



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2026

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22567N / 22567 N

## Entwicklung einer Prüfmethode zur Ermittlung der technischen Adsorptionskapazitäten von Hochleistungssorbentien für elementares Quecksilber

**Laufzeit:**

01.08.2022 – 30.11.2025

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)  
Forschungsabteilung Luftreinhaltung & Gasreinigung

Universität Duisburg-Essen  
Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik  
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik

# Schlussbericht vom 18.03.2026

zum IGF-Vorhaben FKZ 01IF22567N

## Thema

Entwicklung einer Prüfmethode zur Ermittlung der technischen Adsorptionskapazitäten von Hochleistungs-sorbentien für elementares Quecksilber

## Berichtszeitraum

01.08.2022 bis 30.11.2025

## Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.  
Bliersheimer Str. 58-60  
47229 Duisburg

## Forschungseinrichtung(en)

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA)  
Bliersheimer Str. 58-60  
47229 Duisburg

Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) der Universität Duisburg-Essen  
Lotharstraße 1  
47057 Duisburg

Platz für ein Logo

## Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse .....</b>  | <b>3</b>  |
| 1.1      | AP_IUTA_1: Vorbereitende Maßnahmen / Vorversuche.....   | 3         |
| 1.2      | open-loop (ol) / AP_IUTA_2 bis AP_IUTA_4.....   | 4         |
| 1.3      | Closed-loop (cl) / AP_IUTA_2 bis AP_IUTA_4.....   | 15        |
| 1.4      | AP_IUTA_5: Ermittlung von Kennzahlen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Hochleistungssorbentien für PAK.....  | 27        |
| 1.5      | AP_TVT_1: Vorbereitende Maßnahmen .....   | 27        |
| 1.6      | AP_TVT_2: Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme der Prüfapparatur für Granulat und Pellets .....  | 32        |
| 1.7      | AP_TVT_3: Prüfmetho-denentwicklung für Granulat und Pellets .....   | 39        |
| 1.8      | AP_TVT_4: Untersuchungen zum dynamischen Verlauf der Hg-Adsorption an Granulat und Pellets .....  | 43        |
| 1.9      | AP_TVT_5: Ermittlung von Kennzahlen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Hochleistungssorbentien als Granulat und Pellet.....   | 54        |
| <b>2</b> | <b>Verwendung der Zuwendung.....</b>  | <b>56</b> |
| <b>3</b> | <b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....</b>  | <b>56</b> |
| <b>4</b> | <b>Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten .....</b> | <b>57</b> |
| <b>5</b> | <b>Wissenstransfer in die Wirtschaft .....</b>  | <b>57</b> |
| <b>6</b> | <b>Durchgeführte Transfermaßnahmen.....</b>   | <b>58</b> |
| <b>7</b> | <b>Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit .....</b>  | <b>58</b> |
| <b>8</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>   | <b>59</b> |

## 1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten und die erzielten Ergebnisse werden getrennt für die Forschungseinrichtungen dargestellt. Dies ist sinnvoll, da am IUTA Pulveraktivkohlen (PAK) untersucht wurden, am TVT Granulate und Pellets. In der ursprünglichen Planung diente diese Vorgehensweise der Arbeitsteilung unter der Annahme, dass die erarbeiteten Festlegungen hinsichtlich geometrischer Ausgestaltung der Apparaturen und der Prozessparameter auf die jeweils anderen Applikationen übertragbar seien und in allen Applikationen identische AK-Qualitäten untersucht werden sollten. Es zeigte sich jedoch, dass diese Vorgehensweise nicht dem Marktbedarf entsprochen hätte. Deshalb wurden in Abstimmung mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses (PA) entsprechend der industriellen Anforderungen individuelle Lösungen erarbeitet.

### 1.1 AP\_IUTA\_1: Vorbereitende Maßnahmen / Vorversuche

Im AP\_IUTA\_1 wurde die Fluidisierung der PAK untersucht. Aus den Ergebnissen sollte die Dimensionierung der Wirbelschicht abgeleitet werden. Die Untersuchungen zeigten, dass mit der verfügbaren und für den Umgang mit Quecksilber geeigneten Laborausstattung sich keine stabile Wirbelschicht einstellen ließ:

- Zur Begrenzung des Reaktionsraums sollten Fritten aus Quarzglas verwendet werden. Es zeigte sich, dass die PAK so fein ist, dass diese mit den Fritten nicht zurückgehalten werden konnte.
- Die Verwendung von Faserfiltern ist nicht möglich, weil es für diese aus den Werkstoffen Quarzglas, PTFE oder PFA keine geeigneten Filterhalter gibt und der Druckverlust durch die Ablagerungen von Partikeln zwischen den Fasern zunächst über die Versuchszeit ansteigt. Dies impliziert instationäre Prozessparameter über die Versuchsdauer.
- Die Ventile der MFC öffnen nicht stoßfrei. Beim Öffnen der Ventile lagert sich ein nicht definierbarer Anteil der PAK an den Wandungen der Fluidisierungszone ab.

Für die ausführliche Darstellung der Untersuchungen wird auf den Zwischenbericht 2022 verwiesen.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde eine alternative Vorgehensweise entwickelt. Die Fluidisierung des PAK-Bettes wird durch die Mischung von PAK mit Quarzsand simuliert. Es wurde durch Mehrfachmessungen nachgewiesen, dass elementares Quecksilber nicht an Quarzsand adsorbiert.

Da nicht wie ursprünglich geplant in beiden Forschungseinrichtungen dieselben AK-Qualitäten untersucht wurden, wurde am IUTA für PAK sowohl ein Versuchsstand zur Messung von Durchbruchkurven (im open-loop) als auch einer zur Messung von Abklingkurven (im closed-loop) entwickelt und aufgebaut. Deshalb werden im Folgenden die durchgeführten Arbeiten und die erzielten Ergebnisse entsprechend der Arbeitspakete zunächst getrennt für den open-loop und den closed-loop dargestellt

Eine weitere wesentliche Änderung zum Antrag besteht darin, dass auf Wunsch der Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses für die Untersuchungen mit PAK Prozesstemperaturen zwischen 120° und 200 °C realisiert werden sollten. Klassische Festbettadsorber, in denen Granulate und Pellets verwendet werden, werden bei deutlich niedrigeren Betriebstemperaturen eingesetzt, siehe Arbeiten der Forschungseinrichtung TVT.

## **1.2 open-loop (ol) / AP\_IUTA\_2 bis AP\_IUTA\_4**

### **1.2.1 AP\_2: Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme der Prüfapparaturen für PAK im open-loop**

#### **1.2.1.1 Kolonne zur Aufnahme des Sorbensbetts**

Zur Aufnahme des Sorbensbetts wurde eine modular aufgebaute Kolonne verwendet. Diese besteht aus Röhren (15 cm Höhe) aus Quarzglas mit Gewinde und aus Verbindern aus PTFE. Zur optimalen Ausnutzung der Höhe wurden die Röhren am Ein- und am Auslauf mit 90°-Bögen und Gewinden GL 14 versehen.

Zur Vergleichmäßigung der Strömung wird eine Glasfritte zwischen dem Einlaufmodul und dem darauffolgenden Glasrohr eingebaut. Der Durchmesser der Fritte entspricht dem Innendurchmesser der PTFE-Verbinde, so dass die Fritte ideal so in den Dichtungsring des Verbinders gedrückt werden kann, dass sie bündig abschließt. Diese Anordnung dient auch als Boden für das Sorbensbett.

Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnung der Materialien bei Erhöhung der Temperatur müssen die Fritten abströmseitig durch Dichtungen abgestützt werden. Der Innendurchmesser der Dichtungen ist etwas kleiner als der Durchmesser der Fritten, so dass dadurch die Strömung etwas eingezogen wird. Dieser Effekt wurde nicht quantifiziert.

Im Auslaufmodul ist mittig eine Temperaturmessung eingebracht, so dass die Betttemperatur überwacht werden kann. Die Temperatur wird punktuell protokolliert.

Die Verwendung einer modularen Kolonne wurde durch die Notwendigkeit initiiert, dass sichergestellt werden muss, dass Kontaminationen der Anlage mit PAK durch das Putzen der Anlagenteile vollständig beseitigt werden. Bei einem Eintrag von PAK in die Fritte ist dies nicht mehr gegeben. Der modulare Aufbau ermöglicht die Entsorgung der Fritte, ohne dass gleichzeitig das umhüllende Glas entsorgt werden muss.

Zur Einstellung der vorgegebenen Prozesstemperatur befindet sich die Kolonne in einem Thermoofen.

#### **1.2.1.2 open-loop-Versuchsstand**

Die Prinzipskizze des Versuchsstands zur Aufnahme von Durchbruchskurven im open loop ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Darstellung zeigt die finale Anordnung der Anlage. Für die Gasleitungen wurden Schläuche aus PTFE/PFA verwendet.

Das Prozessgas wird aus Stickstoff und Druckluft entsprechend dem vorgegebenen Sauerstoffgehalt gemischt und anschließend mit Quecksilber beladen. Zur Generierung des gasförmigen Quecksilbers wird temperiertes, flüssiges Quecksilber mit Druckluft überströmt. Anschließend wird der Gasstrom definiert abgekühlt, so dass entsprechend der Kühltemperatur eine konstante Hg-Konzentration im Hg-Trägergasstrom und damit im Prozessgas eingestellt werden kann.

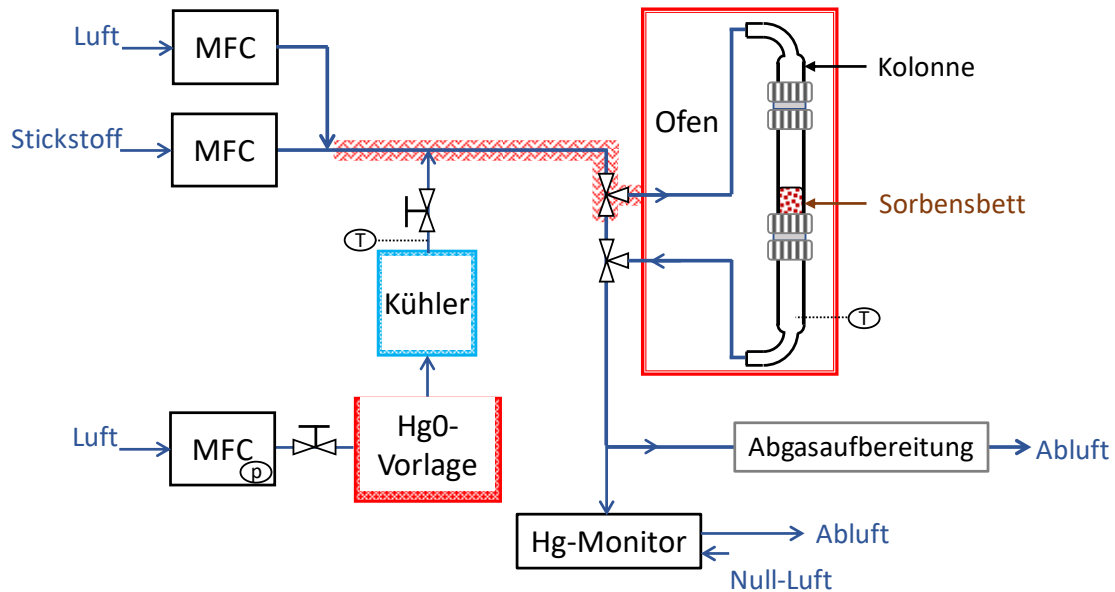


Abbildung 1: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zur Messung von Durchbruchkurven

Die Überwachung der Quecksilberkonzentration erfolgt kontinuierlich mit dem Hg-Monitor VM3000 der Fa. Mercury Instruments. Das zur Anwendung kommende Messprinzip ist die Kaltdampf-Atomadsorptionspektrometrie (AAS). Damit kann die Konzentration von gasförmigem elementarem Quecksilber gemessen werden. Für die Versuche im open-loop-Betrieb wurde der Messbereich des Hg-Monitors auf 0 ... 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$  eingestellt. Angezeigt werden Hg-Konzentrationen bis 3.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ .

Zunächst wird das konditionierte Prozessgas über einen Bypass direkt dem Analysator zugeleitet. Im Bypassbetrieb wird die Hg-Rohgaskonzentration gemessen. Nach Einstellung der vorgegebenen Hg-Konzentration auf konstantem Niveau wird mittels zweier 3-Wege-Ventile der Bypasspfad geschlossen und der Prozessgaspfad durch die Kolonne geleitet. Nach Austritt aus der Kolonne wird das Gas wiederum dem Hg-Monitor zugeführt. Im Kolonnenbetrieb wird die Quecksilberkonzentration im Reingas gemessen.

Vor Abgabe des Prozessgases in den Laborabzug wird das Gas durch eine Abgasaufbereitung geleitet. Diese besteht aus zwei Aktivkohleschüttungen und einer Wasserflasche, die mit VE-Wasser befüllt ist. Das Abgas aus dem Hg-Monitor wird ebenfalls mittels Aktivkohle vor Abgabe in den Laborabzug gereinigt (nicht dargestellt).

Zur Realisierung einer konstanten Prozesstemperatur im Sorbensbett ist die Kolonne in einem Thermoofen untergebracht. Das Prozessgas wird bis zur Zudosierung des Quecksilbergases über einen Heizschlauch und dahinter mittels Heizband auf die Prozesstemperatur vorgeheizt.

### 1.2.1.3 Optimierungsmaßnahmen open-loop

#### Beheizung der Kolonne

Der erste Anlagenaufbau sah die Beheizung der Kolonne mittels Heizmantel vor. Der Heizmantel wurde favorisiert, weil die Höhe des Heizmantels die dreifache Glasrohrhöhe plus Ein- und Auslaufmodul abdeckte. Damit war eine ausreichende Anström- und Abströmstrecke (5 x D) gegeben. Für diesen Aufbau ist die Höhe des alternativ zur Verfügung stehenden Thermoofens nicht ausreichend.

Zur Absicherung der Temperaturkonstanz wurde ein umfangreiches Messprogramm durchgeführt. Die Messstellen befanden sich oberhalb, unterhalb und in Höhe des Sorbensbetts und an drei Punkten entlang des Umfangs. Es zeigte sich, dass die Temperaturunterschiede entlang der Kolonnenhöhe aber vor allem innerhalb einer Position über den Querschnitt inakzeptabel hoch waren. Deshalb wurden drei kürzere Heizmäntel beschafft, so dass für jeden Kolonnenabschnitt ein separater Heizmantel eingesetzt werden konnte. Leider musste festgestellt werden, dass mit den kurzen Heizmänteln eine noch schlechtere Temperierung der Kolonne als mit dem großen Heizmantel erreicht werden konnte. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Dauer des Bypassbetriebs einen entscheidenden Einfluss auf die Temperatur an und in der Kolonne hatte.

Da die Prozesstemperatur ein wesentlicher Parameter ist, ist die Temperaturkonstanz in einem engen Rahmen sicherzustellen. Deshalb wurde entschieden, doch den Thermoofen einzusetzen. Damit musste die Kolonnenhöhe reduziert werden. Dies wurde über die individuelle Anfertigung von Modulen für die Ein- und die Auslaufstrecke realisiert.

### **Reduktionseinheit**

Es ist bekannt, dass bei der Adsorption von elementarem Quecksilber an Aktivkohle es je nach Aktivkohlequalität auch zur Oxidation eines Hg(0)-Anteils kommen kann. Um auch oxidierte Hg-Anteile im Gas zu erfassen, müssen diese vor Eintritt in die Messzelle wieder reduziert werden.

Eine zur Reduktion von Quecksilber im Laborbereich etablierte Methode ist die Verwendung eines trockenen Reduktionsmittels. Dieses wurde von der Fa. IAS GmbH für die Generierung von Kalibriergas entwickelt und wird als Feststoffschüttung bei 180 °C eingesetzt. Mit diesem Material wurden einige Vergleichsmessungen durchgeführt, die durch Messungen ohne Reduktionseinheit ergänzt wurden. Dazu wurde die Feststoffschüttung im Ofen unmittelbar hinter der Kolonne positioniert.

Leider musste festgestellt werden, dass es nach einiger Zeit zu einem deutlich verzögerten Abklingen der Hg-Konzentration im Reingas nach Abschalten der Hg-Dosierung kam. Der Verdacht liegt nahe, dass es über die Standzeit zur Adsorption von Quecksilber an der Materialoberfläche bis zur Sättigung dieser gekommen war. Da hierzu keine Betriebserfahrungen vorliegen, müsste das Material aus wissenschaftlicher Sicht für jeden Versuch erneuert werden. Das ist aus wirtschaftlicher und aus ökologischer Sicht nicht umsetzbar.

Die alternative Labormethode zur Reduktion von Quecksilber-Verbindungen ist die Verwendung einer SnCl<sub>2</sub>-Lösung. Diese wird immer für jeden Versuch frisch angesetzt. Das Gas wird über ein Tauchrohr in die Flüssigkeit geleitet, der Auslass befindet sich am Kopf des Gefäßes. Nachteilig bei der Verwendung dieses flüssigen Reduktionsmittels ist der erhöhte Heiz- und Kühlbedarf. Das Gas muss bis zum Eintritt in das Gefäß mit Reduktionslösung auf Betriebstemperatur gehalten werden, um die Adsorption von Hg-Verbindungen an den Schläuchen zu verhindern. Gleichzeitig führt die hohe Temperatur zum Verdampfen der Flüssigkeit. Dieser Flüssigkeitseintrag muss zum Schutz des nachfolgenden Hg-Monitors durch eine gezielte Kondensation minimiert werden. Die Betriebstemperatur des Hg-Monitors beträgt ca. 30 °C. Das Gas sollte deshalb auf unter 15 °C abgekühlt werden, um einen Abstand zum Taupunkt von mindestens 15 K sicherzustellen. Dies wurde durch den Einsatz einer doppelwandigen Flasche realisiert, die an einen Wasserkühler angeschlossen wurde. Danach durchströmt das Gas eine Leerflasche, um den Mitriss von Flüssigkeitströpfchen zu verhindern.

Der Einsatz der Reduktionseinheit ist optional.

### 1.2.2 AP\_3: Prüfmethodenentwicklung für PAK im open-loop

Basis für alle Untersuchungen mit PAK ist die „Verdünnung“ des PAK-Festbetts mit Quarzsand als Inertstoff. Dieser Vorgehensweise liegt die Überlegung zugrunde, dass der Inertstoff die PAK-Partikel vereinzelt, indem diese über ein im Verhältnis zum Volumen der eingewogenen PAK-Menge deutlich größeres Volumen verteilt werden. Gleichzeitig erfolgt eine Stabilisierung der PAK in der Schüttung. Ein Austritt von PAK aus der Schüttung konnte erst bei Einwaagen von > 200 mg auf 50 g Quarzsand beobachtet werden.

Es wurden Untersuchungen zum Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Adsorption durchgeführt. Eine systematische Abhängigkeit konnte nicht festgestellt werden.

Entgegen der im Antrag als Basis für die Kalkulation der benötigten Personenmonate genannte Anzahl von 4 PAK-Qualitäten standen zu Beginn der Arbeiten 7 verschiedene PAK-Qualitäten zur Verfügung. Auf Basis der mit dem PA geführten Gespräche wurden im weiteren Verlauf der Projektarbeiten von den Aktivkohleanbietern 5 weitere PAK-Qualitäten sowie Modifikationen von bereits untersuchten Proben zur Verfügung gestellt. Die Benennung dieser Proben erfolgt mit dem Kürzel HLS (für Hochleistungssorbentz) und einer fortlaufenden Nummer entsprechend dem Probeneingang. Imprägnierchemikalie, -verfahren und -menge sowie der Anbieter werden mit Rücksicht auf die Wettbewerbssituation, in der die Anbieter stehen, nicht genannt und sind zum Teil auch nicht bekannt.

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass für die Prüfmethode eine für alle Qualitäten geltende Einwaage definiert wird, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sehr einfach gewährleisten zu können. Es zeigte sich jedoch, dass die Adsorptionskapazitäten und das Adsorptionsverhalten der unterschiedlichen Qualitäten stark voneinander abwichen. Mit Rücksicht auf die Versuchsdauer wurden deshalb auf die Leistungsfähigkeit der jeweiligen PAK angepasste Einwaagen durch Vorversuche ermittelt.

Zur Überprüfung der PAK-Verteilung im Festbett wurde der Einsatz eines Lichtmikroskops getestet. Leider war es nicht möglich, die PAK-Sand-Mischung auf für die mikroskopischen Untersuchungen geeignete Probenträger zu fixieren, so dass keine Aussagen darüber getroffen werden können, ob die Probenherstellung (Vermischen von PAK und Quarzsand durch Schütteln, Intensität und Dauer des Schüttelns) einen Einfluss auf die Verteilung des PAKs im Festbett hat.

#### 1.2.2.1 Versuchsablauf

Der final festgelegte Versuchsablauf war wie folgt:

1. Festlegung der Betriebsparameter und Berechnung der daraus resultierenden MFC-Einstellungen
2. Vorbereitung der Proben und Einbau der befüllten Kolonne in den Versuchsaufbau
3. Überprüfen der Dichtigkeit des Systems
4. Start des Aufheizvorgangs im Kolonnenbetrieb mit Durchströmen der Kolonne mit Trägergas
5. Nach Erreichen der Solltemperatur Dosierung von Quecksilber im Bypassbetrieb: Aufnahme Hg-Rohgaskonzentration
6. Start der Adsorption durch Umschalten von Bypass- auf Kolonnenbetrieb  
Standarddauer der Adsorption: 4 h; je nach Versuchsziel wurden für einzelne Versuche andere Versuchsdauern gewählt

7. Ende der Adsorptionsphase durch Umschalten von Kolonnen- auf Bypassbetrieb; Kontrolle der Hg-Rohgaskonzentration
8. Ausschalten der Quecksilberdosierung und Spülen der Leitungen mit Trägergas
9. Start der Desorption durch Umschalten von Bypass- auf Kolonnenbetrieb
10. Ende des Versuchs nach Absinken des Hg-Messwerts auf  $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$

Die Hg-Konzentrationsmesswerte werden elektronisch online „geloggt“ und gespeichert. Alle anderen Daten werden manuell protokolliert. Zusätzlich wird auch der Hg-Wert stichpunktartig manuell protokolliert. Abbildung 2 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Hg-Konzentration über die Messdauer. Die unterschiedlichen Aktionen sind als Umschaltunkte mit blauen Punkten markiert.

In der Legende sind angegeben: PAK-Bezeichnung\_Masse PAK in mg\_Masse QS in g\_Temperatur in °C.

