers	12
3. ANORGANISCHE SCHADSTOFFE IN DER MÜLLVERBRENNUNG	14
3.1. Übersicht über Rauchgasreinigungstechniken	15
3.2. Rauchgasfeinreinigung	16
3.2.1. Weitergehende Rauchgasreinigung mit Aktivkoks	17
3.2.1.1. Adsorption von Schadstoffen auf Aktivkoks.....	18
3.2.1.2. Regenerierung/Entsorgung des beladenen Aktivkoks.....	20
3.2.2. Weitere Methoden zur Entfernung von Quecksilber aus Gasgemischen.....	22
4. VERHALTEN VON QUECKSILBER IN DER MÜLLVERBRENNUNG	23
5. GRUNDLAGEN ZU DEN AD- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN.....	26
5.1. Grundlagen zur Adsorption.....	26
5.1.1. Allgemeines	26
5.1.2. Adsorptionsgleichgewicht	28
5.1.3. Adsorptionskinetik.....	29
5.1.4. Adsorptionsdynamik	31
5.2. Untersuchungen der Desorption mittels Thermischer Analyse.....	33
5.2.1. Kinetik bei der Thermogravimetrie	34
6. EXPERIMENTELLER TEIL	36
6.1. Verwendete Substanzen.....	36
6.2. Versuchsaapparaturen und allgemeine Verfahrensweise	37
6.2.1. Adsorptions-/Desorptionsanlage.....	37
6.2.2. Vereinfachte Adsorptions-Apparatur	41
6.2.3. Thermowaage	41
6.2.4. Massenspektrometer	42
6.2.5. ICP	46

6.3. Quecksilberanalytik.....	46
6.3.1. Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Koks.....	46
6.3.2. Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Gas	49
6.4. Adsorption von Quecksilberspezies auf Herdofenkoks.....	49
6.4.1. Metallisches Quecksilber	49
6.4.2. Quecksilber(II)chlorid	57
6.5. Desorption von Quecksilber	60
6.5.1. Untersuchungen mittels Thermoanalyse.....	60
6.5.1.1. Thermoanalyse von undotiertem Herdofenkoks	60
6.5.1.2. Thermoanalyse von schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks	62
6.5.2. Untersuchungen mittels Massenspektrometrie	65
6.5.3. Untersuchungen mittels simultaner Thermoanalyse-Massenspektrometrie	72
7. ZUSAMMENFASSUNG.....	75
8. LITERATUR.....	78
9. NOMENKLATUR	91

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Aber die Haut des Stieres und all sein Fleisch samt seinem Kopf und seinen Unterschenkeln und seinen Eingeweiden und seinem Mageninhalt: den ganzen Stier soll er hinausbringen, nach draußen vor das Lager, an einen reinen Ort, an den Schutthaufen der Fettasche und soll ihn auf Holzscheiten mit Feuer verbrennen. Auf dem Schutthaufen der Fettasche soll er verbrannt werden.

(3. Mose 4:11-12)

Dies ist die älteste Vorschrift für die Abfallbeseitigung mittels thermischer Verfahren. Statt dessen bevorzugten die Menschen über viele Jahrtausende die Methode des Wegwerfens und Vergessens - die Ablagerung in Müllkippen. Das ging so lange gut, wie nur wenige und unproblematische Stoffe beseitigt wurden. Im Zeitalter der Industrialisierung, der Massenproduktion und des Anwachsens der Bevölkerung, mit gleichzeitig steigendem Lebensstandard, wuchs das Pro-Kopf-Aufkommen an Abfall dramatisch an. Dieser Abfall enthielt nun eine Vielzahl organischer und anorganischer Schadstoffe und führte durch die weitere Ablagerung in Müllkippen zu Altlasten. Die Müllkippe hat sich als Irrweg erwiesen [1].

Zur Hygienisierung der Abfälle und deren Volumenreduzierung wurden Ende des letzten Jahrhunderts in großen städtischen Ballungsgebieten, wie London und Hamburg, Verbrennungsanlagen in Betrieb genommen. Heute kommt noch der Gesichtspunkt der Energiegewinnung hinzu.

Doch das Image der Müllverbrennung ist äußerst schlecht (Stichworte: Dreckschleuder, Dioxinquelle) und es wird von den Gegnern dieser Anlagen immer wieder das Argument der erheblichen Luftverunreinigung angeführt. Um diesen Besorgnissen Rechnung zu tragen hat der Gesetzgeber, durch den Erlass der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetz (kurz: 17. BImSchV) [2], eine drastische Verschärfung der Emissionsgrenzwerte bewirkt. Die Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen ist in Tabelle 1 wiedergegeben [2,3]. Die Vorschriften für den Betrieb einer Verbrennungsanlage sind strenger als für Großfeuerungsanlagen oder für Anlagen, die der TA-Luft unterliegen [1]. Eine weitere Verschärfung der Grenzwerte durch Verordnungen der Europäischen Union ist beabsichtigt [4].

Tab. 1: Entwicklung der Emissionsgrenzwerte (in mg/m³, außer bei Dioxine/Furane) für Abfallverbrennungsanlagen [2-4]

Schadstoff	TA-Luft 1974	TA-Luft 1986	17. BImSchV	EG-Vorschlag
Staub	100	30	10	5
Organische Verbindungen	20	20	10	5
HCl	100	50	10	5
HF	5	2	1	1
SO _x	-	100	50	25
CO	1000	100	50	50
Staubinhaltsstoffe:				
Klasse I Hg	20	0,2	0,05	0,05
Cd, Tl	k. A.	k. A.	0,05	k. A.
Klasse II As, Co, Ni, Se, Te	20	0,2	0,05	k. A.
Klasse III Sb, Pb, Cr, Sn, Cu, Mn, V	75	5	0,05	k. A.
Dioxine/Furane in ng TE/m ³	k. A.	k. A.	0,1	0,1

TE=Toxizitätsäquivalent des 2,3,7,8-TCDD ; k. A. = keine Angaben

Die Grenzwerte nach 17. BImSchV sind nicht Stand der Technik, d. h. sie können von vorhandenen Rauchgasreinigungsanlagen nicht eingehalten werden [5]. Eine Nachrüstung einer zusätzlichen Reinigungsstufe ist daher zwingend erforderlich.

Eine besondere Herausforderung für die Rauchgasreinigungstechnologien stellt das Quecksilber dar. Es läßt sich nicht durch verbrennungstechnische Maßnahmen verringern, und auch die Abscheidung durch Wäscher ist problematisch. Wegen seines relativ hohen Dampfdruckes liegt es zu über 80% gasförmig vor und kann nicht, wie andere Schwermetalle, als Bestandteil des Staubes mittels Filter entfernt werden.

1.1. Ziel der Arbeit

Bei der Nachrüstung bestehender und beim Bau neuer Rauchgasreinigungsanlagen gewinnen Trockensorptionsanlagen zunehmend an Bedeutung. Als kostengünstiges Adsorptionsmittel kommt verstärkt Aktivkoks auf Braunkohlenbasis, der sogenannte Herdofenkoks zum Einsatz. Durch Messungen an bestehenden Anlagen konnte gezeigt werden, daß der Herdofenkoks sowohl organische Schadstoffe (u. a. Dioxine, Furane), als auch anorganische Komponenten (SO_2 , HCl , HBr , Cl_2 , Schwermetalle) zuverlässig zurückhält. Die Anforderungen der 17. BImSchV können somit erfüllt werden. Zusätzlich kann Herdofenkoks als Katalysator bei der NO_x -Reduktion eingesetzt werden.

Die Mechanismen der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge sind jedoch häufig noch nicht restlos geklärt. Besondere Beachtung kommt hierbei dem Schwermetall Quecksilber zu, da es vor der Regenerierung, bzw. Entsorgung des Kokes einen zusätzlichen Desorptionsprozeß verlangt.

Daher soll das Desorptionsverhalten von Quecksilber und Quecksilber(II)chlorid auf Herdofenkoks mit Hilfe der Thermoanalyse und Massenspektrometrie untersucht werden. Dazu wird Herdofenkoks, in einer zu errichtenden Adsorptionsanlage im Labormaßstab, definiert mit Schadstoffen beladen. Zusätzlich kann so das Adsorptionsverhalten untersucht werden.

2. ALLGEMEINES UND GRUNDLAGEN

2.1. Ursachen der Quecksilberbelastung

Seit mehr als 2000 Jahren spielen Quecksilber und seine Verbindungen eine wichtige Rolle in der Geschichte der Menschheit. Allerdings hat sich in den letzten Jahren seine Bedeutung grundlegend verändert. Hatten noch die Alchemisten Quecksilber ausgiebig bei der Suche nach dem "Stein der Weisen" eingesetzt, so ist man heute bemüht Quecksilber aus seinen bisherigen Einsatzgebieten zu verbannen [6]. Metallisches Quecksilber wird u. a. verwendet als Elektrodenmaterial bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse, in Batterien, als Dentalamalgam, in Glimmlampen und in Instrumenten (Schalter, Barometer, Manometer, Thermometer). Organische Quecksilberverbindungen wurden früher in erheblichem Umfang als Farbpigment (Zinnober), Pestizide, Bakterizide und medizinisch, als Diuretica, eingesetzt [7].

Natürliche Vorgänge wie Vulkanismus und Verwitterung übersteigen bei der Freisetzung von Quecksilber anthropogene Einflüsse um ein Vielfaches [8]. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Emissionsquellen zusammengestellt.

Watson gibt die weltweite anthropogene Quecksilberemission im Jahre 1985 mit 9300 t und natürlichen Emissionen mit 15000 t an [9]. Andere Schätzungen lauten auf 40000 t Quecksilber aus natürlichen und 6200 t aus anthropogenen Quellen [10].

Tab. 2: Natürliche und anthropogene Emissionen von Quecksilber (1978) [8]

Natürliche Emissionen: 52300-181800 t	
• Vulkantätigkeit, Gesteinsverwitterung	500-5000 t
• Verdampfung aus der Erdkruste	25000-150000 t
• Verdampfung aus den Ozeanen	23000 t
• Oberflächliche Abschwemmungen	3800 t
Anthropogene Emissionen: 7600-38000 t	
• Quecksilberherstellung	6000-10000 t
• Bergbau	1500-20000 t
• Verbrennungsprozesse jeglicher Art	100-8000 t

Beim Vergleich natürlicher mit anthropogener Quecksilberemission darf nicht übersehen werden, daß das ökologische Risiko des Quecksilbers hauptsächlich aus der menschlichen Tätigkeit stammt, da diese zu einer hohen lokalen Quecksilberkonzentration führt. In Tabelle 3 sind einige Quecksilberkonzentrationen in der Atmosphäre aufgeführt [11]. In Europa überwiegen die anthropogenen Quellen [12,13].

Man schätzt, daß in der Bundesrepublik Deutschland (Status 1985) jährlich etwa 182 t Quecksilber als direktes oder indirektes Ergebnis menschlicher Tätigkeit in die Umwelt gelangen [14]. Davon stammen jeweils ca. 45-50 t Quecksilber aus der Verbrennung von Abfällen und der Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Tabelle 4) [6,15]. Klärschlämme, Kohlen und Erdöle können mehr als 30 ppm Quecksilber enthalten [16]. Durchschnittswerte für die Quecksilberkonzentration deutscher Steinkohle werden mit 0,3-1,3 ppm [17] und deutscher Braunkohle mit 0,3 ppm angegeben [13]. 61 t werden direkt oder indirekt von der Batterieindustrie verursacht [16]. Das Ausgasen von Quecksilber aus Deponien ist nicht zu vernachlässigen und ist bisher noch nicht bestimmt worden.

Leider ist auch heute - trotz aller Anstrengungen - immer noch eine Quecksilberkonzentration von 2 bis 10 ppm im Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbemüll vorhanden, die etwa zur Hälfte von Batterien verursacht wird [18].

Tab. 3: Maximale Quecksilberkonzentrationen (weltweit) in der Atmosphäre [11]

Ländliche Gebiete	2 ng/m ³
Städte	10 ng/m ³
Industriegebiete	20 ng/m ³
In der Nähe von Quecksilberbergwerken	1500 ng/m ³

Tab. 4: Quecksilberemissionen in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1979 [6]

Verbrennung fossiler Brennstoffe	45 t
Müllverbrennung	45 t
Alkalichlorid-Elektrolyse	27 t
Stahl-, Zement- und Phosphatproduktion durch Brennen und Rösten von sulfidischen Erzen	8 t
Mülldeponien	noch unbekannt
Schädlingsbekämpfungsmittel	unbekannt (Ausbringung 31 t Hg)

2.2. Das gesundheitsgefährdende Potential des Quecksilbers

Bereits im Altertum (Plinius, 23-79 n. Chr.) war die Schädlichkeit des Quecksilbers bekannt [6]. Ab dem 15. Jahrhundert beschrieben dann die damaligen Ärzte -und zugleich Chemiker- Agricola (1490-1555), Paracelsus (1493-1541) und besonders der große Klassiker der Arbeitsmedizin, Ramazzini (1633-1714), die Symptome der Vergiftung durch Dämpfe des metallischen Quecksilbers: Entzündungen des Zahnfleisches und der Schleimhaut, Zahnausfall, Zittern von Gliedern, emotionelle psychische Störungen und Erethismus (krankhafte Reizbarkeit) [11].

Heute zählt Quecksilber in vielen seiner Erscheinungsformen (Tabelle 5) zu den gefährlichsten Umweltgiften überhaupt [7]. Die toxische Wirkung des Quecksilbers beruht hauptsächlich darauf, daß sich das Hg^{2+} -Ion sehr fest an SH-Gruppen (Thiol-Gruppen) von zahlreichen Enzymen und Proteinen bindet und so deren Funktion zum Erliegen bringt [19].

Das Verschlucken von metallischem Quecksilber ist relativ ungefährlich, da nur ein geringer Teil (etwa 0,01%) im Magen-Darm-Trakt aufgenommen wird. Die Aufnahme von Quecksilberdampf über die Lungen ist dagegen äußerst effektiv (ca. 80%) und daher wesentlich gefährlicher. Hohe Konzentrationen führen zu schweren Lungenschäden. Niedrige Konzentrationen und längere Exposition schädigen vor allem das zentrale Nervensystem. Quecksilber verbreitet sich mit dem Blutstrom und passiert die Blut-Hirn-Schranke in elementarer Form. Danach erfolgt im Gehirn die Oxydation zu Hg^{2+} -Ionen, die die Nervenschäden verursachen. Nach einmaliger Gabe beträgt die Halbwertszeit im Gehirn etwa 1 Jahr, im übrigen Körper 1-2 Monate [19].

Tab. 5: Quecksilberverbindungen und ihre akute Toxizität in mg/kg [19]

Verbindung	Ratte: oral LD ₅₀	Mensch: oral LD _{low}
Quecksilber(I)chlorid	210	5
Quecksilber(II)chlorid	37	29
Methylquecksilberchlorid	10	5
Ethylquecksilberchlorid	40	5
Phenylquecksilberchlorid	60	5

LD_{low}: die ersten Todesfälle treten bei diesen Dosen auf

LD₅₀: Dosis bei der die Hälfte der Versuchstiere verenden

Anorganische Quecksilberverbindungen werden schlechter über die Lungen aufgenommen als Quecksilberdampf. Da sie die Blut-Hirn-Schranke auch nicht so leicht passieren können, verursachen sie dementsprechend weniger Hirnschäden. Dagegen erfolgt eine Akkumulation in den Nieren, was zu Nierenschäden führen kann.

Organische Quecksilberverbindungen werden besonders leicht von Mikroorganismen zu Methylquecksilber-Ionen umgewandelt (auch metallisches Quecksilber wird, wie alle Arten von Quecksilberverbindungen, in der Natur zu Methylquecksilber-Ionen). Methylquecksilber-Ionen reagieren wie Hg^{2+} -Ionen mit SH-Gruppen. Sie besitzen darüber hinaus eine lange biologische Halbwertszeit und sind chemisch stabil, so daß sie leicht akkumuliert werden. Schon bei niedrigen Konzentrationen treten Chromosomenschäden und Störungen der Zellteilung auf.

Eine karzinogene Wirkung von Quecksilber und seinen Verbindungen ist nicht bekannt [19].

Tödliche Vergiftungen (Minimata-Krankheit) durch Methylquecksilber kamen in den japanischen Städten Minimata Bay (899 Erkrankungen, 108 Todesfälle) und Niigata (520 Erkrankungen) in den Jahren 1966/67 vor, als Fische aus dem durch quecksilberhaltige Industrieabfälle verseuchten Fluß- und Küstengewässern verzehrt wurden. Methylquecksilberhaltige Fungizide waren die Ursache einer Massenvergiftung 1970 im Irak (6000 Erkrankungen, über 500 Todesfälle). Der hiermit behandelte Weizen war zu Brot verbacken worden [6, 11, 20].

Bei der Abschätzung der Gefährdung durch Quecksilber darf die Belastung durch Amalgamfüllungen nicht unterschätzt werden [21]. Zwischen der Zahl der Amalgamfüllungen und der Quecksilberkonzentration im Urin besteht ein signifikanter Zusammenhang [22]. Doch liegt die durchschnittliche Belastung von Normalpersonen (östliches Ruhrgebiet) mit $0,75 \mu\text{g/l}$ weit unterhalb der von der Arbeitsmedizin tolerierten Konzentration von $200 \mu\text{g/l}$ [23].

Untersuchungen an Mitarbeitern des Müllheizkraftwerkes Bamberg (3-5 ppm Quecksilber im Müll und Klärschlamm) zeigte eine, gegenüber der Durchschnittsbevölkerung Bayerns ($0,6 \mu\text{g/l}$), erhöhte Quecksilberkonzentration von $1,1 \mu\text{g/l}$ im Blut. Doch liegt dieser Wert unterhalb der "oberen Normgrenze" von $5 \mu\text{g/l}$ [24].

3. ANORGANISCHE SCHADSTOFFE IN DER MÜLLVERBRENNUNG

Hausmüll und hausmüllähnlicher Gewerbemüll, sowie Sperrmüll, besitzen eine äußerst heterogene Zusammensetzung und entsprechend große Schwankungen in der Konzentration der Schadstoffe. In Tabelle 6 sind die durchschnittlichen Konzentrationen einiger anorganischer Komponenten im Hausmüll aufgeführt [25]. Die Zahlen in Klammern geben die normalen Bandbreiten der Konzentrationen an [26]. In Einzelfällen können diese noch um ein Vielfaches überschritten werden.

Diese Inhaltsstoffe des Hausmülls führen beim Verbrennungsvorgang zur Bildung von Schadstoffen, die in den Abgasstrom gelangen. Aus Chlor und Schwefel entstehen die Schadgase HCl und SO₂, der Stickstoff der Verbrennungsluft wird abhängig von der Verbrennungstemperatur zumindest teilweise zu NO_x oxydiert. Stäube werden im Abgas von Verbrennungsanlagen mit teilweise beachtlichen Schwermetallgehalten mitgeführt. Durch Entstaubungsmaßnahmen können die meisten Schwermetalle auf niedrige Emissionsmengen reduziert werden. Diese Filterstäube müssen ebenfalls als Schadstoffe (Mobilisierung von Schwermetallen durch Auslaugung) betrachtet und entsprechend behandelt werden. Eine Sonderrolle spielt hierbei das Quecksilber bzw. Verbindungen des Quecksilbers, da sie wegen hoher Dampfdrücke nur zu geringem Teil staubförmig vorliegen. Die Hauptmenge des Quecksilbers ist gasförmig und würde ohne weitere Maßnahmen am Kamin in die Umwelt entlassen. Die Konzentrationen liegen üblicherweise bei 300-800 µg Hg pro Nm³ Abgas [25, 27].

Tab. 6: Konzentrationen wichtiger Elemente im Hausmüll (alle Angaben in ppm) [25, 27]

Chlor	ca. 5000 ppm (5000-15000)	Schwefel	ca. 1000 ppm (2000-7000)
Zink	ca. 3000 ppm (900-3500)	Nickel	ca. 100 ppm (50-200)
Blei	ca. 2000 ppm (750-2500)	Cadmium	ca. 20 ppm (10-40)
Kupfer	ca. 1000 ppm (450-2500)	Quecksilber	ca. 5 ppm (2-7)

3.1. Übersicht über Rauchgasreinigungstechniken

Die Rauchgasreinigung der vorhandenen Müllverbrennungsanlagen ist in der Regel mit

1. Staubfilter,
2. Naßwäschen,
3. Sprühsorptionsanlagen, bzw. Trockensorptionsanlagen

bzw. kombinierten Reinigungsstufen ausgestattet [28]:

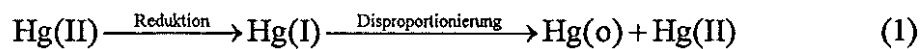
Staubfilter:

Als erste Entwicklung zur Rauchgasreinigung kam die Entstaubung mittels Elektrofilter zum Einsatz, die eine drastische Reduzierung der Staubemissionen erzielte [28]. Bezüglich des Quecksilbers ist die Reinigungsleistung äußerst unbefriedigend, da das Metall wegen seines hohen Dampfdruckes gasförmig auftritt und nur zu einem geringen Teil an Stäuben adsorbiert ist. Die Temperaturen im Elektroabscheider von 250°C bis 450°C begünstigen dagegen die Dioxin-/Furan-Bildung nach der De-Novo-Synthese [29, 30]. Elektrofilter können Dioxinquellen sein! Auch Gewebefilter kommen als Primärfilter zum Einsatz. Wegen der hier benötigten geringeren Temperaturen (Brandgefahr) von unter 250°C wurden bislang keine De-Novo-Bildungsreaktionen beobachtet [4]. Die Abscheidung von Quecksilber ist aber auch hier unzureichend.

Naßwaschverfahren:

Dem Naßwäscher ist meist eine Entstaubung vorgeschaltet. Die Wäsche erfolgt in der Regel mehrstufig und ist sehr gut zur Minimierung säurebildender Gase wie HCl und SO₂ geeignet. Die Abscheideleistung für Dioxine und Furane ist häufig unbefriedigend [5]. Auch Quecksilber wird nur unzureichend aus dem Rauchgas entfernt, da metallisches Quecksilber nur schwer in Lösung geht, doch kann dies durch Zugabe oxydierender Substanzen verbessert werden [31]. Quecksilber(II)chlorid (HgCl₂) dagegen ist sehr gut wasserlöslich, wird jedoch bei pH-Werten >2 von reduzierenden Stoffen wie CO, SO₂ und Flugstaub zu Quecksilber(I)chlorid (Hg₂Cl₂) reduziert, das dann zu Quecksilber(II)chlorid und metallischem Quecksilber disproportioniert [24, 32]. Das metallische Quecksilber wird mit dem Gasstrom ausgetragen oder kann in extremen Fällen auskondensieren. So geschehen in der Müllverbrennungsanlage Mannheim wo "einige zehn Kilogramm Quecksilber aus der Anlage entfernt" werden mußten. Man hatte eine naßchemische Entstickung getestet, bei der pH 3 nicht unterschritten werden durfte [33]. Durch Absenken des pH-Wertes <2 im Wäscher und anschließender Neutralisation unter Zugabe von Fällungsmittel (TMT 15) wurde das Problem weitgehend gelöst und die Grenzwerte der 17. BImSchV annähernd eingehalten. TMT 15 ist die Abkürzung für eine 15 Gew.-%ige Lösung von Trimercapto-s-

triazin ($C_3H_3N_3S_3$) als Natriumsalz. Es wird seit 1982 erfolgreich im Müllheizkraftwerk Bamberg eingesetzt [34-38]. Die Quecksilberemission lag 1989, also bereits vor Erlass der 17. BImSchV, mit $80 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ nur knapp über dem neuen Grenzwert. Die Naßwäsche kann eine effektive Minderung der Quecksilberemissionen bewirken. Doch muß unter allen Umständen der Reaktionsweg (1) vermieden werden [39].



Allen Naßwaschverfahren gemeinsam ist die Verlagerung der Schadstoffproblematik vom Luft- in den Wasserpfad. Eine energie- (CO_2 -Diskussion) und kostenintensive Abwasseraufbereitung ist notwendig [28, 40].

Sprühsorptionsanlagen:

Bei diesem System wird in das Rauchgas Kalk bzw. eine Kalkmilchsuspension eingedüst und das Reaktionsprodukt, sowie überschüssiger Kalk, mit Staubfiltern aufgefangen. Abwasser entstehen nicht [28]. Die TA Luft (Kohlekraftwerke) wird mit diesem Verfahren eingehalten, die 17. BImSchV nur bedingt [5, 41]. Vor allem die Rückhaltung von Quecksilber ist unzureichend [24, 42, 43].

Eine Variante ist das modifizierte, konditionierte Trockensorptionsverfahren (MKT) [5]. Hierbei handelt es um ein basisches Additiv in Verbindung mit Braunkohlenkoksstaub und/oder Aktivkohle, das in den Rauchgaskanal eingeblasen (Flugstromtechnik) und an einem nachgeschalteten Gewebefilter abgeschieden wird. Dieses System eignet sich vor allem für vorhandene, mit Gewebefilter ausgestattete Anlagen. Eine selektive Schadstoffabscheidung, wie bei Festbettadsorbern, ist hierbei jedoch nicht gegeben [44]. Die Grenzwerte der 17. BImSchV für Dioxine/Furane und Quecksilber werden weit unterschritten.

Die Rückstände aus diesen Sorptionsverfahren enthalten problematische Bestandteile und sind stark auslaugbar, was eine Verbringung auf Sonderdeponien notwendig macht [45].

3.2. Rauchgasfeinreinigung

Da die Anforderungen an die Rauchgasreinigung nach 17. BImSchV mit bestehenden Anlagen in der Regel nicht zu erfüllen sind, muß eine weitere Reinigungsstufe installiert werden.

Eine Möglichkeit bieten katalytische Verfahren mit denen Dioxine/Furane und NO_x (allgemein: "Produkte unvollständiger Verbrennung") minimiert werden können [46]. Für das Quecksilberproblem bieten Katalysatoren naturgemäß keine Lösung.

3.2.1. Weitergehende Rauchgasreinigung mit Aktivkoks

Eine weitere Methode zur Nachrüstung bestehender Rauchgasreinigungsanlagen bietet die Aktivkokstechnologie, die bereits in der Abwasserreinigung Einzug gehalten hatte [47]. In der Abgasreinigung kommen drei Verfahren zur Anwendung:

- Das Flugstromverfahren:
Hierbei wird als Adsorbens Aktivkoks oder eine Aktivkoks/Kalk-Mischung (s.o.) in den Abgasstrom eingedüst und am Gewebefilter abgeschieden.
- Die zirkulierende Wirbelschicht:
Sie kann als Übergang von den Flugstrom zu den Festbettverfahren angesehen werden. Vorteil gegenüber dem Flugstromverfahren ist die längere Verweilzeit und damit höhere Beladung des Adsorbens [48]. Dies bewirkt eine deutliche Verringerung der Adsorptionsmittelmenge. Beim BF/UHDE-Verfahren erfolgt zyklisch Adsorption und Desorption in einem Kreislaufsystem mit Aktivkoks aus Steinkohle [49-52]. NO_x wird katalytisch unter Zugabe von NH_3 zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. SO_2 wird aufkonzentriert (Reichgas) und zu Schwefelsäure weiterverarbeitet [53, 54].
- Die Bettechniken:
Der Abgasstrom durchströmt hier eine Aktivkoksschicht. Man unterscheidet verfahrenstechnisch Festbett- und Wanderbettverfahren im Kreuzstrom oder Gegenstrom [47, 55]. Diese Systeme haben inzwischen einige Verbreitung gefunden [44,56-59] und ermöglichen eine selektive Schadstoffabtrennung (s. u.). Typische Betriebsbedingungen sind Anströmgeschwindigkeiten von 0,1 - 0,3 m/s und Temperaturen von 100 - 150 °C.

Mit allen Verfahren können die Anforderungen der 17. BImSchV erfüllt werden.

Während seit Jahrzehnten erfolgreich Aktivkohlen als Adsorbentien zur Geruchsminderung und Lösungsmittelrückgewinnung verwendet werden [60-63], kommt bei der großtechnischen Rauchgasreinigung die "Billigvariante" Aktivkoks zum Einsatz.

So finden Herdofenkoks (HOK), der nach dem sogenannten Herdofenverfahren aus rheinischer Braunkohle [64-66] hergestellt wird, und der aus Steinkohle gewonnene Formaktivkoks [67,68] Verwendung. Der Formaktivkoks besitzt mit ca. 1150 m²/g gegenüber dem

Herdofenkoks mit ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$ die höhere spezifische Oberfläche, ist aber mit 3000 DM/t zu 250 DM/t mehr als zehnmal so teuer. Ein weiteres Ausgangsmaterial zur Herstellung von Aktivkoks ist die Niederlausitzer Braunkohle [69].

Von Kritikern der Aktivkokstechnologie werden immer wieder Sicherheitsbedenken angeführt. So liegt die Selbstentzündungstemperatur von Herdofenkoks bei 260°C . Bei normalen Betriebstemperaturen von $100\text{-}150^\circ\text{C}$ kann diese Gefahr ausgeschlossen werden. Die Bildung von höher erhitzten Zonen (hot-spots) kann durch verfahrenstechnische Maßnahmen, wie Einhaltung einer Mindestdurchströmung, minimiert werden. Da auch im Störfall der Sauerstoffgehalt im allgemeinen nicht über 10 % steigt, ist mit einem Glimmbrand nur in Ausnahmefällen zu rechnen. Eine Überwachung durch CO-Messung ist allerdings zwingend erforderlich [44,65,70,71].

3.2.1.1. Adsorption von Schadstoffen auf Aktivkoks

Aktivkoks ist, auf Grund seiner adsorptiven Eigenschaften, ein wirksames Mittel zur Rauchgas- und Abluftreinigung. In Abbildung 1 ist die typische Verteilung der Beladungsprofile auf Herdofenkoks aus der Rauchgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage wiedergegeben [44, 72]. In der Regel ist eine Schichtdicke von 1,5 m ausreichend. In Fließbettadsorbern bildet sich zusätzlich noch ein vertikales Profil aus.

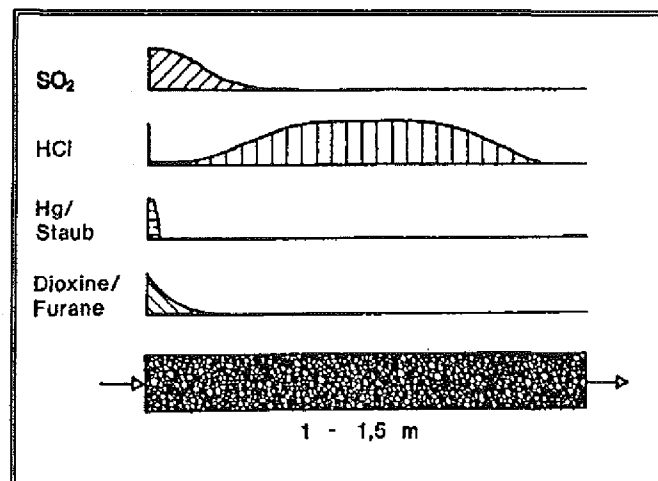


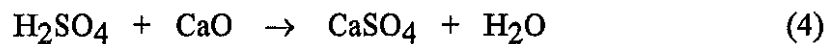
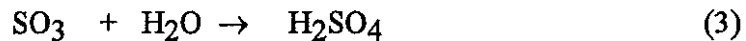
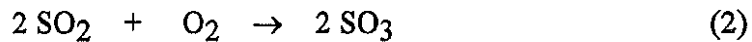
Abb. 1: Beladungsprofil eines Festbettaktivkoksfilters [44, 72]

Bei Kenntnis der genauen Beladungsprofile ist eine selektive Schadstoffabtrennung bzw. Rückgewinnung möglich.

Der Abtrennung liegen folgende chemisch-physikalische Wirkungen zu Grunde:

- Schwefeldioxyd SO_2 :

Das im Rauchgas enthaltene SO_2 wird auf der Koksoberfläche bei Temperaturen von $20^\circ\text{--}150^\circ\text{C}$ katalytisch zu SO_3 oxydiert. Das SO_3 reagiert dann mit Wasser zur Schwefelsäure:



Die Beladung kann bis zu 30 Gew.-% betragen ohne daß die mechanischen Koksseigenschaften (Fließ- und Schüttverhalten) verändert werden. Ein geringer Teil der Schwefelsäure reagiert mit basischen Aschebestandteilen zu Sulfaten. Bei Temperaturerhöhung auf über 300°C erfolgt die Rückreaktion, d.h. die Zersetzung der Schwefelsäure. Das so gewonnene SO_2 -Reichgas kann zur kommerziellen Schwefelsäureproduktion genutzt werden.

- Halogenwasserstoffe HCl , HBr , HF :

Zum größten Teil werden die Halogenwasserstoffe adsorptiv auf der Koksoberfläche festgehalten. Daneben erfolgt mit den basischen Aschebestandteilen die Bildung der entsprechenden Halogenide. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von SO_2 (der Regelfall) werden die leichter flüchtigen Halogenwasserstoffe von der sich bildenden Schwefelsäure in eine hintere, schwefelsäurefreie Schicht des Koksбетtes verdrängt.

- Dioxine/Furane:

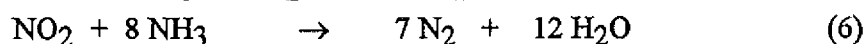
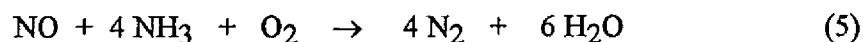
Dioxine und Furane werden, wie auch andere organische Schadstoffe, adsorptiv aus dem Rauchgas entfernt. Der Grenzwert von $0,1 \text{ ng/m}^3$ Toxizitätsäquivalent wird nach 0,8 m Bettiefe deutlich unterschritten [72].

- Staub, Schwermetalle:

Quecksilber und andere Schwermetalle werden, wie auch Flugstaub, auf den ersten Zentimetern der Schüttung zurückgehalten. Im Falle des Quecksilbers wird das Abscheideverhalten des Aktivkokses durch eine vorhergehende Schwefelsäurebeladung verbessert [44, 73]. Je nach Standzeit und Quecksilberkonzentration im Rauchgas können Koksbeladungen von über 20 Gew.-% Quecksilber erreicht werden.

- Stickoxyde NO_x :

Stickoxyde können an Aktivkoks mit Ammoniak ab etwa 90°C katalytisch reduziert werden:



Die Reaktionsprodukte sind gasförmig und beeinträchtigen die katalytische Wirkung nicht, so daß zur reinen NO_x -Reduktion der Koks stationär ohne Regeneration eingesetzt werden kann [67].

3.2.1.2. Regenerierung/Entsorgung des beladenen Aktivkokes

Für die Weiterbehandlung bzw. den Verbleib der beladenen Aktivkokse stehen vier Varianten zur Auswahl [58]:

1. Deponierung
2. Regenerierung, d. h. Entfernung der Schadstoffe aus dem Koks, zwecks Wiederverwertung
3. Verfeuerung des beladenen Kokes in der Anlage selber
4. Verfeuerung des beladenen Kokes in einer weiteren Anlage

Deponierung:

Die Deponierung der gesamten Koksmenge ist wegen des großen Volumens weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll. Eine Möglichkeit zur Verringerung des Volumens ist es, den beladenen Koks durch Aufheizen auf ca. 500°C im Inertgasstrom zu desorbieren. Dieser Strom wird über ein sehr viel kleineres, ebenfalls mit Schwefelsäure dotiertes Koks-bett geleitet. Dieser hochbeladene Koks wird anschließend deponiert [74]. Auch eine Kondensation des Metalls ist denkbar [75, 76]. Das Abgas wird der Rauchgasreinigungs-anlage und der nun desorbierte Koks der Feuerung zugeführt.

Regenerierung:

Ein Vergleich der Kosten für Formaktivkoks von ca. 3000 DM/t mit der für Herdofenkoks von etwa 250 DM/t erklärt, daß eine Regenerierung des Steinkohlenkokes lange Zeit angestrebt wurde, während beim Herdofenkoks die Verbrennung von Anfang an das Mittel der Wahl war [77]. Die Regenerierung erfolgt thermisch [78-83].

Verfeuerung:

Wegen der hohen Schadstoffbelastung ist eine Mitverbrennung von beladenem Aktivkoks in Kohlekraftwerken nicht ohne weiteres möglich. Auch fehlen derzeit von Seiten des Gesetzgebers verbindliche Grenzen für diesen Entsorgungspfad. Beim Mitverbrennen in der Müllverbrennungsanlage ergeben sich verfahrenstechnische, jedoch in Zukunft lösbare, Probleme. So kann bei Rostfeuerungen, durch Koksduchfall, der Dioxingehalt des gesamten Rostdurchfalls nicht unerheblich ansteigen. Daher wird derzeit die separate Verbrennung in speziell ausgelegten Brennkammern, vor dem Hintergrund einer unklaren Genehmigungssituation, als notwendig erachtet [77, 84].

Während für Dioxine und Furane die Verbrennung selber als Senke wirkt und HCl sowie SO_x in der Rauchgaswäsche entfernt werden, bleibt noch das Quecksilberproblem: Ohne wirksame Senke wird das Quecksilber im Kreis geführt und in der Anlage angereichert. Eine Desorption des Quecksilbers vor der Verbrennung ist unbedingt notwendig! Ob das Quecksilber durch Adsorption auf einem separaten Koksbed (s.o.) oder durch Kondensation zurückgehalten wird, hat wirtschaftliche Gründe.

In Abbildung 2 ist das Fließbild einer Müllverbrennungsanlage mit integrierter Koksfilteraufbereitung wiedergegeben. Als 1. Reinigungsstufe wird eine Trockensorptionsanlage als Senke für SO_2 , HCl usw. eingesetzt [72]. Der Koks wird nach Quecksilberdesorption in die Feuerung geführt und mit dem Müll verbrannt.

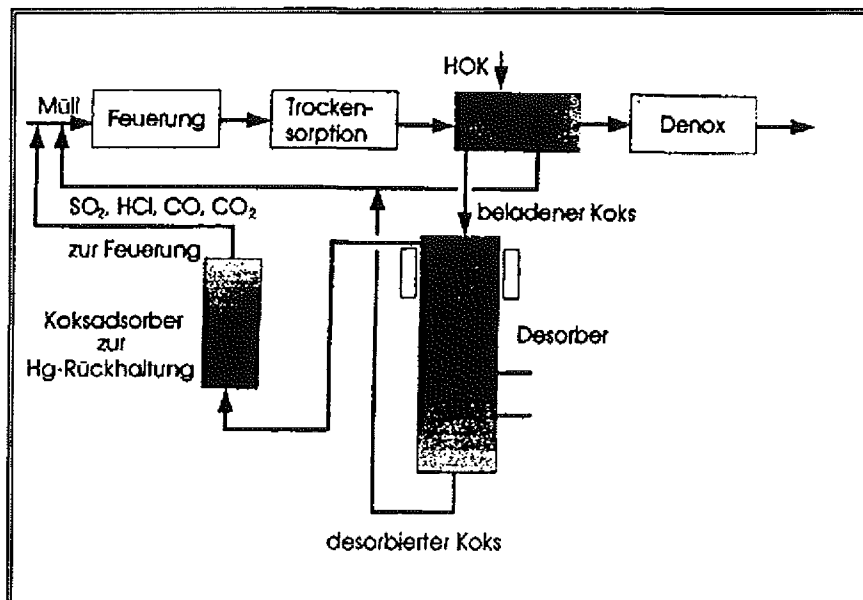


Abb. 2: Koksfilter mit integrierter Aufbereitung [72]

3.2.2. Weitere Methoden zur Entfernung von Quecksilber aus Gasgemischen

Ein sehr effektives Mittel zur Adsorption von Quecksilber aus der Gasphase stellte die Jodkohle (mit Jod imprägnierte Aktivkohle) dar [85-88]. Auch als "Streukohle" zur Aufnahme von verschüttetem Quecksilber leistet es gute Dienste. Ein weiteres Imprägnierungsmittel ist Schwefel, zum einen direkt in elementarer Form [89, 90], aber auch durch Oxydation von zuvor adsorbiertem H_2S [91, 92] aufgebracht. Auch Thiosulfat [93], Schwefelsäure [94, 95], sowie weitere Schwefelverbindungen [96] werden zur Imprägnierung eingesetzt. Als Träger des Imprägnierungsmittels kommen auch Zeolithe [92] oder Silikate [94] in Betracht. Auch undotierte Aktivkohlen [97] und Holzkohlen [98] besitzen adsorbierende Wirkung für Quecksilber. Doch ist diese für technische Prozesse in der Regel nicht ausreichend [86]. Darüber hinaus ist der Einsatz dieser Mittel zu kostenintensiv. Als kostengünstiger erweist sich Grünkoks, ein Abfallprodukt aus Erdölraffinerien [99].

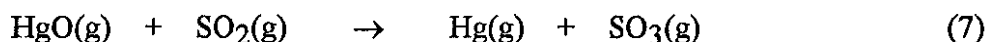
Weitere Methoden sind die Anreicherung (Rohr, Netz, Träger wie Kokse, Sand, Zeolithe) auf einem Metall (Silber, Gold, Platin, Palladium, Kupfer) durch Amalgambildung [100-107] und die Absorption in Lösungen. Diese bestehen meist aus einem Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat, in salpeter- oder schwefelsaurer Lösung [103, 108, 109]. Diese Verfahren werden vor allem für die analytische Quecksilberbestimmung verwendet.

4. VERHALTEN VON QUECKSILBER IN DER MÜLLVERBRENNUNG

Im Ofen einer Müllverbrennungsanlage tummeln sich zweidrittel der Elemente des Periodensystems. Somit stehen dem Quecksilber eine Reihe von Reaktionspartnern zur Verfügung.

Bei den im Ofen auftretenden Temperaturen von über 900 °C ist davon auszugehen, daß die im allgemeinen thermodynamisch wenig stabilen Verbindungen des relativ edlen Quecksilbers zersetzt werden. Das gilt für anorganische wie für organische Quecksilberspezies. Es entsteht atomarer Quecksilberdampf, der bei Abkühlung am Kesselende reagieren kann. Einige von Hall et al. unter Laborbedingungen im Temperaturbereich von 20 - 900 °C durchgeführte Reaktionen, sind in Tabelle 7 aufgelistet [110, 111].

Schwefeldioxyd reagiert nicht mit elementarem Quecksilber [112]. Wegen der reduzierenden Eigenschaft ist jedoch die Reaktion mit Quecksilberoxyd möglich:



Tab. 7: Chemische Reaktionen von Quecksilber mit Rauchgaskomponenten [111]

2 Hg(g) + O ₂ (g)	→	2 HgO(s,g)	(8)
Hg(g) + Cl ₂ (g)	→	HgCl ₂ (s,g)	(9)
2 Hg(g) + Cl ₂ (g)	→	Hg ₂ Cl ₂ (s,g)	(10)
Hg(g) + 2 HCl(g)	→	HgCl ₂ (s,g) + H ₂ (g)	(11)
2 Hg(g) + 4 HCl(g) + O ₂ (g)	→	2 HgCl ₂ (s,g) + 2 H ₂ O(g)	(12)
4 Hg(g) + 4 HCl(g) + O ₂ (g)	→	2 Hg ₂ Cl ₂ (s,g) + 2 H ₂ O(g)	(13)
Hg(g) + NO ₂ (g)	→	HgO(s,g) + NO(g)	(14)
Hg(g) + NH ₃ (g)	→	keine Reaktion	(15)
Hg(g) + N ₂ O(g)	→	keine Reaktion	(16)
Hg(g) + H ₂ S(g)	→	keine Reaktion	(17)
Hg(g) + SO ₂ (g)	→	keine Reaktion	(18)

(s = fest, g = gasförmig)

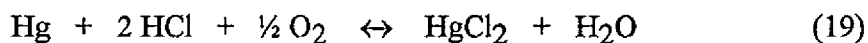
Tab. 8: Siede-, bzw. Zersetzungstemperaturen einiger Quecksilberverbindungen [113]

Name	Formel	Siedepunkt
Quecksilber (elementar)	Hg	357 °C
Quecksilber(I)chlorid	Hg ₂ Cl ₂	384 °C (Zersetzung)
Quecksilber(II)chlorid	HgCl ₂	302 °C
Quecksilber(II)bromid	HgBr ₂	322 °C
Quecksilber(I)iodid	Hg ₂ I ₂	290 °C (Zersetzung)
Quecksilber(II)iodid	HgI ₂	354 °C
Quecksilber(I)fluorid	Hg ₂ F ₂	Zersetzung
Quecksilber(II)fluorid	HgF ₂	650 °C
Quecksilber(I)oxyd	Hg ₂ O	100 °C (Zersetzung)
Quecksilber(II)oxyd	HgO	500 °C (Zersetzung)
Quecksilber(II)nitrat	Hg(NO ₃) ₂	Zersetzung
Quecksilbersulfat	HgSO ₄	Zersetzung

Die Bildungswärmen der Quecksilberoxyde (Hg₂O: ΔH=-53,8 kcal/mol; HgO: ΔH=-36,9 kcal/mol [113]) sind, auf Grund des edlen Charakters des Quecksilbers, sehr gering. Sie zerfallen bereits bei leichter Temperaturerhöhung in die Elemente [114]. In Tabelle 8 sind die Siede- bzw. Zersetzungstemperaturen einiger Quecksilberverbindungen aufgeführt [113].

Nach Literaturangaben ist Quecksilber(II)chlorid der Hauptbestandteil der Quecksilberemission [24, 31, 32, 42, 115]. Nur ein geringer Teil wird in metallischer (d. h. elementarer) Form am Kesselausgang einer Müllverbrennung emittiert. Es ist zu beachten, daß HCl von allen möglichen Schadstoffen als Reaktionspartner die höchste Konzentration im Rauchgas aufweist. Daher soll das System Hg(0)/HgCl₂ näher betrachtet werden.

In Abbildung 3 ist auf der linken Seite das van't-Hoff-Diagramm für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



aufgetragen. Mit Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten und Abschätzung der typischen Gaszusammensetzung kann die Lage des Gleichgewichts zwischen metallischem Quecksil-

ber und Quecksilber(II)chlorid als Funktion der Temperatur dargestellt werden (Abbildung 3, rechts). Zum Vergleich ist die Situation für eine typische Verbrennung von Steinkohle (gestrichelte Linie), mit einer erheblich niedrigeren HCl-Konzentration, mit aufgeführt.

Man erkennt, daß unterhalb 500 °C ausschließlich das Quecksilber(II)chlorid die thermodynamisch bevorzugte Form ist. Oberhalb 900 °C ist dagegen nur mit elementarem Quecksilber zu rechnen. Bei der Steinkohlenfeuerung liegen die Verhältnisse etwas anders. Auf Grund der geringeren HCl-Konzentration ist hier ein höherer Anteil an metallischem Quecksilber am Ausgang der Brennkammer zu erwarten [32, 116].

Nicht berücksichtigt wurde die Verweilzeit der Moleküle. So ist es denkbar, daß bei rascher Abkühlung der heißen Ofengase, das in der Brennkammer noch elementar vorliegende Quecksilber nicht rasch genug zum Halogenid abreagieren kann. Das Hochtemperaturgleichgewicht wird eingefroren, und der Anteil metallischen Quecksilbers im Rauchgas ist vergleichsweise hoch.

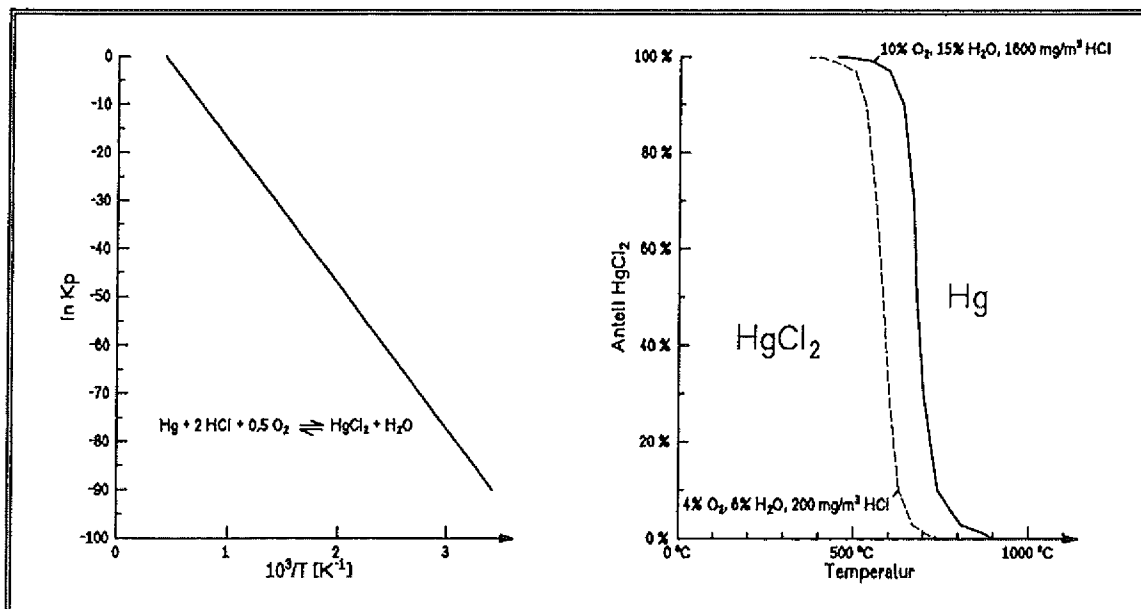


Abb. 3: Bildung von Quecksilberchlorid im Rauchgas

5. GRUNDLAGEN ZU DEN AD- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN

5.1. Grundlagen zur Adsorption

5.1.1. Allgemeines

Adsorption ist die Anlagerung von Stoffen aus gasförmigen oder flüssigen Phasen an einer festen Oberfläche. Die Umkehrung dieses Prozesses, das Entfernen von adsorbierten Stoffen, wird als Desorption bezeichnet. Die üblichen Begriffe des Adsorptionsvorganges sind in Abbildung 4 anschaulich dargestellt.

Der adsorbierende Stoff wird Adsorbens genannt. Ein Stoff, der adsorbiert werden kann, heißt im freien Zustand Adsorptiv und im adsorbierten Zustand Adsorpt. Adsorpt und die an der Adsorption beteiligte Schicht des Adsorbens bilden das Adsorbat. Die aktiven Zentren an einer Adsorbensoberfläche stellen Potentialmulden dar. Sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbat rein physikalischer Natur, so spricht man von Physisorption. Die Bindung erfolgt hierbei durch Van-der-Waals Kräfte. Spielen chemische Bindungskräfte eine Rolle, dann handelt es sich um Chemisorption. In Tabelle 9 sind einige Unterschiede zwischen Physi- und Chemisorption aufgelistet:

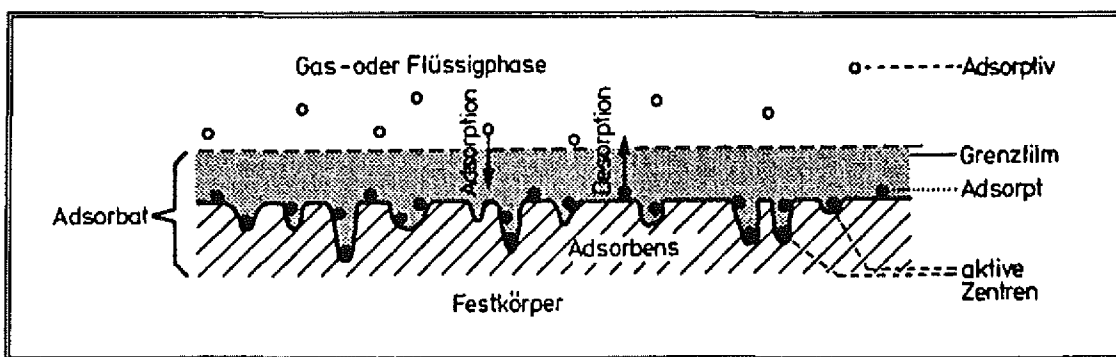


Abb. 4: Grundbegriffe der Adsorption [117]

Tab. 9: Unterschiede zwischen Physi- und Chemisorption

Physisorption	Chemisorption
van der Waals'sche Kräfte	chemische Bindungskräfte
schwach exotherm (Größenordnung der Kondensationsenthalpie)	exotherm (Größenordnung der Reaktionsenthalpie)
reversibler Vorgang	irreversibler Vorgang
keine nennenswerte Aktivierungsenergie	relativ hohe Aktivierungsenergie
bei Temperaturerhöhung Abnahme der Adsorptkonzentration	bei Temperaturerhöhung Zunahme der Adsorptkonzentration
geringe Selektivität	hohe Selektivität

Bei den Adsorbentien unterscheidet man zwischen hydrophoben kohlenstoffhaltigen Substanzen (Aktivkohle, Aktivkoks) und den hydrophilen anorganischen Materialien (zeolithische Molekularsiebe, Aluminiumoxid, Silicagel). Allen gemeinsam ist eine große spezifische Oberfläche von 200 - 2000 m²/g Adsorbens. Diese wird durch ein ausgeprägtes Porensystem gebildet. Nach IUPAC-Norm unterscheidet man je nach Porendurchmesser [118]:

- Makro-Poren > 25 nm
- Meso-Poren 2-25 nm
- Mikro-Poren 0,4-2 nm
- Submikro-Poren < 0,4 nm

Weitere Charakterisierungsmerkmale, neben der spezifischen Oberfläche und Porengrößenverteilung sind u. a. Korngröße, Dichte, spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit [62, 119, 120].

Da eine ausführliche Behandlung der Grundlagen und Anwendungen zur Adsorption den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei an dieser Stelle auf Lehrbücher und Übersichtsartikel verwiesen [60, 62, 117, 119, 121-127]. Im folgenden werden nur einige, für Auswertung und Interpretation benötigte Formeln und Sachverhalte vorgestellt.

5.1.2. Adsorptionsgleichgewicht

Die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge (Beladung X) und dem Partialdruck p (bzw. Konzentration c) des Adsorptivs bezeichnet man als Adsorptionsisotherme (Gleichung 20). Sie beschreibt das Adsorptionsgleichgewicht bei einer gegebenen Temperatur:

$$X = f(p \text{ bzw. } c)_T \quad (20)$$

Nach Brunauer unterscheidet man sechs Typen von Adsorptionsisothermen [117]. Diese werden oft in, für technische Anwendungen, günstige und ungünstige Isothermen eingeteilt. Eine solche Bewertung ist jedoch wenig hilfreich, da eine für die Adsorption "günstige" Isotherme für die Desorption eine "ungünstige" ist.

Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptionsisothermen wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt. Die empirische Henry-Gleichung (21) hat sich bei sehr kleinen Konzentrationen bewährt:

$$X = K_H \cdot c \quad (21)$$

Die Ostwald-Boedeker-Freundlich-Gleichung (22) (meist nur Freundlich-Gleichung genannt) berücksichtigt, daß mit steigender Adsorptivkonzentration die Zunahme der Beladung pro Konzentrationseinheit kleiner wird. Der Sättigungsbereich wird von dieser Gleichung allerdings nicht erfaßt:

$$X = K_F \cdot c^n \quad (22)$$

Die Langmuir-Gleichung (23) ist aus einer kinetischen Betrachtung hergeleitet worden. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Adsorptionsgeschwindigkeit an die noch freien Plätze gleich der Desorptionsgeschwindigkeit an besetzten Stellen ist. Vereinfachende Annahmen sind:

- Die Adsorbensoberfläche hat eine bestimmte Anzahl von Plätzen.
- Jeder Adsorptionsplatz kann nur einmal belegt werden (monomolekular).
- Alle Plätze sind von der Wahrscheinlichkeit her gleichwertig.
- Alle Plätze besitzen gleiche Bindungsenergien.
- Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen.

$$X = X_{\text{mon}} \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (23)$$

Die BET-Gleichung (24) (nach Brunauer, Emmet und Teller) erweitert die von Langmuir aufgestellte Gleichung auf Mehrschichtadsorption. Nach BET werden folgende Annahmen gemacht:

- Die Adsorptionswärme der ersten Schicht ist vom Beladungsgrad unabhängig.
- Die Adsorptionswärme der weiteren Schichten ist gleich der Kondensationswärme.
- Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption an einer bestimmten Stelle ist unabhängig von der Zahl der besetzten Nachbarplätze.

$$X = X_{\text{mon}} \cdot \frac{K_{\text{BET}} \cdot c / c_s}{(1 - c / c_s) \cdot [1 + (K_{\text{BET}} - 1) \cdot c / c_s]} \quad (24)$$

Für den Fall der monomolekularen Beladung geht Gleichung (24) in Gleichung (23) über.

Durch Linearisierung der Gleichungen (22) bis (24) können aus experimentellen Daten die entsprechenden Parameter gewonnen werden [119, 126, 128].

5.1.3. Adsorptionskinetik

Unter Kinetik wird allgemein die Geschwindigkeit verstanden, mit der ein Vorgang zu einem angestrebten Ziel hin abläuft. Das heißt, daß die Adsorptionskinetik die Geschwindigkeit beschreibt, mit dem die Adsorption abläuft. Der Gesamtvorgang der Adsorption läßt sich im allgemeinen in drei Teilschritte aufteilen:

1. Diffusion des Adsorptivs zum äußeren Kornrand des Adsorbens (Filmdiffusion, äußere Diffusion).
2. Diffusion des Adsorptivs vom Kornrand in die Poren des Adsorbens (Korndiffusion, innere Diffusion).
3. Die eigentliche Adsorption.

Viele Untersuchungen haben gezeigt, daß bei porösen Adsorbentien die innere Diffusion den langsamsten und somit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [117]. Die eigentliche Adsorption läuft in der Regel wesentlich schneller ab und darf daher vernachlässigt werden. Der Transportvorgang der inneren Diffusion kann durch das Fick'sche Gesetz (25) beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (25)$$

Eine wichtige Größe ist der Diffusionskoeffizient. Nach Pilchowski et al. kann die innere Diffusion, unter der Voraussetzung, daß der Diffusionskoeffizient D unabhängig von der Beladung des Adsorbens ist, nach (26) aus experimentellen Daten berechnet werden [129]:

$$D = \frac{\tau \cdot r^2}{t} \quad (26)$$

Hierbei ist τ ein dimensionsloser Zeitparameter. Aus einer Tabelle kann τ als Funktion des Umsetzungsgrades F_U (Quotient aus Beladung zur Zeit t und der Gleichgewichtsbeladung) ermittelt werden [129]. Für den Grenzfall einer Anfangsbeladung gleich Null ergibt sich Gleichung (27):

$$F_U = \frac{X_t}{X_{GI}} \quad (27)$$

X_t und X_{GI} werden aus experimentell aufgenommenen Durchbruchkurven erhalten. Als Durchbruchkurve bezeichnet man die Konzentrationsänderung des Adsorptivs über der Zeit. Eine weitere Methode zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten bedient sich der Gravimetrie [126, 127, 130]. Hier wird die Beladung als zeitliche Änderung des Gewichtes am Einzelkorn, bei konstanter Adsorptivkonzentration, bestimmt.