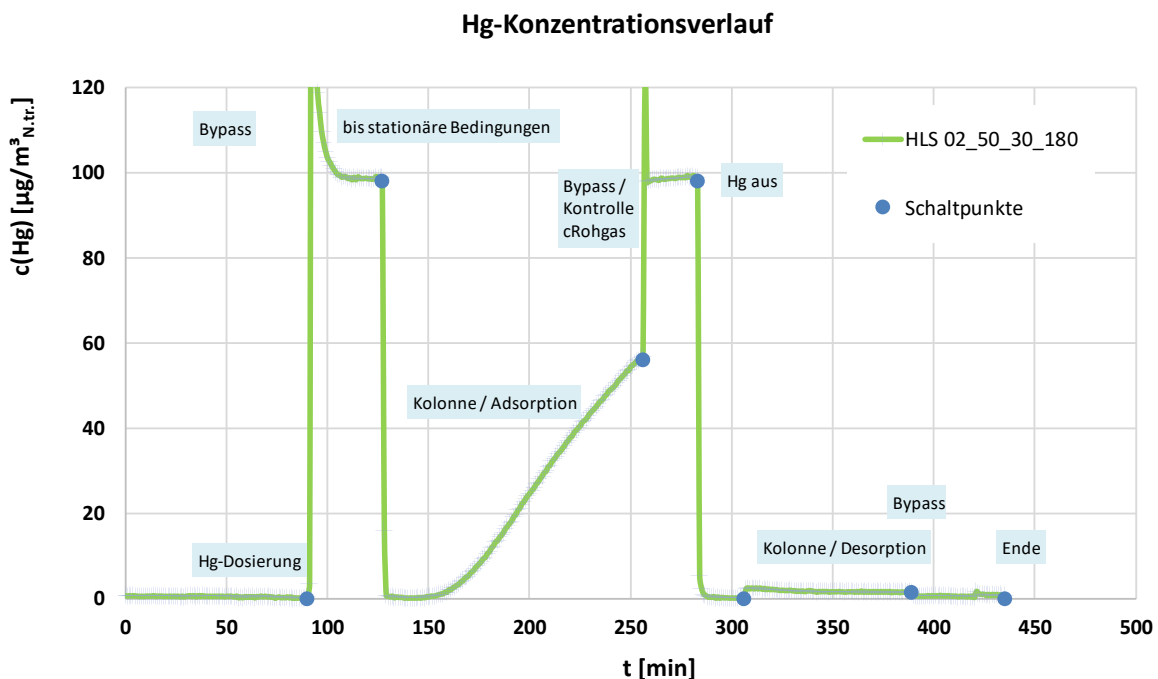


Abbildung 2: zeitlicher Verlauf der Hg-Konzentration über der Messdauer; Quecksilberkonzentrationen als Minutenmittelwerte, Messung vom 07.08.2024, Legendeneintrag: PAK-Bezeichnung\_Masse PAK in mg\_Masse QS in g\_Temperatur in °C

### 1.2.2.2 Hg-Dosierung

Zur Einstellung der gewünschten Quecksilberkonzentration wird elementares, flüssiges Quecksilber in einem temperierten Glaskolben bevorratet und mit einem kleinen Druckluftstrom überströmt. Anschließend wird dieser Dosierstrom definiert gekühlt, so dass die Quecksilberkonzentration im Gas hinter dem Kühler und vor dem Übergabepunkt der Gleichgewichtskonzentration bei den gegebenen Prozessbedingungen (T und p) entspricht. Über die Volumenströme von Prozessgas und Hg-Dosierung kann so die Quecksilberkonzentration im Prozessgasstrom auf konstantem Niveau eingestellt werden.

Während die Temperatur des Dosierstroms durch den Kühler konstant gehalten werden kann, ergibt sich der Druck am Übergabepunkt aus den Druckverlusten der nachfolgenden Anlagenkomponenten und variiert dementsprechend zwischen Bypassbetrieb und Kolonnenbetrieb, je nach Höhe des Sorbensbetts und in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck. Der Drucksprung, der sich durch das Umschalten von Bypassbetrieb auf

Kolonnenbetrieb zwangsläufig ergibt, erzeugt eine ebenso sprunghafte Veränderung der Hg-Konzentration im Prozessgas. Zur Erfassung der Konzentrationsdifferenz wurde eine zusätzliche Messstelle im Rohgas eingerichtet und mehrere Messreihen mit unterschiedlichen Sorbensbetthöhen durchgeführt.

Es hat sich gezeigt, dass die Hg-Konzentration pro 10 mbar Druckerhöhung im Mittel um  $0,682 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$  abnimmt. Da eine dauerhafte Rohgasmessung zu einer unnötigen Erzeugung von quecksilberhaltigem Abgas geführt hätte, wurde auf diese verzichtet und stattdessen die im Bypassbetrieb gemessene Rohgaskonzentration auf Basis der gemessenen Betriebsdrücke entsprechend korrigiert.

### **1.2.2.3 PAK-Einwaage**

Die Voruntersuchungen der PAK zeigten sehr große Unterschiede im Rückhaltevermögen von elementarem Quecksilber. Trotzdem ist die Mehrzahl der zur Verfügung gestellten Aktivkohlen im großtechnischen Einsatz. Deshalb war das Ziel, für jede der PAK-Qualitäten eine Vorgehensweise zu finden, die die Bewertung bzw. Einordnung der untersuchten PAK erlaubt. In der ersten Phase der Prüfmethodeentwicklung wurde die Einwaage der PAK so bemessen, dass eine vollständige Adsorption des Quecksilbers erreicht und diese für einige Minuten bis zum Durchbruch gehalten werden kann. Dabei ergaben sich Einwaagen zwischen 10 und 200 mg PAK. Zunächst wurde mit 30 g Quarzsand gearbeitet. Für eine Einwaage von 200 mg PAK erwies sich die Menge an Quarzsand jedoch als zu gering, so dass diese für alle weiteren Versuche auf 50 g festgelegt wurde. Mit dem Verhältnis 200 mg PAK auf 50 g Quarzsand ist das maximale Verhältnis von PAK:Quarzsand erreicht.

Um die Diversität der PAK-Qualitäten zu veranschaulichen zeigt Abbildung 3 die Hg-Konzentrationsverläufe für die Adsorptionsphase für verschiedene PAK-Qualitäten. Die Hg-Messwerte wurden auf die Hg-Rohgaskonzentration normiert, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

### **1.2.3 AP\_4: Untersuchungen zum dynamischen Verlauf der Hg-Adsorption an PAK im open-loop**

Für die Untersuchungen standen 12 unterschiedliche PAK-Qualitäten zur Verfügung.

Bereits während der Prüfmethodeentwicklung konnte gezeigt werden, dass an 3 Proben keine Adsorption von elementarem Quecksilber stattfand (HLS 01, HLS 10 und HLS 11), so dass diese im Messprogramm nicht weiter berücksichtigt wurden.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse exemplarisch dargestellt und die Relevanz für die Prüfmethode diskutiert.

#### **1.2.3.1 Klassifizierung der PAK**

Die systematischen Untersuchungen der PAK-Qualitäten zeigte, dass die entwickelte Prüfmethode dazu geeignet ist, sowohl deutliche Leistungsunterschiede als auch Unterschiede im Adsorptionsverhalten über die Konzentrationsverläufe optisch sichtbar machen zu können.

In Abbildung 3 sind beispielhaft die Hg-Konzentrationsverläufe hinter der Kolonne während der Adsorptionsphase dargestellt. Auf Basis von ersten Versuchen wurde die PAK-Einwaage bereits angepasst, so dass Messungen mit unterschiedlichen PAK-Mengen in der Schüttung dargestellt sind.

### Normierter Konzentrationsverlauf im Reingas

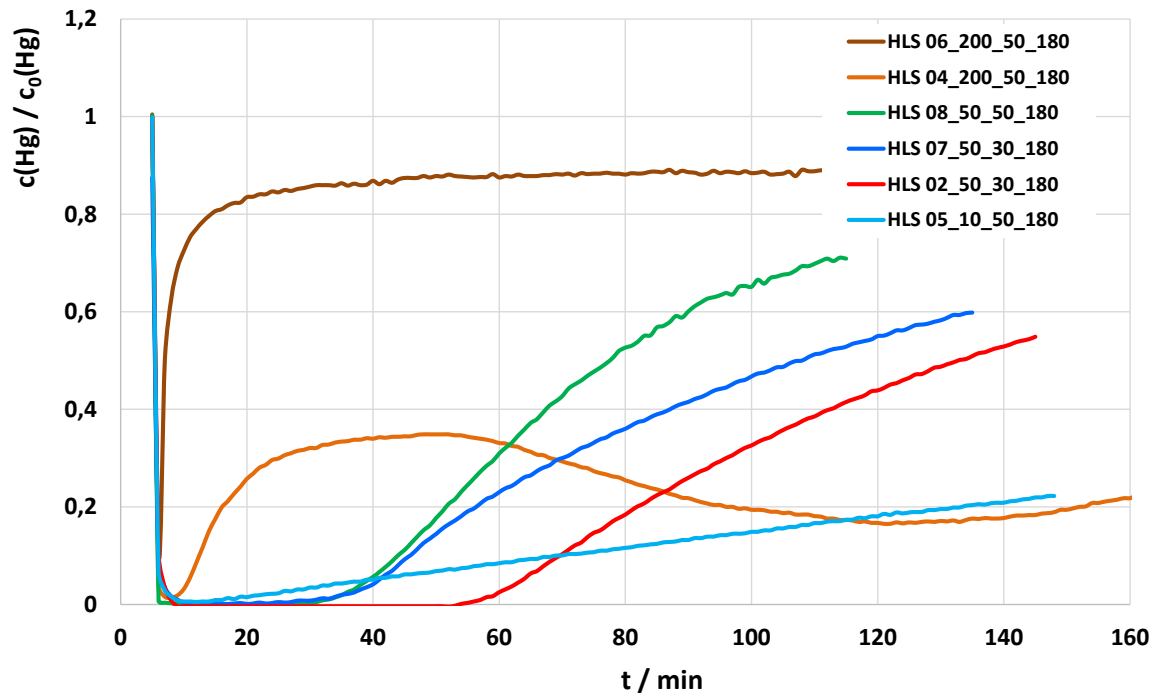


Abbildung 3: zeitlicher Verlauf der Hg-Konzentration hinter der Schüttung; Beispielverläufe für unterschiedliche PAK-Qualitäten; Quecksilberkonzentrationen als Minutenmittelwerte, Normierung der Messwerte auf die jeweilige Hg-Rohgaskonzentration, Legendeneintrag: PAK-Bezeichnung\_Masse PAK in mg\_Masse QS in g\_Temperatur in °C

#### 200 mg Einwaage

Für die PAK-Qualitäten HLS06 und HLS04 wurden Versuche mit 200 mg Einwaage durchgeführt.

Mit der HLS06 (braune Kurve) ist eine PAK-Qualität untersucht worden, die für den Dauereinsatz vorgesehen ist. Der Hg-Durchbruch erfolgt instantan und erreicht schnell einen Wert von 80 %. Die dauerhaft erreichte Hg-Minderungsleistung liegt zwischen 10 und 20 %.

Der Konzentrationsverlauf von HLS04 weicht deutlich von den übrigen Kurvenverläufen ab. Die Hg-Minderung erreicht kurzzeitig einen Maximalwert von 99 %. Danach steigt die Hg-Konzentration hinter der Schüttung zunächst schnell und dann zunehmend langsamer bis auf einen Wert von ca. 35 % der Rohgaskonzentration an. Danach sinkt die Hg-Konzentration langsam ab bis auf einen Wert von ca. 17 % der Rohgaskonzentration. Erst danach steigt die Hg-Konzentration wieder an und zeigt einen für Durchbruchkurven üblichen Verlauf. Dieser Befund wird in Kapitel 1.2.3.3 weiter untersucht.

#### 50 mg Einwaage

Die Kurven für HLS07 (blaue Kurve) und HLS08 (grüne Kurve) zeigen einen nahezu zeitgleichen Durchbruch nach ca. ...min, die nachfolgenden Konzentrationsverläufe sind jedoch deutlich unterschiedlich. Während für HLS08 die Hg-Minderung schnell abnimmt, ist der Verlauf der HLS07 deutlich flacher. Nach x Minuten beträgt die Minderung für HLS08 x %, für HLS07 noch y %.

Die PAK-Qualität HLS02 zeigt gegenüber HLS07 und HLS08 einen späteren Hg-Durchbruch. Der weitere Konzentrationsanstieg ist ähnlich zu dem von der HLS08.

### **10 mg Einwaage**

Für die PAK-Qualität HLS05 musste die Einwaage reduziert werden, um den Hg-Durchbruch in entsprechend kurzer Zeit zu erreichen. Wie der Kurvenverlauf zeigt, verfügt die HLS05 im Vergleich zu den anderen PAK-Qualitäten über den langsamsten Hg-Konzentrationsanstieg und damit über die höchste Beladungskapazität.

### **1.2.3.2 Langzeitmessungen im open-loop**

Neben Versuchen mit einer Adsorptionsphase von bis zu 4 h (Tagesversuch) wurden Untersuchungen mit einer Adsorptionsphase von bis zu 14 h (Über-Nacht-Messung) durchgeführt, siehe Abbildung 4 und Abbildung 5. Damit wurde es möglich, das Adsorptionsverhalten der PAK bei längeren Standzeiten im Filterkuchen von Schlauchfilteranlagen abzubilden. Außerdem kann mit Hilfe der Daten eine Auslegungsgrundlage für im Flugstromverfahren erreichbare Beladungskapazitäten von PAK geschaffen werden. Dies ist insbesondere in Hinblick auf die Verlängerung der Einsatzzeiten von PAK bei Flugstromanwendungen mit Rezirkulation von Bedeutung.

### **1.2.3.3 Bildung von Hg(II)**

Nach den Messungen mit der PAK-Qualität HLS04 war auffällig, dass das Spülen der Anlage signifikant länger dauerte als üblich. Dies ist ein Indiz für Hg(II)-Ablagerungen auf den Oberflächen der Anlage. Da über die Hg-Dosierung ausschließlich Hg0 zur Verfügung gestellt wurde, wurde in einem weiteren Schritt untersucht, ob es zur Bildung von Hg(II) gekommen war. Dazu wurde hinter der Schüttung eine Reduktionseinheit eingebaut. Es wurden Messungen ohne Reduktionseinheit (Messung von Hg0) und Messungen mit Reduktionseinheit (Messung von Hgt) unter sonst gleichen Randbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Kurvenverlauf der Hg0-Messung zeigt einen für Durchbruchkurven üblichen Verlauf. Im Vergleich zum Kurvenverlauf der Hgt-Messung wird deutlich, dass es beim Einsatz der HLS04 anfänglich zur Oxidation von Hg0 zu voraussichtlich Hg(II) kam.

Im Vergleich dazu sind die Messungen von Hg0 und Hgt für die PAK-Qualität HLS02 in Abbildung 5 dargestellt. Die beiden Kurven können als identisch angesehen werden.

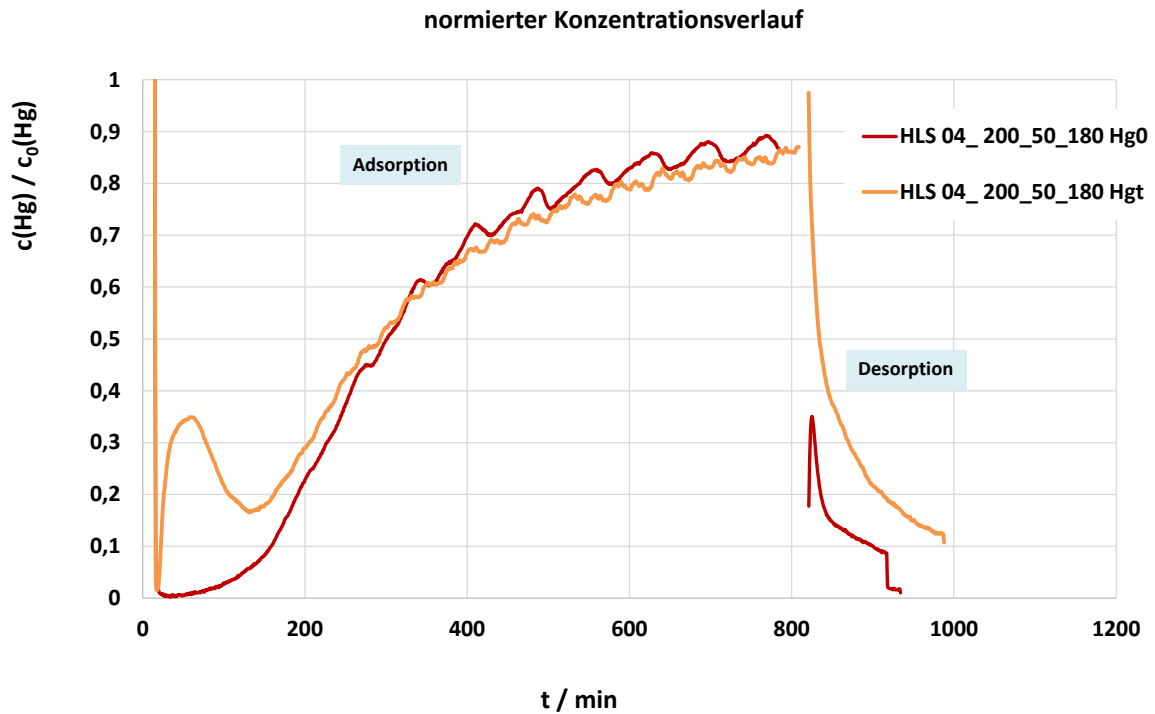


Abbildung 4: zeitlicher Verlauf der Hg-Konzentration hinter der Schüttung; Gegenüberstellung der Messung von Hg0 und Hg(t) für HLS04; Quecksilberkonzentrationen als Minutenmittelwerte, Normierung der Messwerte auf die jeweilige Hg-Rohgaskonzentration, Legendeneintrag: PAK-Bezeichnung\_Masse PAK in mg\_Masse QS in g\_Temperatur in °C gemessene Hg-Spezies

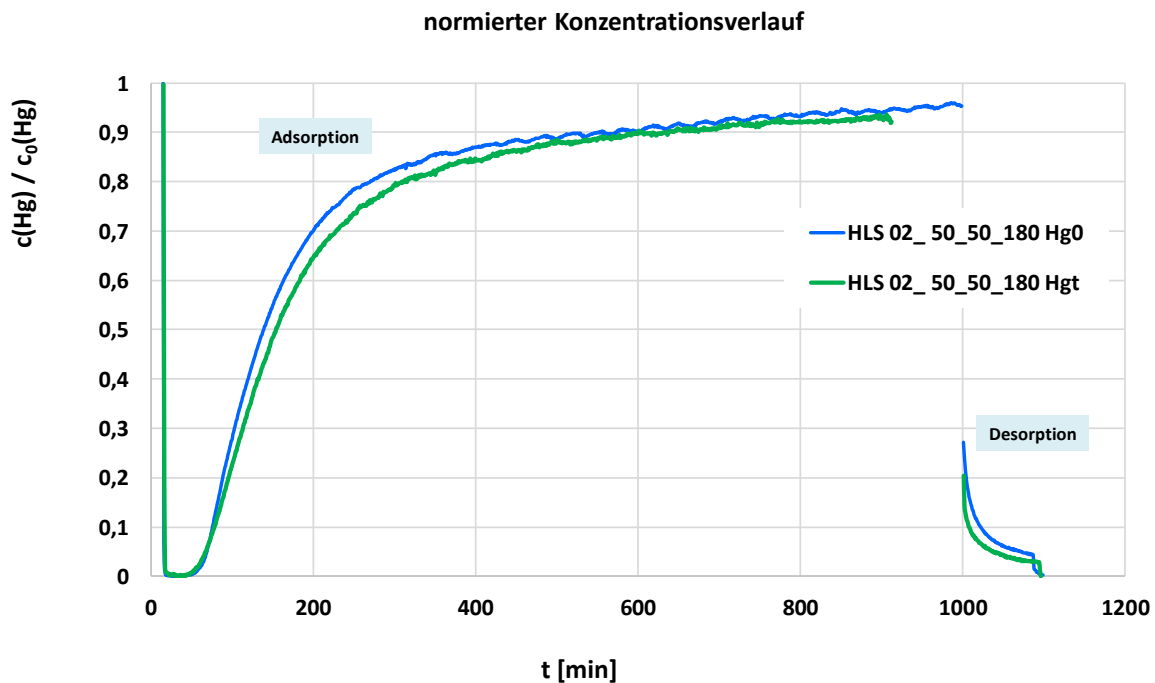


Abbildung 5: zeitlicher Verlauf der Hg-Konzentration hinter der Schüttung; Gegenüberstellung der Messung von Hg0 und Hg(t) für HLS02; Quecksilberkonzentrationen als Minutenmittelwerte, Normierung der Messwerte auf die jeweilige Hg-Rohgaskonzentration, Legendeneintrag: PAK-Bezeichnung\_Masse PAK in mg\_Masse QS in g\_Temperatur in °C gemessene Hg-Spezies

### 1.2.3.4 Zeitliche Auflösung der Messwerterfassung im open-loop

Trotz der Erhöhung der PAK-Einwaage bis auf 200 mg kam es für wenige PAK-Qualitäten zu einem sofortigen Hg-Durchbruch hinter Schüttung, so dass keine vollständige Adsorption des Quecksilbers erreicht wurde; als Beispiel siehe HLS 06 in Abbildung 3. Eine Testung dieser Qualitäten ist dennoch anzustreben, weil sie großtechnisch als Grundadditive eingesetzt werden. Dementsprechend sollte die Prüfprozedur so angepasst werden, dass auch für diese PAK-Qualitäten aussagekräftige Ergebnisse erzeugt werden können. Vor dem Hintergrund, dass die Flugphase des Additivs beim Einsatz im Flugstromverfahren nur wenige Sekunden bis zum Erreichen des Staubfilters beträgt, wurde die Taktung der Messwerterfassung für diese PAK-Qualitäten von Minutenmittelwerte auf Sekundenmittelwerte umgestellt, um so eine höhere zeitliche Auflösung der Hg-Adsorption im Bereich der ersten Minuten nach Dosierung zu erreichen.