5.1.4. Adsorptionsdynamik

In der Regel finden technische Adsorptionsprozesse unter dynamischen Bedingungen in Festbett-, Wanderbett- oder Wirbelbettadsorbern statt. Die Aufgabe der Adsorptionsdynamik ist es günstige Prozeßparameter (nutzbare Adsorptionskapazität, Standzeiten des Adsorbers, Dimensionierung des Adsorbers u.s.w.) zu ermitteln. Die Adsorptionsdynamik beschreibt den zeitlichen Beladungsverlauf. Sie kann mit Hilfe von Durchbruchskurven ermittelt werden. In Abbildung 5 ist oben der Verlauf der Adsorbensbeladung und unten die daraus resultierende Durchbruchskurve wiedergegeben. Die schraffierte Fläche über der Durchbruchskurve entspricht dabei der Gleichgewichtsbeladung. Diese kann nach Gleichung (28) berechnet werden:

$$X_{Gl} = \frac{m_j}{m_a} = \frac{\dot{V} \cdot c_0}{m_a} \cdot \int_{t_0}^{t_s} \left(1 - \frac{c(t)}{c_0}\right) \cdot dt = \frac{\dot{V} \cdot c_0}{m_a} \cdot \sum_n \left(1 - \frac{c(t)}{c_0}\right) \cdot n \cdot \Delta t_n \quad (28)$$

Da die Bestimmung der Austrittskonzentration diskontinuierlich erfolgte, wurde zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladung das Verfahren der numerischen Integration angewendet.

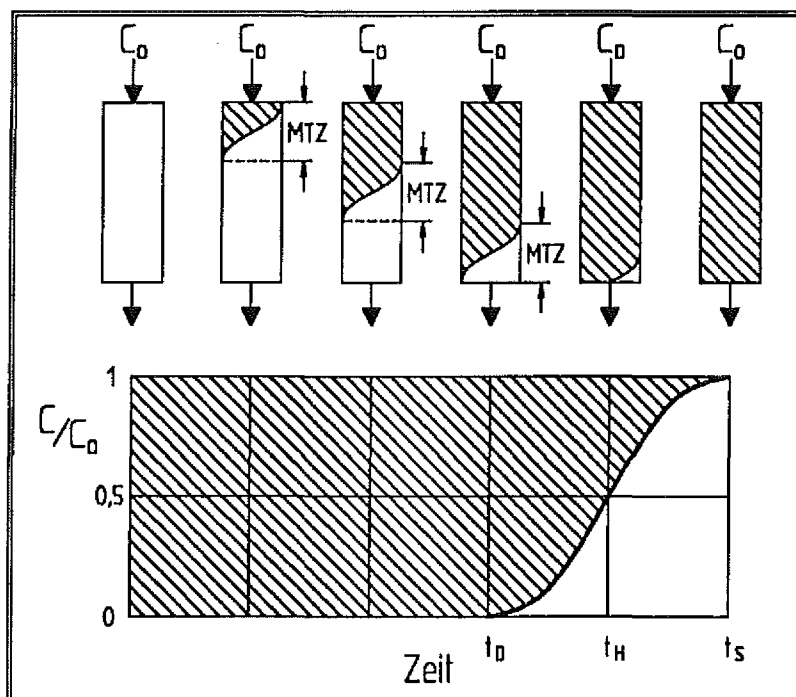


Abb. 5: Entstehung einer Durchbruchskurve und Verlauf der Adsorbensbeladung im Festbettadsorber [127]

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und Adsorptivkonzentration bildet sich eine gleichbleibende Adsorptionszone aus. Diese Zone heißt Massenübergangszone oder auch Massentransferzone, kurz MTZ. Innerhalb dieser Zone fällt die Adsorptivkonzentration vom Eingangswert auf Null ab, während die Adsorbensbeladung den Sättigungswert erreicht. Gelangt die MTZ an den Adsorberausgang (Durchbruchzeit t_D) so spricht man vom Durchbruch. Danach steigt die Adsorptivkonzentration am Adsorberausgang kontinuierlich an. Wird hier die Eingangskonzentration erreicht, so ist der Adsorber gesättigt (Sättigungszeit t_S). Da die exakte experimentelle Ermittlung des Durchbruchs problematisch ist, wird als Durchbruchzeit t_D die Zeit definiert, bei der $c/c_0 = 0,05$ ist. Als Sättigungszeit t_S wird bei $c/c_0 = 0,95$ bestimmt [131]. Ist $c/c_0 = 0,5$, so ist die halbe Durchbruchzeit t_H erreicht. Die Durchbruchbeladung berechnet man nach Gleichung (29):

$$X_D = \frac{\dot{V} \cdot c_0 \cdot t_D}{m_a} \quad (29)$$

Nach einem empirischen Modell von Michels können Höhe (30) und Wanderungsgeschwindigkeit (31) der MTZ berechnet werden [131]. Diese sind entscheidende Kriterien für jede Adsorberauslegung. Vorausgesetzt wird, daß Geschwindigkeit und Höhe der MTZ über dem gesamten Adsorber konstant bleiben.

$$h_{MTZ} = h_{Ads} \cdot \frac{t_S - t_D}{t_S - (1 - F_s)(t_S - t_D)} \quad (30)$$

$$v_{MTZ} = \frac{h_{MTZ}}{(t_S - t_D)} \quad (31)$$

Der Symmetriefaktor F_s in Gleichung (30) wird durch die Form der Durchbruchkurve bestimmt. Symmetrische Kurven haben einen Faktor $F_s = 0,5$. Aus den Daten gemessener Durchbruchkurven kann F_s nach Gleichung (32) berechnet werden:

$$F_s = \frac{t_H - t_D}{t_S - t_D} \quad (32)$$

Die Form (Steilheit und Symmetrie) der Durchbruchskurve wird von folgenden Größen bestimmt [128]:

- Strömungsgeschwindigkeit, einschließlich der Störungen durch Druckverlust,
- Adsorptivkonzentration,
- Adsorptiveigenschaften (Größe, Struktur, Polarität),
- physikalische Größen des Adsorbens (Korngröße, Porenverteilung, Porosität),
- geometrische Auslegung des Adsorbers,
- Adsorptionskinetik (Stoffübergang, Diffusion, Adsorptionsgeschwindigkeit),
- Adsorptionsgleichgewicht,
- Temperatureffekte durch freiwerdende Adsorptionswärme.

Einen Einfluß auf die Form der Durchbruchskurve hat auch die Adsorptionsisotherme [117]. In der Regel ergibt eine günstige Isotherme eine steile Durchbruchskurve. Für ungünstige Isothermen tritt bereits ein früher Durchbruch ein. Hier steigt zwar c/c_0 zunächst steil an. Die Steigung nimmt dann aber ab, so daß c_0 erst nach sehr langer Zeit erreicht wird. Dieses Verhalten ist durch ein flaches Konzentrationsprofil (große MTZ) innerhalb der Adsorbensschüttung bedingt.

5.2. Untersuchungen der Desorption mittels Thermischer Analyse

Unter dem Begriff Thermische Analyse wird eine Gruppe von Verfahren zusammengefaßt, bei denen eine physikalische Eigenschaft einer Substanz (und/oder ihrer Reaktionsprodukte) als Funktion der Temperatur gemessen wird. Dabei ist die Substanz einem geregelter Temperaturprogramm unterworfen [132].

Zu diesen Verfahren gehören unter anderem [132]:

- Die Thermogravimetrie (TG), bei der die Gewichtsänderung der Probe während des vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms, in einer möglichst definierten Atmosphäre gemessen wird. Angewandt wird die TG u. a. zur Feuchtigkeitsbestimmung, zu Untersuchungen zur thermischen Zersetzung und von Brennprozessen und zur kinetischen Analyse.
- Die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve) ist die Registrierung der 1. Ableitung der Gewichtsänderung nach der Zeit und wird meist elektronisch aus dem Meßsignal gebildet. Sie ermöglicht Aussagen über die Geschwindigkeit der Gewichts-

änderung. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit dm/dt unmittelbar der differenzierten Meßkurve zu entnehmen.

- Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer (inerten) Vergleichsprobe gemessen. Reaktionen und Umwandlungen werden qualitativ oder "halbquantitativ" angezeigt. Anwendungen sind Untersuchungen von Glasumwandlung, Kristallinität, Aushärtung, Rekristallisation, allotrope Umwandlungen und die Bestimmung von Phasendiagrammen (Legierungen).

5.2.1. Kinetik bei der Thermogravimetrie

Die chemische Kinetik befaßt sich u. a. mit der Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten [133-136].

Die Reaktionsgeschwindigkeit (besser Reaktionsrate) v wird z. B. definiert als:

$$v = k(T) \cdot c_{A1}^a \cdot c_{A2}^b \cdot c_{A3}^c \cdot \dots \quad (33)$$

Hierbei sind c die Konzentrationen der Reaktionspartner. Die Summe der Exponenten bezeichnet man als Reaktionsordnung n . Die Proportionalitätskonstante k wird Geschwindigkeitskonstante genannt. Für ihre Temperaturabhängigkeit bewährt sich oft der im Jahre 1889 entwickelte empirische Ansatz der Arrhenius-Gleichung:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (34)$$

Den Faktor A (auch k_0 , k_∞ oder Z symbolisiert) bezeichnet man u. a. als Frequenzfaktor, präexponentiellen Faktor oder auch als Aktionskonstante. Dieser gibt formal die Geschwindigkeitskonstante bei unendlicher Temperatur wieder. E_A nennt man (Arrhenius-, experimentelle oder scheinbare) Aktivierungsenergie. R ist die allgemeine Gaskonstante ($8,31434 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und T die absolute Temperatur. Durch Linearisierung von Gleichung (34) erhält man:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (35)$$

T und v können aus Thermogrammen ermittelt und somit $k(T)$, E_A und A bestimmt werden [132].

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1. Verwendete Substanzen

Alle Chemikalien wurden in handelsüblicher Form und Reinheit bezogen und ohne weitere chemische Aufarbeitung eingesetzt.

Vor dem Hintergrund, daß Quecksilber(II)chlorid die im Rauchgas bevorzugte Quecksilberform darstellt und elementares Quecksilber in Wäschern nicht nur nicht abgeschieden, sondern häufig erst freigesetzt wird, wurden diese beiden Quecksilberspezies als Adsorptiv eingesetzt.

Tab. 10: Einige Analysenanhaltswerte der Adsorbentien

	Aktivkohle (Merck)	Herdofenkoks ¹⁾ (Rheinbraun)	Herdofenkoks ²⁾ H ₂ SO ₄ imprägniert (Rheinbraun)
<u>Körnung</u>	1,50 mm	1,25-5,00 mm 1-2mm: 51,6 Gew.-%	1,25-5,00 mm 1-2mm: 54,3 Gew.-%
<u>Kurzanalyse</u>			
Wassergehalt	< 10 Gew.-%	0,5 Gew.-%	4,4 Gew.-%
Aschegehalt	k. A.	9,0 Gew.-%	9,2 Gew.-%
flüchtige Bestandteile	k. A.	3,5 Gew.-%	21,7 Gew.-%
<u>Elementaranalyse</u>	k. A.		
C		87,00 Gew.-%	70,70 Gew.-%
H		0,70 Gew.-%	0,50 Gew.-%
O		2,10 Gew.-%	k. A.
N		0,60 Gew.-%	0,30 Gew.-%
S		0,45 Gew.-%	6,40 Gew.-%
S		0,65 Gew.-% ³⁾	6,66 Gew.-% ³⁾
<u>Spezifische Oberfläche</u>	1200 m ² /g	300 m ² /g	k. A.

¹⁾Jahresmittelwerte [66], ²⁾Angaben von Rheinbraun [137],

³⁾Zentralabteilung für chemische Analysen der KFA

Als Adsorbens fand Braunkohlenkoks (Herdofenkoks) der Firma Rheinbraun Verwendung. Da bei der Quecksilberabscheidung der vorherigen Schwefelsäurebeladung eine besondere Bedeutung zukommt, ist neben unbehandeltem (undotiertem), auch imprägnierter Herdofenkoks Gegenstand der Untersuchungen. Dieser wurde mir dankenswerter Weise von Herrn Dr. Esser-Schmittmann, Firma Rheinbraun, zur Verfügung gestellt. Zu Vorversuchen wurde noch eine handelsübliche Aktivkohle der Firma Merck verwendet. In Tabelle 10 sind einige Eigenschaften der Adsorbentien zusammengestellt.

Alle Adsorptionsmittel wurden vor dem Einsatz 24 Stunden bei 115 °C im Trockenschrank getrocknet. Für die Adsorption von metallischem Quecksilber wurde die Fraktion von 1-2 mm verwendet. Bei Quecksilber(II)chlorid als Adsorptiv wurde Koks mit einem Korn-durchmesser < 1 mm ausgesiebt um Kanaleffekte (Randgängigkeit), in Anbetracht des relativ kleinen Adsorberquerschnitts der hier verwendet wurde, möglichst gering zu halten.

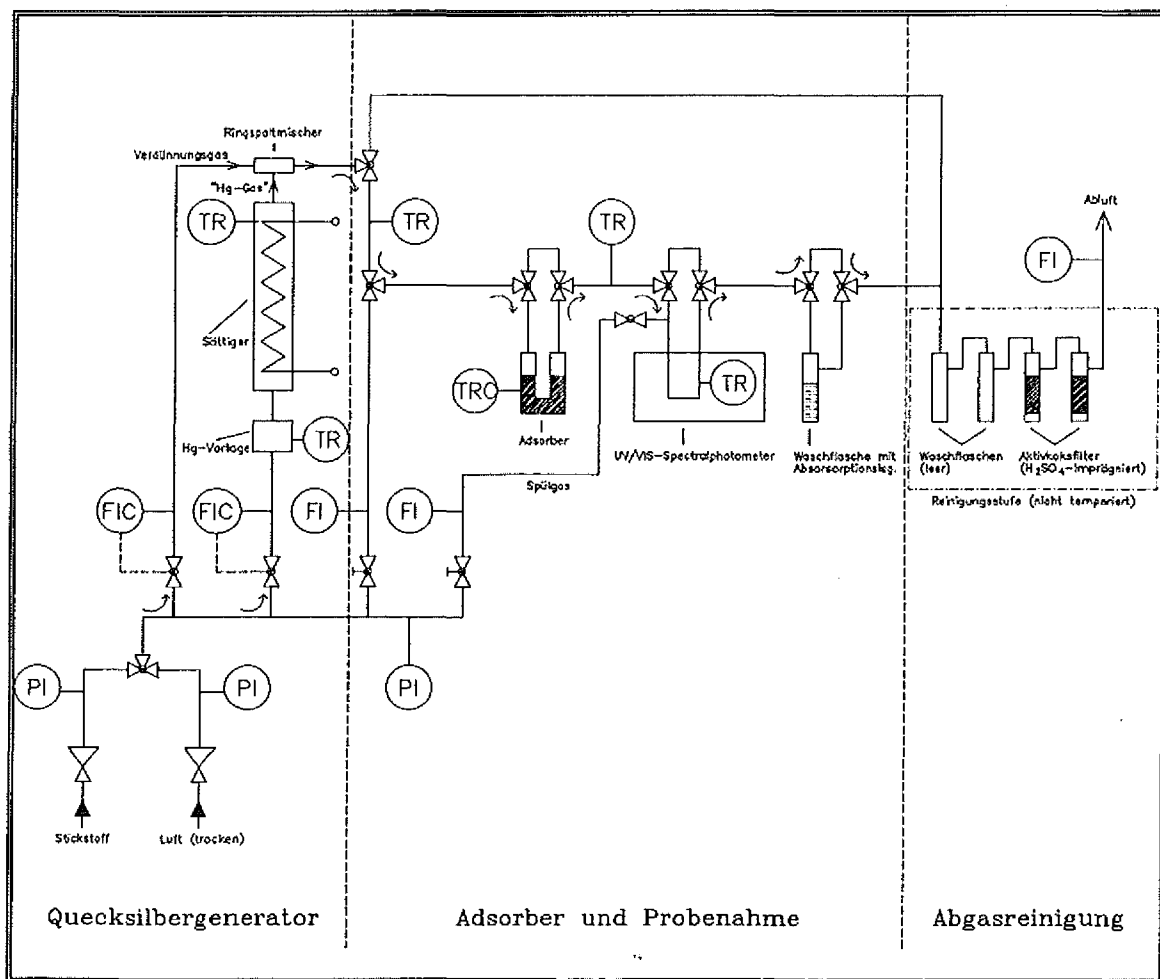
6.2. Versuchsapparaturen und allgemeine Verfahrensweise

6.2.1. Adsorptions-/Desorptionsanlage

Die Adsorptionsanlage (Abbildungen 6 und 7) ist, soweit nicht anders vermerkt, aus Duranglas aufgebaut. Gasverteiler, sowie Zu- und Ableitung zum Photometer bestehen aus Edelstahlrohren. Die Leitungen werden elektrisch auf 150 °C bis 180 °C erwärmt. Mit Problemen durch Amalgambildung ist in diesem Temperaturbereich nicht zu rechnen. Siliconschläuche verhärten und verspröden unter dem Einfluß von quecksilberhaltigen Gasen. Sie wurden in thermisch belasteten Bereichen durch PTFE-Schläuche (Teflon) und in kühleren Zonen durch PVC-Schläuche mit gutem Erfolg ersetzt. Neben der Verwendung als Gaszu- und -ableitung wurden auch die Glas/Metall-Übergänge als flexible Verbindungen aus Schlauchmaterialien ausgeführt. Die Temperierung erfolgte elektrisch durch Heizbänder und Wechselstromsteller. Zur Isolierung wurden Steinwolle und Aluminiumfolie verwendet.

In Abbildung 6 ist das Schema der Quecksilberadsorptionsanlage gezeigt. Die Pfeile geben die Richtung des Gasstroms während der Beladung an. Die Apparatur ist in drei Abschnitte aufgeteilt:

1. Quecksilbergenerator
2. Adsorber und Analytik
3. Abgasreinigung



- PI: Druckanzeige (Pressure Indicator)
 FI: Durchflußanzeige (Flow Indicator)
 FIC: Durchflußmessung mit Regelung (Flow Indicator and Controlling)
 TR: Temperaturoaufzeichnung (Temperatur Recording)
 TRC: Temperaturoaufzeichnung und Regelung (Temperatur Recording and Controlling)

Abb. 6: Schema der Adsorptionsanlage

Quecksilbergenerator:

Die gesamte Anlage wird mit Luft aus einer Druckluftsammeleleitung betrieben. Reinigung und Trocknung der Luft erfolgt über einen Druckminderer mit integrierter Ölabscheidung und einem ca. 1 m hohen Silicagel-Festbettadsorber. Zum Austausch des Trocknungsmittels oder im Störfall kann auf eine 50 l Stickstoffflasche umgeschaltet werden.

Der Gasstrom wird in zwei Teilströme geteilt. Der erste Strom, genannt "Hg-Gas", wird durch die Quecksilbervorlage, einem 250 ml Dreihalskolben, und einem 30 cm Sättiger (Rückflußkühler) geleitet. Der Kolben wird mit einem Heizpilz, der Sättiger mit einem mit

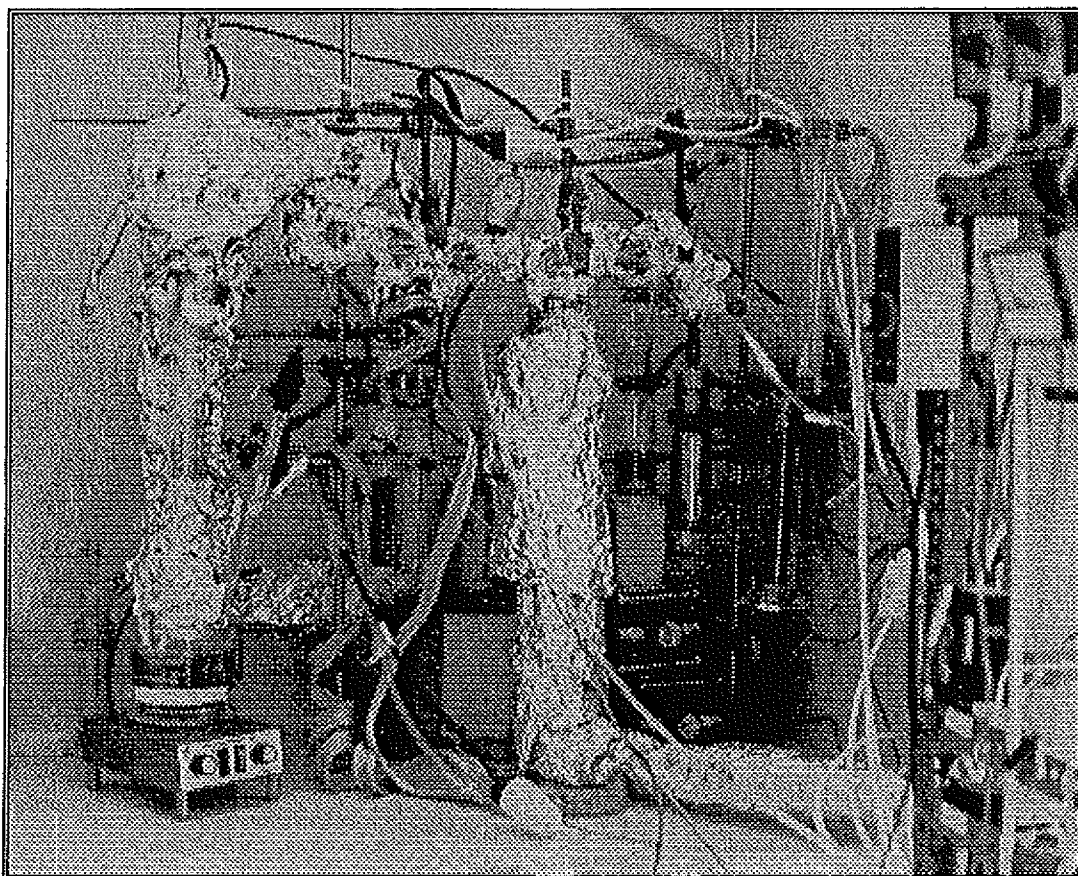


Abb. 7: Die Adsorptionsanlage

Siliconöl gefüllten Thermostaten temperiert. Der zweite Gasstrom wird als Verdünnungsgas bezeichnet. In einem Ringspaltnischer werden beide Teilströme vereinigt. Durch Variation der Volumenströme und Änderung der Temperatur im Sättiger kann jede gewünschte Quecksilberkonzentration zuverlässig eingestellt werden. Regelung und Kontrolle der Volumenströme erfolgt durch Durchflußregler der Firma Brooks Instrument B. U., Veenendaal, Niederlande. Diese arbeiten weitestgehend temperatur- und druckunabhängig. In der Vorlage und am Kopf des Sättigers sind Thermoelemente zur Temperaturkontrolle angebracht. Der quecksilberhaltige Gasstrom kann wahlweise zum Adsorber/Analytik-Bereich, oder direkt in die Reinigungstufe geleitet werden. Der Quecksilbergenerator läuft kontinuierlich und wird auch zwischen den Beladungsversuchen nicht abgeschaltet um eine gleichbleibende Quecksilberkonzentration im Gas aufrechtzuerhalten.

Adsorber und Probenahme:

Der Adsorber besteht aus einem U-Rohr aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 28 mm. Als Heizung hat sich ein Heizband bewährt. Die Temperaturregelung erfolgt über ein

in der Mitte des Adsorbers befestigtes Thermoelement. Über einen Bypass kann der Adsorber vom Gasstrom umgangen werden.

Zur on-line-Erfassung der Quecksilberkonzentration dient ein UV/VIS-Spectralphotometer Typ 550 der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen, bei einer Wellenlänge von 253,7 nm. Eine 10 cm Durchflußküvette wird elektrisch auf 130 °C erwärmt. Diese Temperatur begrenzt die maximal zu analysierende Quecksilberkonzentration auf ca. 8 g/Nm³. Bei höheren Konzentrationen ist eine (Teil)Kondensation des Quecksilbers zu erwarten. Eine höhere Temperatur kann materialbedingt nicht verwendet werden! Eine separate Spülgas-Einspeisung ermöglicht die Reinigung von Leitungen und Küvette, sowie den Nullabgleich des Meßgerätes. Der quecksilberhaltige Gasstrom wird dann über einen Bypass umgeleitet.

Zur naßchemischen Probenahme kann der Gasstrom durch eine mit Absorptionslösung gefüllte Waschflasche geführt werden. Um Quecksilberverluste durch Kondensation zu vermeiden wird der Gaseinlaß vor und während der Probenahme mit einem Heißluftföhn temperiert.

Eine weitere Zuführung erlaubt es, den gesamten Adsorber/Analytik-Bereich mit Reingas zu durchströmen. Sie dient somit auch als Trägergaszufuhr zur Desorption des Aktivkokes. Da jedoch bereits beim ersten Versuch die freigesetzte Quecksilberkonzentration sehr hoch war, kam es in der Küvette zur befürchteten Kondensation von Quecksilber. Auf diese Versuche wurde daher verzichtet. Beide Spülgasströme werden mit Durchflußmessern der Firma Rota überwacht.

Abgasreinigung:

Der gesamte Gasstrom (Hg-, Verdünnungs- und Spülgas) wird in die nicht temperierte Reinigungsstufe geführt. Zunächst wird das Gas durch zwei leere Waschflaschen geleitet, wo es auf Raumtemperatur abkühlt und ein Teil des Quecksilbers auskondensiert. Danach gelangt das Gas durch zwei AktivkoksfILTER (Schwefelsäureimprägnierter Herdofenkoks, 14 cm Schichthöhe, 6,5 cm Durchmesser) zur Restadsorption in den Abluftkanal des Abzuges. Die Abluft wurde routinemäßig alle vier Wochen auf den Quecksilbergehalt untersucht (50 ml Absorptionslösung, 45 Minuten Sammelzeit). Am Ausgang des zweiten Aktivkoksfilters konnte in keinem Fall Quecksilber nachgewiesen werden.

Ein Durchflußmesser am Ausgang der Reinigungsstufe ermöglicht auf einfache Art und Weise das Erkennen von Undichtigkeiten in der gesamten Apparatur.

6.2.2. Vereinfachte Adsorptions-Apparatur

Da für die Aktivkoksbeladung mit Quecksilber(II)chlorid keine on-line-Analytik zur Verfügung stand, wurden die Beladungsversuche mit Quecksilber(II)chlorid in einer einfachen Anordnung bestehend aus Durchflußregler (Firma Rota) mit Ventil, 50 ml Rundkolben mit Normschliff und Schlaucholive, einem 15 cm langem Glasrohr (Innendurchmesser: 12 mm) mit Fritte durchgeführt. Die Temperierung erfolgt mit Heizbändern. Die Leitungen bestehen aus PTFE- und PVC-Schläuchen.

Im Rundkolben werden etwa 2 g festes Quecksilber(II)chlorid vorgelegt. Das Trägergas wird der Gasaufbereitung der großen Adsorptionsanlage entnommen und über den Kolben, durch das Adsorberrohr und weiter in die Reinigungsstufe (s.o.) geleitet. Der Anschluß einer Frittenwaschflasche zur Gasanalyse ist am Ausgang des Adsorberrohres möglich.

6.2.3. Thermowaage

Die thermischen Analysen wurden mit einer simultanen TG-DTA-Apparatur STA 429 der Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb durchgeführt. Hierbei werden die Proben einem kontrollierten, linearen Temperaturprogramm unterworfen. Die Änderung der Probenmasse wird nach dem Verfahren der elektromagnetischen Kompensation registriert. Das Gerät ermöglicht die Aufnahme von Temperatur, DTA-Signal (Differenz-Thermo-Analyse), TG-Signal (Thermogravimetrie), sowie durch Ableitung des TG-Signals nach der Zeit, das DTG-Signal. Man erhält Aussagen über die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung. Die maximale Empfindlichkeitseinstellung erlaubt das Erkennen einer Gewichtsänderung von 0,02 mg. Die Ausgabe der Meßdaten (Thermogramm) erfolgt auf einen 6-Kanal-Kompensationspunktendrucker.

Bei Verwendung der TA-MS-Kopplung, die simultane Thermoanalyse-Massenspektrometrie, können eventuell freigesetzte Reaktionsprodukte massenspektrometrisch identifiziert werden (s. u.).

Als Inertmaterial (Vergleichsprobe) bei der DTA-Messung wird gebranntes Kaolin oder Aluminiumoxyd (Korund) verwendet. Das Tiegelmaterial besteht aus Aluminiumoxyd. Die Tiegelvolumina betragen 0,9 ml und 3,4 ml.

Die Apparatur wird mit Stickstoff aus einer Sammelleitung durchströmt. Bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit von ca. 10 Nl/h ergeben sich keine Auswirkungen auf das

Wägesystem. Die Überwachung erfolgt mittels Durchflußmesser der Firma Rota. Vor Versuchsbeginn wird die gesamte Apparatur mit einem kräftigen Stickstoffstrom mindestens zehn Minuten gespült und so weitestgehend von Sauerstoff befreit.

Die Heizrate beträgt bei allen Versuchen 5 K/min.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Temperaturmessung wurden Umwandlungs-, Zersetzungs-, bzw. Schmelztemperaturen von Quarz ($\alpha \leftrightarrow \beta$, 575 °C), Silbernitrat (212 °C), Zink (420 °C) und Zinn (231 °C) bestimmt [113, 138]. Die maximale Abweichung betrug ± 2 Kelvin.

Abbildung 8 zeigt das Gesamtsystem aus Thermowaage und Massenspektrometer (s. u.).