Bei dieser Vorgehensweise muss berücksichtigt werden, dass die Kolonne mit quecksilberfreiem Gas gefüllt ist und es eine Zeit braucht, bis das quecksilberhaltige Gas die Schüttung und dann das durch die PAK gereinigte Gas die Messwerterfassung erreicht. Diese im Folgenden als Totzeit bezeichnete Zeit wurde ermittelt, in dem der Hg-Konzentrationsverlauf hinter Kolonne bis zum Erreichen der Hg-Eintrittskonzentration ohne PAK in der Schüttung gemessen wurde. In Abbildung 6 sind beispielhaft die Hg-Konzentrationsverläufe im Gas hinter Kolonne dargestellt ohne und mit PAK in der Schüttung sowie der daraus berechnete „Netto“-Hg-Abscheidegrad unter Berücksichtigung der Totzeit. Der Konzentrationsverlauf für HLS 06 stellt den mittleren Verlauf aus 3 Messungen dar.

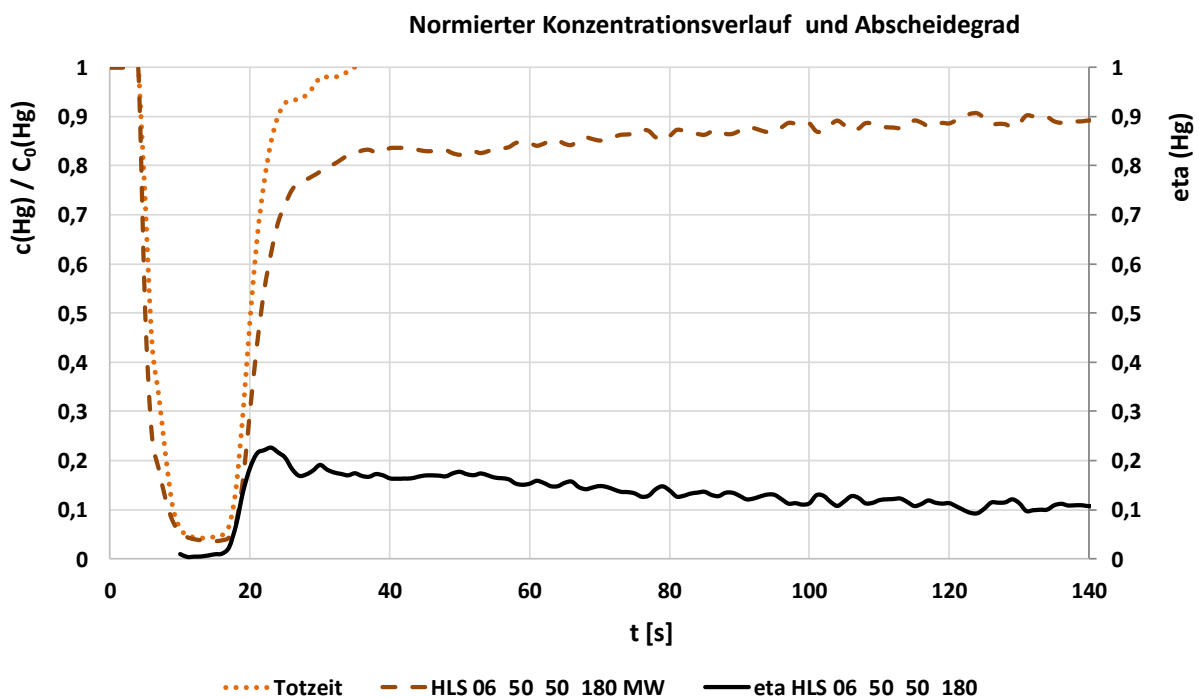


Abbildung 6: zeitlicher Verlauf der Hg-Konzentration hinter der Schüttung bei Verwendung von HLS 06; Quecksilberkonzentrationen als Sekundenmittelwerte; Darstellung der Totzeit bis Erreichen der Hg-Rohgaskonzentration bei Durchfluss der Kolonne mit Quarzsand ohne PAK, , Legendeneintrag: PAK-Bezeichnung\_Masse PAK in mg\_Masse QS in g\_Temperatur in °C

Wie aus dem Verlauf abgelesen werden kann, beträgt die Totzeit ca. 20 s, sodass für Messungen mit einer Messwertmittelung von 1 min die Totzeit innerhalb des ersten Messwerts durchlaufen ist. Für diese Messungen erfolgt dementsprechend keine Korrektur der Werte.

### 1.2.3.5 Auswertung der Messungen im open-loop

Die gemessenen Durchbruchskurven können hinsichtlich massebezogener Beladungskapazitäten zeitaufgelöst ausgewertet werden. Gerade in Hinblick auf die Flugstromanwendung ist dies von Vorteil, weil durch die im Vergleich zu Festbetten kurze Verweilzeit der PAK im System die maximale Beladungskapazität der Aktivkohlen nicht ausgeschöpft werden. Wenn die Verweilzeit der PAK im System bekannt ist, kann darüber die zu erreichende Beladungskapazität aus den Messergebnissen abgeschätzt und der PAK-Bedarf berechnet werden.

Darüber hinaus wurde eine Adsorptionsrate, definiert als abgeschiedene Hg-Fracht in  $\mu\text{g}$  pro g Aktivkohle und Minute, berechnet. Diese wird bis zum Durchbruch als kumulierter Wert berechnet und nimmt nach erfolgtem Durchbruch mit der Versuchsdauer ab. Abbildung 7 zeigt die zeitlichen Verläufe der Beladungsrate und der Hg-Beladung; die Durchbruchskurve, die diesen Auswertungen zugrunde liegt, ist in Abbildung 5 dargestellt (grüne Kurve für HLS02\_50\_50\_180 Hgt).

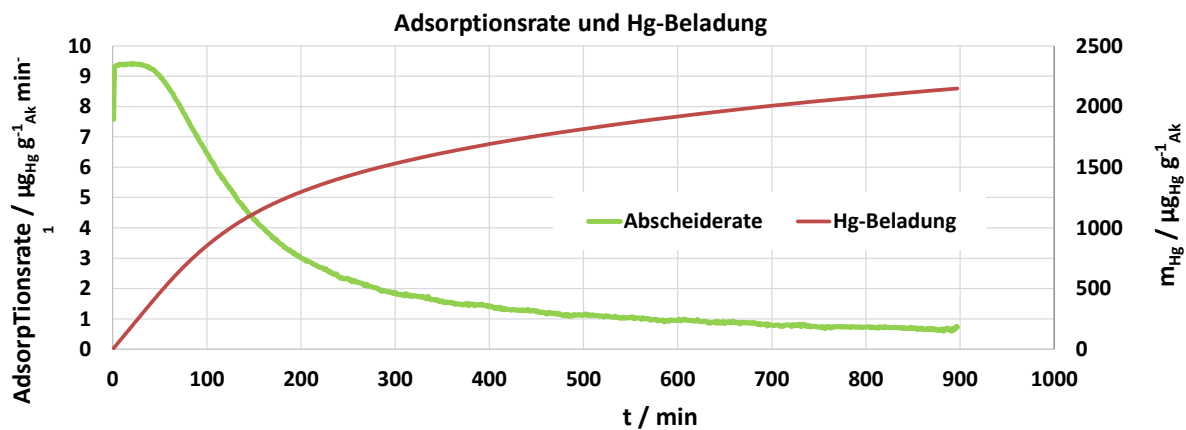


Abbildung 7: Verlauf der Adsorptionsrate und der Hg-Beladung über der Zeit für HLS02\_50\_50\_180 Hgt, Hg-Rohgaskonzentration ca.  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N},\text{tr}}$ .

### 1.2.3.6 Zusammenfassung open-loop

Mit der entwickelten Methode ist es gelungen, Messungen mit PAK im Festbett durchführen zu können. Die Einhaltung akzeptabler Messzeiten (ca. 1 Tag) kann durch die Mischung der PAK mit Quarzsand erreicht werden. Über die Anpassung der PAK-Einwaage können PAK-Qualitäten mit sehr unterschiedlichen Adsorptionskapazitäten untersucht werden. Die Abschätzung von Adsorptionskapazitäten kann damit zeitaufgelöst für Standzeiten erfolgen, die beim Einsatz im Flugstromverfahren realistisch sind. Die Verlängerung der Messzeit über Nacht erweitert den Bereich auf Standzeiten, wie sie bei Anwendung von Rezirkulation im Betrieb erreicht werden. Die Prüfmethode kann für die üblichen betrieblichen Temperaturen und Quecksilberkonzentrationen angewendet werden. Limitierungen ergeben sich ggf. aus den verwendeten Komponenten und deren Materialien.

Mit Hilfe der Prüfmethode können Unterschiede zwischen verschiedenen Produkten (Messungen unter gleichen Betriebsbedingungen für mehrere Produkte) und der Einfluss eines Betriebsparameters (Messungen mit Varianz eines Parameters für ein Produkt) untersucht werden. Die tabellarische Zusammenfassung befindet sich im Anhang.

### 1.3 Closed-loop (cl) / AP\_IUTA\_2 bis AP\_IUTA\_4

#### 1.3.1 AP\_2: Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme der Prüfapparaturen für PAK (cl)

Zur Realisierung eines closed-loop-Versuchsstands wurde der open-loop-Versuchsstand wie folgt modifiziert:

- Die Gasdosierung mittels MFC entfällt. Zur Förderung des Prozessgases wird ein Ventilator (DAY-POWER Luftpumpe LP36-12) eingesetzt.
- Zur Ansaugung von Spülluft (wahlweise Umgebungsluft/Druckluft/Stickstoff) ist vor dem Ventilator ein T-Stück aus Quarzglas mit PTFE-Verschlusskappe eingebaut. Für den Spülluftbetrieb im open-loop wird der Abgaspfad zur Abgasaufbereitung mittels Ventil geöffnet und anschließend der Gasweg des Loops unmittelbar vor dem Spülluftanschluss durch ein weiteres Ventil geschlossen. Der Abgang zur Abgasaufbereitung, das Absperrventil des Loops sowie der Spülluftanschluss folgen unmittelbar aufeinander, so dass eine vollständige Spülung des Gaswegs gewährleistet werden kann.
- Zur Realisierung einer hinreichend großen Quecksilbermasse im Loop vor Umschalten auf den Kolonnenbetrieb ist ein entsprechend großes Gas-Volumen innerhalb des Loops erforderlich. Dieses wird über einen Glastopf mit 2 L Volumen realisiert. Die Kolonne weist inkl. der Schläuche von/bis zu den Bypassventilen ein Gas-Volumen von ca. 370 ml auf.
- Um eine möglichst schnelle und möglichst vollständige Vermischung der Gasströme zu gewährleisten, wird der Glastopf mit einem Zwangsumlauf (externer Ventilator) und einem Rührfisch, der berührungslos über einen Magnetantrieb in Rotation versetzt wird, ausgestattet.
- Die Quecksilberdosierung wird in den Zwangsumlauf integriert. Der anströmseitige Zugang wird auf der Druckseite unmittelbar hinter Ventilator platziert. Die Rückführung der quecksilberhaltigen Luft erfolgt direkt in den Glastopf zusammen mit dem Abgas aus dem Hg-Monitor.
- Zur Kühlung des Gases vor Probenahme wird der Glastopf gekühlt. Dazu ist dieser doppelwandig ausgeführt. Als Kühlmedium wird Wasser verwendet.

Die Prinzipskizze des Versuchsstands zur Aufnahme von Abklingkurven ist in Abbildung 8 dargestellt.

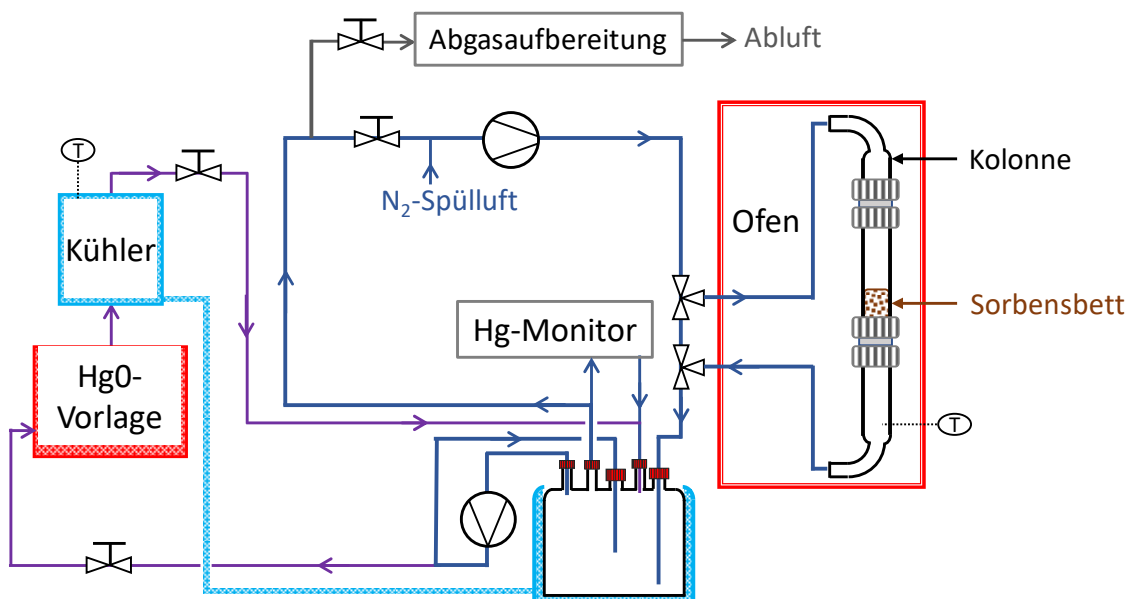


Abbildung 8: Prinzipskizze des Versuchsstands zur Messung von Abklingkurven

Der Ventilator fördert die Luft im Kreislauf. Zur Quecksilberdosierung werden die Ventile vor Hg-Vorlage und hinter Kühler gleichzeitig geöffnet und nach Erreichen der gewünschten Hg-Konzentration wieder gleichzeitig geschlossen.

Für die Untersuchungen im closed-loop-Betrieb wird der Messbereich des Hg-Monitors auf 0 ... 2.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$  eingestellt; angezeigt werden Werte bis 3.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ .

#### 1.3.1.1 Reduktionseinheit

Um auch im closed-loop-Betrieb PAK-Qualitäten vermessen zu können, die zur Reduktion von elementarem Quecksilber neigen und damit Hg(II)-Verbindungen im Gas hinter Kolonne auftreten könnten, muss eine Reduktionseinheit in den Loop integriert werden. Dabei ist zu beachten, dass der durch die Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$ -Lösung zwangsläufig in das Gas eingetragene Wasserdampf im Loop verbleibt. Das Gas wird entsprechend der Kühltemperatur der Reduktionseinheit mit Wasserdampf gesättigt. Bei Kühlung der Reduktionseinheit auf  $< 20\text{ }^\circ\text{C}$  erzeugt die Sättigung allerdings nur einen geringen Wasserdampfanteil von  $< 2\text{ Vol.-%}$ . Bei Betriebstemperaturen von  $> 120\text{ }^\circ\text{C}$  kann das Gas als „trocken“ angesehen werden.

#### 1.3.1.2 Feuchte als Betriebsparameter

Zum Ende der Projektlaufzeit wurde im Rahmen einer Ausschusssitzung angeregt, die Untersuchungen um Feuchte als Betriebsparameter zu erweitern. Es wurde ein Konzept für eine entsprechende Anlagenerweiterung erarbeitet. Dieses konnte aus Zeitgründen leider nicht mehr umgesetzt werden.

Für den open-loop-Betrieb gibt es zur Konditionierung des Gases mit Feuchte mehrere Vorgehensweisen. Möglich ist die Dosierung eines definierten Wasservolumenstroms in einen Verdampfer, der in den Trägergasstrom integriert ist. Dies bedingt jedoch die Aufheizung des gesamten Volumenstroms auf die vom Verdampfer benötigte Temperatur. Ist die für die Testung gewünschte Betriebstemperatur niedriger, wird zusätzlich eine Kühlstufe benötigt. Möglich ist auch, den Wasserdampf über einen kleineren Trägergasstrom zur Verfügung zu stellen und diesen mit einem weiteren Teilgasstrom zum Gesamtgasstrom zusammenzuführen. Dafür ist ein weiterer MFC und eine entsprechende Gasmischstufe erforderlich. Zur Vermeidung von Feuchte Kondensation muss der Gasstrom immer wärmer als der jeweilige Taupunkt sein.

Eine weitere Option ist die Verwendung einer Waschstufe (z. B. Woulfsche Flasche mit VE-Wasser) Diese muss auf die gewünschte Kühlgrenztemperatur (Taupunkttemperatur) beheizt sein. Z. B. beträgt die Kühlgrenztemperatur bei einem Feuchtegehalt von 15 Vol.% ca.  $54\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Aufheizung des Gases sollte unmittelbar hinter der Waschstufe erfolgen, um Feuchte Kondensation und damit die Minderung des Feuchtegehalts im Gas zu verhindern.

Für den closed-loop-Betrieb ist nur die Verwendung der Waschstufe möglich, weil diese in den Loop integriert werden kann und kein zusätzlicher Trägergasstrom erforderlich ist. Um Kondensation zu vermeiden, müsste jedoch der gesamte Loop auf  $> \text{Kühlgrenztemperatur}$  beheizt sein und nur der Gasstrang vor Hg-Monitor mit einer Kühlfalle als Gastrocknungseinheit ausgestattet sein. Dafür müsste dann eine temperaturstabile und feuchteresistente Pumpe eingesetzt werden. Die für diese Anlagenmodifikation benötigten Komponenten standen am IUTA nicht zur Verfügung. Zur Beschaffung der Komponenten reichte die Projektlaufzeit nicht mehr aus.

Alternativ zur Beheizung der Gesamtanlage könnte die Waschstufe vor Kolonne und eine Kühlstufe hinter Kolonne integriert werden. Die Kühlstufe ist mit dem Glastopf bereits Bestandteil der verwendeten closed-

loop-Anlage. Dieser würde bei Betrieb der Waschstufe als Entfeuchtungsanlage dienen und dementsprechend käme es zu Kondensatanfall. Ggf. muss ein gasdichter Kondensatablass vorgesehen werden. Der Feuchteverlust wird durch die Waschstufe wieder ausgeglichen, so dass die Waschstufe für diesen Versuchsaufbau mit einer gasdichten Wasserzuführung ausgestattet sein muss. Durch die Waschstufe wird der Volumeninhalt des Loops vergrößert; dies muss bei der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden.

### 1.3.2 AP\_3: Prüfmethodenentwicklung für PAK im closed-loop

#### 1.3.2.1 Versuchsablauf

Nach Abschluss aller Optimierungsmaßnahmen wurden die closed-loop-Versuche wie folgt durchgeführt:

1. Festlegung der Betriebsparameter und Berechnung der daraus resultierenden Pumpen-Einstellung
2. Vorbereitung der Proben und Einbau der befüllten Kolonne in den Versuchsaufbau
3. Überprüfen der Dichtigkeit des Systems im open-Loop (Spülluftbetrieb mit Stickstoff)
4. Start des Aufheizvorgangs im open-loop und Kolonnenbetrieb mit Durchströmen der Kolonne mit Stickstoff
5. Nach Erreichen der Solltemperatur Protokollierung des Volumenstroms und Schließen des Loops
6. Dosierung von Quecksilber im Bypassbetrieb bis ca.  $2.000 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ . Danach Schließen der Dosierleitung.
7. Start der Adsorption durch Umschalten von Bypass- auf Kolonnenbetrieb  
Messwerterfassung mit Sekundenmittelwerten zur Aufnahme der Abklingkurve
8. Stop der Adsorption durch Umschalten von Kolonnen- auf Bypassbetrieb, wenn eine Hg-Konzentrationsabnahme von  $< 0,5 \mu\text{g}/\text{s}$  erreicht ist
9. Wiederholung der Schritte 6.-8. bis zum Erreichen der Sättigung der PAK (2. bis ggf. 4. Befrachtung)
10. Öffnen des Loops, Spülen der Komponenten mit Stickstoff
11. Start der Desorption durch Umschalten von Bypass- auf Kolonnenbetrieb im open-loop
12. Ende des Versuchs nach Absinken des Hg-Messwerts auf  $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$

Die im ersten Versuch für die Adsorptionsphasen (1. und folgende Befrachtungen) erreichten Adsorptionszeiten dienen als Vorgabe für Wiederholungsmessungen, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Abbildung 6 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Hg-Konzentration über die Messdauer unter Verwendung von HLS 05 mit 4-facher Hg-Befrachtung.

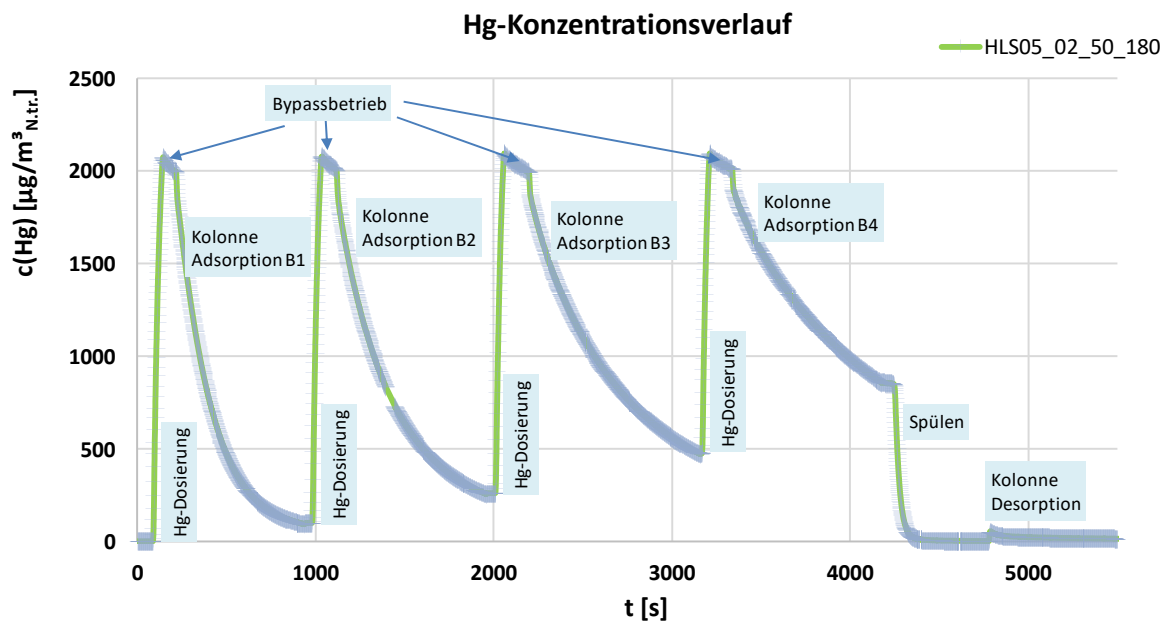


Abbildung 9: zeitlicher Verlauf der Hg-Konzentration für einen Versuch im closed-loop; Quecksilberkonzentrationen als Sekundenmittelwerte; Legendeintrag: PAK-Bezeichnung\_Masse PAK in mg\_Masse QS in g\_Temperatur in °C

### 1.3.2.2 Hg-Dosierung

Im closed-loop-Betrieb wird die Quecksilberdosierung im Bypassbetrieb geöffnet und nach Erreichen der gewünschten Hg-Konzentration wieder geschlossen. Eine exakte Einstellung der Hg-Start-Konzentration war für den closed-loop-Betrieb jedoch nicht möglich. Zum einen bedingt die manuelle Bedienung der Ventile und die visuelle Feststellung des Umschaltpunkts größere Schwankungen als eine automatisierte Umschaltung bei einem definierten Konzentrationswert. Zum anderen beeinflusst die Hg-Restkonzentration in der Kolonne die resultierende Quecksilberkonzentration nach Umschalten auf den Kolonnenbetrieb. Dies muss bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden.