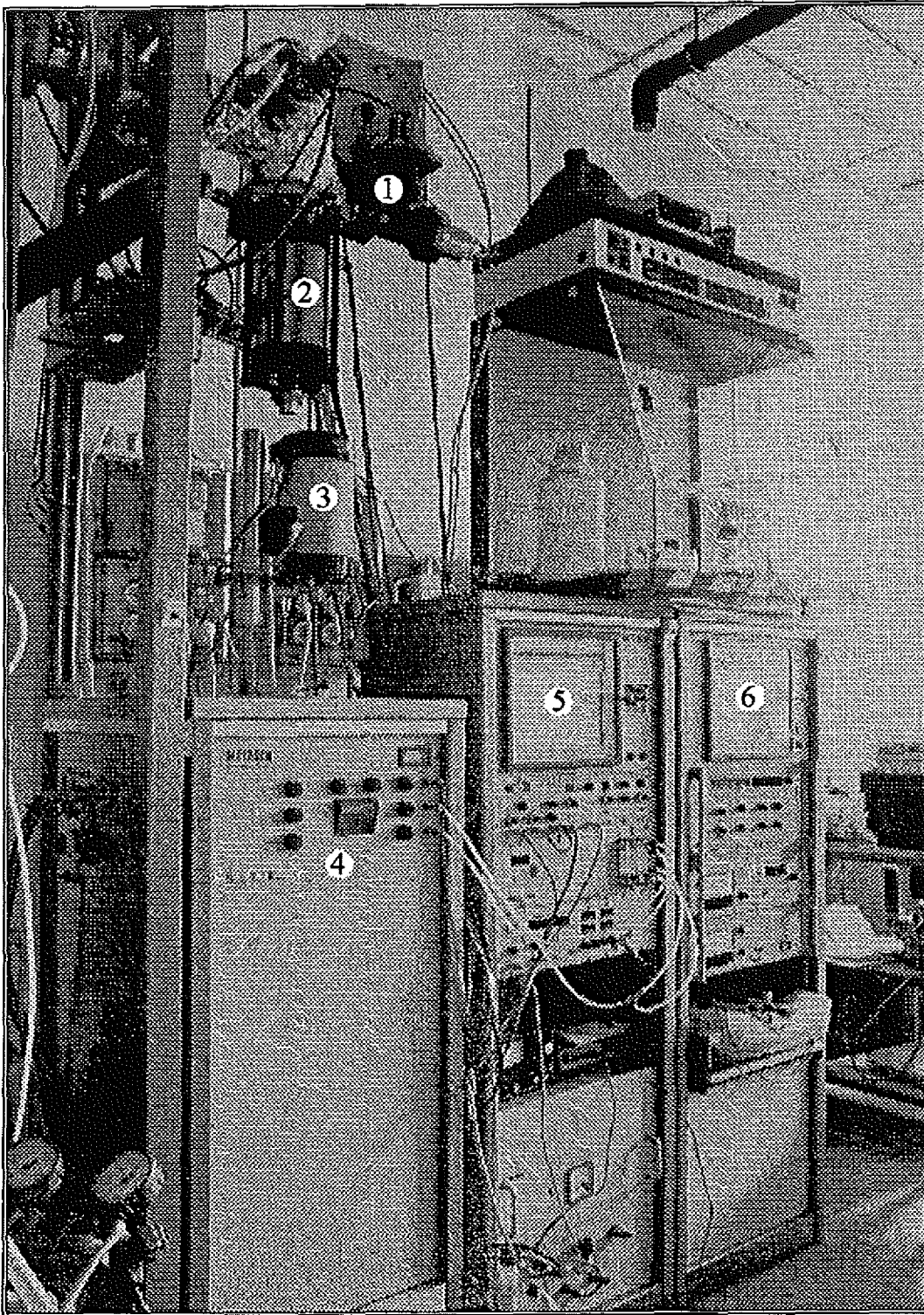
6.2.4. Massenspektrometer

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511 mit Analysator QMA 150 und 90° versetztem SEV und Cross-Beam-Ionenquelle der Fa. Balzers, Wiesbaden-Norderstedt benutzt. Das Gerät arbeitet in einen Massenbereich von $m/z=0$ bis $m/z=511$. Die Kalibrierung der Massenzahlen erfolgt mit Perfluorotributylamin. Es mußten thorierte Iridium-Kathoden an Stelle der Rhenium-Kathoden verwendet werden, da Rheniumoxyde Massenzahlen im Bereich der Quecksilberisotope besitzen und die Signale der Quecksilberspezies somit überlagern.

Der Gaseinlaß erfolgt über zwei Keramikblenden (Öffnungen jeweils 0,1 mm im Durchmesser) zur Druckreduzierung. Näheres ist Abbildung 9 zu entnehmen.

Steuerung des Gerätes und Aufnahme der Massenspektren erfolgt computergestützt mit Hard- und Software Vector/one der Firma Teknivent, St. Louis, Mo (USA). Dieses System beschleunigt die Meßgeschwindigkeit erheblich. Ein Meßzyklus beträgt längstens 20 Sekunden.

Zusätzlich erlaubt das QMG 511 die Messung einer externen Spannung (Channel A) von 0-10 V Gleichstrom. Dieses Signal wird ebenfalls über Computer ausgewertet. In der Regel erfolgte hierüber die Temperaturkontrolle. Verwendet wurden Fe/Konstantan- oder Ni-Cr/Ni-Thermoelemente in Verbindung mit dem Meßgerät THERM 3200 der Firma Ahlborn Meß- und Regelungstechnik, München. In diesem System lagen die Umwandlungstemperaturen der Eichsubstanzen (s. o.) maximal 3 Kelvin unterhalb der Literaturwerte.



- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1 - Analysatorsystem mit Hochfrequenzgenerator | 4 - Thermowaage |
| 2 - Ofen für Versuche mit Massenspektrometer | 5 - Steuereinheit Thermowaage |
| 3 - Ofen für Versuche mit Thermowaage | 6 - Steuereinheit Massenspektrometer |

Abb. 8: Thermowaage und Massenspektrometer

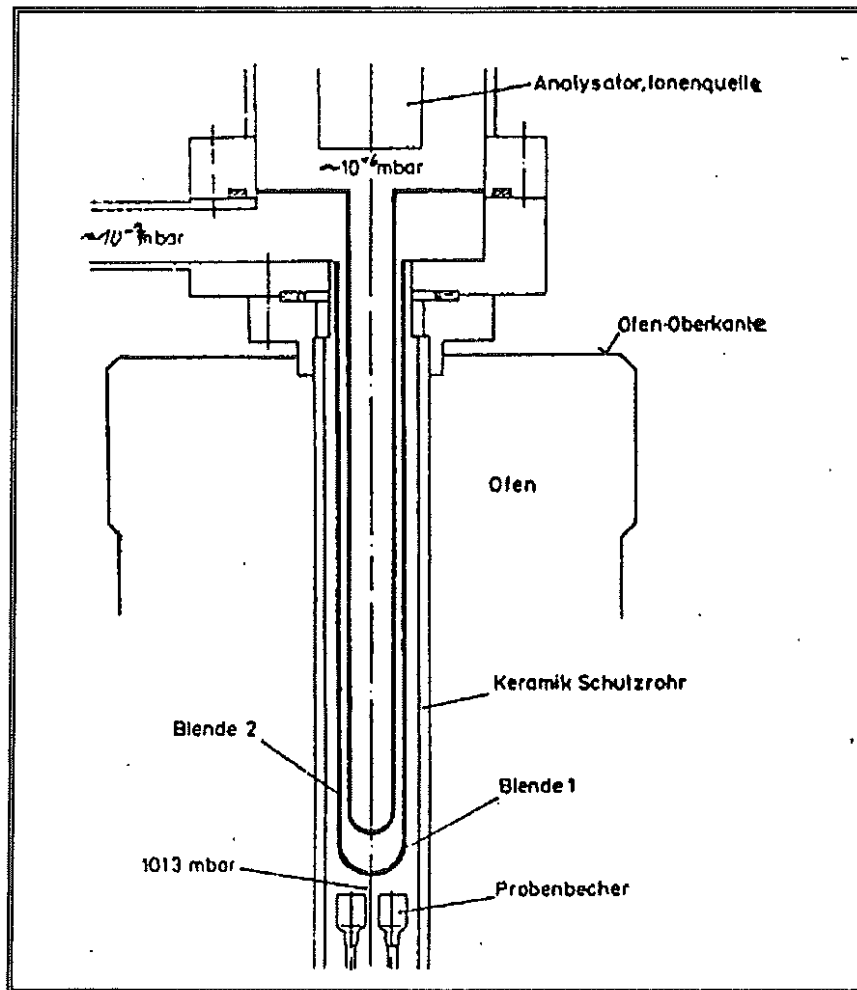


Abb. 9: Gaseinlaßsystem

Neben der Kopplung mit der Thermowaage (Abbildung 10) zur simultanen TA-MS-Messung, wurden zwei weitere Probenträgersysteme zu Messungen mit dem Massenspektrometer benutzt. Die erste Möglichkeit (Abbildung 11, links) erlaubt die Verwendung größerer Tiegel und damit die Untersuchung größerer Substanzmengen. Beim zweiten Probenträger (Abbildung 11, rechts) wird die Probe von einem Trägergas (Stickstoff) durchströmt. Hierbei gelten die gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen mit der Thermowaage (s. o.)

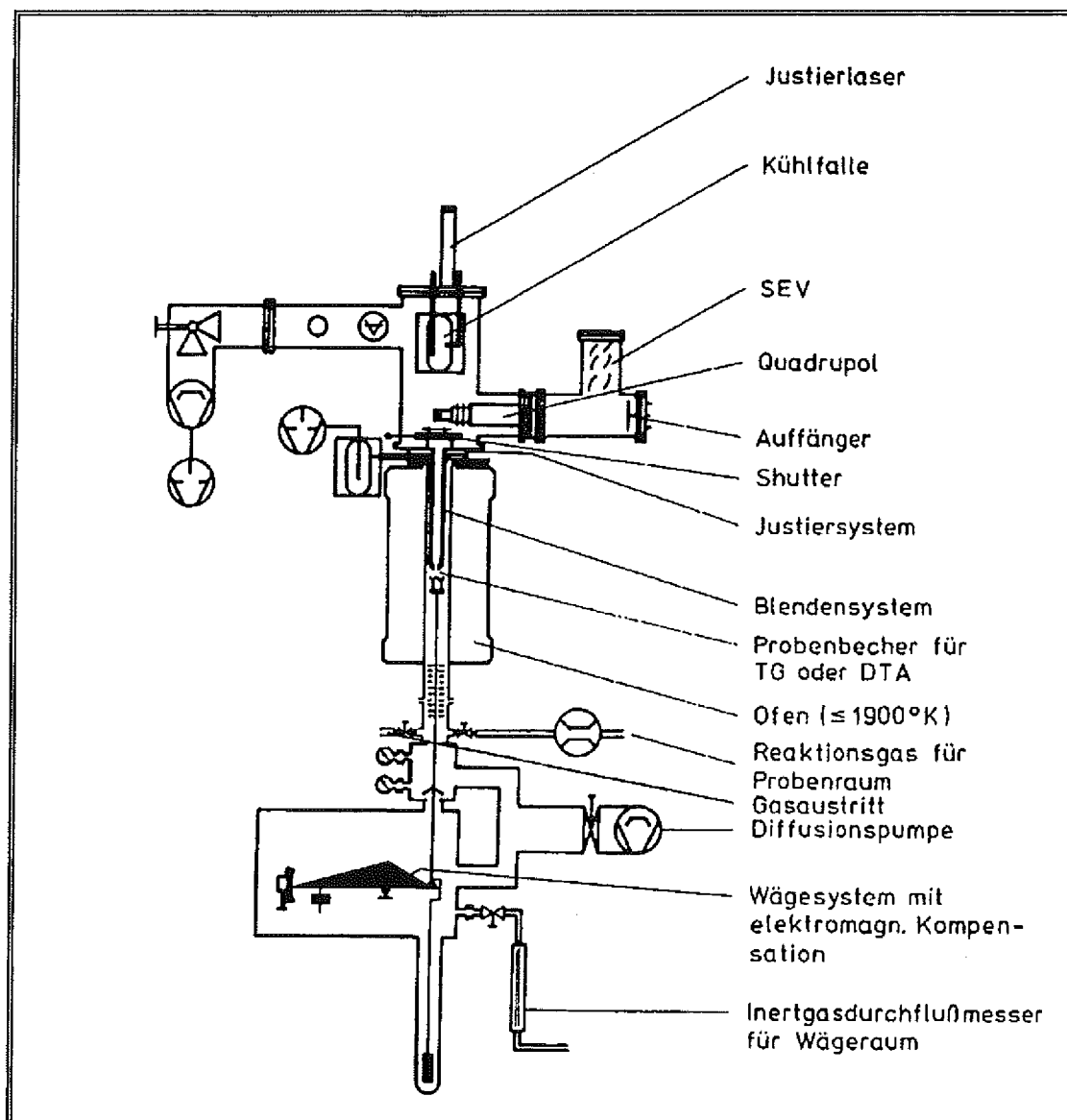


Abb. 10: Hochtemperaturkopplungssystem für ein TG-DTA-MS-Apparatur

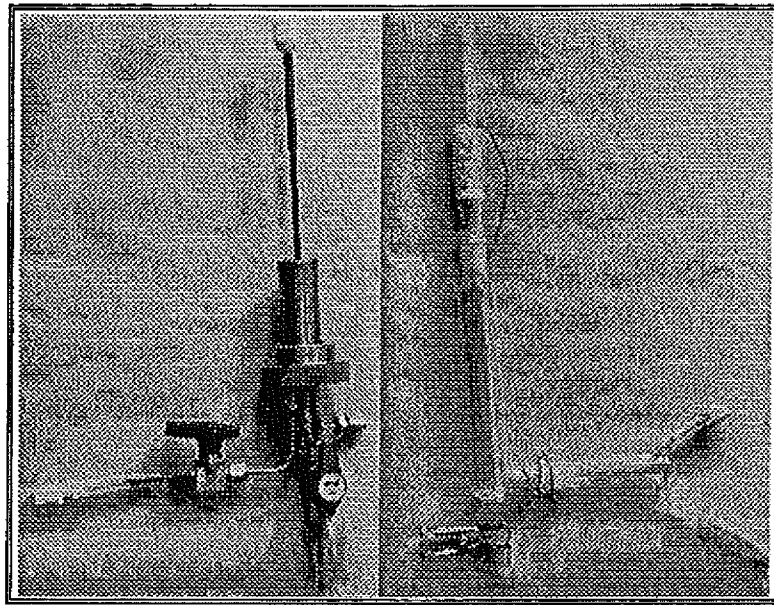


Abb. 11: Probenträgersysteme

6.2.5. ICP

Die Analysen von quecksilberhaltigen Lösungen wurden mit einem nach dem Prinzip des induktiv gekoppelten Plasma (ICP) arbeitenden Atomemissionsspektrometers 3520B der Firma ARL Fisons Instruments, Lausanne CH, durchgeführt. Standardlösungen wurden in den entsprechenden Matrices angesetzt und nach längstens vier Wochen erneuert.

Bei der Analyse ist auf eine verlängerte Spüldauer zwischen den einzelnen Proben zu achten, da leicht Quecksilberkontaminationen im System auftreten.

Die Nachweisgrenze für Quecksilber beträgt laut Hersteller 0,02 ppm.

6.3. Quecksilberanalytik

6.3.1. Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Koks

Bei der erwarteten hohen Anzahl von Proben mußte ein einfaches und zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes von kohlenstoffhaltigen Materialien entwickelt werden.

Bei der Entwicklung eines chemischen Analyseverfahrens für Quecksilber auf beladenen Koksen fehlt eine definierte Standardsubstanz. Als Probenmaterial wird beladener Aktivkoks aus einer Müllverbrennungsanlage eingesetzt. Über Quecksilbergehalt und Homogenität des Materials liegen keine Angaben vor.

Nachstehendes Verfahren ergab sich aus Versuchen zur Variation des Extraktionsmittels und der Extraktionsdauer. Das Ergebnis ist in den Abbildung 12 und 13 dargestellt.

Bei den Extraktionsmitteln (Abbildung 12) wurde die Eignung von konzentrierter Salpetersäure (HNO_3), einer Mischung von einem Teil konzentrierter Salpetersäure und einem Teil konzentrierter Salzsäure (HCl), sowie Königswasser (3 Teile Salzsäure, 1 Teil Salpetersäure) untersucht. Ein Teil der Proben wurde im Mörser pulverisiert. Obwohl die Pulverisierung bei den Vorversuchen bessere Ausbeuten ergab, wurde bei den Reihenuntersuchungen darauf verzichtet, da bei einigen Proben der Quecksilbergehalt erheblich unter den Gehalten un behandelter Kokse lag. Es besteht die Gefahr, daß beim Verreiben durch Erwärmung Quecksilber entweicht.

Zur Untersuchung des Einflusses der Extraktionsdauer wurden unpulverisierte Koksproben mit Salpetersäure bei Siedetemperatur behandelt (Abbildung 13).

In ein 50ml Becherglas werden je nach Quecksilberbeladung ca. 0,2 - 2 g Aktivkoks gegeben und mit 20ml konzentrierter Salpetersäure (p.a.) versetzt. Das Glas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und für 30 - 40 Minuten bis zum leichten Sieden erhitzt. Nach Filtration (zum Schutz des Analysatoreinlaßsystems) wird die Lösung auf 50ml (Meßkolben) aufgefüllt und mittels ICP der Quecksilbergehalt bestimmt.

Dieses Verfahren ist einem Flußsäureaufschluß nicht nur vom Zeit- und Materialaufwand her überlegen. Da beim Flußsäureaufschluß die kohlenstoffhaltigen Proben vorher verascht werden müssen, ist mit erheblichen Quecksilberverlusten zu rechnen. So wurden in Proben aus der Müllverbrennungsanlage Düsseldorf-Flingern nach dem Flußsäureaufschluß kein Quecksilber gefunden [139], doch konnten nach oben stehendem Verfahren Quecksilbergehalte von bis zu 60 ppm nachgewiesen werden.

Die Lösungen wurden innerhalb von 24 Stunden nach der Extraktion mittels ICP analysiert. Doch ist die Stabilität der Lösungen auch für eine längere Lagerung ausreichend. Es wurden innerhalb von 75 Tagen mehrere Messungen mit jeweils frisch angesetzter Standardlösung vorgenommen. In keinem Fall ergab sich eine signifikante Änderung der Quecksilberkonzentration dieser Proben.

Ein Teil der selbstbeladenen Koksproben wurden nach Ablauf von zwei Jahren erneut analysiert. Dabei konnte kein Quecksilberverlust nachgewiesen werden

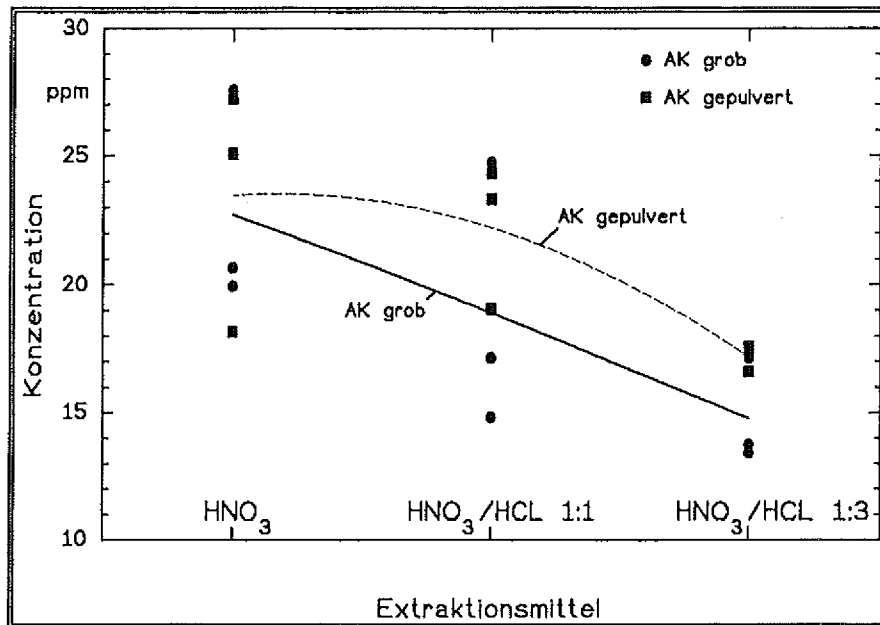


Abb. 12: Variation des Extraktionsmittels

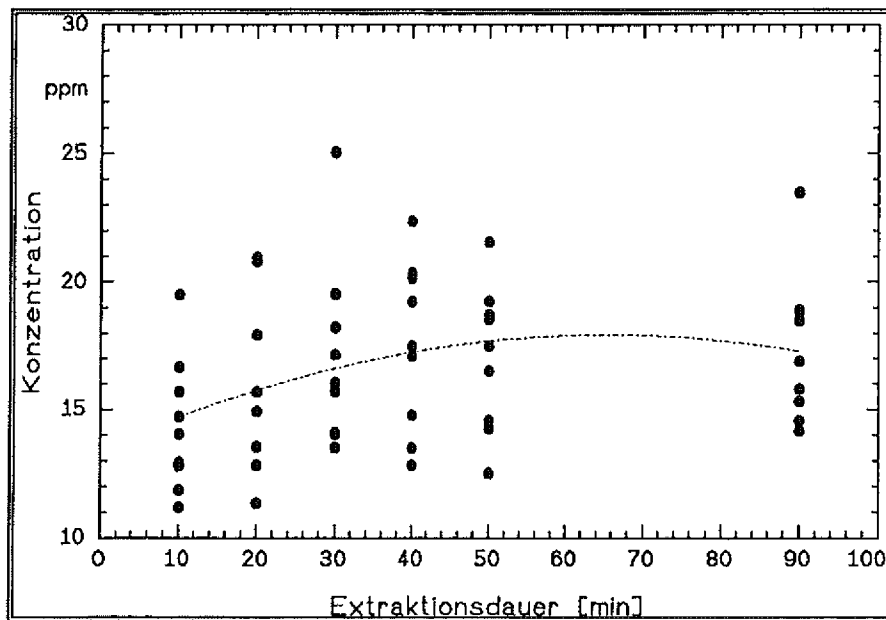


Abb. 13: Variation der Extraktionsdauer

6.3.2. Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Gas

Zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Gas und zur Kalibrierung des UV-Photometers wurde der Gasstrom durch 50 ml einer Absorptionslösung (0,05 mol/l Kaliumdichromat, 2 mol/l Salpetersäure) geleitet. Oxydierende Säuren mit einem starken Oxydationsmittel zur Stabilisierung sind erprobte Mittel zur Absorption von Quecksilber aus Gasen [103, 108]. Elementares Quecksilber wird dabei zu Hg^{2+} -Ionen oxydiert. Die Abscheidung ist für alle Quecksilberverbindungen gleich gut, doch mußten bei höheren Konzentrationen bis zu drei Waschflaschen in Serie verwendet werden. Die Probenahmedauer war in der Regel 60 Sekunden, bei geringen Quecksilberkonzentrationen bis zu fünf Minuten. Wird die Absorptionszeit weiter verlängert, muß eine erneute Volumenbestimmung erfolgen, da der Wasserverlust durch den trockenen Gasstrom beträchtlich ist.

Die Proben wurden in PE-Flaschen aufbewahrt und nach längstens 14 Tagen mittels ICP der Quecksilbergehalt bestimmt. Eine längere Lagerungszeit bedeutet aber keine Gefahr einer Konzentrationsänderung durch Quecksilberverluste. Innerhalb von 75 Tagen wurden auch an diesen Proben keine Quecksilberkonzentrationsänderungen nachgewiesen. Systematische Fehler beim Ansetzen der Standardlösungen (Massen- und Volumenbestimmung, Volumenänderungen durch Temperaturschwankungen) sind erheblich größer als die Fehler die durch Lagerung oder bei der Messung selber entstehen. Der Fehler bei der ICP-Messung ist auch bedingt durch die hohe Säurekonzentration und die Anwesenheit von Fremdionen (Chrom).

6.4. Adsorption von Quecksilberspezies auf Herdofenkoks

6.4.1. Metallisches Quecksilber

Die Aufnahme von Durchbruchkurven ist eine sehr gute, aber auch extrem zeitaufwendige Methode zur Ermittlung von Adsorptionsisothermen. Darüber hinaus können wichtige Erkenntnisse zur Adsorptionsdynamik gewonnen werden. Hauptziel dieser Versuche war jedoch die Gewinnung von beladenen Aktivkoksproben für die nachfolgenden Desorptionsuntersuchungen.

Dazu wurde eine Koks menge von ca. 25 g und eine daraus resultierende Schütthöhe von 10 cm als optimal erachtet. Doch zeigte sich in Vorversuchen sehr schnell, daß unter diesen Voraussetzungen und einer Adsorptivkonzentration größer 10 mg/Nm^3 eine 100 %ige

Rückhaltung des Adsorptivs nicht erfolgt. Vielmehr tritt sofort meßbarer Adsorptivdurchbruch auf. Die Schütthöhe wurde für die Versuchsreihe auf 20 cm festgesetzt.

In Abbildung 14 sind zum Vergleich die Durchbruchkurven von metallischem Quecksilber an Herdofenkoks und handelsüblicher Aktivkohle dargestellt. Die Versuchsparameter dieser Vorversuche sind dem Diagramm zu entnehmen.

Wie auf Grund der (etwa 4-fach) größeren spezifischen Oberfläche zu erwarten, besitzt die Aktivkohle eine bedeutend höhere Aufnahmekapazität als der Herdofenkoks. Auch der Durchbruch tritt wesentlich später ein.

Eine vergleichende Interpretation der Kurvenformen verbietet sich, da für Aktivkohle in diesem System zu wenig experimentelle Daten vorliegen. Doch zeigt sich bei der Durchbruchkurve an Herdofenkoks hier ein Effekt, der in der logarithmischen Darstellung der Kurven der Meßreihe (s. u.) nicht so deutlich wird. Die Kurve steigt zunächst steil an um dann im oberen Viertel zunehmend flacher zu verlaufen. Bis die Gleichgewichtsbeladung erreicht wird vergeht sehr viel Zeit und es verläßt eine hohe Quecksilbermenge den Adsorber. Das bedeutet aber, daß die Ausnutzung der Adsorptionskapazität des Kokes nicht sehr gut ist.

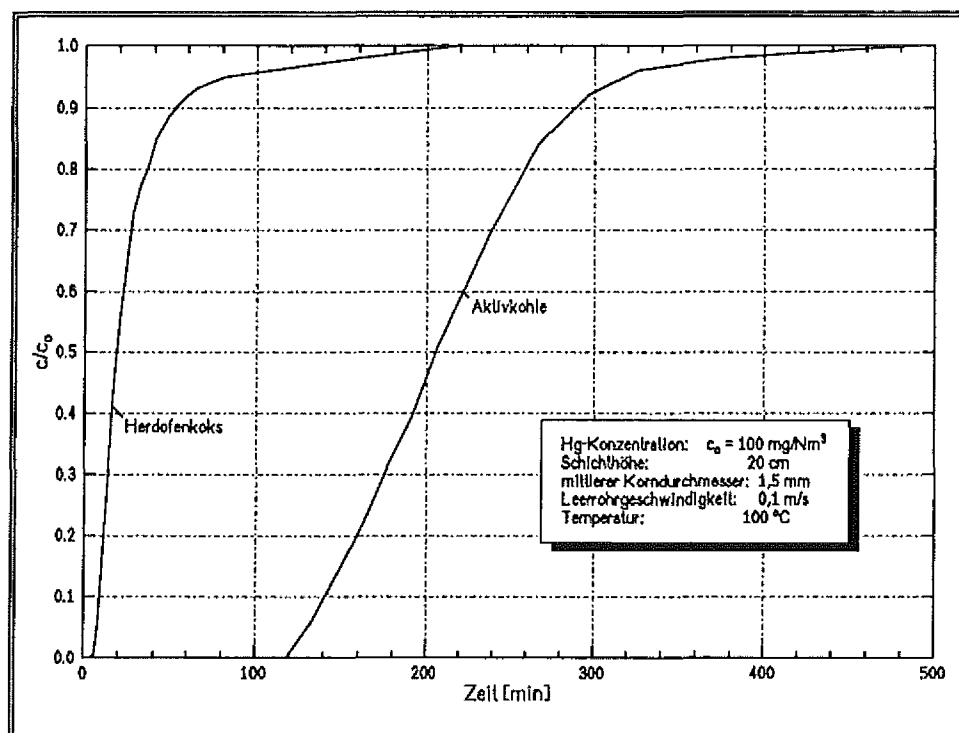


Abb. 14: Vergleich der Durchbruchkurven von Quecksilber auf HOK und Aktivkohle

Der Grund hierfür ist auf eine ungünstige Dimensionierung des Adsorbers zurückzuführen. Zu keiner Zeit wird eine Massentransferzone ausgebildet. Die Isotherme hat keinen Einfluß auf die Durchbruchkurve mehr. Diese wird vielmehr von der Adsorptionsdynamik (u. a. Strömungsgeschwindigkeit, Korngröße, Adsorberabmessungen) und -kinetik bestimmt.

In der praktischen Anwendung bei der Rauchgasreinigung stellt sich dies nicht so dramatisch dar. Hier muß jeder Durchbruch eines Schadstoffes verhindert werden. Die Standzeit des Filters wird entsprechend ausgelegt. Die Quecksilberkonzentration im Rauchgas ist vergleichsweise zu gering um für die Auslegung der entscheidende Faktor zu sein. Daß der Durchbruch bei Aktivkohle erst später eintritt, kann durch eine entsprechend größere Filterhöhe beim Herdofenkoks ausgeglichen werden. Der wesentlich günstigere Preis des Koks gleicht den höheren Mengenbedarf mehr als aus.