Alternativ besteht die Möglichkeit, nach jeder Befrachtung (=Adsorptionsphase) das gesamte System mit Stickstoff zu spülen. Dadurch wird die Versuchsdauer deutlich erhöht. Außerdem muss bei dieser Vorgehensweise auch die jeweilige Desorption dokumentiert und ausgewertet werden.

### 1.3.2.3 Konstanz der Rohgaskonzentration

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich wird, fällt der Hg-Rohgaswert über die Dauer des Bypassbetriebs kontinuierlich ab. Zur Konstanz der im Loop angezeigten Hg-Konzentrationswerte wurden umfangreiche Messungen im Bypass- und Kolonnenbetrieb, unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen und auch im Langzeitversuch durchgeführt. Es zeigten sich immer über die Messdauer sinkende Quecksilberkonzentrationen mit abnehmendem Konzentrationsgradienten. Eine Korrelation zwischen Hg-Verlustrate und Hg-Konzentration ergab sich jedoch nicht.

Undichtigkeiten im System konnten ebenfalls nicht gefunden werden, so dass die Ursache für den Konzentrationsabfall nicht aufgedeckt wurde. Denkbar ist ein Hg-Verlust über die Pumpe oder über den Hg-Monitor.

Dennoch muss der Quecksilberverlust bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden, da ansonsten die Hg-Adsorptionsleistung zu hoch berechnet werden würde. Bei den vorliegenden Daten wurde eine konstante Hg-Abnahme von  $0,3 \mu\text{g}/\text{s}$  angenommen. Dieser Wert entspricht dem Mittelwert aus den ohne PAK

durchgeführten Messungen zu Beginn der Messungen. Da die Verlustrate mit der Messdauer sinkt, wird mit einer konstant angenommenen Hg-Abnahme eine worst-case-Abschätzung vorgenommen.

#### 1.3.2.4 Zusatzvolumen zur Bereitstellung von Quecksilber im Loop

Die Bereitstellung von einer ausreichend großen Menge an Quecksilber im Loop stellte eine Herausforderung dar. Das Volumen der Basisausrüstung des Loops (Schläuche, Ventile, Pumpe) ist gering, so dass mit Zusatzvolumen gearbeitet werden muss. Gleichzeitig wird mit dem Einsatz von Zusatzvolumen die eindeutige Zuordnung des Hg-Messwerts zum Rohgasmesswert vor der Kolonne bzw. zum Reingasmesswert hinter der Kolonne erschwert, da nur ein Messgerät zur Verfügung stand, das in den Loop integriert werden konnte. Ohne Zusatzvolumen durchläuft das Gas den Loop, so dass die Hg-Konzentration im Gas hinter der Kolonne (Reingasmesswert) gleichzeitig die Hg-Konzentration im Gas vor Kolonne (Rohgasmesswert) für den nächsten Durchlauf angibt.

Bei nur einer Quecksilbermessstelle im Loop ist diese zwangsläufig zwischen Kolonne und Messstelle das Zusatzvolumen platziert, entweder vor der Reingasmessung oder hinter der Rohgasmessung. Das aus der Kolonne austretende Gas wird mit dem Zusatzvolumen vermischt. Zum einen kommt es dadurch zu einer Änderung der Hg-Konzentration, zum anderen erfolgt die Vermischung nicht instantan vollständig. Es kommt zu einem Vermischungs- und somit auch zu einem Konzentrationsgradienten über der Zeit. Dies muss bei der Auswertung berücksichtigt werden, da nach Umschalten von Bypass- auf Kolonnenbetrieb die Vermischung der Gase zeitgleich mit der Adsorption am PAK erfolgt.

Die Messungen zur Festlegung auf ein Zusatzvolumen umfassten Versuche mit einem Glasrohr (Länge 500 mm, Durchmesser 36mm), ein und zwei Woulschen Flaschen (je ca. 1 Liter Fassungsvermögen) an unterschiedlichen Positionen im Loop und einem großen Glastopf (2 Liter Fassungsvermögen). Mit dem Glastopf und zusätzlichen Einrichtungen zur schnelleren Vermischung der Gase (Zwangsumlauf und Rührfisch) wurden die besten Ergebnisse erzielt.

Dennoch gelang eine vollständige Vermischung der Gase (Überprüft durch eine Mischrechnung der Hg-Konzentrationen) innerhalb kurzer Zeit nicht. Durch die Erweiterung des Anlagenvolumens durch Umschalten auf die Kolonne müsste sich rechnerisch der Hg-Konzentrationswert um ca. 13,4 % verringern. Eine für die erste Befrachtung durchgeführte Messreihe zeigte, dass bei einer Rohgaskonzentration von ca.  $1.900 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$  nach ca. 12 Sekunden eine Minderung der Hg-Konzentration im Mittel von ca. 11,6 % erreicht wurde. Bis zum Erreichen der errechneten Mischkonzentration wurden mehrere Minuten gebraucht.

Die Positionierung der Hg-Messstelle hinter dem Glastopf liefert unmittelbar die Hg-Rohgaskonzentration vor Eintritt in die Kolonne und mittelbar den Reingaswert als Mischkonzentration aus Kolonnenaustritt und Zusatzvolumen.

#### 1.3.2.5 PAK-Einwaage

Für die Untersuchungen im open-loop ist es wesentlich, dass die PAK den Festbettquerschnitt vollständig abdeckt (unabhängig von der Verteilung der PAK über die Betthöhe), um sicher zu stellen, dass die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Gas und PAK 100 % beträgt. Sobald ein Durchströmen des Gases durch das Festbett möglich ist, ohne dabei ein PAK-Partikel zu umströmen, korreliert die hinter der Kolonne gemessene Quecksilberkonzentration nicht mehr mit der Adsorptionsleistung der PAK. Die Messung ist nicht auswertbar.

Im closed-loop hingegen ist es wesentlich, dass die einzelnen PAK-Partikel in Stoffaustausch mit dem Gas treten können. Dementsprechend ist die Vereinzelung der PAK-Partikel anzustreben, um eine möglichst von benachbarten Partikeln unbeeinflusste Adsorption zu erreichen. Dementsprechend kann die PAK-Einwaage im Vergleich zu den Untersuchungen im open-loop deutlich reduziert werden. Aufgrund des begrenzten Hg-Inhalts des Loops ist dies von Vorteil, weil damit zeitlich aufgelöste Abklingkurven gemessen werden können.

### 1.3.3 AP\_4: Untersuchungen zum dynamischen Verlauf der Hg-Adsorption an PAK im closed-loop

Für die Untersuchungen im closed-loop-Betrieb wurden die PAK-Qualitäten vermessen, die bereits im open-loop-Betrieb untersucht worden waren. Die zeitliche Auflösung für die Hg-Konzentration betrug für alle Messungen 1 Messwert pro Sekunde.

#### 1.3.3.1 Auswertung der Messungen im closed-loop

Die für die Untersuchungen im closed-loop durchgeführten Auswertungen sollen beispielhaft an einer Messung für das Produkt HLS08 mit 10 mg PAK und 50 mg Sand bei 180 °C diskutiert werden. Der Verlauf der Hg-Konzentrationen ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Probe wurde 4-fach mit Quecksilber befrachtet.

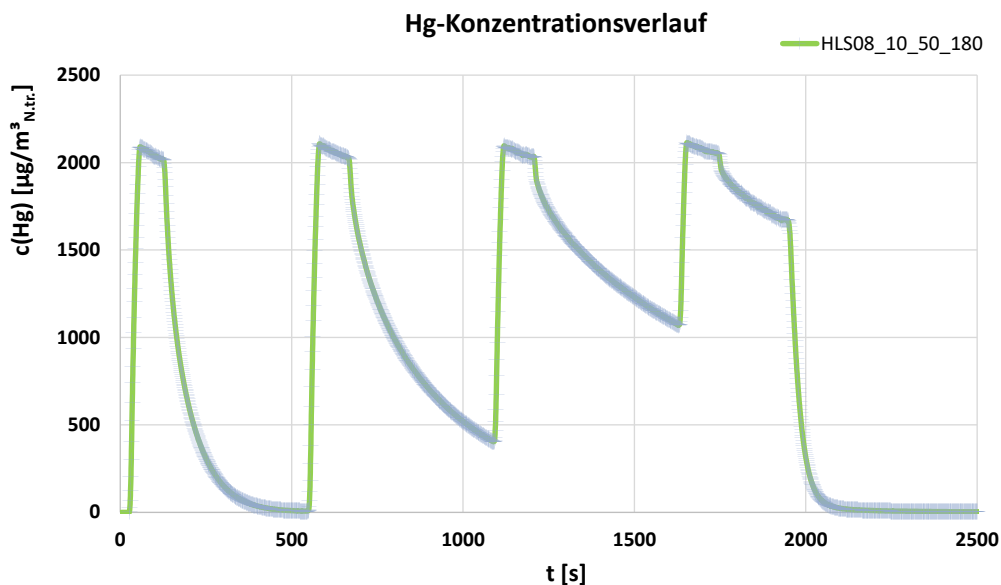


Abbildung 10: zeitlicher Verlauf der Hg-Konzentration für einen Versuch mit dem Produkt HLS08, 10 mg PAK, 50 mg Quarzsand und 180 °C, Hg-Startkonzentration ca.  $1.800 \mu\text{g m}^{-3}_{\text{N.tr.}}$ , 4 Befruchtungen

Im ersten Schritt können nun die Hg-Konzentrationsverläufe der einzelnen Befruchtungen vergleichend dargestellt werden, siehe Abbildung 11, linke Darstellung, indem die nacheinander stattfindenden Adsorptionsphasen auf denselben Startpunkt verschoben werden. Diese Darstellung berücksichtigt allerdings nicht die absolute Höhe der jeweiligen Startkonzentration. Deshalb kann es sinnvoll sein, die Hg-Konzentrationen auf die jeweiligen Startkonzentrationen zu normieren, siehe Abbildung 11, rechte Darstellung. Außerdem lässt sich daraus die jeweilige Minderungsleistung direkt ablesen. Als Startkonzentration wurde die Mischkonzentration  $c_0$  berechnet, die sich aus dem Loop-Volumen und der gemessenen Hg-Konzentration im Bypassbetrieb und dem Kolonnenvolumen mit der jeweiligen Hg-Konzentration in der Kolonne (vor erster Befruchtung =0) ergibt. Weil die Mischung des Kolonnenvolumens mit dem Volumen des übrigen Loops nicht instantan erfolgt, sondern ein paar Sekunden dauert, beginnen die Verläufe bei Werten  $>1$ .

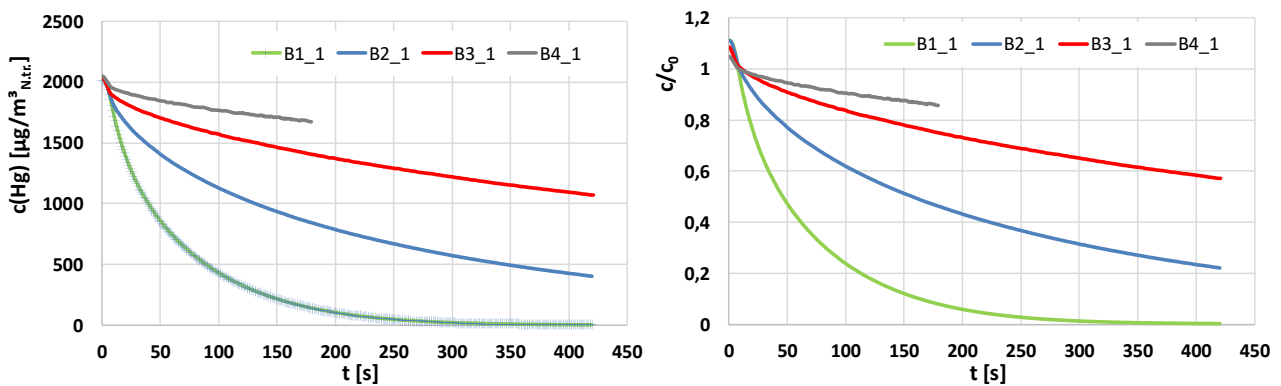


Abbildung 11: vergleichende Darstellung der Adsorptionsphasen aus Abbildung 10 während der Befrachtungen B1-B4, links: gemessener Hg-Konzentrationsverlauf; rechts: zeitlicher Verlauf der auf die berechnete Mischkonzentration  $c_0$  normierten Hg-Konzentrationen

Bei der ersten Befrachtung nimmt die Hg-Konzentration schnell ab, bis das im Gas vorhandene Quecksilber nahezu vollständig adsorbiert wurde. Mit jeder weiteren Befrachtung nimmt die Steigung der Kurvenverläufe ab und die Hg-Konzentrationen zum Ende der Messungen zu. Erwartungsgemäß führt die zunehmende Beladung der PAK mit Quecksilber zu einer Minderung der Adsorption.

Aus den Daten lassen sich die Beladungen der PAK (berechnet als kumulierte Hg-Masse in  $\mu\text{g}$  pro g Aktivkohle) ermitteln. Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Hg-Beladung auf der PAK über der Zeit. Mit zunehmender Beladung wird der Kurvenverlauf flacher.

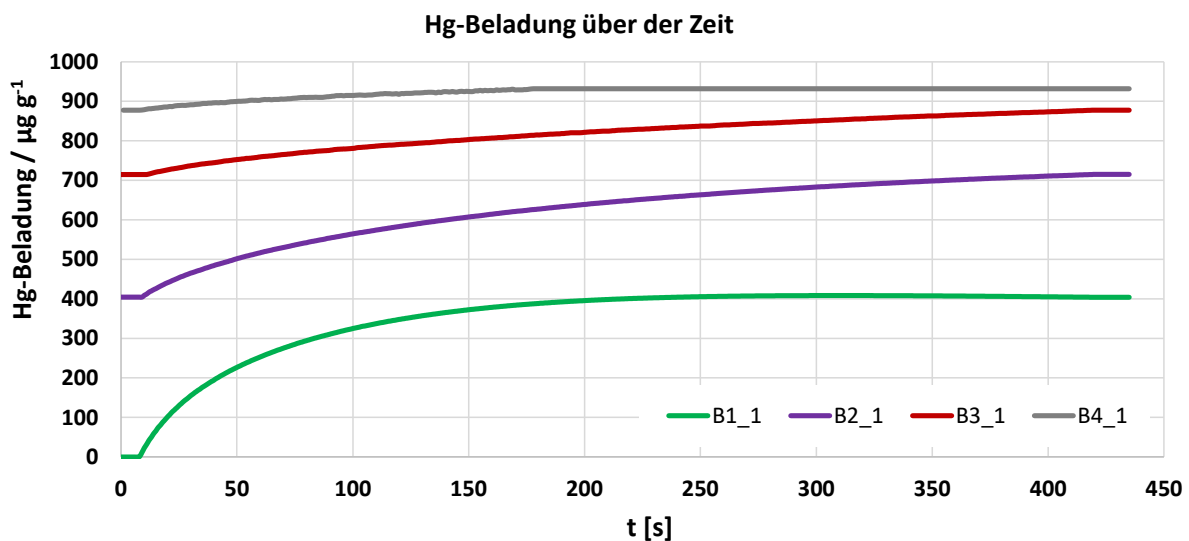


Abbildung 12: Hg-Beladung über der Adsorptionsdauer für die Befrachtungen B1-B4, Messung vergleiche Abbildung 10

Die Sättigung der PAK kann als erreicht angesehen werden, wenn sich die Beladung der PAK nicht mehr ändert, obwohl Quecksilber im Gas vorhanden ist. Während im gezeigten Beispiel in der ersten Befrachtung das Hg-Inventar des Gases im Loop nahezu vollständig adsorbiert wurde und deshalb die Beladung nicht weiter zunehmen konnte, wird die Sättigung der PAK während der vierten Befrachtung erreicht. Das Erreichen der Sättigung kann auch sehr gut durch die Auswertung der Hg-Adsorptionsraten dokumentiert werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Adsorptionsrate (berechnet als Hg-Fracht in  $\mu\text{g}$  pro g Aktivkohle und Sekunde) im zeitlichen Verlauf (Abbildung 13), in Abhängigkeit von der Hg-Gaskonzentration (Abbildung 14) und in Abhängigkeit von der Hg-Beladung der PAK (Abbildung 15).

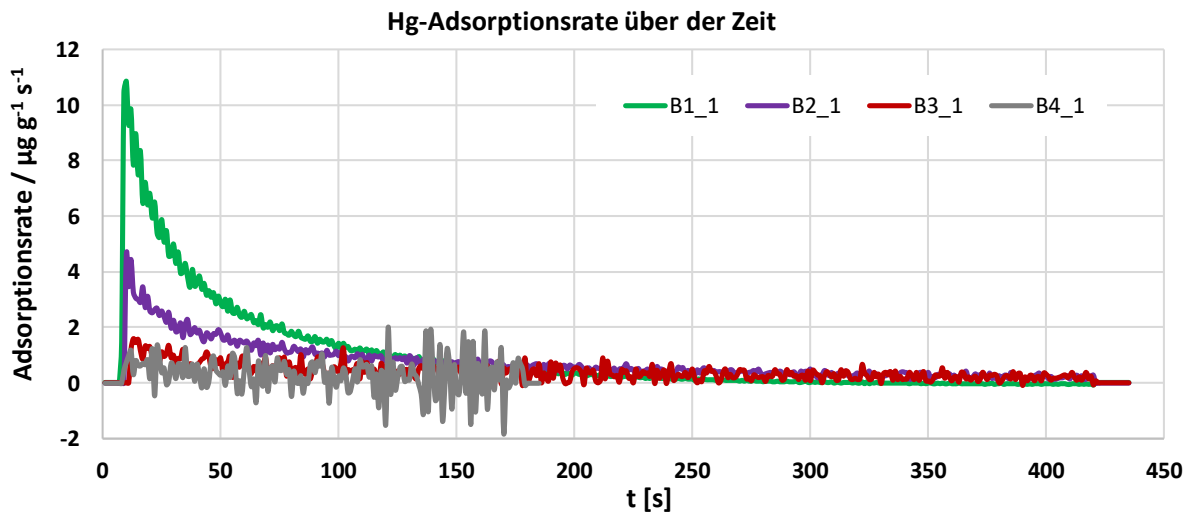


Abbildung 13: Hg-Adsorptionsrate über der Adsorptionsdauer für die Befruchtungen B1-B4, Messung vergleiche Abbildung 10

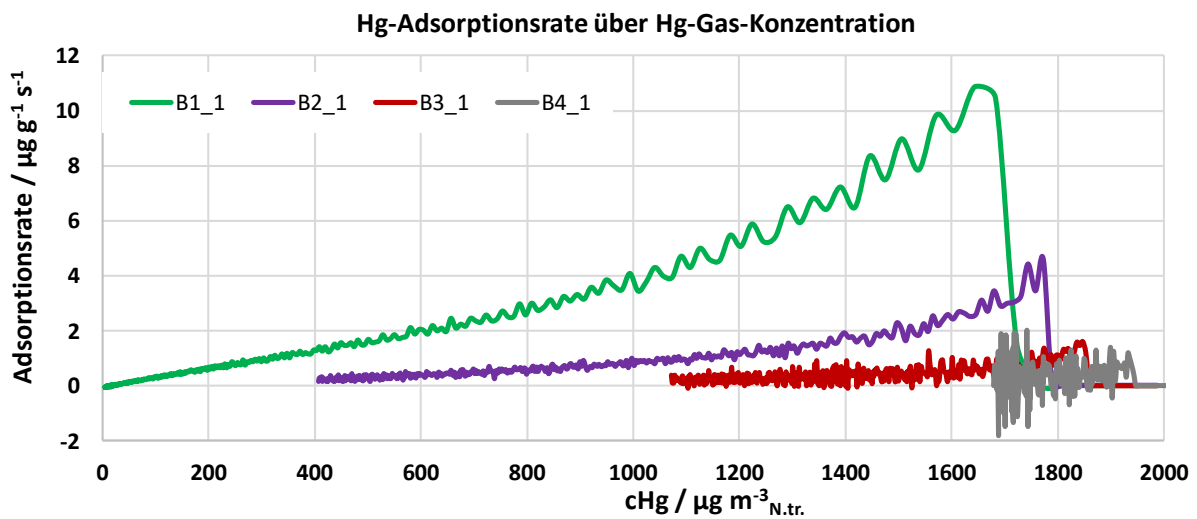


Abbildung 14: Hg-Adsorptionsrate über der Hg-Gaskonzentration für die Befruchtungen B1-B4, Messung vergleiche Abbildung 10

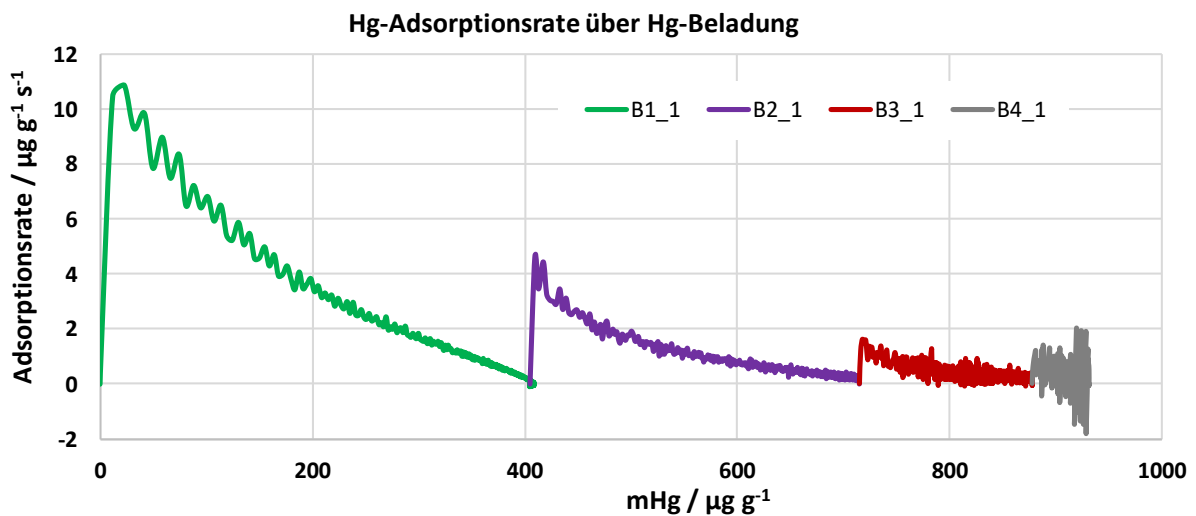


Abbildung 15: Hg-Adsorptionsrate über der Hg-Beladung für die Befruchtungen B1-B4, Messung vergleiche Abbildung 10

Zunächst kann festgestellt werden, dass die Adsorptionsraten der Befrachtungen 1-3 im zeitlichen Mittel sinken. Der Verlauf ist aber nicht stetig, sondern weist Schwankungen auf, deren Höhe mit abnehmender Hg-Gaskonzentration ebenfalls geringer wird. Während der 3. Befrachtung werden erstmals auch negative Adsorptionsraten berechnet (Desorption). Der Kurvenverlauf der 4. Befrachtung zeigt deutliche Sprünge in der Adsorptionsrate mit vermehrt negativen Werten. Hier kommt es abwechselnd zur Ad- und Desorption von Quecksilber, bis die Netto-Hg-Abscheidung null beträgt und die Hg-Gaskonzentration sich nicht mehr ändert. Damit ist die Sättigung der PAK mit Quecksilber erreicht.