In Abbildung 15 sind die Durchbruchkurven von metallischem Quecksilber auf undotiertem Herdofenkoks wiedergegeben. In Tabelle 11 werden die dazugehörigen Versuchsparmeter und -ergebnisse aufgelistet.

Durch numerische Integration, nach Gleichung (28), wird die Gleichgewichtsbeladung ermittelt und über die Adsorptivkonzentration aufgetragen. Man erhält die Adsorptionsisotherme (Abbildung 16). Zusätzlich werden die berechneten Isothermen nach Freundlich (22) und Langmuir (23) dargestellt. Die dazugehörenden Parameter sind:

Freundlich:	$K_F = 37,312 \text{ Nm}^3/\text{mg}$	$n = 0,2193$	$R = 0,9919$
Langmuir:	$K_L = 0,1412 \text{ Nm}^3/\text{mg}$	$X_{\text{mon}} = 106,3 \text{ mg/kg}$	$R = 0,9392$

R ist der Korrelationskoeffizient der linearen Regression.

Nach dem Verfahren von Pilchowski et al. [129] wird der innere Diffusionskoeffizient ermittelt (25)-(27). Dabei zeigt sich, daß eine Voraussetzung nicht erfüllt ist. Der Diffusionskoeffizient ist nicht unabhängig von der Beladung des Adsorbens. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigender Beladung zu. Daher werden für die Umsetzungsgrade von 0,15 bis 0,85 die Koeffizienten berechnet und anschließend die Mittelwerte gebildet. Auch ist eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Adsorptivkonzentration zu beobachten. Dies war auf Grund der gekrümmten Adsorptionsisotherme nicht anders zu erwarten. Der Wert des Diffusionskoeffizienten nimmt mit steigender Adsorptivkonzentration zu. Aus oben abgebildeten Durchbruchkurven wurde ein Bereich für den Diffusionskoeffizienten ermittelt:

$$D = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{bis} \quad D = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Tab. 11: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Beladung von undotiertem Herdofenkoks mit metallischem Quecksilber bei 100 °C

c_0 [mg/Nm ³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [min]	t_s [min]	X_{Gl} [mg/Kg]	h_{MTZ} [cm]
8,4	55,3	20	15	900	60	403
24,1	55,0	20	14	350	72	232
33,8	56,2	20	9	300	82	215
71,7	54,8	20	8	180	97	172
93,3	55,7	20	8	80	105	82
131,2	55,2	20	7	50	105	46
148,2	55,3	20	6	40	111	63
178,5	55,0	20	Unmittelbar nach Versuchsbeginn tritt am Adsorberausgang eine meßbare Hg-Konzentration auf!			
186,9	55,1	20				

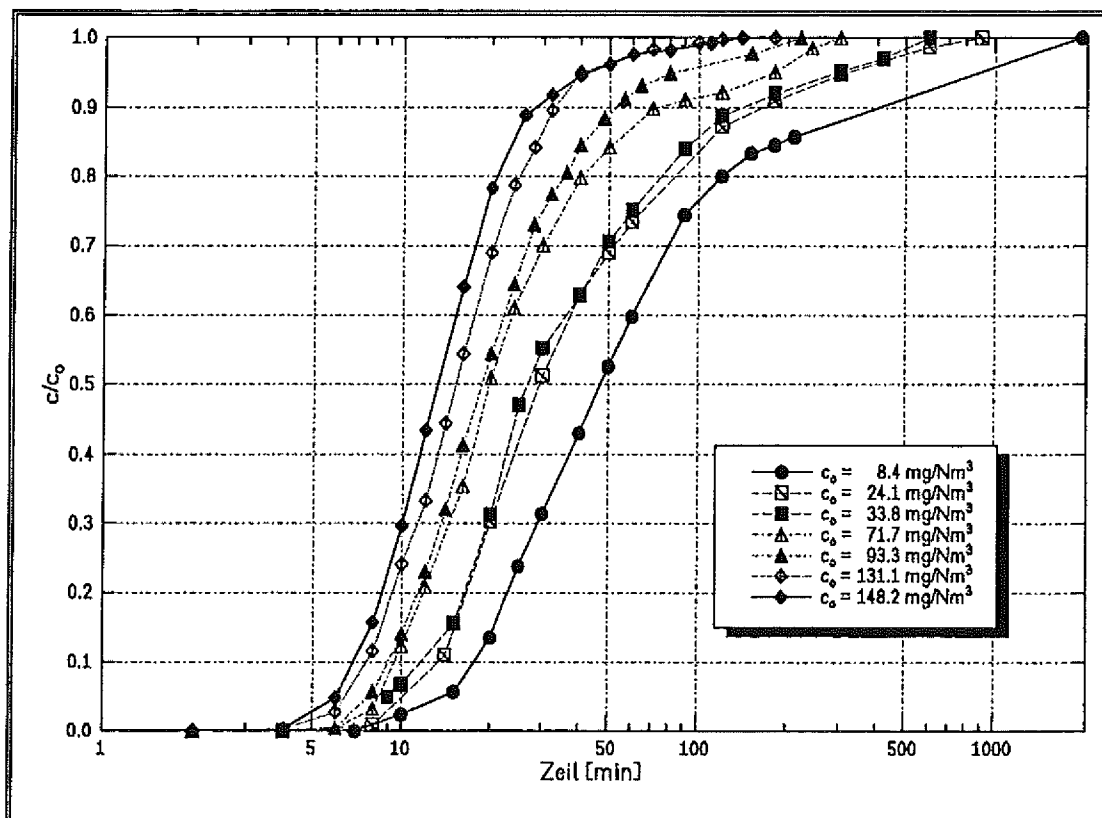


Abb. 15: Durchbruchkurven für die Beladung von undotiertem HOK mit metallischem Quecksilber bei 100 °C

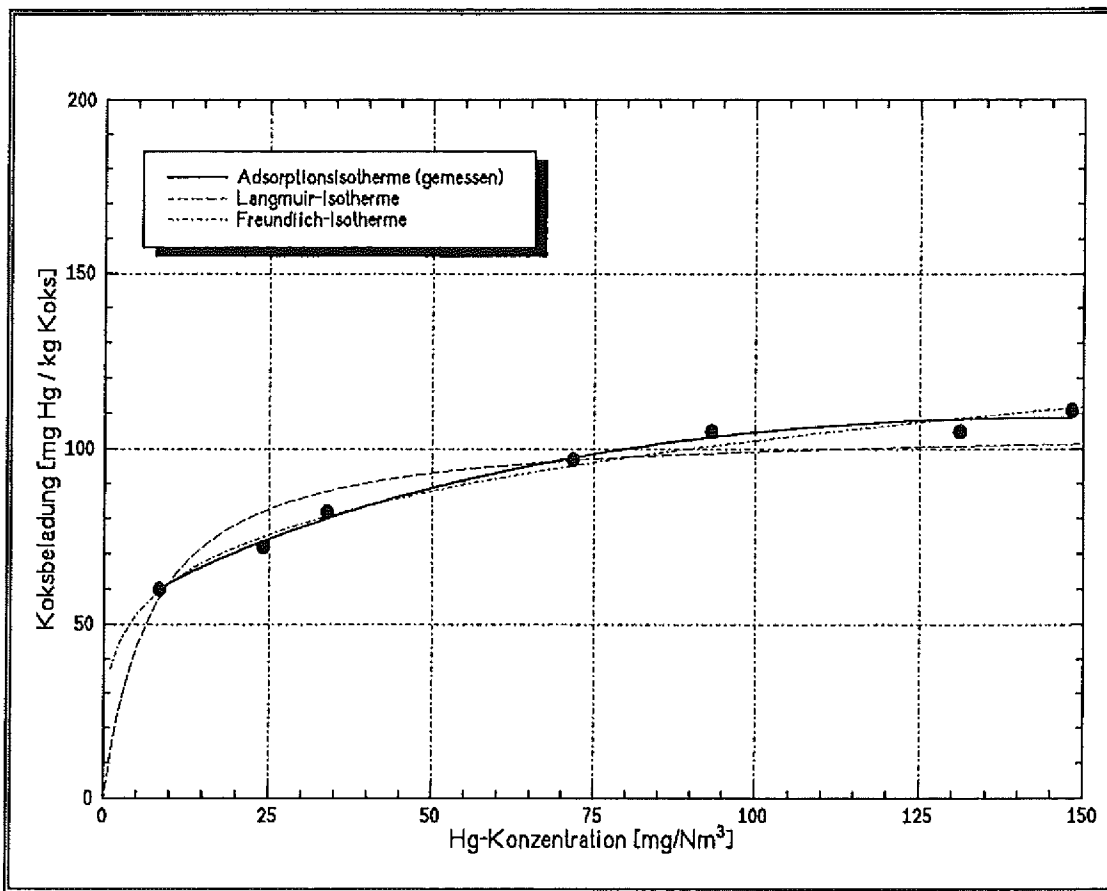
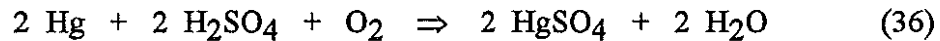


Abb. 16: Experimentell ermittelte und berechnete Adsorptionsisothermen für 100 °C von Quecksilber auf Herdofenkoks

Bei Adsorptivkonzentrationen größer 160 mg/Nm³ erfolgt unmittelbar nach Versuchsbeginn der Durchbruch. Diese Durchbruchkurven können für weitere Auswertungen nicht verwendet werden. Auf Grund der Dimensionierung der Adsorptionsanlage können keine höheren Adsorptionsschichten genutzt werden. Eine Neukonstruktion mit Neubau einer Adsorptionsanlage kommt unter Berücksichtigung der Eingangsvoraussetzungen nicht in Frage. Da bei der Physisorption mit steigender Temperatur die Aufnahmegeschwindigkeit und Adsorptionsleistung abnimmt, ist eine Verschlechterung der Situation zu erwarten. Die Versuche mit undotiertem Aktivkoks werden daher an dieser Stelle beendet.

Neben unbehandeltem Herdofenkoks wurden Beladungsversuche bei 100, 150 und 200 °C mit schwefelsäureimprägniertem Koks durchgeführt. Die vorhergehende Imprägnierung ermöglicht eine Chemisorption durch Reaktion von elementarem Quecksilber mit Schwefelsäure:



In Tabelle 12 sind die dazugehörigen Versuchsparameter und -ergebnisse aufgelistet. Bei 200 °C wurde nur ein Versuch durchgeführt, da es zu Kondensationseffekten in kühleren Zonen der Apparatur kam. Wegen der sprunghaft steigenden Versuchsdauer, wurde die Adsorptionsschicht auf 5 cm verringert. Der Versuch bei 150 °C und der Adsorptivkonzentration $c_0=18 \text{ mg/Nm}^3$ mußte abgebrochen werden. Beim Wiederholungsversuch wurde auch hier die Schichthöhe auf 5 cm verringert. Die Durchbruchkurven werden in den Abbildungen 17 (100 °C) und 18 (150 °C) dargestellt.

Tab. 12: Versuchsparameter und Ergebnisse für die Beladung von schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks mit metallischem Quecksilber

Temp. [°C]	c_0 [mg/Nm ³]	m_{Ads} [g]	h_{Ads} [cm]	t_D [h]	t_s [h]	h_{MTZ} [cm]	$X_{\text{Gl}}^{1)}$ [g/Kg]	$X_{\text{Gl}}^{2)}$ [g/Kg]	$X_{\text{Gl}}^{3)}$ [g/Kg]
100	31,2	39,5	10	370	1080	13,0	74,5	96,0	118,2
	160	39,8	10	105	255	8,8	75,6	102,0	112,4
	360	39,3	10	26	90	13,6	71,1	79,0	98,5
	645	37,8	10	19	55	13,3	74,9	98,0	92,8
	1420	39,0	10	9	22	10,8	77,7	101,0	114,9
	1900	40,8	10	4	17	13,0	69,1	79,0	90,1
	650	20,0	5	5	24	8,0	64,0	99,0	97,6
150	18,1	17,6	5	250	1600	8,8	123,4	147,0	160,7
	340	36,9	10	45	210	16,5	129,4	145,0	151,6
	580	37,1	10	26	80	12,9	106,2	121,0	156,6
	715	34,7	10	18	47	8,8	110,4	132,0	156,0
	1040	37,6	10	19	39	7,3	117,3	133,0	150,7
200	365	34,8	5	57	210	8,4	145,3	169,0	180,7

1) durch numerische Integration aus Durchbruchkurve bestimmt

2) gravimetrisch ermittelt, 3) naßchemische Analyse

In Tabelle 12 sind drei Gleichgewichtsbeladungen (alle drei Spalten zeigen die gleiche Tendenz) angegeben. Dabei bedeuten:

1. Die Beladung $X_{GI}^{(1)}$ wird aus den Durchbruchkurven bei $c/c_0 = 0,95$ ermittelt. Es ist nach Definition (s. o.) die Sättigungbeladung.
2. $X_{GI}^{(2)}$ wird aus der Gewichtszunahme des Adsorberinhaltes bestimmt. Der Wert ist höher, da hier die Beladung bis Versuchsende ermittelt wird. Da sich auch in diesen Versuchen keine bzw. nur unzureichende Massentransferzonen (im Verhältnis zur Schichthöhe) ausbilden, zeigen die Durchbruchkurven ein weitgehend von der Kinetik bestimmtes Aussehen. Dies ist verbunden mit einer sehr langsamen Angleichung der Durchbruchkurven an den Endwert. Wird der Versuch vorher beendet, so kann dies zu Minderbefunden und Schwankungen in den Ergebnissen führen.
3. $X_{GI}^{(3)}$ ergibt sich aus der chemischen Analyse der Koksproben und ist auf die Koks-
masse nach Versuchsende bezogen. Im Gegensatz hierzu ist bei $X_{GI}^{(2)}$ die Ausgangs-
masse die Bezugsgröße. Massenänderungen durch weitere Feuchtigkeitsverluste bei
höheren Temperaturen, Staubaustrag und Verluste durch teilweise Oxydation des
Kokses werden hierbei nicht berücksichtigt. Daher ist der Wert kleiner als für $X_{GI}^{(3)}$.

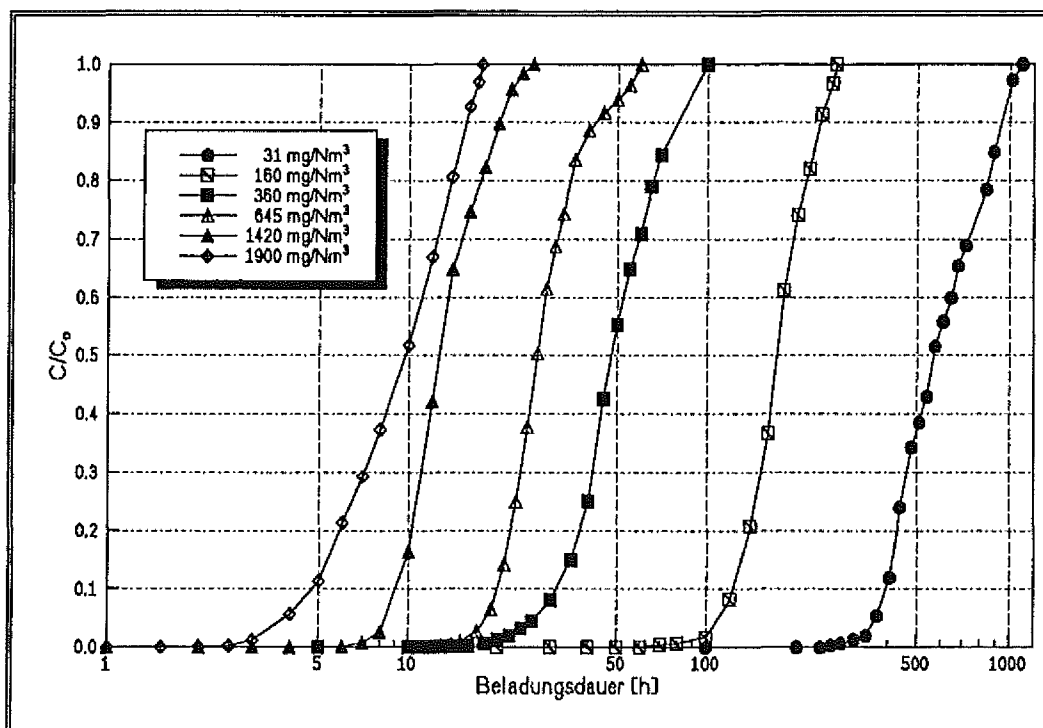


Abb. 17: Durchbruchkurven für die Beladung von schwefelsäureimprägniertem HOK mit metallischem Quecksilber bei 100 °C

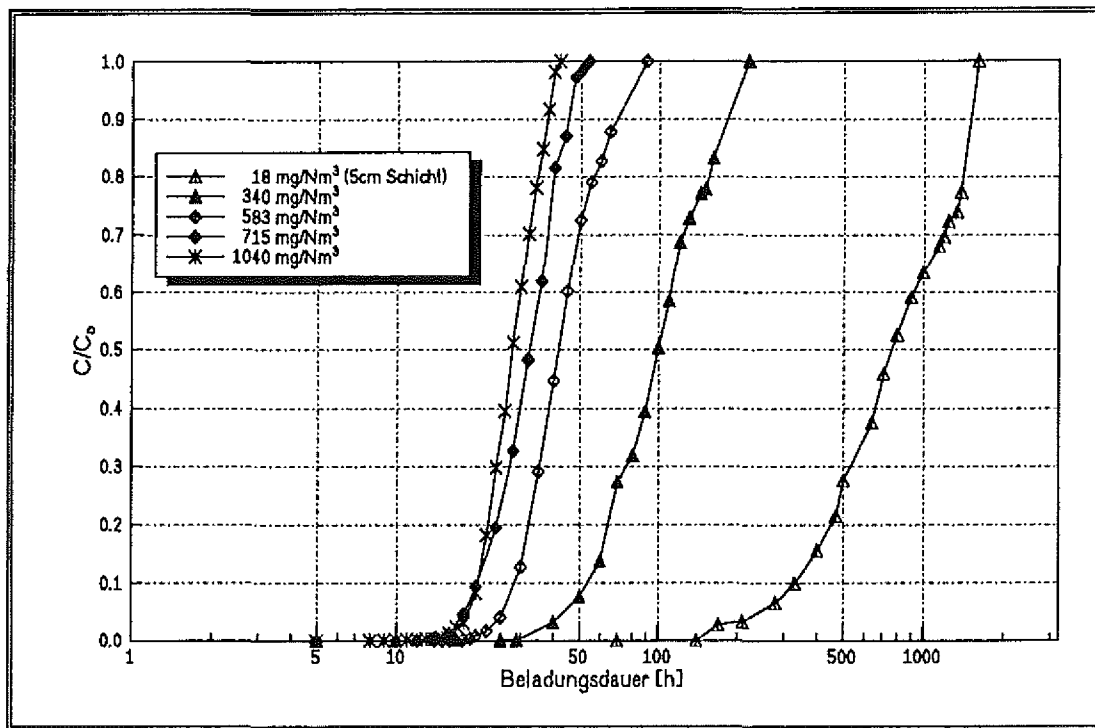


Abb. 18: Durchbruchkurven für die Beladung von schwefelsäureimprägniertem HOK mit metallischem Quecksilber bei 150 °C

Wie aus Tabelle 12 ersichtlich ist bei keiner Temperatur eine Abhängigkeit der Beladung von der Adsorptivkonzentration gegeben. Es ist keine Tendenz erkennbar. Die Schwankungen sind vielmehr auf Meßfehler (Versuchsabbruch vor Erreichen des Endwertes) und Inhomogenitäten in der Schwefelsäurebeladung zurückzuführen. Dafür zeigt sich eine, für Chemisorption erwartete, Zunahme der Beladung bei Temperaturerhöhung. Die Beladung ist bei 200 °C etwa doppelt so hoch wie bei 100 °C.

Abbildung 19 zeigt den Einfluß der Adsorptionstemperatur. Bei der Durchbruchskurve für 200 °C wurde die Adsorptionsschicht halbiert. Die Durchbruchzeiten und Beladungen nehmen mit steigender Temperatur zu.

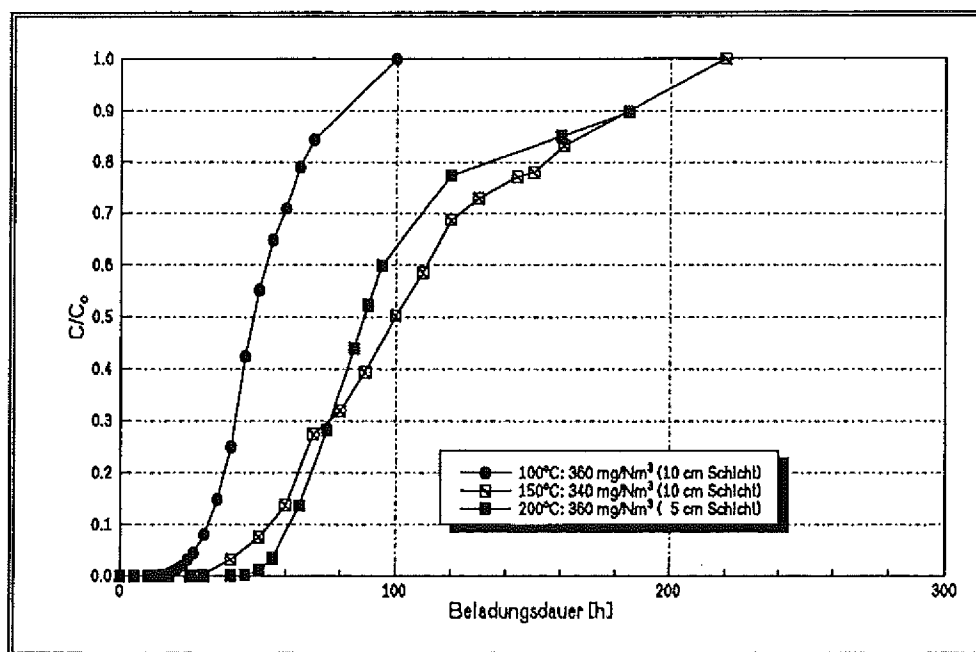


Abb. 19: Vergleich der Durchbruchkurven für die Beladung von schwefelsäure-imprägniertem Herdofenkoks bei verschiedenen Temperaturen

Die Parameter für die Höhe der Gleichgewichtsbeladung von imprägniertem Herdofenkoks mit metallischem Quecksilber sind somit die Temperatur und die Schwefelsäurekonzentration. Adsorptionsisothermen (Abhängig von der Adsorptivkonzentration) werden daher nicht ermittelt. Da bei der Chemisorption die Diffusion nicht die geschwindigkeitsbestimmende Größe darstellt, wird auf eine Berechnung der inneren Diffusionskonstante nach Gleichungen (25) - (27) verzichtet.

6.4.2. Quecksilber(II)chlorid

In Tabelle 13 wird eine Übersicht über die Versuchsparameter zur Beladung von undotiertem und schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks mit Quecksilber(II)chlorid (alle Angaben und Berechnungen als Hg) gegeben. Die Leerrohrgeschwindigkeit ist auch hier bei allen Versuchen 0,1 m/s. Die Kokeinwaage beträgt ca. 11 g undotierter Herdofenkoks und ca. 13 g schwefelsäureimprägnierter HOK. Der Korndurchmesser ist kleiner 1,2 mm.

In der letzten Spalte ist zusätzlich die durchschnittliche Quecksilberkonzentration des ersten Zentimeters (Adsorbereingang) angegeben. Die Versuche wurden nach der angegebenen Dauer, ohne Berücksichtigung des Beladungszustandes, abgebrochen und das Adsorberbett zentimeterweise getrennt untersucht. Eine möglichst hohe Ausnutzung des Adsorptionspotentials wurde nicht angestrebt.

Interessant ist ein Vergleich von imprägniertem mit nichtimprägniertem Herdofenkoks bezüglich der Schadstoffverteilung im Adsorberbett. In den Abbildungen 20 und 21 sind hierzu die Beladungsprofile von undotiertem und dotiertem Herdofenkoks wiedergegeben. Da über jeweils einen Zentimeter gemittelt wurde, erfolgt die Darstellung im Balkendiagramm. Die Auftragung auf der Ordinate ist logarithmisch.

Tab. 13: Einige Versuchsparameter zur Beladung von Herdofenkoks mit HgCl_2

H_2SO_4 - imprägniert	Temperatur Vorlage [°C]	Temperatur Adsorber [°C]	Hg-Konz. im Gas [mg/Nm ³]	Beladungs- dauer [Tage]	gesamt Hg [mg]	Hg-Gehalt 1. cm [ppm]
ja	110	150	86,9	6	514,3	33380
ja	90	130	9,8	8,7	102,5	15450
ja	75	130	4,7	8,7	30,8	5839
ja	50	25	2,151	54	158,2	46248
ja	25	25	0,117	157	32,0	18522
ja	25	25	0,117	157	25,5	15218
nein	50	25	2,151	54	142,1	27673
nein	25	25	0,117	157	25,7	21884
nein	25	25	0,117	157	17,9	16955

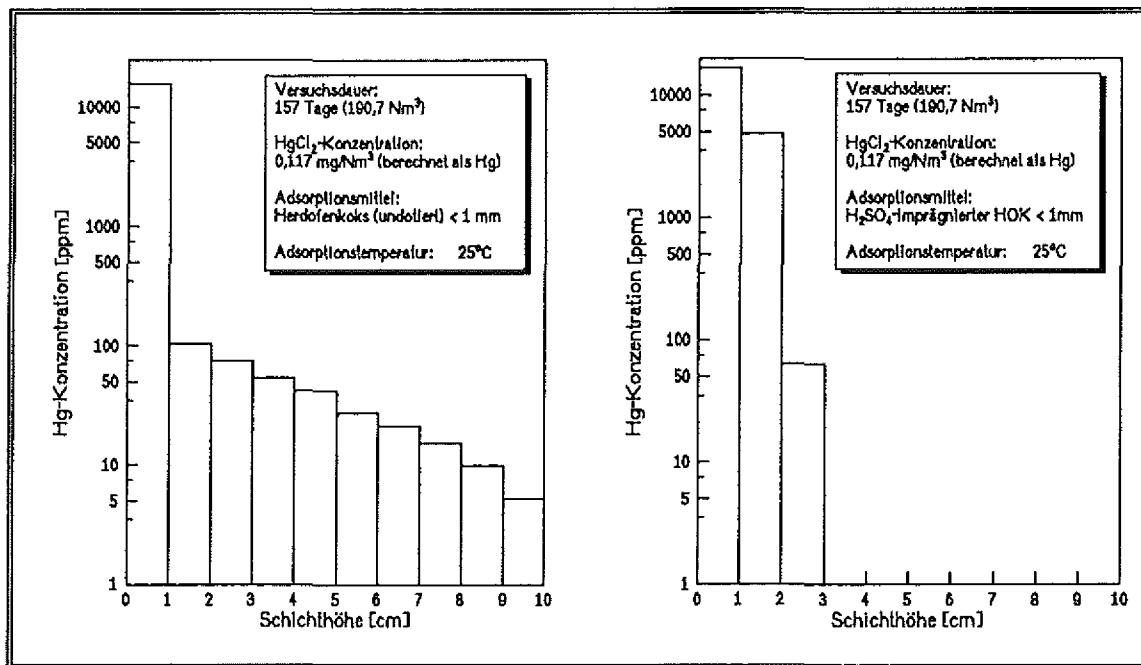


Abb. 20: Vergleich der Quecksilberbeladungsprofile von undotiertem (links) und H_2SO_4 -imprägniertem Herdofenkoks (rechts), Hg-Konzentration: $0,117 \text{ mg/Nm}^3$

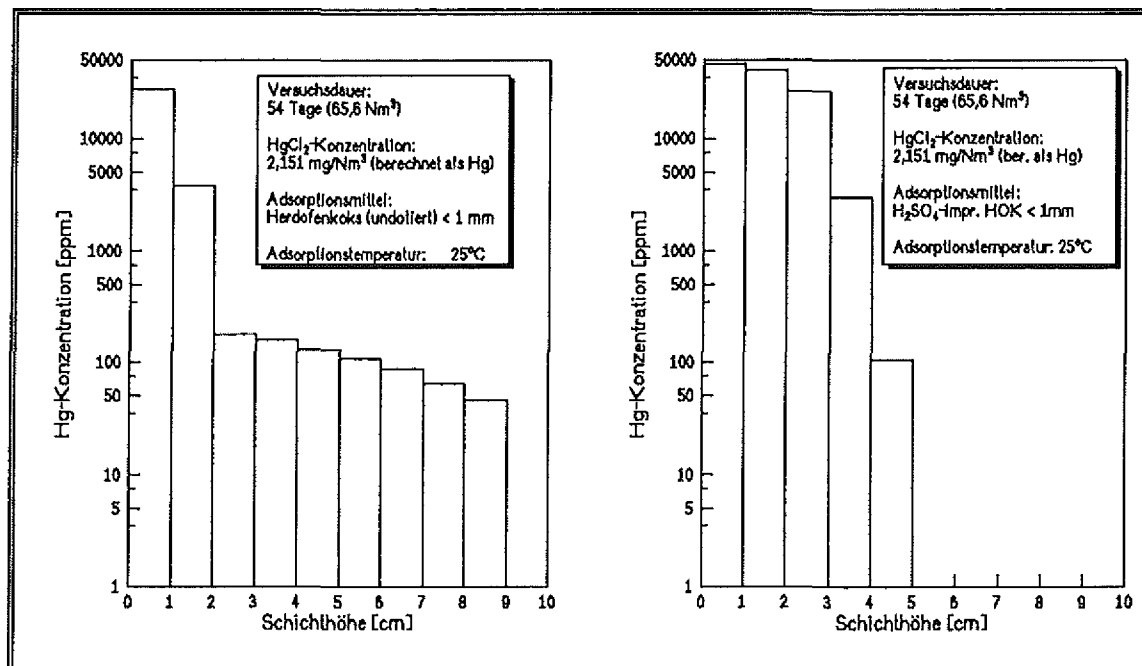


Abb. 21: Vergleich der Quecksilberbeladungsprofile von undotiertem (links) und H_2SO_4 -imprägniertem Herdofenkoks (rechts), Hg-Konzentration: $2,151 \text{ mg/Nm}^3$

Es ist auf einem Blick zu erkennen, daß der schwefelsäureimprägnierte Herdofenkoks bereits auf den ersten 3-5 Zentimetern das gesamte Quecksilber(II)chlorid aus dem Gasstrom entfernt. Dagegen adsorbiert der nicht imprägnierte Koks auch noch zuverlässig, doch kommt es hier zum "durchschmieren" des Adsorptivs durch die ganze Schüttung. Für eine wirklich sichere Filterwirkung müßte die Filterstrecke verlängert werden.