Ebenfalls sichtbar ist der starke Einfluss der Quecksilberkonzentration auf die Adsorptionsrate. Trotz steigender Beladung der PAK mit Quecksilber führt die hohe Hg-Gaskonzentration zu Beginn der zweiten Befrachtung zu einem deutlichen Anstieg der Adsorptionsrate. Je näher die PAK an die Sättigung kommt desto geringer wird der Einfluss.

In Abbildung 16 wurden für die ersten 3 Befrachtungen zu der Auswertung aus Abbildung 15 Messpunkte mit gleicher Hg-Konzentration (pink 1720  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$  und orange 1091  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$ ) ergänzt. Dies ist ein Beispiel, wie die komplexen Abhängigkeiten ausgewertet werden können.

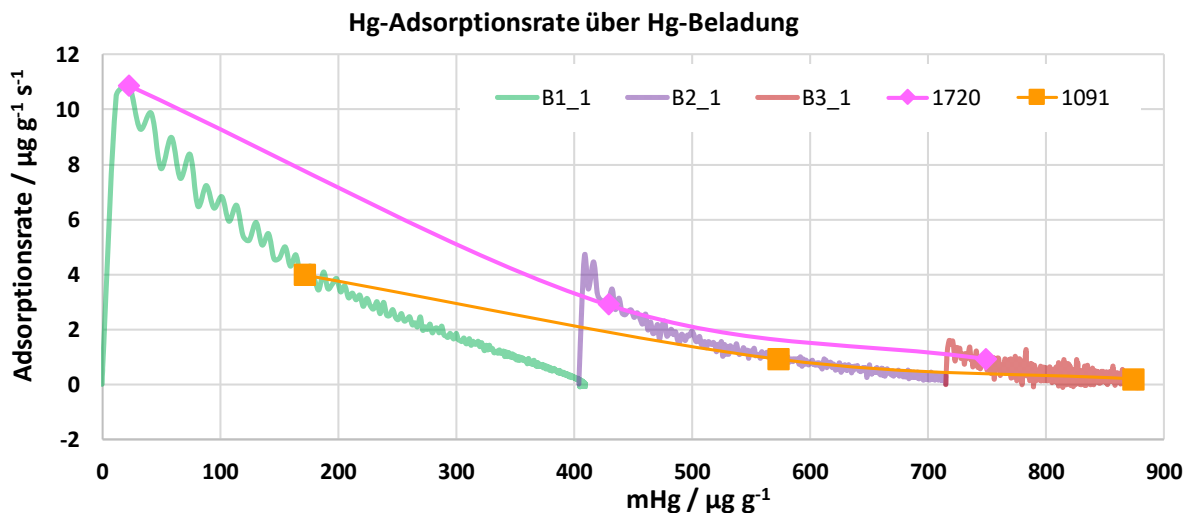


Abbildung 16: Hg-Adsorptionsrate über der Hg-Beladung für die Befrachtungen B1-B3 aus Abbildung 15 mit Messwerten gleicher Hg-Konzentrationen von 1720 und 1091  $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$ .

### 1.3.3.2 Wahl der PAK-Einwaage

Zu Beginn der Messungen im closed-loop wurde aufgrund der in Kapitel 1.3.2.5 diskutierten Zusammenhänge die Einwaage der PAK minimiert. Die Untersuchungen wurden zunächst mit 2 mg durchgeführt. Diese Menge erwies sich für die PAK-Qualitäten mit hohen Adsorptionsraten und Beladungskapazitäten als geeignet.

Bei leistungsschwächeren Qualitäten kam es bereits während der ersten Befrachtung zu negativen Adsorptionsraten. Daraus resultiert die Empfehlung, auch für die Untersuchungen im closed-loop, die Einwaagen individuell auf die jeweilige PAK-Qualität anzupassen. Als Kriterien für die Höhe der Einwaage wird empfohlen, diese so zu bemessen, dass zum einen in der ersten Befrachtung eine weitgehende Adsorption des angebotenen Quecksilbers erfolgen kann, zum anderen mit der letzten Befrachtung die Sättigung der PAK erreicht wird. Damit kann eine Datenbasis generiert werden, die für eine umfassende Auswertung hinsichtlich unterschiedlicher Betriebsszenarien ausreichend ist.

Die für die PAK HLS08 gewählte Einwaage von 10 mg auf 50 g Quarzsand erfüllt diese Kriterien, vergleiche Abbildung 10. Demgegenüber sind in Abbildung 17 die Verläufe der Adsorptionsraten der PAK HLS08 für zwei andere Einwaagen (2 mg und 45 mg) und jeweils 50 mg Quarzsand dargestellt. Die Hg-Startkonzentration betrug ca.  $1.800 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$  bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Abgebildet wurden die Kurvenverläufe für die erste Befruchtung bis zu einer Versuchsdauer von 200 s.

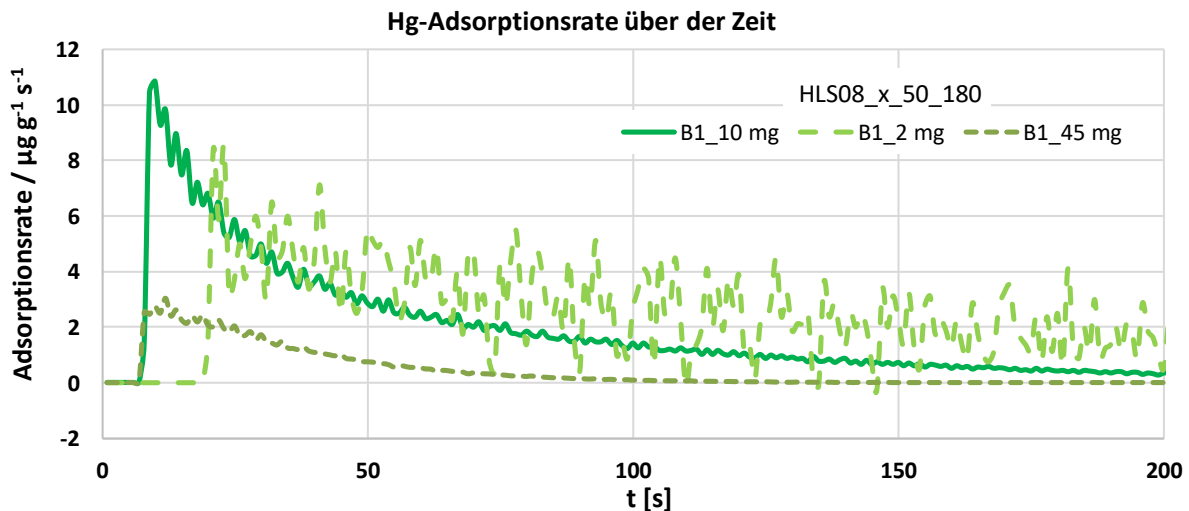


Abbildung 17: Hg-Adsorptionsrate über der Hg-Beladung für die erste Befruchtung; Gegenüberstellung der Ergebnisse für die PAK-Einwaagen 2, 10 und 45 mg; verwendete PAK: HLS08

Der mit der Bezeichnung B1\_10 mg abgebildete Kurvenverlauf ist der bereits in Abbildung 13 bis Abbildung 15 mit der Bezeichnung B1\_1 dargestellte. Im Vergleich zu diesem Kurvenverlauf zeigt der Kurvenverlauf der Adsorptionsrate bei einer Einwaage von 2 mg PAK starke Schwankungen. Bereits nach 110 s setzen erste Desorptionen ein. Die Menge an PAK ist so gering, dass sie bereits innerhalb der ersten Befruchtung in die Sättigung kommt. Hier ist es von Nachteil, dass die errechnete Startkonzentration aufgrund der geringeren PAK-Einwaage erst deutlich später erreicht wird und deshalb die ersten 20 s nicht auswertbar sind.

Bei einer Einwaage von 45 mg PAK verläuft die Kurve der Adsorptionsrate deutlich niedriger, zeigt nur geringe Schwankungen und ist bereits nach ca. 100 s auf  $< 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$  abgesunken. Es befindet sich nicht genug Quecksilber im Loop, dass es zu einer maximalen Aufnahme von Hg auf alle PAK-Partikel kommen kann. Bei einer zu hohen Einwaage kann also die maximal erreichbare Hg-Adsorptionsrate nicht gemessen werden. Dies ist vergleichbar zu den Untersuchungen im open-loop.

Nach Abschluss der Messungen konnte ein Verhältnis von ca. 1:5 zwischen den Einwaagen der Versuche im open-loop und der im closed-loop abgeleitet werden.

### 1.3.3.3 Varianz von Versuchsparametern

Mit dem gewählten Aufbau für die Prüfprozedur ist es möglich die folgenden Parameter zu variieren:

- Hg-Konzentration
- Temperatur
- Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Partikel

Limitierungen für die einstellbaren Bereiche ergeben sich aus den verwendeten Komponenten und deren Materialien.

Im Rahmen der Forschungsarbeit wurde von den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Partikel als nicht wesentlich angesehen. In Bezug auf das Flugstromverfahren wurde festgehalten, dass nach Eindüsung der PAK in den Flugstrom diese instantan die Abgasgeschwindigkeit annimmt. Die Auslegung der Gewebefilter erfolgt in engen Grenzen, so dass die Anströmgeschwindigkeiten zwischen den verschiedenen Anlagen nur wenig variieren.

Die Temperaturen für die Adsorption wurden im Bereich zwischen 120 und 200 °C variiert. Aus anwendungstechnischer Sicht waren Untersuchungen bei 220 °C gewünscht worden. Dies war jedoch aufgrund der verwendeten Schläuche und Verschraubungen aus PTFE/PFA nicht möglich. Das Material zeigte schon nach wenigen Messungen bei 200 °C deutliche Ermüdungserscheinungen, so dass Schläuche, Dichtungen und Verschraubungen häufig getauscht werden mussten.

Grundsätzlich lässt sich die Quecksilberkonzentration, die vor Beginn der Adsorptionsphase im Bypassbetrieb eingestellt wird, zwischen  $< 100$  auf mehrere  $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$  variieren. Aufgrund des begrenzten Loop-Volumens ist die absolut für die Adsorption bereitgestellte Quecksilbermenge jedoch klein, so dass sich daraus eine Limitierung hin zu kleinen Hg-Konzentrationen ergibt. Das sinnvolle Konzentrationsminimum sollte deshalb unter Berücksichtigung der gewählten PAK-Einwaage und der angestrebten Anzahl an Befruchtungen festgelegt werden. Außerdem ist sicherzustellen, dass die Analytik den gewünschten Messbereich auch abbilden kann.

#### 1.3.3.4 Reproduzierbarkeit der Messungen

Aufgrund der sehr kleinen PAK-Einwaagen reagiert das System sehr sensibel auf Unterschiede in den Betriebsparametern. Deshalb ist unbedingt auf eine identische Versuchsführung zu achten. Dennoch ist es nicht immer gelungen, alle Messergebnisse zu validieren. Abbildung 18 zeigt den normierten Konzentrationsverlauf von drei unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführten Messungen mit jeweils 4 Befruchtungen.

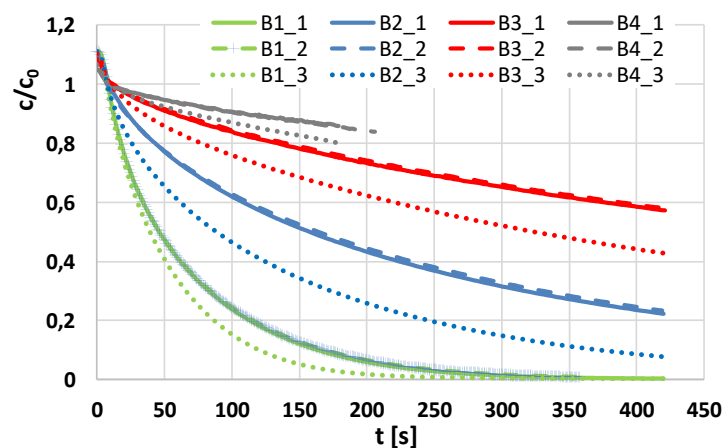


Abbildung 18: vergleichende Darstellung der Adsorptionsphasen für drei Messungen unter gleichen Bedingungen; verwendete PAK: HLS08; 10 mg PAK in 50 g Quarzsand bei 180 °C; Legendeneintrag: Befruchtung\_Versuch

Während die mit 1 und 2 gekennzeichneten Versuche nahezu identische Kurvenverläufe zeigen, weicht der Konzentrationsverlauf für den mit 3 benannte Versuch für die erste Befruchtung etwas und für die Befruchtungen 2-4 deutlich davon ab. Die Auswertung der Adsorptionsraten, die pro Gramm PAK angegeben werden, zeigt jedoch, dass die Abweichungen geringer sind, als zunächst angenommen. In Abbildung 19 sind die Ergebnisse für die Befruchtungen 1 und 2 dargestellt. Im gezeigten Beispiel konnte Versuch 1 durch Versuch 2 validiert werden. Versuch 3 bestätigt ebenfalls die für die erste Befruchtung ermittelten Ergebnisse.

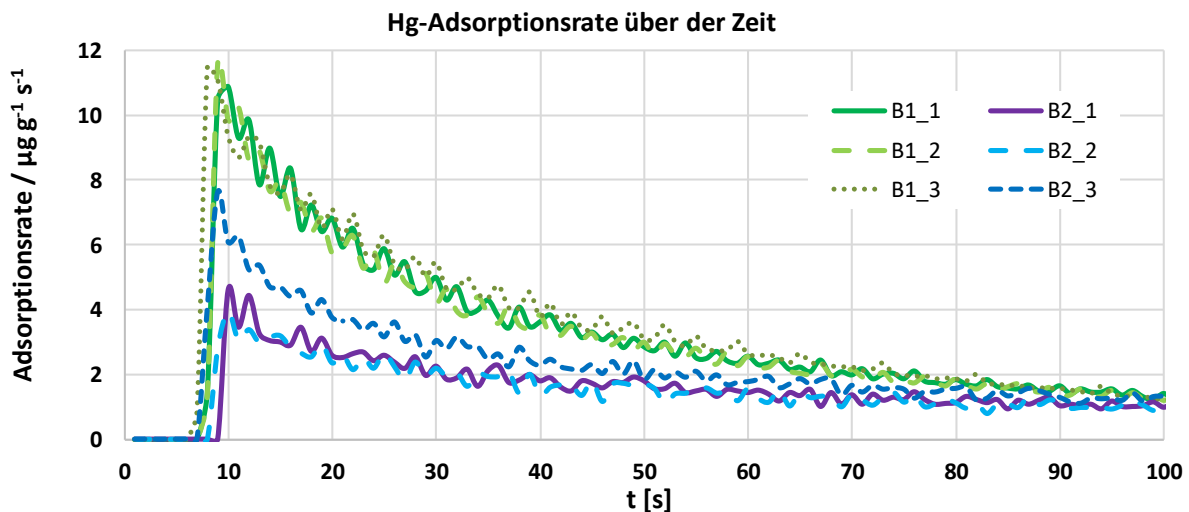


Abbildung 19: Hg-Adsorptionsrate über der Hg-Beladung für die erste Befrachtung; Gegenüberstellung der Ergebnisse für die PAK-Einwaagen 2, 10 und 45 mg; verwendete PAK: HLS08

Um bewerten zu können, ob ein Versuch valide ist, reicht es also nicht aus, nur die Konzentrationsverläufe zu betrachten. Durch die multiplen Abhängigkeiten ist es erforderlich, die Leistungskennzahlen hinsichtlich aller Parameter auszuwerten.

Dennoch gab es PAK-Qualitäten, für die die Ergebnisse stärker streuen. Dies kann durchaus auf Inhomogenitäten im Produkt zurückzuführen sein. Hier sollte die Anzahl der Wiederholungsmessungen erhöht werden, um die Adsorptionsrate mit Schwankungsbreiten angeben zu können.

### 1.3.3.5 Zusammenfassung closed-loop

Die für den Betrieb im open-loop entwickelte Prüfmethode konnte erfolgreich auf den Betrieb im closed-loop angepasst werden. Damit ist es gelungen, Abklingkurven mit hoher Zeitauflösung und damit kinetisches Verhalten zu vermessen. Die Mehrfachbefrachtung einer Probe ermöglicht die Beladung der PAK bis zur Sättigung der Aktivkohle. Damit dies gelingt, ist eine optimierte Kombination aus der Hg-Gaskonzentration vor Beginn der jeweiligen Adsorptionsphase, der PAK-Einwaage und der Anzahl der Befrachtungen zu ermitteln und ein geeignetes Abbruchkriterium zur Beendigung einer Befrachtung zu definieren. Die mögliche Bandbreite innerhalb dieser Festlegungen erlaubt eine individuelle Anpassung der Prüfbedingungen an den Anwendungsfall bzw. das Untersuchungsziel.

Aufgrund der sehr kleinen PAK-Einwaagen reagiert das System sehr sensibel auf Unterschiede in den Betriebsparametern. Deshalb ist unbedingt auf eine identische Versuchsführung zu achten. Zur Absicherung der Ergebnisse sind mindestens 3 Versuche unter identischen Versuchsbedingungen erforderlich.

Bei der vergleichenden Betrachtung mehrerer Messungen ist zu beachten, dass die Hg-Gaskonzentration und die Beladung der PAK mit Quecksilber sich während der Adsorptionsphase abhängig voneinander ändern. Alle zweidimensionalen Auswertungen berücksichtigen immer nur einen der beiden Parameter. Beim Vergleich der Ergebnisse muss die Änderung des jeweils anderen Parameters ebenfalls berücksichtigt werden.

Mit der Prüfmethode können Parameterstudien für ein Produkt und Produktstudien mit mehreren Produkten durchgeführt werden. Auf Basis der Daten können Dosierempfehlungen abgeleitet, Produktempfehlungen ausgesprochen und Produktentwicklungen hinsichtlich Imprägnierung, Imprägnierhöhe, Basiskohlen und Korngröße begleitet werden. Die tabellarische Zusammenfassung befindet sich im Anhang.

## 1.4 AP\_IUTA\_5: Ermittlung von Kennzahlen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Hochleistungssorbentien für PAK

### 1.4.1 PAK im Open-loop

Durch die Untersuchungen im open-loop können nun auch für Pulveraktivkohlen Durchbruchskurven vermessen werden. Als etabliertes Kriterium lassen sich daraus die Beladungskapazitäten in Abhängigkeit von der Hg-Rokgaskonzentration und der Adsorptionszeit berechnen.

Darüber hinaus wurde die Adsorptionsrate, angegeben in  $\mu\text{g}_{\text{Hg}}/(\text{g}_{\text{AK}} \text{ min})$  berechnet. Diese Kennzahl, ermittelt aus den Durchbruchskurven, erwies sich jedoch als nur bedingt brauchbar. Für die Testphasen vorm Durchbruch kann nur ein gemittelter Wert berechnet werden. Dieser liegt für alle PAK unter dem Wert, der aus den closed-loop-Versuchen ermittelt werden konnte.

Mi Hilfe der open-loop Versuche können neben den individuellen Durchbruchskurven Adsorptionsisotherme vermessen werden. Der Vorteil der open-loop-Versuche liegt darin, dass die Betriebsparameter unabhängig voneinander variiert werden können. Die daraus ermittelten Beladungskapazitäten sind damit eindeutige Kennzahlen unter definierten Betriebsbedingungen.

### 1.4.2 PAK im Closed-loop

Die Adsorptionsrate, die aus den Untersuchungsergebnissen im closed-loop berechnet werden kann, ergibt einen realistischeren Wert der maximal möglichen Adsorptionsrate, als dies im open-loop möglich ist. Bei minimaler PAK-Einwaage kann die idealisierte Annahme getroffen werden, dass alle PAK-Partikel gleichzeitig mit der gleichen Hg-Konzentration im Gas umströmt werden; es innerhalb des Betts also keinen Konzentrationsgradienten gibt.

Die simultane Änderung von Hg-Konzentration und Beladung der PAK mit Hg, wie sie im closed-loop erfolgt, bildet die Verhältnisse im Flugstrom ab. Auch hier existiert dieses gekoppelte System. Deshalb ist es möglich, mit Hilfe der Adsorptionsrate Empfehlungen für die Auslegungen von Stoß- bzw. Spitzendosierungen auszusprechen.

Durch die Mehrfachbefrachtung der einzelnen Proben bis zur Sättigung der PAK mit Quecksilber können auch im closed-loop Beladungskapazitäten in Abhängigkeit von der Hg-Startkonzentration vermessen werden.