Die logarithmische Darstellung verzerrt das Beladungsprofil etwas. Die Adsorption erfolgt in der Regel zu über 90 Prozent bereits auf dem ersten Zentimeter des Adsorbers.

6.5. Desorption von Quecksilber

Die in der Adsorptionsanlage (s. o.) gewonnenen, quecksilberhaltigen Herdofenkoks wurden zur Desorption einem kontrollierten Temperaturprogramm mit Endtemperaturen von 650 °C und 1000 °C unterworfen. Proben mit gleicher ursprünglicher Quecksilberbeladung und gleicher Endtemperatur wurden vereinigt und (nach dem Verfahren in 6.3.1.) analysiert. Dabei zeigte es sich, daß die Desorption nur zu etwa 98-99 % vollständig war. Die Koksproben enthielten noch bis zu 300 ppm Quecksilber. Einen signifikanten Unterschied bezüglich der Endtemperatur gab es nicht. Parallel aufgeheizte Proben von unbeladenem Koks zeigten keine Quecksilbergehalte. Verunreinigungen der Proben durch Kondensation während der Abkühlphase können ausgeschlossen werden.

Proben die während des Aufheizens bei den Massenspektrometeruntersuchungen, von Stickstoff durchströmt wurden, zeigten danach in keinem Fall einen Quecksilbergehalt.

6.5.1. Untersuchungen mittels Thermoanalyse

6.5.1.1. Thermoanalyse von undotiertem Herdofenkoks

In Abbildung 22 sind die TG- und DTG-Kurven von unbeladenem und quecksilberhaltigem Herdofenkoks dargestellt. Zusätzlich sind in Tabelle 14 einige charakteristische Daten aus den Thermogrammen aufgeführt.

Tab. 14: Charakteristische Daten der Thermoanalyse von nichtimprägniertem HOK

Hg-Gehalt	Gewichtsverlust		DTG-Signal			DTA
	bis 250°C	bis 500°C	Beginn	Max.	Rate bei Max.	Maximum
ppm	%	%	°C	°C	mg/min 1)	°C
unbeladen	0,07	0,14	368	412	$2,6 \cdot 10^{-3}$	413
200	0,06	0,13	365	410	$2,4 \cdot 10^{-3}$	411
400	0,07	0,12	365	411	$2,2 \cdot 10^{-3}$	410

1) bezogen auf 100 mg Einwaage

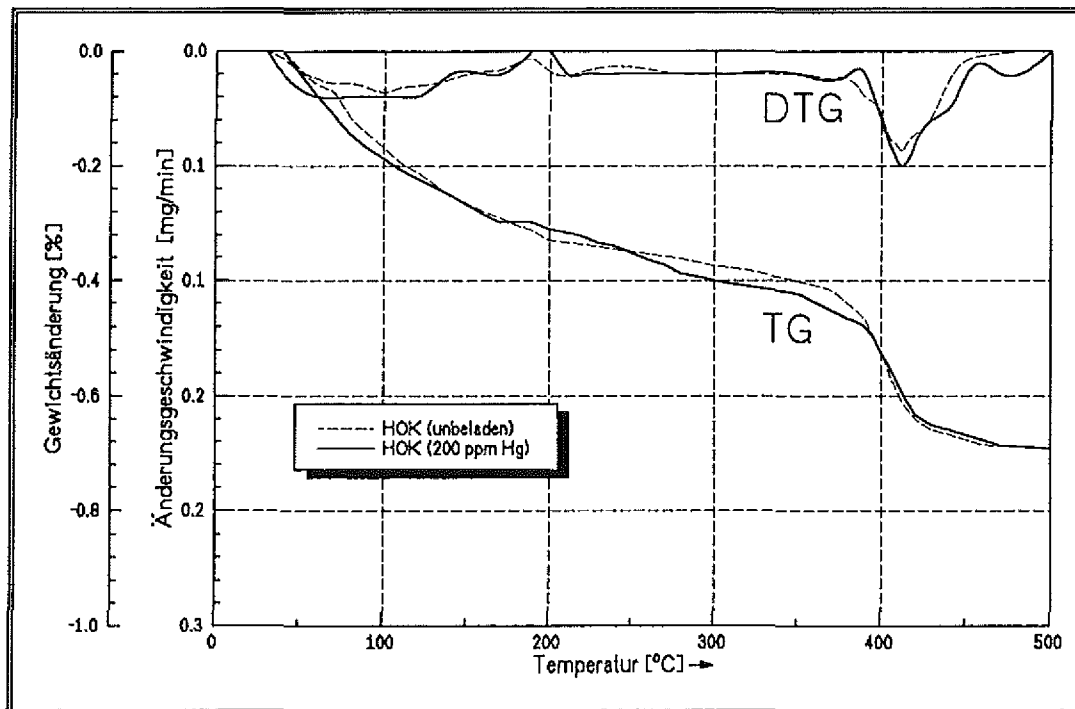


Abb. 22: Thermogramme von quecksilberhaltigem und unbeladenem, nichtimprägniertem HOK

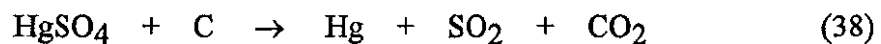
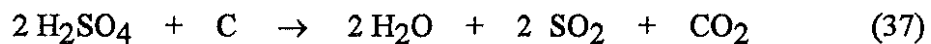
Das DTA-Signal ist sehr schwach endotherm und wird nicht mit aufgetragen. Der Quecksilbergehalt der Proben ist mit ca. 0,1 mg zu gering um Unterschiede zum unbeladenen Koks deutlich werden zu lassen.

6.5.1.2. Thermoanalyse von schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks

Abbildung 23 zeigt die TG- und DTG-Kurven von quecksilberfreien, sowie von zwei mit Quecksilber beladenen Herdofenkoksproben. Der Koks ist mit Schwefelsäure imprägniert. Einige charakteristische Daten aus den Thermogrammen sind Tabelle 15 zu entnehmen.

Der Gewichtsverlust bis 250 °C ist hauptsächlich auf Restfeuchtigkeit zurückzuführen. Die beiden letzten Proben sind bei 150 °C beladen worden und weisen einen geringeren Gewichtsverlust auf, als die vorhergehenden. Die Beladungstemperatur lag hier über der Trocknungstemperatur der Kokse. So wurde weitere Feuchtigkeit entfernt.

Die Auswertung der DTA-Kurve beschränkt sich auf die Angabe einer "Peak"-Temperatur. Das Signal ist schwach endotherm und zeigt einen diffusen Verlauf über ein breites Temperaturintervall. Insgesamt ist die DTA-Kurve das Resultat einer Vielzahl von Reaktionen und Prozessen: Unter anderem die Zersetzung der Schwefelsäure (37) und des Quecksilbersulfats (38), das Abdampfen von Reaktionsprodukten und Substanzen, sowie die dadurch hervorgerufene Änderung der Wärmekapazität der Probe. Eine Basislinie ist nicht definierbar. Unter solchen Bedingungen ist eine quantitative Auswertung unmöglich, und auf die graphische Darstellung wird verzichtet.



Bei Proben mit bis zu 15 Gew.-% Quecksilber sind zwei DTA-"Peaks" erkennbar. Der erste Peak ist hierbei der Schwefelsäure-, der zweite Peak der Quecksilbersulfatzersetzung zuzuordnen.

Der Verbrauch an Kohlenstoff nach Reaktionsgleichungen (37 und 38) führt zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche. Damit steigt die Wirksamkeit des regenerierten Koks.

Tab. 15: Charakteristische Daten der Thermoanalyse von H_2SO_4 -imprägniertem HOK

Hg-Gehalt	Gewichtsverlust		DTG-Signal			DTA
	bis 250°C	bis 500°C	Beginn	Max.	Rate bei Max.	Maximum
%	%	%	°C	°C	mg/min 1)	°C
unbeladen	1,5	2,9	205	302	0,065	298
8,0	1,7	19,2	204	347	0,086	285 / n. b.
9,2	1,8	22,8	205	350	0,117	285 / 338
11,2	1,7	23,2	210	348	0,120	290 / 342
15,0	0,9	25,7	207	353	0,143	349
18,0	0,5	24,9	210	353	0,150	350

1) bezogen auf 100 mg Einwaage

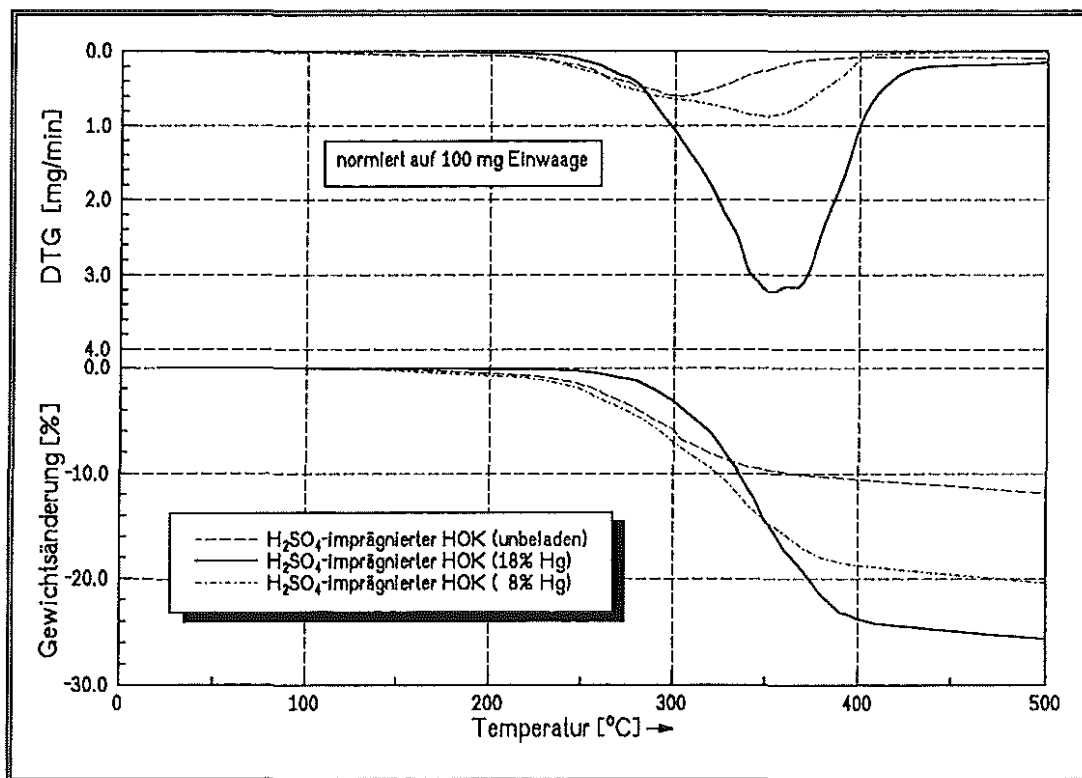


Abb. 23: DTG- und TG-Kurven von H_2SO_4 -imprägniertem HOK mit und ohne Quecksilberbeladung

Bereits aus Tabelle 15 geht hervor (DTG, DTA), daß beim quecksilberfreien Herdofenkoks das Maximum des Gewichtsverlustes bei ca. 300 °C liegt. Dagegen liegt es beim mit Quecksilber (18 Gew.-%) beladenen Koks 50 °C höher. Dies wird in Abbildung 23 (s. o.) noch einmal verdeutlicht.

Die Kurve für den Versuch mit 8 % Hg kann als Mittel zwischen den Extremen 0 % und 18 % gedeutet werden. Dabei handelt es sich um Proben mit zwei verschiedenen Substanzen, nämlich Schwefelsäure und Quecksilbersulfat, zu deren Zersetzung verschieden hohe Energien benötigt werden.

Aus den Thermogrammen der Versuche mit 0 % und 18 % Quecksilber werden die experimentellen Aktivierungsenergien nach Gleichungen (33 - 35) ermittelt. Dazu werden folgende Bedingungen festgelegt:

1. Die Reaktionen sind 1. Ordnung
2. Der Gewichtsverlust erfolgt nur durch die Zersetzung der Schwefelsäure bzw. des Quecksilbersulfates. Es gibt keine weiteren Reaktionen.
3. Beim Versuch mit 18 % Quecksilbergehalt ist die maximale Quecksilberbeladung erreicht. Es ist keine Schwefelsäure mehr vorhanden.

Danach wurden folgende Werte ermittelt:

Probe	E_A [KJ·mol ⁻¹]	A [min ⁻¹]	R
H ₂ SO ₄ auf HOK	55,7 ± 2,2	3,2·10 ³ - 7,8·10 ³	0,9912
HgSO ₄ auf HOK	109,7 ± 2,2	9,4·10 ⁷ - 3,7·10 ⁸	0,9988

Der Wert für die Aktivierungsenergie der Quecksilbersulfatzersetzung ist, unter den eingangs getroffenen Voraussetzungen, etwa doppelt so hoch wie für die Zersetzung der Schwefelsäure auf dem Herdofenkoks.

6.5.2. Untersuchungen mittels Massenspektrometrie

Vordringlichste Aufgabe war das Erreichen einer ausreichenden Nachweisempfindlichkeit für Quecksilber. Hier macht sich die Massendiskriminierung (die Empfindlichkeit nimmt ungefähr umgekehrt proportional zur Massenzahl ab [140]) negativ bemerkbar. Eine Maßnahme zur Empfindlichkeitssteigerung war die Verminderung der Auflösung (Normaleinstellung: 46 (Gerätparameter)). In erster Näherung ist die Empfindlichkeit umgekehrt proportional dem Auflösungsvermögen [140]. Man erhält dann kein Isotopenmuster mehr, sondern nur einen breiten Peak über mehrere Massenzahlen. Dies ist kein Nachteil, da nicht die Identifizierung einer unbekannten Substanz, sondern der gezielte Nachweis von Quecksilber verlangt ist. Auch sind keine weiteren Substanzen in diesem Massenbereich zu erwarten.

In Abbildungen 24 ist das Meßsignal für Quecksilber über dem Partialdruck aufgetragen. Aufgeheizt wurde hier ca. 3 g des reinen Metalls. Das Signal zeigt eine gute Linearität über den gesamten Meßbereich (bis 10000 mV). Das Grundrauschen (im Bereich von 500 mV) ist vergleichsweise gering. Abbildung 25 zeigt das Meßsignal für Quecksilber über dem Partialdruck für eine geringere Verstärkereinstellung:

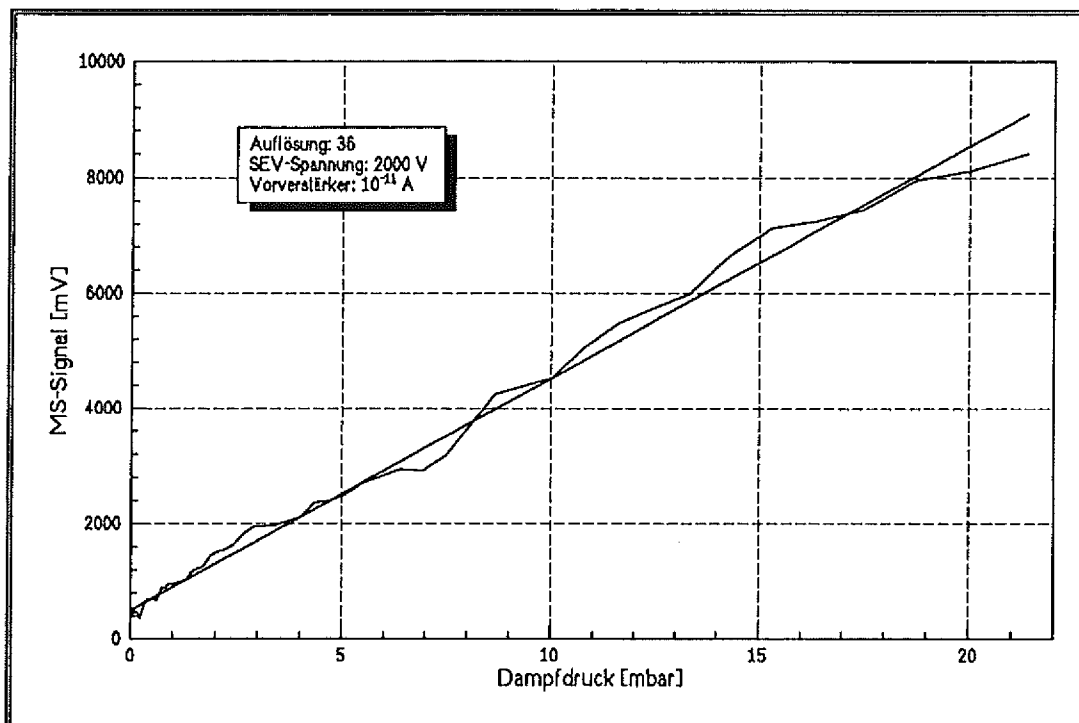


Abb. 24: MS-Signal/Partialdruck-Kurve für reines Quecksilber
(höchste Verstärkerleistung)

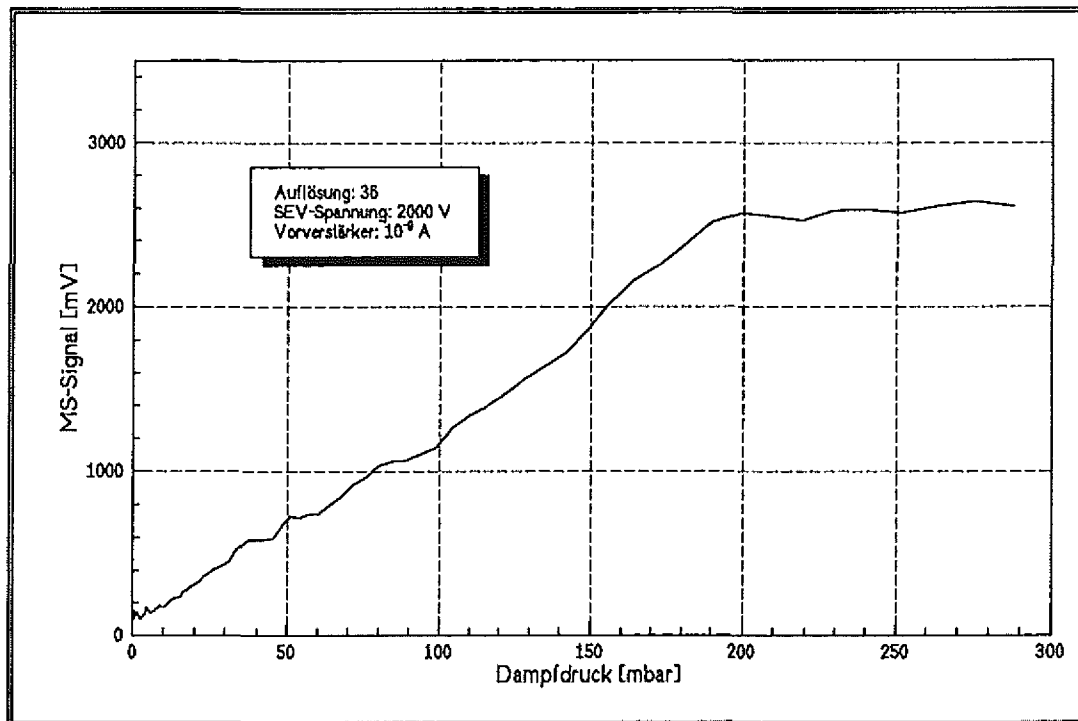


Abb. 25: MS-Signal/Partialdruck-Kurve für reines Quecksilber (geringere Verstärkung)

Der Wert für den Dampfdruck wurde aus der korrespondierenden Temperatur ermittelt. Hierbei ist zu beachten, daß eine Gleichgewichtseinstellung nicht erfolgt. Es wird ständig ein, wenn auch sehr geringer, Gasstrom eingeleitet. Auch kommt es immer wieder zur Kondensation des Metalls in kühleren Zonen des Ofenraumes. Der reale Dampfdruck ist bei einem bestimmten Meßsignal somit geringer als in den Abbildungen 24 und 25 angegeben. Eine genaue Abschätzung dieser Effekte ist nicht möglich.

Bei weiterer (Dampfdruck-) Temperaturerhöhung ist der Kondensationseffekt so stark, daß es kaum noch zu einer weiteren Steigerung des Meßsignals kommt.

Wo die Thermoanalyse, bei der Beobachtung der Desorption, keine Ergebnisse brachte führt die Massenspektrometrie zum Ziel (Abbildung 26). Bereits ab 150 °C kommt es zu einer deutlichen Quecksilberentwicklung, die das Maximum bei ca. 250 °C erreicht. Bei 400 °C ist die Desorption dann weitgehend abgeschlossen. Die Aufheizrate beträgt auch hier, wie bei allen Versuchen 5 K/min.

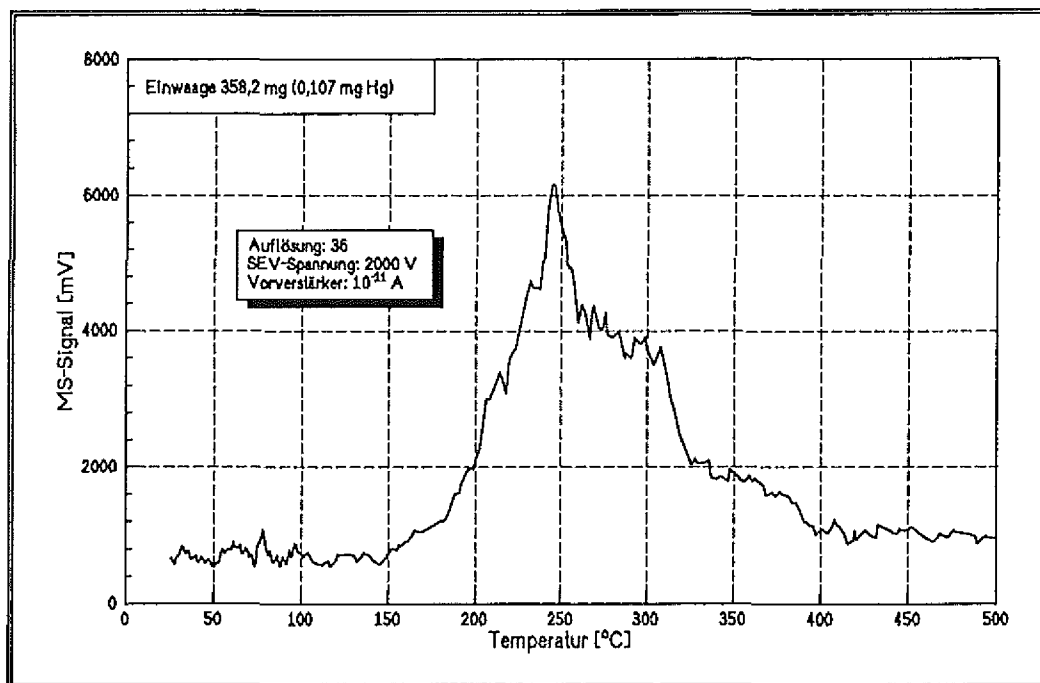


Abb. 26: Hg-Signal bei der Desorption von undotiertem HOK

Bei der Desorption von schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks ist nicht nur die Registrierung des Quecksilbersignals von Interesse. Daher sind in Abbildung 27 zusätzlich die Signale für Schwefelwasserstoff H_2S und Schwefeldioxyd SO_2 aufgeführt. SO_3 wurde nicht gefunden.

Abbildung 28 zeigt das Ergebnis für Quecksilber eines Versuches bei höchster Empfindlichkeit. Die übrigen Komponenten liegen hierbei außerhalb des Meßbereiches.

Auch bei schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks ist ab 150 °C mit der Freisetzung von Quecksilber zu rechnen. Das Maximum liegt, wie nach den Versuchen mit der Thermo-
waage zu erwarten, im Bereich von 325-360 °C. Die Schwefeldioxydentwicklung setzt bei 220 °C äußerst heftig ein (bei einigen Versuchen spritzte das Probenmaterial aus dem Tie-
gel). Ab 300 °C ist Schwefelwasserstoff nachweisbar.

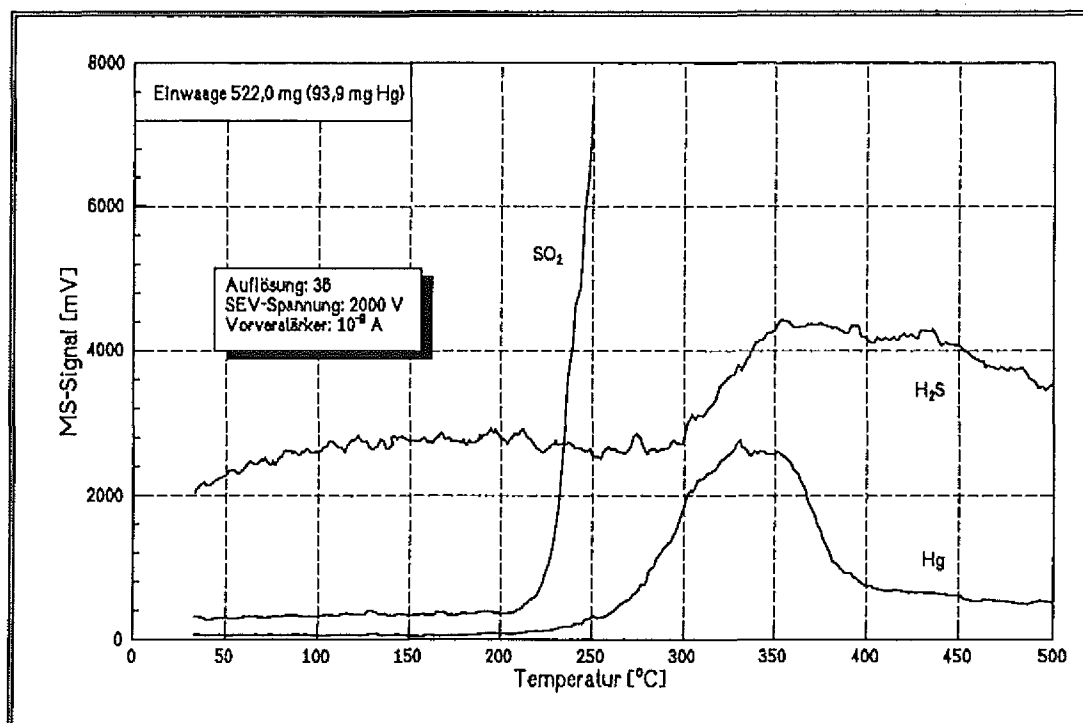


Abb. 27: Hg-, SO₂- und H₂S-Signal bei der Desorption von H₂SO₄-imprägniertem HOK

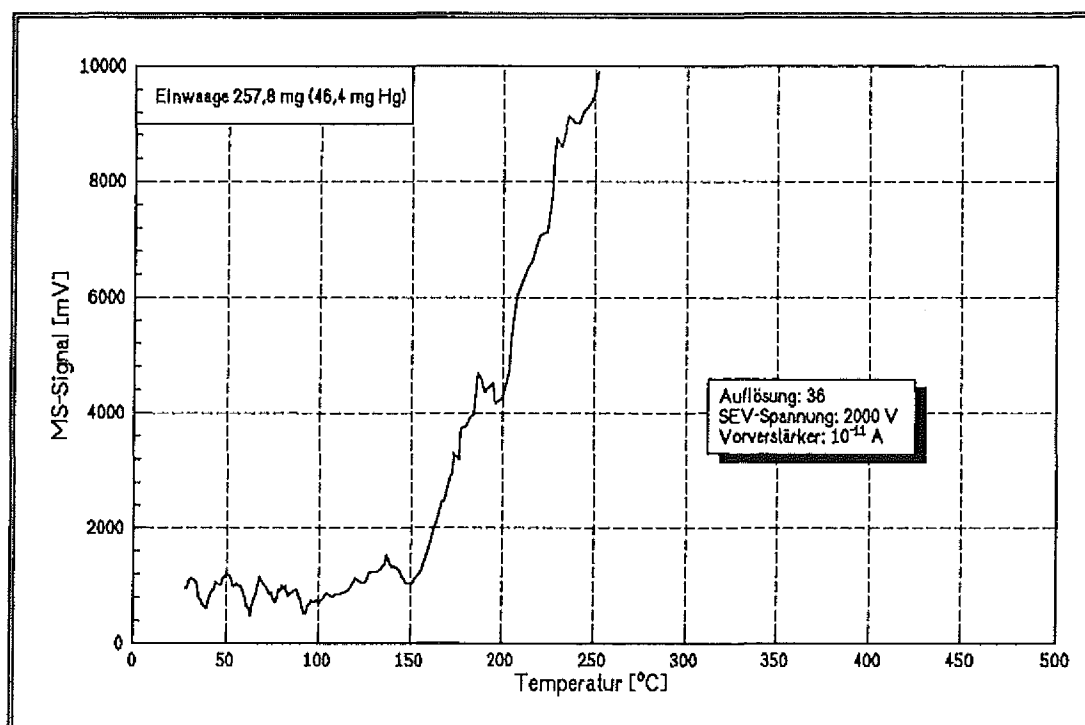


Abb. 28: Hg-Signal bei der Desorption von H₂SO₄-imprägniertem HOK

Neben metallischem Quecksilber wurden schwefelsäureimprägnierter und undotierter Herdofenkoks auch mit Quecksilber(II)chlorid beladen. In Abbildung 29 und 30 sind die Signale für reines HgCl_2 aufgetragen. Neben dem Molekülsignal tritt durch Defragmentierung auch das Hg-Signal auf. Hierbei zeigt das Signal um MZ 202 (Hauptisotop von Hg) etwa die achtfache Intensität wie im Bereich MZ 271. Um Verunreinigung der Apparatur zu vermeiden wird nicht bis zum Siedepunkt aufgeheizt. Die Einwaage beträgt ca. 50 mg.

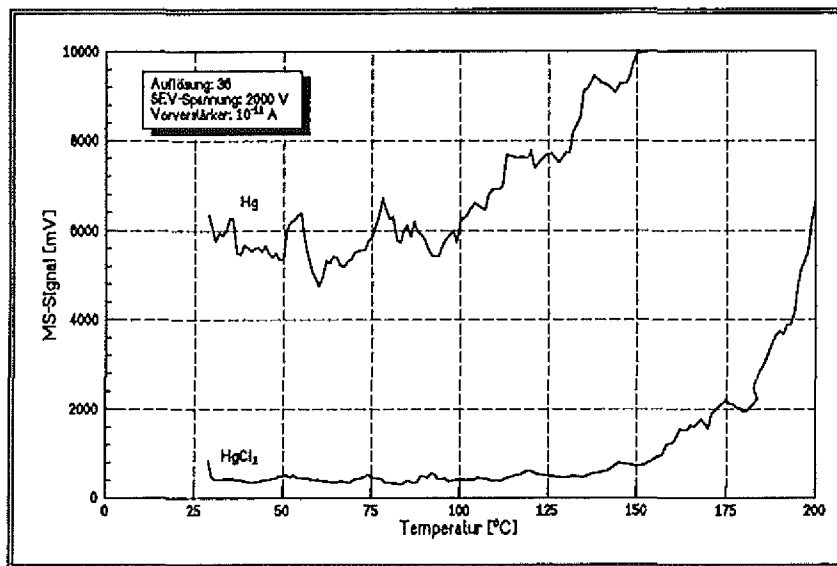


Abb. 29: MS-Signale beim Verdampfen von HgCl_2 (höchste Verstärkerleistung)

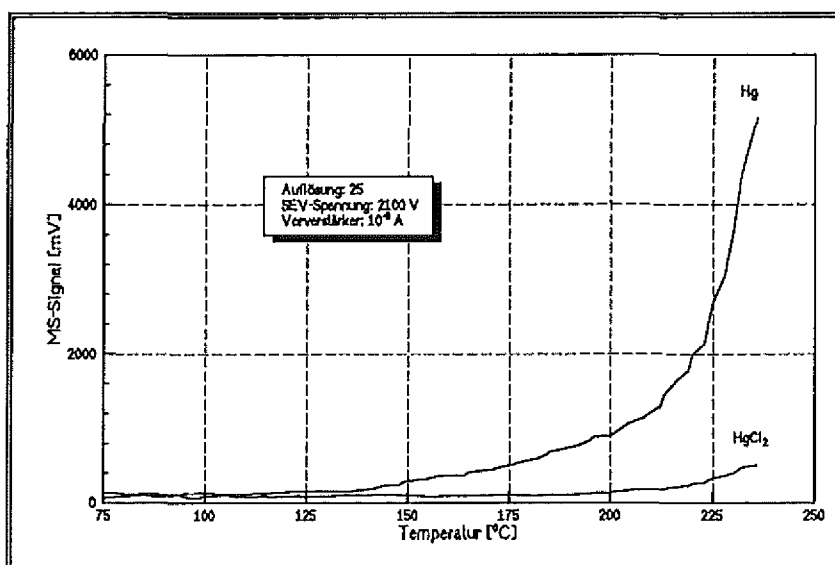


Abb. 30: MS-Signale beim Verdampfen von HgCl_2 (geringere Verstärkerleistung)

Die MS-Signale bei der Desorption von, mit HgCl_2 beladenem, schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks zeigt Abbildung 31. Auch hier wird ab 300 °C Schwefelwasserstoff freigesetzt. Auf die Darstellung der H_2S -Kurve wird der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Das Diagramm ähnelt den Desorptionskurven aus Abbildung 27 (metallisches Quecksilber auf imprägniertem HOK). Doch liegt das Maximum der Quecksilberentwicklung hier mit 375 °C etwa 50 °C höher. Auch der Beginn ist um ca. 50 °C zur höheren Temperatur verschoben. Zu beachten ist, daß bei der Adsorption von metallischem Quecksilber bis zum Gleichgewicht beladen wurde und der Quecksilbergehalt 18 Gew.-% betrug. Dagegen wurde die Beladung mit Quecksilber(II)chlorid bereits bei einem Quecksilbergehalt von 2,2 Gew.-% beendet. Diese geringere Konzentration kann das Erkennen des Desorptionsbeginns negativ beeinflussen, die Verschiebung des Maximums erklärt es nicht. Die, auch hier, sehr heftige Schwefeldioxydentwicklung beginnt wieder bei 200 °C. Zusätzlich wird Chlorwasserstoff HCl freigesetzt, was bei der Adsorption nach (39) gebildet wurde:



Der entsprechende Desorptionsvorgang, bei Herdofenkoks ohne Schwefelsäureimprägnierung, ist in Abbildung 32 dargestellt.

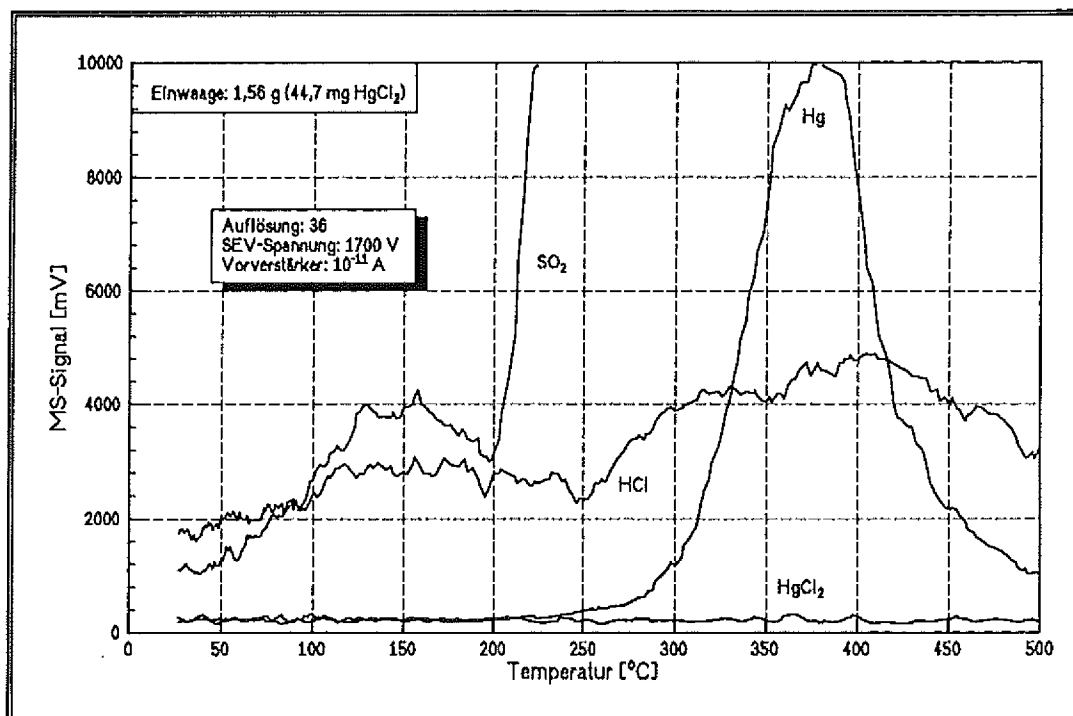


Abb. 31: MS-Signale bei der Desorption von H_2SO_4 -imprägniertem HOK
(HgCl_2 beladen)

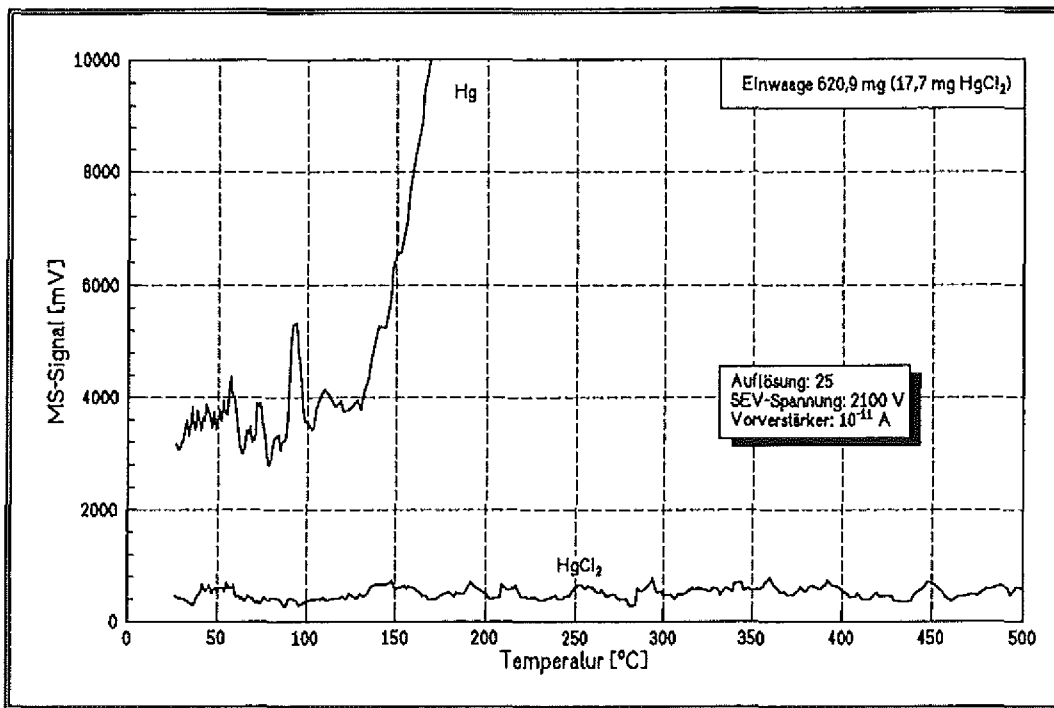


Abb. 32: MS-Signale bei der Desorption von undotiertem HOK (HgCl_2 beladen)

Entsprechend den Versuchen mit metallischem Quecksilber als Adsorbens (Abbildung 26) beginnt die Quecksilberentwicklung bei ca. 150 °C. Wider Erwarten wird kein HgCl_2 -Signal gefunden. Um diesen Effekt zu klären, wurde reines Quecksilber(II)chlorid im Tiegel vorgelegt und mit Herdofenkoks bedeckt. Das Resultat ist in Abbildung 33 wiedergegeben.

Auch hier wurde kein HgCl_2 -Signal erkannt, obwohl die Empfindlichkeit des Massenspektrometers als ausreichend erachtet wird. Wahrscheinlich verläuft hier, unter Einfluß der reduzierenden Eigenschaft des Herdofenkoks, die Reaktionsfolge (1) (s.o.):

Reduktion zu Quecksilber(I)chlorid mit anschließender Disproportionierung zu Quecksilber(0) und Quecksilber(II)chlorid.

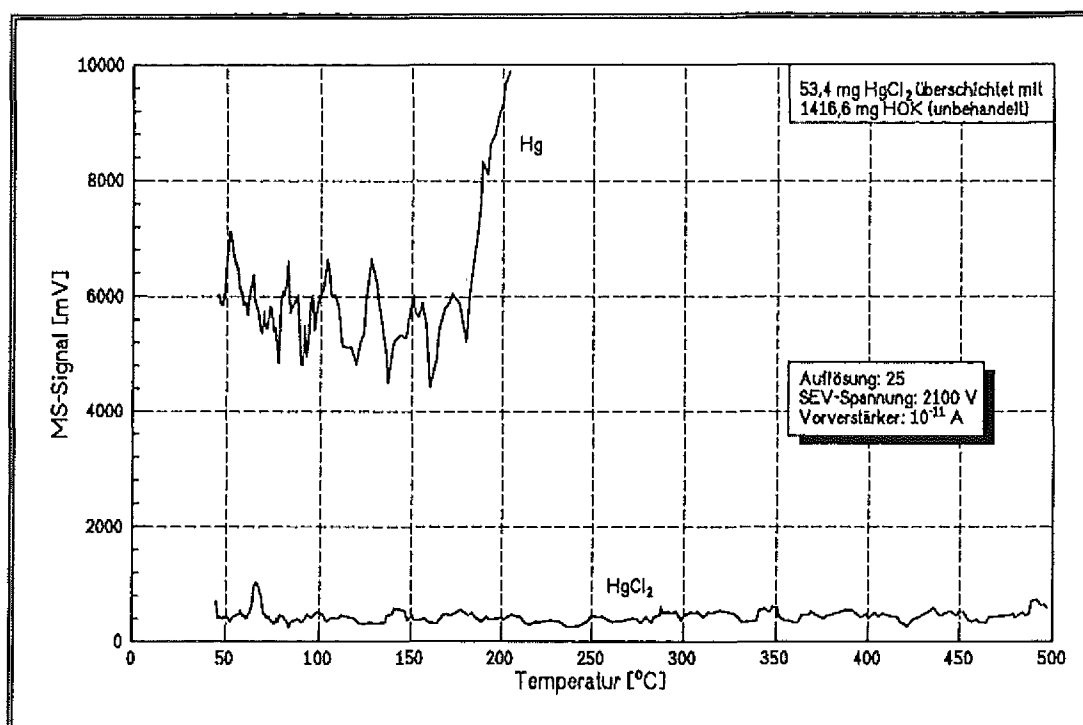


Abb. 33: Mischung HgCl_2 / HOK

6.5.3. Untersuchungen mittels simultaner Thermoanalyse-Massenspektrometrie

Einige Versuche wurden mittels Thermowaage/Massenspektrometer-Kopplung aufgenommen. Die Ergebnisse werden in den Abbildungen 34 (undotierter Herdofenkoks, beladen mit metallischem Quecksilber), 35 (schwefelsäureimprägnierter Herdofenkoks, beladen mit metallischem Quecksilber) und 36 (schwefelsäureimprägnierter Herdofenkoks, beladen mit Quecksilber(II)chlorid), gezeigt. Hierbei sind in der unteren Hälfte die Kurve des Gewichtsverlustes (TG) und die DTG-Kurve aufgetragen. Auf die Darstellung der DTA-Kurve wird aus den bekannten Gründen (s. o.) verzichtet. Die obere Hälfte der Abbildungen zeigt die simultan aufgenommenen Daten der Massenspektrometrie. Die Kokseinwaagen mit den Quecksilbergehalten (HgCl_2 berechnet als Hg) sind den Abbildungen zu entnehmen. Die Versuche der Abbildungen 34 und 36 wurden bei höchster, der Versuch in Abbildung 35 bei geringerer Empfindlichkeit aufgenommen.

Die Ergebnisse entsprechen den in den Kapiteln 6.5.1. und 6.5.2. besprochenen Versuchen. Die Quecksilberfreisetzung beginnt wieder unterhalb 200 °C und ist bei 400 °C weitgehend

abgeschlossen. Die Schwefeldioxydentwicklung setzt ab 190 °C heftig ein. Zusätzlich zu den bisherigen Versuchen werden in Abbildungen 35 und 36 die Signale des Kohlendioxydes CO_2 gezeigt. Die stille Oxydation des Kohlenstoffes beginnt hier bei 190 °C. Der zur Reaktion benötigte Sauerstoff wird zum Teil an der Koks Oberfläche adsorbiert eingebracht, aber auch bei der Zersetzung des Quecksilbersulfates bzw. der Schwefelsäure freigesetzt (Gleichungen 37 und 38 s. o.). In Abbildung 36 wird das Signal bei der halben Molekülmasse (zweifach ionisiertes Molekül) aufgetragen. Das Molekülsignal (MZ 44) liegt hier oberhalb des Meßbereiches. CO (MZ 28) kann wegen der Signalüberschneidung mit Stickstoff (ebenfalls MZ 28) nicht beobachtet werden.

Die simultane Thermoanalyse-Massenspektrometrie erlaubt auf elegante Weise die Untersuchung des thermischen Verhaltens einer Substanz mit gleichzeitiger Analyse der freigesetzten Stoffe. Man erkennt, daß der größte Gewichtsverlust im Temperaturbereich von 200-400 °C durch die Freisetzung von SO_2 , Hg und CO_2 erfolgt. Oberhalb 400 °C ist die Oxydation des Kohlenstoffes die Hauptreaktion. Darüber hinaus ist noch mit der Bildung von Pyrolyseprodukten aus dem Koks zu rechnen. Bis 200 °C ist der Gewichtsverlust mit maximal 3 % sehr gering und auf die Desorption von Wasser zurückzuführen.

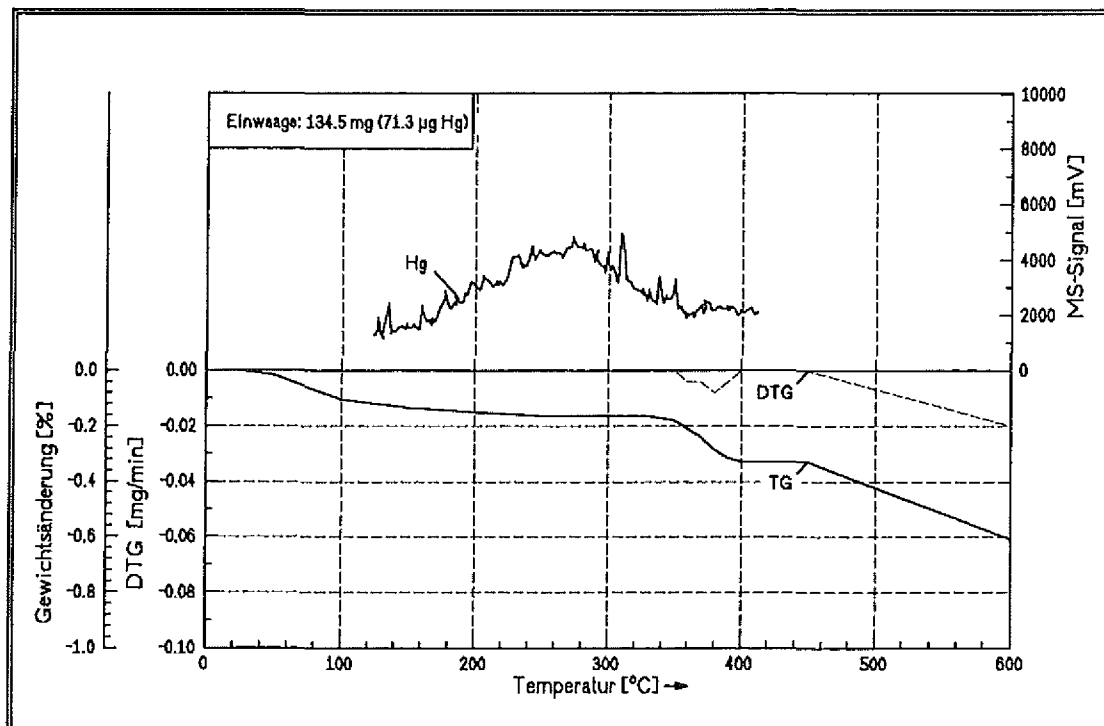


Abb. 34: HOK (undotiert) mit Hg beladen

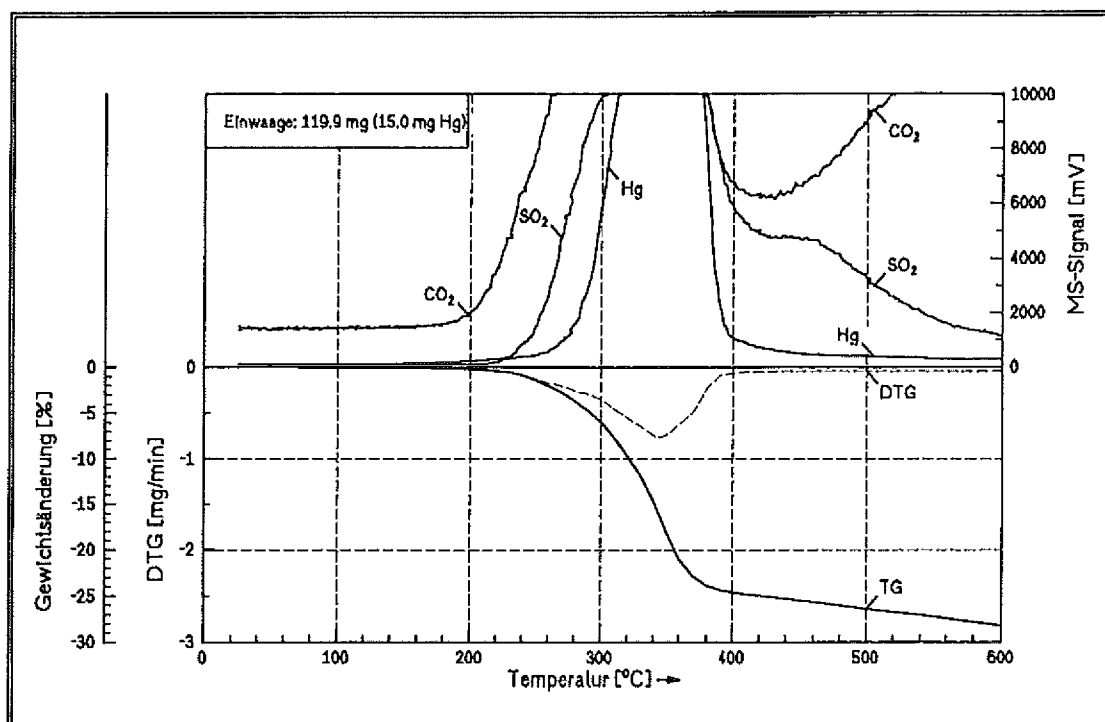


Abb. 35: HOK (H₂SO₄-imprägniert) mit Hg beladen

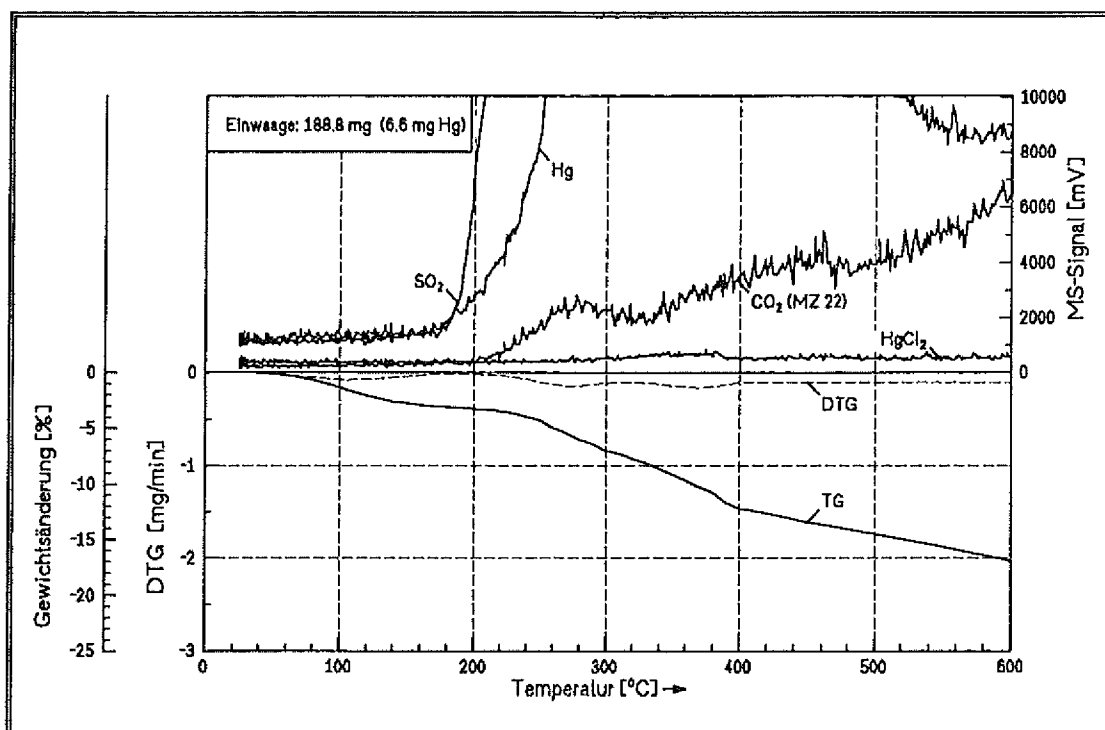


Abb. 36: HOK (H₂SO₄-imprägniert) mit HgCl₂ beladen

7. ZUSAMMENFASSUNG

Der Erlass der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes hat eine drastische Verschärfung der Emissionsgrenzwerte bewirkt. Diese Grenzwerte sind in der Regel nur durch zusätzliche Maßnahmen zur Rauchgasreinigung einzuhalten.

Ein besonderes Problem stellt das Quecksilber dar. Trotz aller Versuche zur getrennten Erfassung, ist Quecksilber noch immer zu etwa 10 ppm im Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbemüll enthalten.

Da Quecksilber und seine Verbindungen wegen relativ hoher Dampfdrücke nicht, wie andere Schwermetalle, mit dem Flugstaub entfernt werden können, kommt einer effektiven Rauchgasreinigung besondere Bedeutung zu. Hierbei arbeiten Wäschersysteme häufig unbefriedigend. Daher kommen verstärkt Trockensorptionsanlagen mit Aktivkoks auf Braunkohlenbasis (Herdofenkoks) zum Einsatz.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Adsorption und Desorption von Quecksilberverbindungen an Herdofenkoks geleistet werden.

Neben elementarem Quecksilber wird Quecksilber(II)chlorid freigesetzt. Berechnungen zeigen, daß das Verhältnis von Quecksilber(II)chlorid zu elementarem Quecksilber von der Temperatur am Ofenausgang und der HCl-Konzentration im Rauchgas abhängig ist.

Bei der Adsorption spielt die vorherige Beladung des Aktivkokes mit Schwefelsäure, gebildet aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser im Rauchgas, eine wichtige Rolle. Daher wurden undotierte und schwefelsäureimprägnierte Koksproben in speziell entwickelten Apparaturen mit Quecksilber und Quecksilber(II)chlorid beladen und die Durchbruchkurven ermittelt. Die Temperaturen bei der Beladung von schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks mit metallischem Quecksilber sind 100 °C, 150 °C und 200 °C. Die Quecksilberkonzentrationen variieren von 18 bis 1900 mg/Nm³. Undotierter Herdofenkoks wurde bei 100 °C mit 8 bis 187 mg/Nm³ Quecksilber beladen. Die Beladung beider Koksproben mit Quecksilber(II)chlorid erfolgte bei Raumtemperatur und Adsorptivkonzentrationen von 0,1 und 2,1 mg/Nm³ (berechnet als Hg). Zusätzlich wurde schwefelsäureimprägnierter Herdofenkoks bei Temperaturen bis zu 150 °C und Adsorptivkonzentrationen im Bereich von 4,7 bis 87 mg/Nm³ (berechnet als Hg) beladen.

Bei undotiertem Koks wurden Quecksilberbeladungen bis zu 0,2 Gewichtsprozent erzielt. Der schwefelsäureimprägnierte Koks konnte mit über 18 Gewichtsprozent Quecksilber beladen werden.

Die Gleichgewichtsbeladung von undotiertem Herdofenkoks mit metallischem Quecksilber ist abhängig von der Adsorptivkonzentration. Aus den Durchbruchkurven wird die Adsorptionsisotherme für 100 °C ermittelt. Zusätzlich werden die Freundlich- und Langmuir-Isothermen berechnet.

Bei der Beladung von schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks zeigt sich eine solche Abhängigkeit von der Adsorptivkonzentration nicht. Hier steigt, wegen der Chemisorption, die Beladung mit Erhöhung der Temperatur. Die adsorbierte Quecksilbermenge ist bei 200 °C doppelt so hoch wie bei 100 °C.

Bei den Adsorptionsuntersuchungen mit Quecksilber(II)chlorid zeigt sich ein weiterer Einfluß der Schwefelsäureimprägnierung. Während hier bereits auf den ersten Zentimetern des Adsorbers das Adsorptiv vollständig zurückgehalten wird, kommt es beim undotierten Koks zum "Durchschmieren" des Schadstoffes über eine größere Schichttiefe.

Bevor der beladene Aktivkoks regeneriert, verbrannt oder gelagert werden kann, ist eine Desorption des Quecksilbers erforderlich. Die Desorptionsuntersuchungen wurden mit Hilfe der Thermoanalyse und der Massenspektrometrie durchgeführt. Zusätzlich kam die Kopplung dieser Systeme zur simultanen Untersuchung zum Einsatz.