## 1.5 AP\_TVT\_1: Vorbereitende Maßnahmen

Die Forschungsstelle 2 untersuchte innerhalb des Forschungsvorhabens die Adsorption von Quecksilber an granulierten bzw. pelletierten Aktivkohlen in open-loop Durchbruchversuchen an einem Festbettadsorber und an einem Wirbelbettadsorber. Die Versuche im Festbett erfolgten an der bestehenden Versuchsanlage und mit der verfügbaren Methodik zur Messung von Durchbruchskurven bei der Adsorption von  $\text{Hg}^0$  an Aktivkohlen. Die Messung der Adsorption von  $\text{Hg}^0$  im Wirbelbettadsorber wurde apparativ und methodisch neu entwickelt. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die in AP1 geplanten Arbeiten und die im Projekt erzielten Ergebnisse.

Tabelle 1: Übersicht über die von der Forschungsstelle 2 in AP1 geplanten Arbeiten und erzielten Ergebnisse

| Geplante Arbeiten  | Ergebnisse   |
|--|--|
| Auswahl geeigneter Aktivkohlen für die Entwicklung der Wirbelschichtmethode    | Es wurden Aktivkohlen ausgewählt, die sich in systematischer Weise hinsichtlich ihrer Fluidisierungseigenschaften unterscheiden.   |
| Auswahl geeigneter Aktivkohlen für die Messung der Hg <sup>0</sup> -Adsorption | Es wurden Aktivkohlen ausgewählt, die sich hinsichtlich ihrer Imprägnierung und chemischen Oberflächenmodifizierung unterscheiden. |

### 1.5.1 Materialien

Im industriellen Anwendungsfeld werden überwiegend Aktivkohlen als Adsorbentien für die physisorptive und chemisorptive Quecksilberadsorption eingesetzt.

Da elementares Quecksilber auf Grund der hohen Flüchtigkeit deutlich schwächer adsorbiert als Quecksilberverbindungen, wurde im Rahmen dieses Projekts ausschließlich die Adsorption von Hg<sup>0</sup> untersucht.

#### Aktivkohlen

Für die Ad- und Desorptionsmessungen in dieser Arbeit wurden Aktivkohlen mehrerer Firmen eingesetzt. Bei der Entwicklung der Messung im Wirbelbettadsorber wurden Aktivkohlen in Form von Granulaten und Pellets verwendet, um das unterschiedliche Wirbelverhalten der verschiedenen geformten Materialien zu untersuchen. Alle Messungen der Hg<sup>0</sup>-Adsorption wurden entsprechend der Idee des Vorhabens mit imprägnierten Aktivkohlen durchgeführt. Tabelle 2 zeigt Eigenschaften der Aktivkohlegranulate und -pellets, die zur Entwicklung der Wirbelschichtmethode eingesetzt wurden. Die Pellets haben unterschiedliche Längen im Bereich von 5 - 10 mm und einen Durchmesser von 1 mm, 1,5 mm und 2 mm.

Tabelle 2: Eigenschaften der untersuchten Aktivkohlegranulate und -pellets

| Name      | Hersteller   | Mesh    | Größe [mm] | Schüttdichte [g/100ml] | Ausgangsmaterial     | Aktivierung |
|-----------|--------------|---------|------------|------------------------|----------------------|-------------|
| Granulate |              |         |            |                        |                      |             |
| CGK       | CarboTech    | 12x20   | 0,85 – 1,7 | 85                     | Kokosnuss            | Wasserdampf |
| DGK       | CarboTech    | 8x30    | 0,6 – 2,36 | 120                    | Kokosnuss            | Wasserdampf |
| CGF       | CarboTech    | 8x30    | 0,6 – 2,36 | 85                     | Steinkohle/Anthrazit | Wasserdampf |
| DGF       | CarboTech    | 8x30    | 0,6 – 2,36 | 100                    | Steinkohle/Anthrazit | Wasserdampf |
| PH50      | Donau Carbon | 30 x 60 | 0,25 – 0,6 |                        | Kokosnuss            | Wasserdampf |
| AK4       | CSC          |         |            |                        | Steinkohle/Anthrazit | Wasserdampf |

|                  |           |                    |             |  |            |                    |
|------------------|-----------|--------------------|-------------|--|------------|--------------------|
| AK5              | CSC       |                    |             |  | Kokosnuss  | Wasserdampf        |
| AK10             | CSC       | 20 x 40            | 0,47 – 0,85 |  | Holz       | Phosphor-<br>säure |
| AK11             | CSC       |                    |             |  | Holz       | Phosphor-<br>säure |
| Pellets          |           |                    |             |  |            |                    |
| C40/1 extra      | CarboTech | Durchmesser 1mm    |             |  | Steinkohle | Wasserdampf        |
| C40/1,5<br>extra | CarboTech | Durchmesser 1,5 mm |             |  | Steinkohle | Wasserdampf        |
| C40/2 extra      | CarboTech | Durchmesser 2mm    |             |  | Steinkohle | Wasserdampf        |

Tabelle 3 zeigt relevante Eigenschaften der imprägnierten Aktivkohlen, die zur Untersuchung der Hg<sup>0</sup>-Adsorption verwendet wurden. Zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften wurden N<sub>2</sub>-Isothermen bei 77K mit einem volumetrischen Messgerät (AsiQ 3, Quantachrome) gemessen. Die BET-Oberfläche wurde gemäß DIN ISO 9277 und das Gesamtporenvolumen nach der Gurvich-Regel gemäß DIN 66134 berechnet. Die Daten zeigen, dass die BET-Oberflächen der schwefelimprägnierten Aktivkohlen sowie der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit CaBr<sub>2</sub> imprägnierten Kohlen mit 500 – 700 m<sup>2</sup>/g deutlich kleiner sind als die BET-Oberflächen der mit HCl und mit KI imprägnierten Aktivkohlen, die im Bereich von 900 – 1.000 m<sup>2</sup>/g und damit im Bereich nicht imprägnierter Aktivkohlen liegen. Die Schwefelimprägnierung scheint also zum Verschluss von Porenöffnungen geführt zu haben. Auch das Porenvolumen nach Gurvich ist im Falle der schwefelimprägnierten Aktivkohlen sowie der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit CaBr<sub>2</sub> imprägnierten Kohlen kleiner.

*Tabelle 3: Eigenschaften der untersuchten imprägnierten Aktivkohlen*

| Name              | Imprägnierung<br>[Gew.-%] | Schüttdichte<br>[g/l] | Ausgangsmaterial | Aktivierung | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>(Gurvich) [cm <sup>3</sup> /g] |
|-------------------|---------------------------|-----------------------|------------------|-------------|---------------------------------------|--|
| KI                |                           |                       |                  |             |                                       |  |
| KI_1              | 3                         | 350-550               | Steinkohle       | Wasserdampf | 940                                   | 0,45   |
| KI_2              | 5                         | 450-600               | Kokosnuss        | Wasserdampf | 990                                   | 0,43   |
| KI_3              | 2                         | 390                   | Steinkohle       | Wasserdampf | 1190                                  | 0,62   |
| CaBr <sub>2</sub> |                           |                       |                  |             |                                       |  |
| CaBr <sub>2</sub> | -                         | 600                   | -                | -           | 520                                   | 0,28   |
| S                 |                           |                       |                  |             |                                       |  |
| S_1               | -                         | 550                   | Steinkohle       | Wasserdampf | 730                                   | 0,34   |

|                                |       |     |            |             |     |      |
|--------------------------------|-------|-----|------------|-------------|-----|------|
| S_2                            | 10-20 | 500 | Kokosnuss  | Wasserdampf | 735 | 0,43 |
| Poly-S                         | 1-4,9 | 500 | Steinkohle | Wasserdampf | 485 | 0,22 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |       |     |            |             |     |      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 6     | 580 | Steinkohle | Wasserdampf | 600 | 0,31 |
| HCl                            |       |     |            |             |     |      |
| HCl                            | -     |     | Steinkohle | Wasserdampf | 930 | 0,44 |

Die leeren Datenfelder entstehen, weil die Hersteller diese Informationen nicht angeben.

Zusätzlich wurden aus den experimentell bestimmten N<sub>2</sub>-Isothermen die Porengrößenverteilungen berechnet. Die Berechnung erfolgte für alle Aktivkohlen unter Verwendung des QSDFT-Kernels für die Adsorption von N<sub>2</sub> an Aktivkohlen unter der Annahme schlitzförmiger, zylindrischer und sphärischer Poren. Im Folgenden sind die Porengrößenverteilungen der Aktivkohlen aus Tabelle 3 dargestellt.

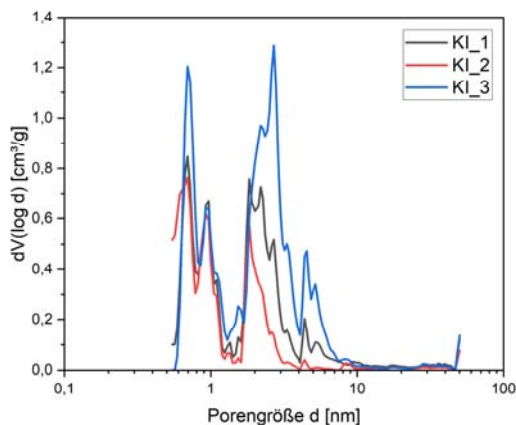


Abbildung 20: Porengrößenverteilungen der KI-impregnierten Aktivkohlen

Die Porengrößenverteilungen der drei KI-impregnierten Aktivkohlen in Abbildung 20 zeigen ein für Aktivkohlen typisches Bild. Alle drei Kohlen weisen eine multimodale Porengrößenverteilung auf mit Peaks im Mikro- und Mesoporenbereich. Im Mikroporenbereich sind die Porengrößenverteilungen nahezu deckungsgleich. Lediglich die KI\_3 weist einen höheren Peak bei einer Porengröße von 0,82 nm auf, sodass eine höhere Anzahl an Mikroporen mit dieser Porengröße vorliegt. Der Start der Porengrößenverteilung der KI\_2 bereits bei einer Porenweite von 0,64 nm mit einem differentiellen Volumen von 0,52 cm<sup>3</sup>/g ist vermutlich auf die generell höhere Mikroporosität im Submikroporenbereich zurückzuführen, die Kokosnuss-basierte Aktivkohlen im Vergleich zu Steinkohle-basierten Aktivkohlen aufweisen. Im Mesoporenbereich nimmt die Breite des Peaks und folglich die Anzahl an Mesoporen sowie die mittlere Mesoporenweite ausgehend von der KI\_2 über die KI\_1 zur KI\_3 zu. Da die Masse der Imprägnierung in gleicher Weise von der KI\_2 über die KI\_1 zur KI\_3 zunimmt, scheint die Imprägnierung maßgeblich zu einer Veränderung der Mesoporen zu führen. Dies ist allerdings nur eine Vermutung, da zu den Basiskohlen der imprägnierten Materialien keine Informationen vorliegen und somit keine Referenzwerte verfügbar sind.

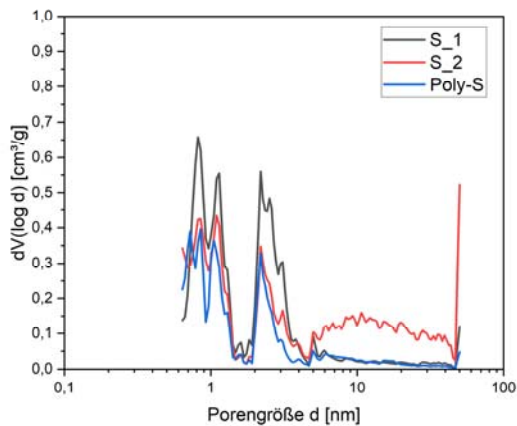


Abbildung 21: Porengrößenverteilungen der schwefel-impregnierten Aktivkohlen

In Abbildung 21 sind die Porengrößenverteilungen der drei Schwefel-impregnierten Aktivkohlen dargestellt. Auch hier ist eine multimodale Porengrößenverteilung zu beobachten. S\_2 und Poly\_S weisen im Mikroporenbereich sowie bis zu einer Porengröße von etwa 5 nm weitestgehend deckungsgleiche Verläufe und folglich eine nahezu identische Anzahl und Größe der Poren auf. Hingegen zeigt die Porengrößenverteilung der S\_1 in diesem Bereich ein höheres differentielles Volumen und somit eine höhere Anzahl an Poren, das auch in einem höheren Gesamtporenvolumen resultiert (vgl. Tabelle 3). Im Bereich der Mesoporen größer 5 nm zeigt sich ein abweichendes Bild. Während das differentielle Porenvolumen der S\_1 und Poly\_S Werte nahe Null zeigt und die Materialien somit nahezu kein weiteres Porenvolumen aufweisen, ist bei S\_2 ein breiter Peak bis zu einer Porenweite von etwa 50 nm zu erkennen. Da S\_2 und Poly\_S über ein ähnliches Mikroporenvolumen verfügen, spiegelt sich das zusätzliche Mesoporenvolumen der S\_2 im Vergleich zur Poly\_S in einem höheren Gesamtporenvolumen wider (vgl. Tabelle 3). Die Daten stimmen mit den ermittelten Gesamtporenvolumina überein und zeigen, dass beim Poly\_S infolge der Imprägnierung sowohl Mikro- als auch Mesoporen blockiert werden. Der breite Peak der S\_2 deutet darauf hin, dass die Ausgangsmaterialien der S\_1 und S\_2 sich deutlich unterscheiden. Ob die Differenz zwischen S\_1 und S\_2 allein aus den unterschiedlichen Ausgangsmaterialien resultiert, oder ob auch eine abweichende Imprägnierung (Gew.-%) vorliegt, kann anhand der Daten nicht abschließend beantwortet werden.

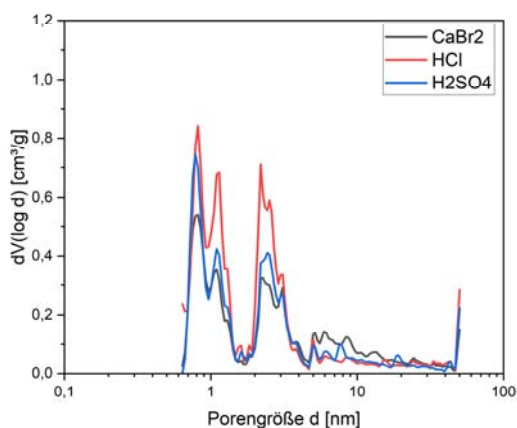


Abbildung 22: Porengrößenverteilungen von Aktivkohlen mit verschiedener Imprägnierung: CaBr<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl

Die Porengrößenverteilungen der  $\text{CaBr}_2$ -,  $\text{HCl}$ -, und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -imprägnierten Aktivkohlen sind in Abbildung 22 dargestellt. Die drei Verläufe zeigen keine Verschiebungen der Porengröße und variieren lediglich in den Werten der differentiellen Volumina. Auch wenn keine Herstellerangaben bezüglich der Basiskohle für die Imprägnierungen vorliegen, lässt die große Ähnlichkeit der Porengrößenverteilungen vermuten, dass bei allen Imprägnierungen das gleiche Ausgangsmaterial verwendet wurde. Signifikante Abweichungen zwischen den Aktivkohlen sind für Mikroporen und kleine Mesoporen bis 4 nm zu beobachten. Das differentielle Porenvolumen weist für Poren in diesem Bereich die höchsten Werte für die  $\text{HCl}$ -imprägnierte Aktivkohle auf. Die Werte für die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und die  $\text{CaBr}_2$ -imprägnierte Aktivkohle sind ähnlich, wobei bei der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Imprägnierung das differentielle Volumen geringfügig höher ist.  $\text{HCl}$  scheint somit die Aktivkohleoberfläche zu imprägnieren, ohne eine signifikante Anzahl an Poren zu verschließen, während bei der Imprägnierung mit  $\text{CaBr}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Porenblockierung vorzuliegen scheint. Da keine Angaben bezüglich der imprägnierten Mengen vorliegen, können die Mechanismen bei der Imprägnierung nicht tiefergehend geklärt werden.

### 1.5.2 Adsorptiv $\text{Hg}^0$ und Trägergas $\text{N}_2$

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

$\text{Hg}^0$  ist ein metallisches Element der 12. Hauptgruppe im Periodensystem [1] und zeigt für diese Elementklasse unübliche Eigenschaften. Mit einem niedrigen Schmelzpunkt ( $-38,83$  °C) ist  $\text{Hg}^0$  bei Raumtemperatur flüssig, hat eine nur geringe elektrische Leitfähigkeit und besitzt eine hohe Flüchtigkeit [2]. Der Dampfdruck liegt bei Raumtemperatur bei 0,163 Pa, was unter idealen Annahmen einer Sättigung von ca.  $13 \text{ mg m}^{-3}$  bei Standardbedingungen entspricht [3]. Die hohe Flüchtigkeit ist der Grund für die große Menge des  $\text{Hg}^0$  in der Gas- bzw. Dampfphase nach der Verbrennung quecksilberhaltiger Brennstoffe.  $\text{Hg}^0$  ist unpolar und im flüssigen Zustand eine nicht benetzende Flüssigkeit [2]. Die Besonderheiten können dadurch erklärt werden, dass  $\text{Hg}^0$  bei Raumtemperatur keine metallische Bindung ausbildet.

## 1.6 AP\_TVT\_2: Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme der Prüfapparatur für Granulat und Pellets

Tabelle 4/Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die in AP2 geplanten Arbeiten und die im Projekt erzielten Ergebnisse.

*Tabelle 4: Übersicht über die von der Forschungsstelle 2 in AP2 geplanten Arbeiten und erzielten Ergebnisse*

| Geplante Arbeiten  | Ergebnisse   |
|--|--|
| Inbetriebnahme der Festbettversuchsanlage zur Messung von $\text{Hg}^0$ -Durchbruchskurven | Die vorhandene Anlage wurde in Betrieb genommen. Dazu wurden die Dosierung des Quecksilbers, die Dosierung des Stickstoffstroms sowie die Kalibrierung der Quecksilbermessung überprüft.   |
| Aufbau einer Wirbelschichtversuchsanlage zur Messung von $\text{Hg}^0$ -Durchbruchskurven  | Es wurden unterschiedlich dimensionierte Glasadsorber zur Untersuchung der Stabilität einer Wirbelschicht aus Aktivkohlepartikeln gefertigt. Eine Messtrecke zur Messung von Durchbruchskurven in der Wirbelschicht mit Butan als Testgas wurde aufgebaut. |

### 1.6.1 Festbettversuchsanlage

Die experimentelle Untersuchung der Adsorption von  $\text{Hg}^0$  ist schwierig, da Quecksilber giftig ist, auf der Oberfläche vieler Materialien adsorbiert [4–6] und die Erzeugung von Quecksilberdampf in klar definierten und reproduzierbaren Konzentrationen eine große experimentelle Sorgfalt erfordert.

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

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

Die Festbett-Versuchsanlage zur Messung von charakteristischen Durchbruchskurven ist in Abbildung 23 skizziert und besteht im Wesentlichen aus einer Gasmischstrecke (roter Rahmen), dem Reaktor (blauer Rahmen), der analytischen Messeinheit (schwarzer Rahmen) und der Abgasaufbereitung (grauer Rahmen).

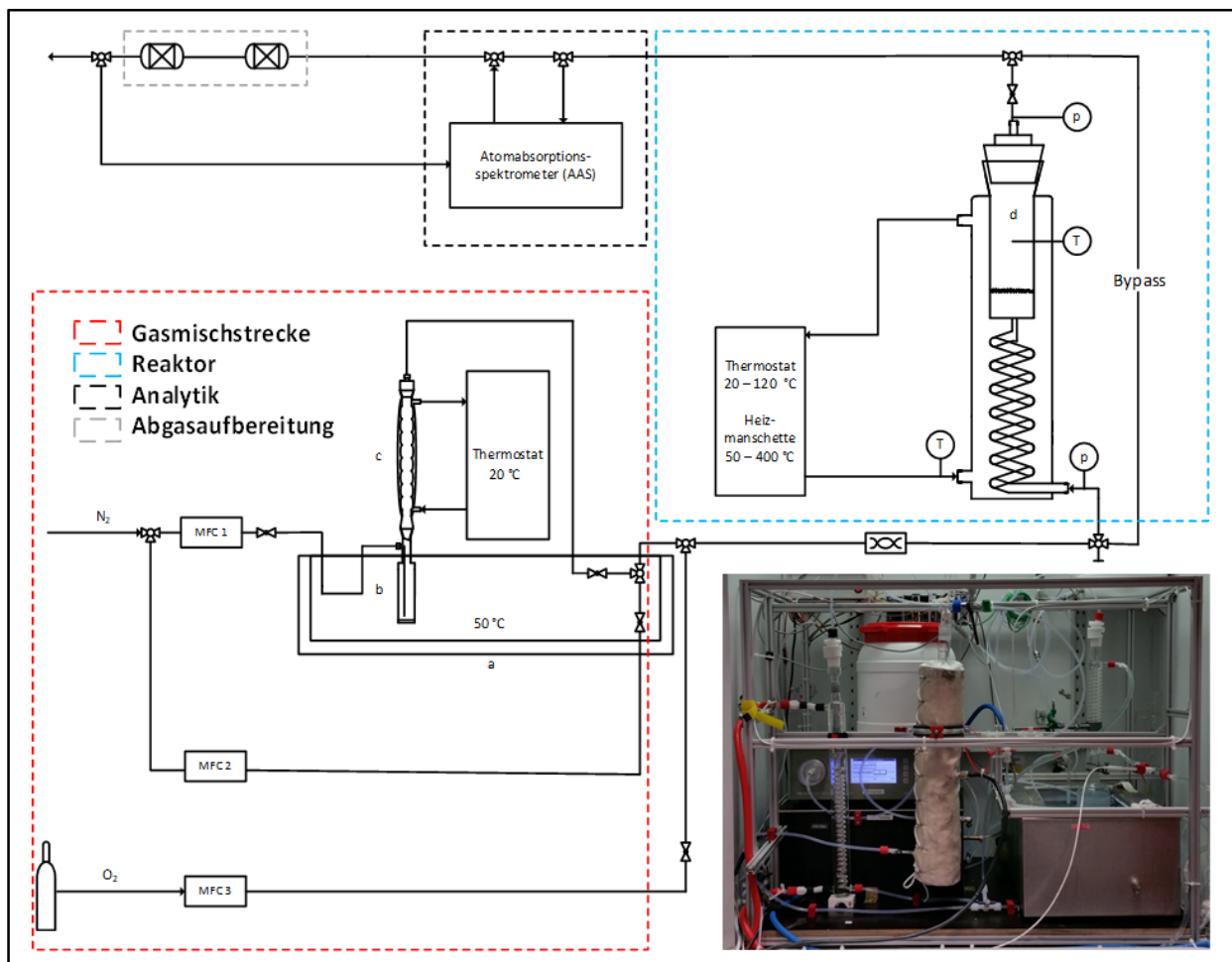


Abbildung 23: Schematisches Fließbild und Foto der Versuchsanlage: a = Wasserbad; b = Verdampfer; c = Kühler; d = temperierter Reaktor; MFC = Massendurchflussregler

### Gasmischstrecke

Die Zusammensetzung des zu messenden Gases wird mit thermischen Massenflussreglern (MFC) der Firma *Bronkhorst* reguliert. Das flüssige elementare Quecksilber wird in einem Glasgefäß durch ein Wasserbad auf 50 °C temperiert und in den kleinen Volumenstrom aus Stickstoff verdampft. Der kleine Volumenstrom wird in einen Kühler oberhalb des Verdampfers geleitet und auf 20 °C abgekühlt. Ein Teil des Quecksilbers kondensiert und gelangt zurück in den Verdampfer. Am Ausgang des Kühlers liegt ein mit Quecksilber gesättigter Stoffstrom vor, der durch einen konstanten großen Volumenstrom aus 5 l min<sup>-1</sup> verdünnt wird. Bei TPD-Experimenten wird ein Volumenstrom von 2 l min<sup>-1</sup> verwendet. Die Konzentration an Quecksilber im gesättigten Dampf hinter dem Kühler ergibt sich aus dem Sättigungsdampfdruck bei 20 °C (Landolt-Börnstein [3]: 13.344 µg m<sup>-3</sup>). Die Temperatur der Umgebungsluft im Labor und Digestorium beträgt immer mehr als 20 °C, um Kondensation des Quecksilbers in den Rohrleitungen zu verhindern. Die Konzentration des Quecksilbers in der Gasphase im Bereich von 0 bis 1000 µg m<sup>-3</sup> wird über die Variation des kleinen Volumenstroms im Bereich von 0,02 bis 0,4 l min<sup>-1</sup> eingestellt, wobei die Veränderung des Gesamtvolumenstroms (kleiner und großer Volumenstrom) nie mehr als zehn Prozent beträgt. Sofern nicht anders angegeben, bezieht sich die Hg<sup>0</sup>-Konzentration in diesem Bericht immer auf Normkubikmeter. Die Strömungsgeschwindigkeit des Quecksilber-Stickstoff-Gemisches beträgt ca. 0,28 m s<sup>-1</sup> im Reaktor und 6,90 m s<sup>-1</sup> in den Schlauchleitungen. Die Strömung liegt bei Reynoldszahlen von ca. 388 bzw. 1940. Zur besseren Durchmischung des Quecksilbers und des Stickstoffes wurde ein statischer Mischer eingebaut. Darüber hinaus kann in die Gasphase Sauerstoff mit einem Anteil von 0-40 Vol.-% dosiert werden.

### Reaktor

Hinter dem statischen Mischer kann der quecksilberhaltige Stickstoffstrom in den Reaktor oder durch eine Bypass-Rohrleitung geführt werden. Als Reaktoren stehen zwei Glasgefäße (Reaktor 1, Reaktor 2) mit unterschiedlicher Temperierung zur Verfügung. Bei beiden Systemen wird der Stoffstrom zunächst in einer Rohrschlange auf Sorptionstemperatur erwärmt und in das vertikale Festbett geleitet. Bei Reaktor 1 befinden sich Festbett und Rohrschlange in einem Doppelmantel, der mit Mineralöl durchströmt wird und durch ein Thermostaten im Bereich von 20 °C - 120 °C temperiert werden kann. Reaktor 2 besteht aus Quarzglas und kann durch eine Heizmanschette auf bis zu 600 °C erwärmt werden. Im Reaktor 1 hat das Festbett eine Höhe von 8 cm und einen Durchmesser von 2 cm, im Reaktor 2 hat das Bett eine Höhe von 12 cm und einen Durchmesser von 2,6 cm. Somit ist die technische Regel zur Adsorberauslegung mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 4:1 erfüllt [7]. Das resultierende Verhältnis des Durchmessers der Adsorberkolonne zum Durchmesser der Adsorbenspartikel beträgt mindestens 10 und entspricht den geforderten technischen Grenzen zur Minimierung von Randeffekten [8].

### Analytik

Zur Detektion der Quecksilber-Konzentration in der Gasphase wird das Messgerät *VM 3000* der Firma *Mercury Instruments GmbH* verwendet, das nach dem Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie misst. Der vereinfachte Aufbau des Messgerätes ist in Abbildung 24 dargestellt.

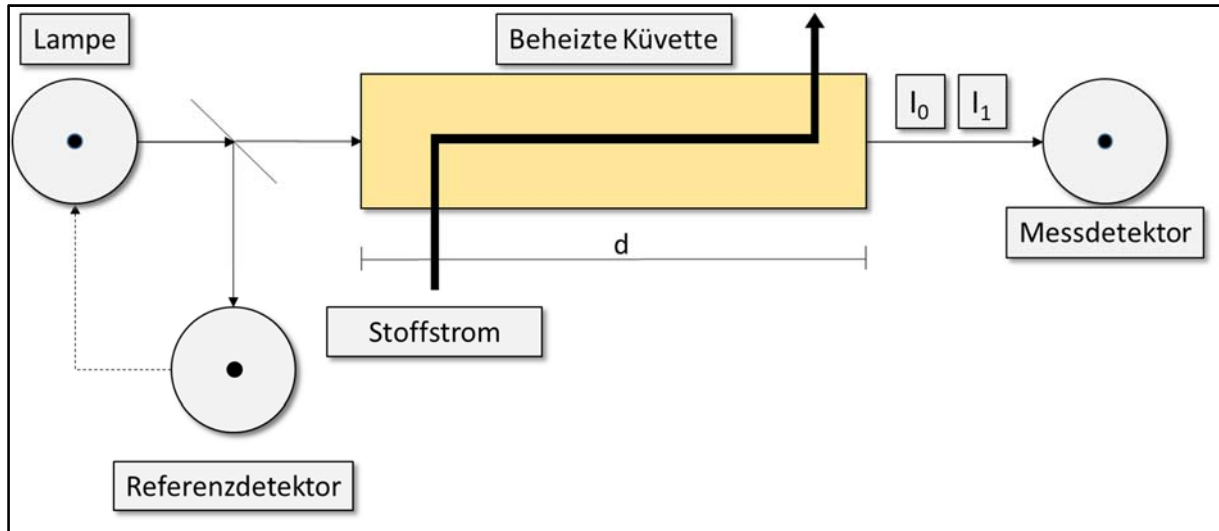


Abbildung 24: Schematischer Aufbau des Atomabsorptionsspektrometers;  $I_0$  = Intensität zum Zeitpunkt der Nullpunktjustierung ( $t = 0$ );  $I_1$  = Intensität zum Zeitpunkt der Messung ( $t < 0$ )

Das Atomabsorptionsspektrometer leitet einen Volumenstrom von ca.  $1 \text{ l}_s \text{ min}^{-1}$  der zu untersuchenden Probe über einen Massendurchflussregler durch eine auf  $45 \text{ °C}$  temperierte Küvette aus Quarzglas. Der Index S bezieht sich auf eine Temperatur von  $20 \text{ °C}$  bei atmosphärischem Druck. Eine Anpassung von Standard- auf Normbedingungen ( $0 \text{ °C}$  und atmosphärischen Druck) erfolgt bei der Auswertung der Experimente. UV-Licht einer Wellenlänge von  $253,7 \text{ nm}$  aus einer hochfrequenzangeregten elektrodenlosen Hg-Niederdrucklampe wird durch einen Strahlteiler in die Küvette geleitet. Die Intensität des Lichtes am Ende der Küvette wird mit einem SiC-Photometer (Messdetektor) gemessen. Das zweite SiC-Photometer (Referenzdetektor) dient zur Regulierung der Hg-Niederdrucklampe. Zu Beginn einer Messkampagne wird zunächst eine Nullpunktjustierung durchgeführt, indem der Referenzwert  $I_0$  durch Vermessung einer aufbereiteten Umgebungsluftprobe ermittelt wird. Durch automatisches Umschalten eines Magnetventils wird die zu untersuchende Probe aus den Rohrleitungen der Versuchsanlage in die Küvette geleitet und im Sekundentakt die Intensität  $I_1$  gemessen, aus der mit dem Lambert Beerschen Gesetz die Konzentration in  $\mu\text{g m}_s^{-3}$  oder ppb berechnet wird. Die Wartung und Kalibrierung des Messgerätes erfolgen alle zwei Jahre durch den Hersteller *Mercury Instruments GmbH*.

### Abgasaufbereitung

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

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

Es gibt nur wenige Literaturstellen, die sich mit geeigneten Gefäßsystemen und Rohrleitungen für die Aufbewahrung und den Transport von Quecksilberdampf auseinandersetzen. Tölg [4] weist auf die Möglichkeit von Quecksilberverlusten in Schläuchen hin. Insbesondere nennt er Gummischläuche, die mit Ammoniumsulfiden versetzt sind und Quecksilber in Form von  $\text{HgS}$  an der Oberfläche binden, sowie PVC-Schläuche, die Quecksilber an nicht abgesättigten Chlorvalenzen zurückhalten [6]. Daniels und Wigfield [5] untersuchen den

Verlust von Quecksilber an der Oberfläche von Rohrleitungen aus vierzehn unterschiedlichen Materialien. Die Autoren zeigen, dass sich Polytetrafluorethylen (PTFE), Pyrex und Kieselglas mit einem Verlust von weniger als 5 % am besten für den Einsatz in einer Versuchsanlage eignen. Welz und Sperling [6] bewerten Fluorethylenpropylen (FEP) als geeignetes Material für Gefäße und Rohrleitungen, da es eine nur geringe Benetzbarkeit und gegenüber PTFE eine geringere Permeabilität aufweist. Die Messgeräte-Hersteller *Seefelder Messtechnik GmbH* und *Mercury Instruments GmbH* empfehlen Schläuche aus Perfluoralkoxy (PFA)- und FEP-Teflon, weil aufgrund der unterschiedlichen Verarbeitungsweise im Vergleich zu PTFE nur eine geringfügige Oberflächenporosität vorliegt [9, 10]. Als Material für die Schlauchleitungen, Drei-Wege-Hähne, T-Stücke und Ventilen wurde in dieser Arbeit aufgrund der im Vergleich zu FEP besseren thermischen Stabilität ausschließlich das Polymer PFA ausgewählt. Für die Gefäße wurde Glas bzw. Quarzglas verwendet.

### Reproduzierbarkeitsversuche

Es wurden Wiederholungsmessungen von Durchbruchkurven der Hg<sup>0</sup>-Adsorption bei verschiedenen Hg<sup>0</sup>-Konzentrationen durchgeführt. Eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen wurde festgestellt.

### 1.6.2 Wirbelbettversuchsanlage

Argumente für die Wirbelschicht als Testreaktor sind:

- Homogene Durchmischung und damit ein gleichmäßiger Fortschritt der Adsorption an allen Partikeln
- Höhere Gasgeschwindigkeit → schmalere Grenzschicht Gas-Feststoff → Verbesserung des Stoffübergangs
- Höhere Volumenströme und damit eine höhere Hg-Dosiertrate
  - Diese Einflüsse sollen zu kürzeren Versuchszeiten führen.

Es wurden mehrere konische Adsorber mit einem Einlassdurchmesser zwischen 10 und 20 mm konstruiert und gefertigt. Bei einem Adsorber mit einer konischen Erweiterung erfolgt im konischen Bereich eine Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit. Damit sind im unteren Bereich höhere Strömungsgeschwindigkeiten möglich, die eine Verhakung der Partikel verhindern und so die Erzeugung einer stabilen Wirbelschicht erleichtern. Abbildung 25 zeigt den Aufbau eines konischen Wirbelbettadsorbers. Der rohrförmige Reaktor besteht aus Borosilikatglas und hat einen Innendurchmesser von 10 mm. Im Anfangsbereich nach der Aufweitung des Durchmessers sind auf einer Länge von 100 mm Glaseinstiche angebracht. Diese verwirbeln das Gasgemisch so, dass der Volumenstrom über den gesamten Durchmesser des Reaktors homogen verteilt wird. Unmittelbar vor der Fritte befindet sich ein Druckmessstutzen mit einem Durchmesser von 3 mm. Der Reaktorraum ist 110 mm lang. Danach ändert der Reaktor seine Form und wird konisch. Sobald sich das Rohr weitet, verringert sich die Strömungsgeschwindigkeit des Gases so stark, dass die Schwerkraft der Partikel überwiegt und die Wirbelschicht schnell in sich zusammenfällt. Vor dem Beginn des Konus befindet sich eine zweite identische Druckmessstelle, so dass es möglich ist, den Druckverlust über die Aktivkohleschüttung zu messen. Am Ein- und Auslauf befindet sich jeweils ein GL14-Gewinde.

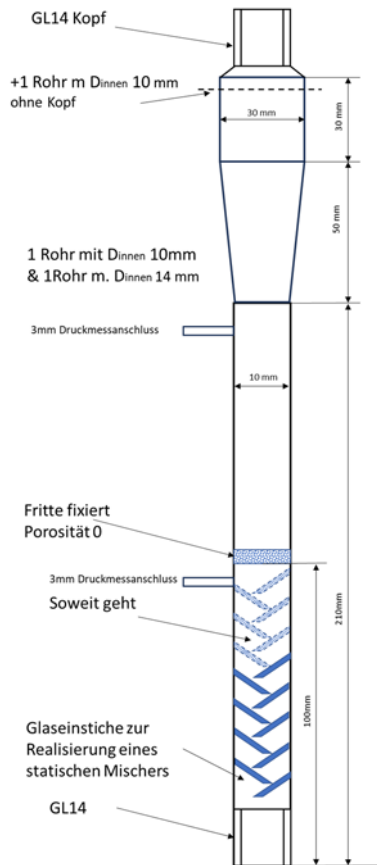


Abbildung 25: Schematische Darstellung und Foto des Wirbelbettadsorbers

In Abbildung 26 ist eine schematische Darstellung der Versuchsanlage abgebildet.

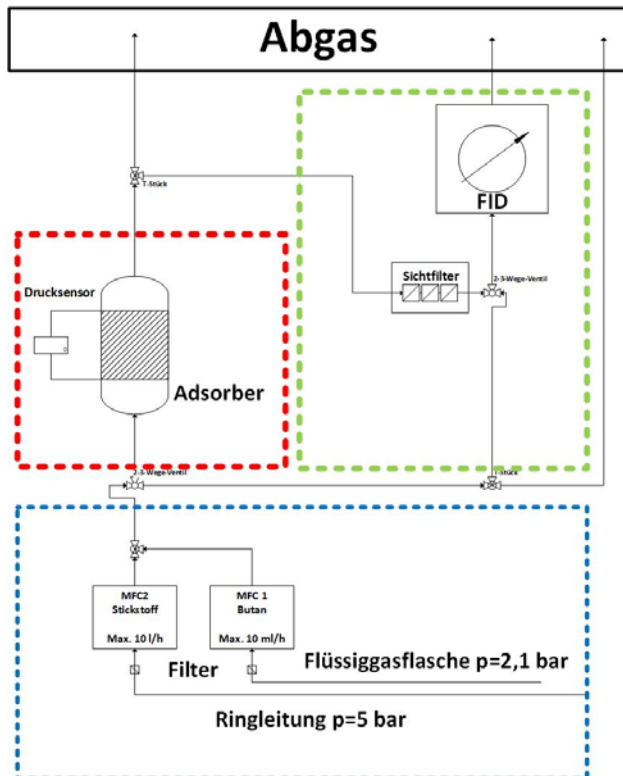


Abbildung 26: Schematisches Fließbild und Foto der Versuchsanlage

Die Verrohrung wurde 6 mm-Edelstahlrohren von Swagelok und Silikonschläuchen mit gleichem Außendurchmesser durchgeführt. Die Anlage lässt sich in drei Bereiche unterteilen.

Bereich 1 – Gasmischstrecke: Das Trägergas aus der Ringleitung und n-Butan aus einer Flüssiggasflasche, das als Testgas für die methodische Entwicklung genutzt wurde, werden jeweils über einen Druckminderer durch einen Filter der Firma Swagelok mit einer nominalen Porengröße von 7  $\mu\text{m}$  geleitet. Zur Einstellung des Volumenstroms werden Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, im Folgenden „MFC“) der Firma Bronkhorst verwendet. MFC 1 vom Typ MassStream mit einem maximalen Volumenstrom von 10 L  $\text{min}^{-1}$  dient zur Dosierung des  $\text{N}_2$ -Volumenstroms. MFC 2 vom Typ FlowSelect mit einem maximalen Volumenstrom von 10 ml  $\text{min}^{-1}$  dient zur Dosierung des  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ -Volumenstroms. Damit kann eine Adsorptionskonzentration von 200 ppm bis 2000 ppm eingestellt werden. Die MFCs sind mittels einer Software von Bronkhorst über den Computer steuerbar. Das Gasgemisch wird anschließend in einem statischen Mischer homogenisiert. Vor dem Reaktor befindet sich ein 2-3-Wege-Ventil, um vor Versuchsbeginn eine konstante Konzentration im Bypass gewährleisten zu können. Der Bypass leitet den Volumenstrom am Adsorber vorbei zur Analytik.

Da der Volumenstrom von Butan etwa um den Faktor 10 geringer ist als der von Stickstoff, wurde die Mischstelle für eine gute Durchmischung wie bei einer Wasserstrahlpumpe konstruiert (Venturi-Prinzip). Der langsame Butanstrom trifft im rechten Winkel auf den schnellen Stickstoffstrom. Der Stickstoffstrom saugt dann den Butanstrom an, so dass eine schnelle Vermischung gewährleistet ist.

Bereich 2 – Adsorption: Im zweiten Verfahrensschritt wird das homogenisierte Gasgemisch vertikal durch den Reaktor geleitet. Dieser ist in Abbildung 26 schematisch dargestellt. Sowohl der statische Mischer als auch der Reaktor sind an einem Doppelgreifer befestigt. Der klassische Reaktorgreifer hat den Nachteil, dass der Reaktor umständlich mit einer Schraube gelöst werden muss. Mit dem Doppelgreifer besteht die Möglichkeit, den Reaktor über eine Schnellspannvorrichtung in wenigen Sekunden zu. Nach dem Reaktor wird der Hauptvolumenstrom direkt in den Abzug geleitet.

Bereich 3 – Analytik: Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Gasgemisch wird mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) Typ 2010T der Firma Testa GmbH bestimmt. Der FID saugt über eine eingebaute Pumpe einen Volumenstrom von 45 l/h an. Der Gasstrom wird unter Zufuhr von kohlenwasserstofffreier Luft in einer Wasserstoffflamme verbrannt. Zwischen Flamme und Wand wird ein elektrisches Feld erzeugt. Sobald ein Gasstrom, der organische Verbindungen enthält, der Flamme zugeführt wird, entsteht ein messbarer Ionenstrom. Der Kohlenstoffgehalt im Messgas wird durch Vergleich mit den Signalen des Kalibriergases Propan bestimmt. Der FID kann bis zu 100.000 ppm Propan-Äquivalent messen. Der gesamte Konzentrationsmessbereich ist in fünf Bereiche unterteilt. In jedem Bereich wird eine Spannung von 0 bis 10 V ausgegeben. Sobald die Grenze eines Messbereichs erreicht ist, schaltet der FID automatisch auf den nächsten Messbereich um. Die Messwerterfassung zeichnet jede Sekunde einen Messwert auf.

Zur Kalibrierung muss der FID eingeschaltet sein. 20 Minuten nach dem Einschalten zündet der FID automatisch. Als Kalibriergas für den FID wird Propan in synthetischer Luft mit einer Konzentration von 2000 ppm verwendet. Der FID wird durch eine Zweipunktkalibrierung kalibriert. Zuerst wird der Nullpunkt eingestellt. Als Nullgas wurde Stickstoff, ebenfalls aus der Ringleitung, verwendet. Der Hersteller empfiehlt, mit einer Konzentration von 80 % des verwendeten Messbereichs zu kalibrieren.

Bevor der Gasstrom in den FID geleitet wird, durchströmt er eine Filterstrecke. Diese besteht aus drei in Reihe geschalteten Vakuum-Sichtfiltern mit einer nominalen Porengröße von 50  $\mu\text{m}$ . Der FID selbst ist mit einem

internen Filter ausgestattet, der jedoch nur aufwendig zu entfernen ist. Die Sichtfilter dienen zur Untersuchung des Abriebs und der Staubneigung der Aktivkohle.

Nach den Sichtfiltern ist ein weiteres 2-3-Wege-Ventil eingebaut, mit dem die Ansaugung des FID von Bypass auf Reaktor umgeschaltet werden kann.

An den Druckmessstellen des Reaktors befindet sich ein Differenzdrucksensor vom Typ MPXV7002 der Firma NXP Semiconductors. Dieser hat ein Ausgangssignal von 0 bis 5 V und kann von -2000 Pa bis +2000 Pa messen.

Sowohl der FID als auch der Differenzdrucksensor sind über einen mehrpoligen Stecker mit der Datenerfassungsplattform CompactDAQ der Firma National Instruments verbunden. Die Datenerfassungsplattform ist in LabVIEW integriert.

### 1.7 AP\_TVT\_3: Prüfmethodeentwicklung für Granulat und Pellets

Tabelle 5 Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die in AP3 geplanten Arbeiten und die im Projekt erzielten Ergebnisse.