Die thermische Desorption von Quecksilber beginnt bereits bei 150 °C und ist bei 450 °C abgeschlossen. Der Quecksilbergehalt der Koksproben liegt dann unter 1 Gewichtsprozent. Wird während des Aufheizens ein Stickstoffstrom durch die Probe geleitet, so ist die Desorption vollständig. Das Maximum der Desorption wird bei undotiertem Herdofenkoks bei 250 °C erreicht. Bei schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks liegt die maximale Desorptionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von 350 °C. Ab 190 °C werden auch Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd freigesetzt. Schwefelwasserstoff ist ab 300 °C nachweisbar. Der Sauerstoff für die Kohlenstoffoxydation wird durch die Zersetzung von Schwefelsäure bzw. Quecksilbersulfat freigesetzt.

Koksproben die mit Quecksilber(II)chlorid beladen waren, setzen bei der Desorption nur elementares Quecksilber frei. Quecksilber(II)chlorid wird nicht gefunden. Eine Erklärung ist, daß das Quecksilber(II)chlorid durch den Koks zu Quecksilber(I)chlorid reduziert wird. Anschließend erfolgt die Disproportionierung zu metallischem Quecksilber(0) und Queck-

silber(II)chlorid. Chlorwasserstoff wird bei der Desorption von schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks zusätzlich freigesetzt. Auch hier entstehen Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Damit konnte gezeigt werden, daß Herdofenkoks ein hervorragendes Adsorptionsmittel zur Rückhaltung von Quecksilberverbindungen im Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage darstellt.

Zur Desorption ist das Aufheizen auf Temperaturen oberhalb 500 °C in einem Inertgasstrom ein geeignetes Verfahren. Doch muß der gesamte Abgasstrom, wegen seiner toxischen Komponenten, einer Gasreinigung zugeführt werden.

8. LITERATUR

- [1] H. Schnurer
Thermische Verfahren in der Abfallwirtschaft
VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993) 536-540.
- [2] Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Klaus Töpfer:
Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes,
Bonn, 30. November 1990.
- [3] W. Dannecker
Rauchgasreinigung an Abfallverbrennungsanlagen: Feinreinigung mit
Aktivkohlsfiltern
Vortrag anlässlich der VDI-Tagung "Prozeßführung und Verfahrenstechnik
der Müllverbrennung", 18./19. Juni 1991, Essen.
- [4] G. Pranghofer
Erfahrungen mit Gewebefiltern in der Müllverbrennung
VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993) 541-543.
- [5] Th. Stumpf, B. Morum, P.-U. Schmidt, P. Strodt
Die Herausforderung 17. BImSchV
VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) 849.
- [6] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 19
Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [7] B. Birgersson, O. Sterner, E. Zimerson
Chemie und Gesundheit
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1988).
- [8] R. Koch
Umweltchemikalien
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (2. Aufl. 1991).
- [9] W. D. Watson Jr.
Economic Consideration In Controlling Mercury Pollution.
In: J.O. Nriagu, ed.: The Biogeochemistry Of Mercury In Environment.
Amsterdam, Elsevier 1989, 41-47.
- [10] F. Scheffer, P. Schachtschabel
Lehrbuch der Bodenkunde
Enke Verlag, Stuttgart, 1984.
- [11] B. Gombos, J. Kupka
Transport, Transformation und Risiko von Quecksilber in der Umwelt
Forum Städte-Hyg. 43 (1992) 152-155.

- [12] G. Ziemacki, G. Viviano, F. Merli
Heavy Metals: Sources And Environmental Presence
Ann. Ist Super. Sanità 25 (1989) 531-536.
- [13] W. Lohrer, G. Pahlke
Luftverunreinigung durch Quecksilber
Umwelt 5 (1977) 397-400.
- [14] A. Rauhut
Quecksilberbilanz 1983-1985
Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg, 1988.
- [15] J. D. Schladot, H. W. Nürnberg
Atmosphärische Belastung durch toxische Metalle in der Bundesrepublik
Deutschland: Emission und Deposition
Jül-1776 (1982).
- [16] D. von Borstel
Das (überwundene) Quecksilberproblem der Primärzellentechnik
DECHEMA-Monographien 124 (1991) 375.
- [17] F. Sporenberg
Ermittlung von Emissionsfaktoren für die Elemente Blei, Cadmium, Quecksilber und
Zink, sowie Beurteilung der Feinststaubabscheidung bei steinkohlegefeuerten
Kraftwerken
Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 35
VDI-Verlag, Düsseldorf (1985).
- [18] K. Leonhard, M. Pabst
Rückstände aus der getrennten Erfassung von Problemmüll am Beispiel von
Quecksilber
Ber. Wassergütwirtsch. Gesundheitsingenieurwes., Tech. Univ. München, 102
(1990) 309-324.
- [19] E. Merian
Metalle in der Umwelt
Verlag Chemie, Weinheim (1984).
- [20] Mercury. Geneva, World Health Organization 1976
(Environmental Health Criterion No.1).
- [21] W. Babisch, S. Kovacic, C. Krause, J.-F. Roulet, J. L. Thron, M. Hoffmann
Quecksilberkonzentration im Blut und Urin - Vor und nach dem Legen von
Amalgamfüllungen
Zbl. Hyg. 193 (1992) 175-187.
- [22] D. Zander, U. Ewers, I. Freier, S. Westerweller, E. Jermann, A. Brockhaus
Untersuchungen zur Quecksilberbelastung der Bevölkerung:
II. Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen
Zbl. Hyg. 190 (1990) 325-334.

- [23] D. Zander, U. Ewers, I. Freier, S. Westerweller, E. Jermann, A. Brockhaus
Untersuchungen zur Quecksilberbelastung der Bevölkerung:
I. Quecksilberkonzentrationen im Urin bei Normalpersonen
Zbl. Hyg. 190 (1990) 315-324.
- [24] H. Braun, M. Metzger, H. Vogg
Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der
Abfallverbrennung
in: K. J. Thomé-Kozmiensky: Müllverbrennung und Umwelt 2
EF-Verlag, Berlin (1987).
- [25] H. Vogg
Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen
VDI-Bildungswerk BW 6636.
- [26] P. T. Williams
A Review Of Pollution From Waste Incineration
J. Inst. Water Environ. Manage 4 (1990) 26-34.
- [27] H. Vogg
Kritische Anmerkungen zur abwasserfreien Rauchgasreinigung bei
Müllverbrennungsanlagen
Müll und Abfall 16 (1984) 305-309.
- [28] H. Vogg
Rauchgasreinigungsverfahren
VDI-Bildungswerk BW 6635.
- [29] H. Hagenmaier, R. Beising
Untersuchung von Kraftwerksrauchgasen auf polychlorierte Dibenzodioxine und
Dibenzofurane
VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989) 1024-1027.
- [30] J. Haep
Verbrennung von Haus- und Industriemüll
Industriefeuerung 50 (1990) 62-71.
- [31] H. Braun, M. Metzger, H. Vogg
Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von
Müllverbrennungsanlagen - 2. Teil
Müll und Abfall 18 (1986) 89-95.
- [32] H. Braun, P. Dransfeld
Abscheidung von Quecksilber
VDI-Vortrags- und Diskussionstagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch
Verbrennung", 4./6. Dezember 1989, Baden-Baden.

- [33] F. W. Albert
Neuere Betriebserfahrungen aus der Müllverbrennungsanlage Mannheim
VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) 776-784.
- [34] D. O. Reimann
Schwermetallreduzierung im Rauchgaswaschwasser durch TMT 15 - Zugabe
Entsorgungspraxis 1-2/84.
- [35] D. O. Reimann
Reststoffe aus thermischen Abfallverwertungsanlagen
Beih. Müll Abfall 29 (1990) 12-16.
- [36] D. O. Reimann
Reststoffe und Reststoffbehandlung aus Rauchgasreinigungsanlagen
VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989) 212-220.
- [37] D. O. Reimann
Mercury Output From Garbage Incineration
Waste Management Res. 4 (1986) 45-56.
- [38] D. O. Reimann
Heavy Metals in Domestic Refuse And Their Distribution In Incinerator Residues
Waste Management Res. 7 (1989) 57-62.
- [39] H. Vogg, H. Braun, M. Metzger, J. Schneider
The Specific Role Of Cadmium And Mercury In Municipal Solid Waste Incineration
Waste Manage. & Research, 4 (1986) 65-73.
- [40] D. O. Reimann
Gemeinsame Beseitigung von Filterstäuben und Neutralisationsschlamm aus der
Rauchgaswäsche - Bamberger Modell
Tech. Mitt. 78 (1985) 268-272.
- [41] Th. Matthes
Erfahrungen mit der Quasitrocken-Rauchgasreinigung bei der Nachrüstung der
Müllverbrennungsanlage Bremen
VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) 921.
- [42] H. Braun, M. Metzger, H. Vogg
Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von
Müllverbrennungsanlagen - 1. Teil
Müll und Abfall 18 (1986) 62-71.
- [43] D. Holl
Emissionen bayerischer Müllverbrennungsanlagen mit unterschiedlichen
Rauchgasreinigungsverfahren
Tech. Mitt. 81 (1988) 382-385.

- [44] M. Eicken, W. Esser-Schmittmann, J. Lambertz, G. Ritter
Braunkohlenkoks zur Rauchgasreinigung und Reststoffminimierung von
Abfallverbrennungsanlagen
Brennst.-Wärme-Kraft 42 (1990) R37-R49.
- [45] D. O. Reimann
Multifunktionale, zukunftsorientierte Rauchgasreinigungstechniken
Brennst.-Wärme-Kraft. 43 (1991) E61-E64.
- [46] H. Hagenmaier, G. Mittelbach
Versuche zum katalytischen NO_x- und Dioxinabbau im Abgas einer
Hausmüllverbrennungsanlage
VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) 491-493.
- [47] W. Esser-Schmittmann, W. Faber, U. Lenz, K. A. Theis
Einsatz von Aktivkoks in der Umwelttechnik
Braunkohle (1990) 17-21.
- [48] J. Vicinius, R. Knoche
Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen in einer Gasreinigung
Müll und Abfall 23 (1991) 229-235.
- [49] K. Knoblauch
Das BF-Verfahren zur Rauchgasentschwefelung und NO-Reduktion
Erzmetall 33 (1990).
- [50] E. Richter, K. Knoblauch
Verfahren der Bergbauforschung zur Rauchgasentschwefelung und NO_x-Entfernung
Technische Mitteilungen 78 (1985).
- [51] R. Erath
Das Bergbau-Forschung/UHDE-Verfahren
Dokumentation Rauchgasreinigung
Sonderteil BWK 37 (1985).
- [52] N. Kostka, E. Achenbach
Zur Kinetik der adsorptiven Rauchgasentschwefelung mittels Aktivkoks
Jül-2293 (1989).
- [53] U. Neumann
Treatment Of Industrial Emissions and Waste. "Flue Gas Treatment According To
The BF/UHDE Process"
in: K. J. A. de Waal, W. J. van den Brink
Environ. Technol., Proc. Eur. Conf., 2nd, 314-322
Nijhoff Publ., Dordrecht, Netherlands (1987).
- [54] G. Häßler, P. Fuchs
Kombinierte Abgasreinigungsverfahren
VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989) 220-227.

- [55] W. Thielen, G. Thomas, J. Seipenbusch
Rauchgasreinigung mit Aktivkoks - Untersuchungen zur Auslegung eines
Kreuzstromreaktors
Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) 931-934.
- [56] B. Neukirchen
Erfahrungen beim Bau und bei der Inbetriebnahme eines Aktivkoksfilters
VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) 622-625.
- [57] P. Kuhn, K.-W. Döhl, D. Sucker, K.-H. Jahncke
Koks im Gegenstromreaktor reinigt Rauchgas
Stahl u. Eisen 110 (1990) 121-123.
- [58] B. Kassebohm, G. Wolfering
Realisierung einer weitergehenden Rauchgasreinigung durch Einsatz von Koks
VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990) 674-680.
- [59] B. Kassebohm, P. Asmuth, G. Wolfering
Möglichkeiten der weitergehenden Rauchgasreinigung hinter
Müllverbrennungsanlagen
VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989) 88-94.
- [60] W. Kast
Adsorption aus der Gasphase - Grundlagen und Verfahren
Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981) 160-172.
- [61] K. Storp
Minderung der Geruchsentwicklung durch Adsorption, Absorption und
Kondensation
VDI-Berichte 124 (1968) 11-17.
- [62] A. Mersmann, G.-G. Börger, S. Scholl
Abtrennung und Rückgewinnung von gasförmigen Stoffen durch Adsorption
In: Preprints zu "Stofftrennverfahren in der Umwelttechnik
VDI-Verlag, Düsseldorf (k. A.).
- [63] H. Krill
Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle
Staub - Reinhalt. Luft 36 (1976) 298-302.
- [64] J. Bewerunge, G. Ritter
Braunkohlenkoks zur Reinigung von Rauchgasen aus Abfallverbrennungsanlagen
VDI-Vortrags- und Diskussionstagung "Entsorgung von Sonderabfällen durch
Verbrennung", 4./6. Dezember 1989, Baden-Baden.
- [65] W. Esser-Schmittmann, U. Lenz
Gasfeinreinigung mit Braunkohlenkoks
In: Impulse zur Entwicklung metallurgischer Verfahren
Schriftenr. GDMB, 59(Impulse Entwickl. Metall. Verfahren) (1990), 159-75.

- [66] Heuter, Kreusing, Lambertz, Ritter
Herdofenkoks auf Braunkohlenbasis
Müll und Abfall 23 (1991) 141-148.
- [67] E. Richter
Aktivkokse als Adsorbentien/Katalysatoren in der Rauchgasreinigung
Chemie-Technik 19 (1990) 122.
- [68] K. D. Henning, K. Keldenich, K. Knoblauch
Mercury Removal By Activated Carbon Process
in: K. J. A. de Waal, W. J. van den Brink
Environ. Technol., Proc. Eur. Conf., 2nd, 314-322
Nijhoff Publ., Dordrecht, Netherlands (1987).
- [69] St. Krzack, W. Heschel, E. Klose, K. Socher
Zu einigen Grundlagen der Herstellung von Aktivkoks aus Niederlausitzer
Braunkohle
Energietechnik 42 (1992) 90.
- [70] G. Hausmann, H. Wefers
Sicherheitstechnik bei Aktivkoksfiltren an Abfallverbrennungsanlagen - Hinweise
und Anforderungen aus der Sicht der Störfall-Verordnung
LIS-Berichte Nr 97 (1991).
- [71] R. Egeler
Sicherheitsfragen bei adsorptiver Rauchgasreinigung mit Aktivkoks
Müll und Abfall 25 (1993) 145-155.
- [72] J. Lambertz, K.-H. Theis, G. Ritter, W. Farber
Einsatz von Braunkohlenkoks in der Umwelttechnik
Chem.-Ing.-Tech. 63(1991) 484-486.
- [73] D. Rose, D. Kupper
Untersuchungen zur adsorptiven und katalytischen Rauchgasreinigung von
Zementwerksabgasen
ZKG 44 (1991) 221-227.
- [74] G. Ritter, M. Eicken, M. Erken, G. W. Felgener, F.-J. Menge
Verfahren zum Aufarbeiten von mit Schwermetall beladenen Aktivkohlen.
Eur. Pat. Appl. EP 0 411 412 (1991).
- [75] H. Krause
Verfahren und Anlage zur Rückgewinnung von Schwermetallen aus Abfällen
Ger. Offen. DE 41 27 506 (1992).
- [76] J. Ritter
Verfahren zur Reinigung von Abgasen, insbesondere aus Abfallverbrennungsanlagen
Ger. Offen. DE 40 12 887 (1992).

- [77] W. Thielen, J. Becker, H. Niepel
Verbrennung von mit Schadstoffen beladenem Aktivkoks
VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993) 608-613.
- [78] H. Jüntgen, J. Reichenberger
Reaktivierung von Aktivkohle
Chem.-Ing.-Tech. 49 (1977) 159.
- [79] Z. Stankiewicz, H. Schreiner
Direkte elektrische Erwärmung der Aktivkohle
Chem.-Ztg. 114 (1990) 379-381.
- [80] B. M. von Vliet
The Regeneration Of Activated Carbon
J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 91 (1991) 159-167.
- [81] J. M. Cohen, J. N. English
Active Carbon Regeneration
AIChE Symp. ser. 70 (1974) 326-338.
- [82] H. Heller, G. Dänekamp
Vorrichtung und Verfahren zum Desorbieren von Aktivkohle
Eur. Pat. Appl. EP 0 460 244 (1991).
- [83] T. Watanabe, H. Tanaka
Regenerierungsmethode von kohlenstoffhaltigem Absorptionsmittel, das bei der
Behandlung von Rauchzügen benutzt wird
Ger. Offen. DE 38 21 579 (1989).
- [84] C. Marnet, U. Schoop, G. Ritter
Die Verbrennung von Braunkohlenkoks (HOK) aus Rauchgasreinigungsanlagen
VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989) 199-207.
- [85] A. Stock
Jodkohle als Schutz vor Quecksilberdampfvergiftung
Angew. Chem. 47 (1934) 64.
- [86] K. D. Henning, H. Ruppert, K. Keldenich, K. Knoblauch
Imprägnierte Aktivkohlen zur Quecksilber-Entfernung
WLB "Wasser, Luft und Betrieb" 31 (1987) 38-42.
- [87] Y. Matsumura
Adsorption Of Mercury Vapor On The Surface Of Activated Carbons Modified By
Oxydation Or Iodization
Atmos. Environ. 8 (1974) 1321-1327.
- [88] H. Vogg, H. Braun
Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber und organischen Stoffen aus
Rauchgasen einer Verbrennungsanlage.
Eur. Pat. Appl. EP 0 289 809 (1988).

- [89] J. Degel, K.-D. Henning, J. Klein, K. Wybrands
Verfahren zur Herstellung von mit Elementarschwefel imprägnierten
kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln
Ger. Offen. DE 32 29 396 (1984).
- [90] E. Schnegula, J. Giebelhausen, D. Riedel, S. Kämpfel
Adsorptionsmittel zur Entfernung von Quecksilber
Ger. (East) DD 283 278 (1990).
- [91] K. D. Henning, K. Keldenich, K. Knoblauch, J. Degel
Impregnated Activated Carbon For Mercury Removal
Gas. Sep. Purif. 2 (1988) 20-22.
- [92] Y. Otani, H. Emi, C. Kanaoka, I. Uchijima, H. Nishino
Removal Of Mercury Vapor From Air With Sulfur-Impregnated Adsorbents
Environ. Sci. Technol. 22 (1988) 708-711.
- [93] H. Suchenwirth
Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von Schadstoffen.
Eur. Pat. Appl. EP 0 454 885 (1991).
- [94] L. Daza, S. Mendioroz, J. A. Pajares
Mercury Adsorption By Sulfurized Fibrous Silicates
Clays Clay Miner. 39 (1991) 14-21.
- [95] H. Krill, H. Wirth, G. Rittinger, V. Hohmann
Verfahren zum Entfernen von Quecksilber
Ger. Offen. DE 26 03 807 (1977).
- [96] H. Suchenwirth
Mittel und Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von Schwermetallen
und ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel
Eur. Pat. Appl. EP 0 367 148 (1990).
- [97] R. Meij
A Sampling Method Based On Activated Carbon For Gaseous Mercury In Ambient
Air And Flue Gases
Water, Air, Soil, Poll. 56 (1991) 117-129.
- [98] R. Dumarey, R. Dams, J. Hoste
Comparison Of The Collection And Desorption Efficiency Of Activated Charcoal,
Silver, and Gold For The Determination Of Vapor-Phase Atmospheric Mercury
Anal. Chem. 57 (1985) 2638-2643.
- [99] H. Vogg, H. Braun, M. Metzger, A. Merz
Verfahren zur Rückhaltung von Quecksilber aus Rauchgasen einer
Verbrennungsanlage
Eur. Pat. Appl. 0 289 810 (1988).

- [100] Z. F. Xiau, J. Munthe, O. Lindqvist
Sampling And Determination Of Gaseous And Particulate Mercury In The
Atmosphere Using Gold-Coated Denuders
Water, Air, Soil, Poll. 56 (1991) 621-630.
- [101] F. Gerstner
Die quantitative Bestimmung kleinster Quecksilbermengen und ihre Anwendung auf
verschiedene Probleme
Dissertation, TH Karlsruhe (1931).
- [102] M. A. Butler, A. J. Ricco, R. J. Baughman
Hg Adsorption On Optically Thin Au Films
J. Appl. Phys. 67 (1990) 4320-4326.
- [103] V. Siemens
Versuche zur diffusionskontrollierten Voranreicherung von Quecksilberspezies in
Abgasen
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1989).
- [104] N. N.
Verfahren zur trockenen Reinigung von quecksilberhaltigen Gasen, insbesondere
Abgasen, thermischer Prozesse
Ger. Offen. DE 29 48 305 (1981).
- [105] J. Wernisch
Verfahren, Einrichtung und Filter zum Abscheiden von Hg-Dampf aus Gasen
Ger. Offen. DE 41 31 811 (1992).
- [106] T.-Y. Yan
Verfahren zum Abtrennen von Quecksilber aus einem Abfallstrom und Verfahren
zum Herstellen eines Adsorbtionsmittels hierfür
Ger. Offen. DE 41 16 890 (1991).
- [107] T.-Y. Yan
Removal Of Mercury From Fluids By Contact With Activated Zeolite A
PCT Int. Appl. WO 91/04096 (1991).
- [108] V. Krivan, H. F. Haas
Prevention Of Loss Of Mercury(II) During Storage Of Dilute Solutions In Various
Containers
Fresenius Z. Anal. Chem. 332 (1988) 1-6.
- [109] C. B. S. Senger, A. Kramer
Sampling And Analytical Techniques For The Determination Of Mercury And Its
Compounds In The Environment - A Review
Indian J. Environ. Prot. 11 (1991) 843-852.

- [110] B. Hall, O. Lindqvist, E. Ljungström
Mercury Chemistry In Simulated Flue Gases Related To Waste Incineration
Conditions
Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 108-111.
- [111] B. Hall, P. Schager, O. Lindqvist
Chemical Reactions Of Mercury In Combustion Flue Gases
Water, Air, Soil, Poll. 56 (1991) 3-14.
- [112] P. Schager
The Behaviour Of Mercury In Flue Gas
Report OOK 90:07
Department Of Technology And University Of Göteborg, Göteborg (1990).
- [113] Handbook of Chemistry and Physics, 65th Edition
CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1984).
- [114] A. Buekens
Analyse flüchtiger Schwermetalle im Rauchgas
in: K. J. Thomé-Kozmiensky: Müllverbrennung und Umwelt
EF-Verlag, Berlin (1985) 335-360.
- [115] J. G. T. Bergström
Mercury Behaviour In Flue Gases
Waste Management & Research 4 (1986) 55-64.
- [116] H. Gutberlet, A. Spiesberger, F. Kastner, J. Tembrink
Zum Verhalten des Spurenelementes Quecksilber in Steinkohlefeuerungen mit
Rauchgasreinigungsanlagen
VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992) 636-641.
- [117] H. Jüntgen
Technische Sorptionsverfahren zur Reinhaltung der Luft: Grundlagen der
Adsorption
Staub-Reinhalt. Luft 36 (1976) 281-287.
- [118] IUPAC
Manual Of Symbols And Terminology For Physicochemical Quantities And Units
Butterworths, London (1971).
- [119] H. v. Kienle, E. Bäder
Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1980).
- [120] H. Wirth
Eigenschaften und Auswahlkriterien für Adsorptionsmittel
Staub-Reinhalt. Luft 36 (1976) 288.

- [121] W. Kast
Adsorption aus der Gasphase
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1988).
- [122] M. Zogg
Wärme- und Stofftransportprozesse
Otto Salle Verlag, Frankfurt (1983).
- [123] F. J. Weißenhorn
Kinetik und Gleichgewicht bei der Aktivkohle-Adsorption
Chemiker-Ztg. 108 (1984) 144-146.
- [124] M. Jaroniec, J. Choma
Theory Of Gas Adsorption On Structurally Heterogeneous Solids And Its
Application For Characterizing Activated Carbons
Chem. Phys. Carbon 22 (1989) 197-243.
- [125] H. J. Kreuzer
Thermal Desorption Kinetics
Langmuir 8 (1992) 774-781.
- [126] W. Gans
Gleichgewicht und Kinetik bei der Adsorption organischer Dämpfe an Aktivkohle
VDI-Verlag, Düsseldorf (1986).
- [127] F. Pratsch
Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhaltiger
Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur
Dissertation RWTH Aachen (1977).
- [128] H. Mitschke
Untersuchungen zur DampfadSORPTION chlorierter C₂-Kohlenwasserstoffe an
Aktivkohlen und Adsorberpolymeren
Dissertation TH "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg (1991).
- [129] K. Pilchowski, F. Dames, F. Wolf
Zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten in Festkörpern aus Sorptionsdaten
Kolloid-Z. u. Z. für Polymere 225 (1968) 6-15.
- [130] S. Haep, P. Neumann, K.-G. Schmidt
Grundlagen zur Quecksilberabscheidung an Aktivkohlen
Industriefeuerung 55 (1992) 61-67.
- [131] A. S. Michaels
Simplified Method Of Interpreting Kinetic Data In Fixed-Bed Ion Exchange
Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 1922-1930.

- [132] W. F. Hemminger, H.K. Cammenga
Methoden der Thermischen Analyse
Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [133] C. E. Mortimer
Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1980).
- [134] G. Wedler
Lehrbuch der Physikalischen Chemie
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985).
- [135] K. H. Hohmann
Reaktionskinetik
Steinkopff Verlag, Darmstadt (1975).
- [136] Z. Quanqin, L. Jinxiang, Z. Dianguo
Two New Methods Of Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data
Thermochemica Acta 135 (1988) 187-191.
- [137] Reich-Walber, Firma Rheinbraun, persönliche Mitteilung.
- [138] A. F. Hollemann, E. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage
de Gruyter, Berlin (1976).
- [139] G. Modolo, persönliche Mitteilung.
- [140] W. Große Bley
Quantitative Gasanalyse mit dem Quadrupol-Massenspektrometer: Möglichkeiten
und Grenzen
Vakuum-Technik 38 (1989) 9-17.

9. NOMENKLATUR

Formelzeichen

c	Konzentration	[mg/m ³]
c ₀	Eingangskonzentration	[mg/m ³]
c _s	Sättigungskonzentration	[mg/m ³]
c(t)	Konzentration am Adsorberausgang zur Zeit t	[mg/m ³]
h _{MTZ}	Höhe der Massentransferzone	[cm]
h _{Ads}	Höhe der Adsorbenschicht	[cm]
k	Geschwindigkeitskonstante	[1/min]
m _a	Masse des Adsorptionsmaterials	[g]
m _j	adsorbierte Menge des Adsorptivs j	[g]
n	Freundlich-Exponent	
p	Partialdruck	[mbar]
r	Kornradius	[cm]
t	Zeit	[s],[min],[h]
t _D	Durchbruchzeit	[s],[min],[h]
t _H	halbe Durchbruchzeit (c/c ₀ =0,5)	[s],[min],[h]
t _s	Sättigungszeit	[s],[min],[h]
v	Reaktionsgeschwindigkeit	[mg/min]
v _{MTZ}	Wanderungsgeschwindigkeit der Massentransferzone	[cm/s]
τ	dimensionsloser Zeitparameter	
A	Frequenzfaktor	[1/min]
D	Diffusionskoeffizient	[cm ² /s]
E _A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
F _s	Symmetriefaktor	
F _U	Umsetzungsgrad	
K _{BET}	BET-Konstante	
K _F	Freundlich-Konstante	[m ³ /g]
K _H	Henry-Konstante	[m ³ /g]
K _L	Langmuir-Konstante	[m ³ /g]
R	Korrelationskoeffizient	
T	absolute Temperatur	[K]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[l/h]
X	Beladung	[g/g]

X_{mon}	Beladung bei monomolekularer Bedeckung	[g/g]
X_D	Durchbruchbeladung	[g/g]
X_{Gl}	Gleichgewichtsbeladung	[g/g]
X_s	Sättigungbeladung	[g/g]

Abkürzungen

DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differenzierte Thermogravimetrie
FI	Durchflußanzeige
FIC	Durchflußmessung mit Regelung
HOK	Herdofenkoks
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
MS	Massenspektrometrie
MTZ	Massentransferzone
MZ	Massenzahl
PE	Polyethylen
PI	Druckanzeige
RT	Raumtemperatur
TA	Thermoanalyse
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TE	Toxizitätsäquivalent
TG	Thermogravimetrie
TR	Temperaturaufzeichnung
TRC	Temperaturaufzeichnung und Regelung

Die praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von Februar 1990 bis Dezember 1993 am Institut für Chemische Technologie des Forschungszentrums Jülich GmbH durchgeführt.

Meinem geschätzten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Erich Merz gilt mein besonderer Dank für die interessante Aufgabenstellung, Betreuung und Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Bernhard Fell danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Helmut Hackfort danke ich für die intensive Betreuung der Arbeit.

Bei Herrn Henk Vijgen bedanke ich mich für die unzähligen Messungen am ICP, sowie für das Verbreiten guter Laune.

Herrn Joachim Borchardt und Herrn Bernd Severit möchte ich für die tatkräftige Unterstützung danken, die mir zu Teil wurde, wann immer ich sie benötigte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Wolfgang Frommelt[†]. Einmal für die besondere Hilfe beim Aufbau der Apparaturen. Dann aber auch für ungezählte, anregende, dienstliche und private Gespräche, für die er immer Zeit fand.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des ICT und der KFA, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Jül-2946

Juli 1994

ISSN 0944-2952