*Tabelle 5: Übersicht über die von der Forschungsstelle 2 in AP3 geplanten Arbeiten und erzielten Ergebnisse*

| Geplante Arbeiten  | Ergebnisse  |
|--|---|
| Methodische Überprüfung der Festbettversuchsanlage zur Messung von Hg <sup>0</sup> -Durchbruchskurven  | Die Messmethode wurde mit Wiederholungsversuchen überprüft. Eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen wurde festgestellt.  |
| Entwicklung einer Messmethode zur Messung von Hg <sup>0</sup> -Durchbruchskurven – Sicherstellung einer stabilen Wirbelschicht                         | Es wurden Druckverlustkennkurven zur Ermittlung der fluiddynamischen Bedingungen im Bereich einer stabilen Wirbelschicht nahe des Lockerungspunktes gemessen. Langzeitmessungen des Druckverlustes zur Überprüfung der Stabilität der Wirbelschicht wurden durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass in einem konischen Adsorber ein stabiler Wirbelschichtbetrieb mit Granulaten und mit Pellets möglich ist. |
| Entwicklung einer Messmethode zur Messung von Hg <sup>0</sup> -Durchbruchskurven – Einsatzes eines Testgases zur Überprüfung der der Methodenparameter | Mit Durchbruchskurvenmessungen mit Butan als üblichem Testgas zur Charakterisierung von Aktivkohlen wurde gezeigt, dass eine reproduzierbare Messung von Durchbruchskurven mit der entwickelten Methode möglich ist. Die Auswertung führte zu physikalisch plausiblen Butan-Isothermen.   |
| Vergleich der Butan-Durchbruchskurven in der Wirbelschicht und in einem fixierten Festbett   | Der Vergleich der Durchbruchskurven zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Dies spricht dafür, dass im weiteren Verlauf des Projektes Messungen im Festbett verwendet werden können. Diese Messungen haben den Vorteil, dass kein Abrieb entsteht, der im Wirbelbett bei vielen Materialien zu Staubentwicklung führt und Messzeit sehr stark begrenzt.  |

#### 1.7.1 Durchführung von Festbettversuchen

Vor Beginn eines Experimentes werden unbehandelte Aktivkohlen zunächst bei 175 °C und Umgebungsluftatmosphäre ca. 2 Stunden konditioniert. Bei imprägnierter Aktivkohle wird auf eine Konditionierung verzichtet,

da Tests gezeigt haben, dass eine Wärmebehandlung mit einem erheblichen Verlust an Adsorptionsplätzen für Quecksilber verbunden ist. Damit eine möglichst geringe Menge an Wasser an der Oberfläche der imprägnierten Aktivkohle vorliegt, werden diese Materialien in einer mit Stickstoff durchströmten Glovebox aufbewahrt. Im Anschluss an die Konditionierung wird das Adsorbens in die Adsorberkolonne gefüllt und mit Stickstoff ( $< 1 \text{ ppm}_v \text{ H}_2\text{O}$ ) gespült. Nach Erreichen der gewünschten Adsorptionstemperatur wird der Spülstrom durch einen handbetriebenen Drei-Wege-Hahn auf die parallel zum Reaktor eingebaute Bypassleitung zum Messgerät VM 3000 geleitet. Bei geschlossenem Reaktor wird zunächst das Quecksilber in die Gasphase dosiert und die Konzentration so lange gemessen, bis diese über einen Zeitraum von 20 Minuten konstant ist. Anschließend wird der Quecksilberdampf auf das Festbett geleitet und das Experiment gestartet.

Für die Messung von Durchbruchkurven wird der quecksilberhaltige Stickstoffstrom über die Schüttung geleitet, bis die Ausgangskonzentration am Festbettende die Eingangskonzentration erreicht hat oder eine definierte maximale Versuchsdauer erreicht wird. Bei sehr langen Versuchsdauern mit am Ende nur noch sehr kleinen Änderungen der gemessenen Konzentration haben nicht vermeidbare wechselnde Umgebungsbedingungen einen größeren Einfluss auf die gemessene Konzentration hinter dem Adsorber als die Adsorptionsvorgänge. Als maximale Laufzeit für die Messung einer Einzeldurchbruchkurve wurden 10 Stunden als empirisch sinnvoll ermittelt (zeitliches Abbruchkriterium). Die Ausgangskonzentration am Festbettende  $c_{Hg,aus}$  erreicht die Eingangskonzentration  $c_{Hg,ein}$ , wenn die Abweichung der Konzentration in der letzten Stunde nicht mehr als ein Prozent beträgt und die Konzentration innerhalb des statistischen Fehlers der Anfangskonzentration liegt (Abbruchkriterium für das Gleichgewicht). Für die Auswertung des Versuches lässt sich die Beladung des Adsorbens  $X$  durch Integration der Fläche oberhalb der gemessenen Durchbruchkurve ermitteln. Mit der Annahme, dass die Dichte des Gases am Eingang des Adsorbers der Dichte am Ausgang  $\rho_G$  entspricht und ausschließlich Quecksilber adsorbiert wird, kann aus der globalen Massenbilanz um den Adsorber die in Gleichung 1 gezeigte Beziehung zur Ermittlung der Beladung abgeleitet werden:

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

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

Wenn am Ende des Experimentes die Ausgangskonzentration den Wert der Eingangskonzentration erreicht und konstant ist, kann von der Beladung im Gleichgewicht gesprochen werden. Wenn bei sehr langsamer Kinetik, etwa aufgrund von chemisorptiven Wechselwirkungen, das zeitliche Abbruchkriterium greift, bevor das Gleichgewicht erreicht wird, wird der Mittelwert der gemessenen Konzentration der letzten halben Stunde für die Berechnung der Beladung verwendet. Es handelt sich um einen dynamischen Beladungspunkt, der nicht mit der Gleichgewichtsbeladung verwechselt werden darf und der von der Messdauer abhängt.

## 1.7.2 Methodenentwicklung für Wirbelbettversuche

### Messung von Druckverlustkennkurven

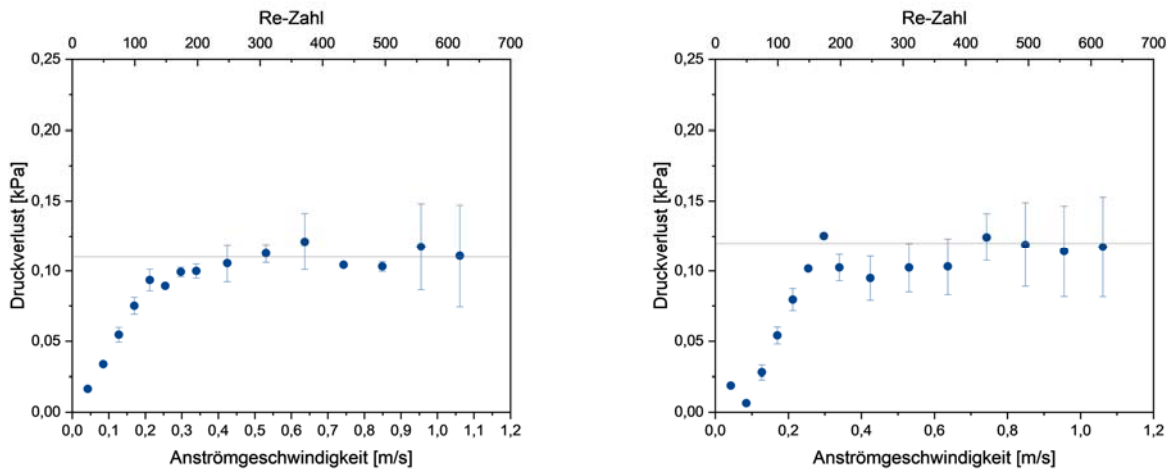


Abbildung 27: Druckverlustkurven der Aktivkohlen DGF (links) und CGK (rechts)

Abbildung 27 zeigt beispielhafte Druckverlustkurven für ein Granulat mit hoher Rundheit (DGF) sowie ein Granulat mit geringerer Rundheit (CGK). Bei der Aktivkohle DGF ist der Bereich konstanten Druckverlustes gut zu erkennen, der den Arbeitsbereich für die Wirbelschicht kennzeichnet. Bei der Aktivkohle CGK ist dieser Bereich weniger deutlich ausgeprägt. Mit allen Granulaten war jedoch eine stabile Wirbelschicht im konischen und im geraden Adsorber zu erreichen.

Anschließend wurden die Pellets C 40 2, C40 1, C 40 1,5 und D45 1 untersucht. Bei Pellets mussten wegen ihrer geringeren Rundheit höhere Anströmgeschwindigkeiten gewählt werden. Eine stabile Wirbelschicht war nur im konischen Adsorber zu erreichen, während im geraden Adsorber ein Teilchenausstrag erfolgt.

### Messung von Durchbruchkurven im Wirbelbettadsorber mit Butan als Testgas

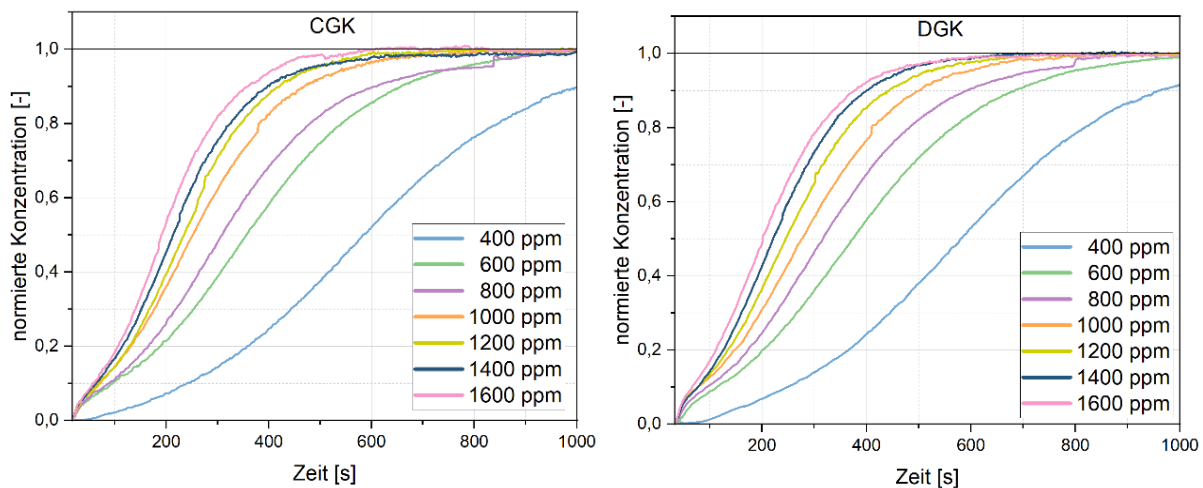


Abbildung 28: Butan-Durchbruchkurven an den Aktivkohle CGK und DGK bei verschiedenen Butan-Konzentrationen im Feed

Abbildung 28 zeigt beispielhaft für 2 Aktivkohlen auf Basis von Kokosnussschalen die Butandurchbruchkurven bei verschiedenen Konzentrationen. Alle Messungen zeigen gut ausgeprägte Durchbruchkurven für die Butanadsorption in der Wirbelschicht. Die Gleichgewichte werden mit Ausnahme der Messungen bei 400

ppm nach etwa 1000 s erreicht. Damit wird deutlich, dass Durchbruchkurvenexperimente in der Wirbelschicht mit einem physisorbierenden Adsorptiv wie Butan mit kurzen Versuchszeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung möglich sind.

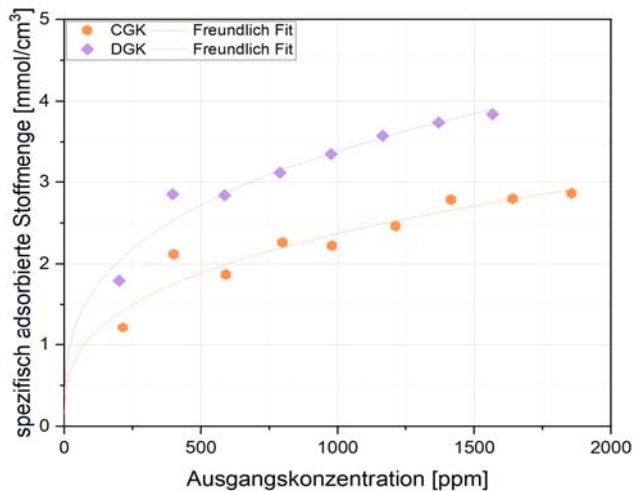


Abbildung 29: Butan-Isothermen an den Aktivkohle CGK und DGK

Abbildung 29 zeigt die mit der Freundlich-Gleichung angepassten Isothermen der Adsorption von Butan an den Aktivkohlen CGK und DGK. Es wird deutlich, dass die in der Wirbelschicht gemessenen Beladungen mit der Freundlich-Gleichung gut zu beschreiben sind. Die Beladungen sind auf das Mikroporenvolumen bezogen. Die höhere Beladung der DGK spricht für energetisch hochwertigere Adsorptionsplätze für Butan, die möglicherweise von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche gebildet werden.

Abbildung 30 zeigt den beispielhaft für eine Aktivkohle auf Holzkohlebasis den Vergleich der Durchbruchkurven und Adsorptionsisothermen bei der Wirbelschichtadsorption von Butan und bei der Festbettadsorption von Butan. In beiden Experimenten wurde die gleiche Anströmgeschwindigkeit gewählt, die so hoch ist, dass die Schüttung ein Wirbelbett ausbildet. Für den Festbettversuch wurde die Schüttung mit Hilfe von kleinen Glaskugeln fixiert.

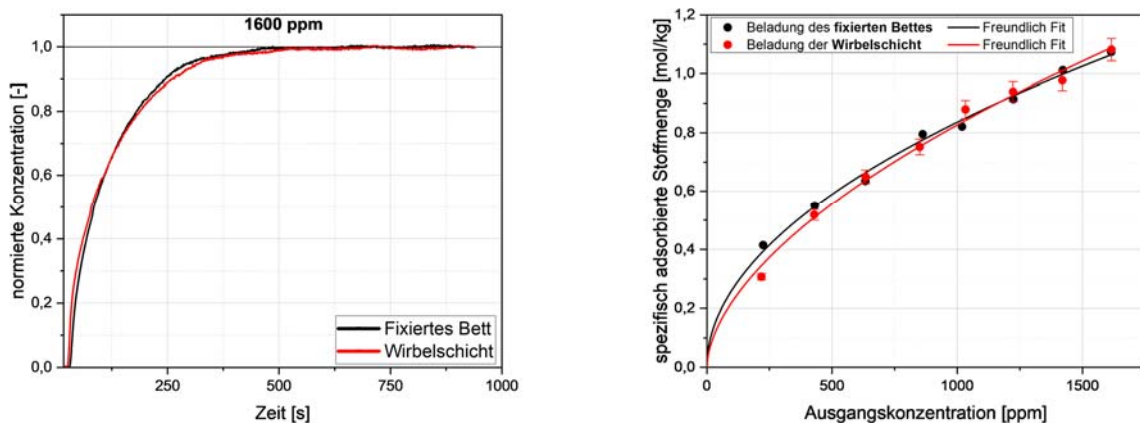


Abbildung 30: Butan-Durchbruchkurven und Butan-Isothermen an der Aktivkohle AK 11 bei der Wirbelschichtadsorption und bei der Festbettadsorption

In den Laborexperimenten mit dem oben gezeigten Adsorber ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Wirbelschicht-Methode und der Festbett-Methode zu erkennen. Die oben vermuteten Vorteile der Wirbelschicht (homogene Durchmischung der Adsorbenspartikel, schmale äußere Grenzschicht) werden durch den besonderen Aufbau des Festbettes auch im Festbett ausgenutzt. Das fixierte Festbett ist kurz, so dass die Massentransferzone das gesamte Bett einnimmt und keine ungenutzten Bereiche auftreten. Im Zwischenkornvolumen liegt ein hoher Volumenstrom vor, so dass die äußere Grenzschicht schmal ist. Wegen der Nachteile der Wirbelschicht-Methode (Abrieb und Staubaustrag) liegt es daher nahe, auf die Entwicklung von Wirbelschicht-Methoden zur Charakterisierung von Kohlen für die Quecksilber-Adsorption zu verzichten und sich auf die Entwicklung von Methoden für die Festbett-Adsorption zu konzentrieren.

## 1.8 AP\_TVT\_4: Untersuchungen zum dynamischen Verlauf der Hg-Adsorption an Granulat und Pellets

Tabelle 6 Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die in AP4 geplanten Arbeiten und die im Projekt erzielten Ergebnisse.

*Tabelle 6: Übersicht über die von der Forschungsstelle 2 in AP4 geplanten Arbeiten und erzielten Ergebnisse*

| Geplante Arbeiten   | Ergebnisse   |
|---|--|
| Durchbruchkurvenmessungen der Adsorption von Hg <sup>0</sup> an Aktivkohlen mit verschiedenen Imprägnierungen | Die systematische Variation von Adsorbenseinwaage und Mess-temperatur führt zu Durchbruchkurven, die Hinweise auf Mechanismen der Chemisorption auf der imprägnierten Kohle geben. Es ergeben sich für die verschiedenen Imprägnierungen jeweils die Messbedingungen (Quecksilberfracht, Adsorbensmasse, Temperatur), bei der innerhalb einer vertretbaren Messzeit ein methodischer Vergleich industriell eingesetzter imprägnierter Aktivkohlen möglich ist. |

Technisch relevante Imprägnierungen zur Hg-Abscheidung sind HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaBr<sub>2</sub>, Schwefel und KI.

### 1.8.1 Versuchsbedingungen für die Messung von Durchbruchkurven

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Parameter der Versuche im Wirbelbett und im Festbett. Die Temperaturbeständigkeit der Imprägnierung und des vermuteten quecksilberhaltigen Reaktionsproduktes erforderten für jedes Stoffsystem eine angepasste obere Temperaturgrenze. Die jeweiligen Parameter sind daher nochmals bei der Diskussion der Ergebnisse der einzelnen Stoffsysteme aufgeführt. Die Einwaagen wurden möglichst gering gewählt, um eine kurze Versuchszeit zu erreichen. Dabei ergaben sich sehr geringe Betthöhen, die kein gleichmäßig durchströmtes Festbett mehr gewährleisten. Für die geringen Adsorberdurchmesser ist zudem eine möglichst kleine Körnung des Adsorbens zu empfehlen. Die in dieser Studie verwendeten Korndurchmesser lagen durchgehend im Bereich von 0,5 – 1,5 mm.

*Tabelle 7: Parameter der Durchbruchexperimente im Festbett und im Wirbelbett*

| Parameter  | Wert              |
|------------|-------------------|
| Temperatur | 25 °C, 100-250 °C |
| Einwaage   | 0,1; 0,5 und 1 g  |

|   |   |
|---|---|
| Eingangskonzentration $\text{Hg}^0$     | 900 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$   |
| Matrixstrom $\text{N}_2$                | 2,0 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$ (Festbett) und 5,4 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$ (Wirbelbett) |
| Adsorptivstrom $\text{N}_2+\text{Hg}^0$ | 0,16 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$   |
| Durchmesser Adsorber                    | 1 cm und 2 cm   |
| Höhe Festbett / ruhendes Bett           | < 1 cm bis 3 cm   |
| Strömungsgeschwindigkeit                | 0,11 m/s bei 2 cm Durchmesser und 2,0 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$                              |
| Reynoldszahl                            | 160 bei 2 cm Durchmesser und 2,0 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$                                   |

### 1.8.2 Vergleich der Durchbruchkurven im Wirbelbett und im fixierten Festbett

Abbildung 31 zeigt die DBKs der vergleichenden Experimente in einem mit Glaskugeln fixierten Festbett und in einem Wirbelbett beim gleichen Volumenstrom. Ziel war es herauszufinden, welche Form des Adsorberbetriebs zu den kürzesten Versuchszeiten führt. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

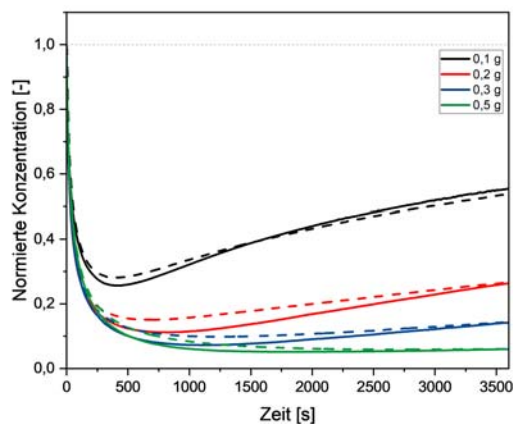


Abbildung 31: DBKs der vergleichenden Experimente im fixierten Festbett und im Wirbelbett

In einer Wirbelschicht ist der Abrieb von Aktivkohlen auf Steinkohlebasis so groß, dass bereits nach wenigen Minuten eine große Staubfraktion entstanden ist. Der Abrieb von Aktivkohle auf Kokosnusssbasis ist deutlich geringer. Aber auch bei diesen Aktivkohlen ist die Versuchszeit auf eine Stunde begrenzt, weil dann bereits Abrieb zu beobachten ist. Beim Vergleich der DBKs der Versuche im Wirbelbett und im Festbett (222) zeigt sich kein signifikanter Unterschied. Versuche im Festbett bieten klare Vorteile gegenüber Versuchen im Wirbelbett: Es gibt keine Belastung durch staubförmigen Abrieb und keine zeitliche Begrenzung durch den Abrieb. Während ein Wirbelbett bei den hier vorliegenden geringen Adsorberdurchmessern selbst bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten durch Verhakung der Körner zusammenbrechen kann, ist im Festbett ein stabiler Betrieb gewährleistet. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der imprägnierten Aktivkohlen im Festbett durchgeführt.

Tabelle 8: Parameter der vergleichenden Experimente im fixierten Festbett und im Wirbelbett

| Parameter                  | Wert                      |
|----------------------------|---------------------------|
| Imprägnierung              | KI_2                      |
| Einwaage Aktivkohle        | 0,1 bis 0,5 g             |
| Einwaage Glaskugeln        | 5 g                       |
| Matrixstrom N <sub>2</sub> | 5,4 l <sub>N</sub> /min   |
| Eingangskonzentration      | ~ 900 µg Nm <sup>-3</sup> |
| Temperatur                 | 25 °C                     |
| Glaskugel-Einwaage         | 5 g                       |
| Glaskugel-Durchmesser      | 2 mm                      |

### 1.8.3 Messung von Durchbruchkurven

Zur Optimierung der Versuchszeit sollen für die verschiedenen Imprägnierungen die Temperatur und die Masse der Aktivkohle im Festbett variiert werden. Bei der Wahl der Temperatur ist zu berücksichtigen, dass sowohl die Imprägnierung als auch das Reaktionsprodukt der Chemisorption von Quecksilber bei zu hoher Temperatur flüchtig werden kann.

Mit zunehmender Temperatur sollte die physisorbierte Menge an Quecksilber abnehmen und die Chemisorption des Quecksilbers beschleunigt werden. Hier ist zu untersuchen, welche der beiden Schritte die Gleichgewichtseinstellung dominiert. Eine geringere Masse der Aktivkohle führt zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung.

#### 1.8.3.1 Chemisorption von Quecksilber an Aktivkohlen mit HCl-Modifikation

Abbildung 32 zeigt die DBKs der Experimente mit der HCl-imprägnierten Aktivkohle „HCl“. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

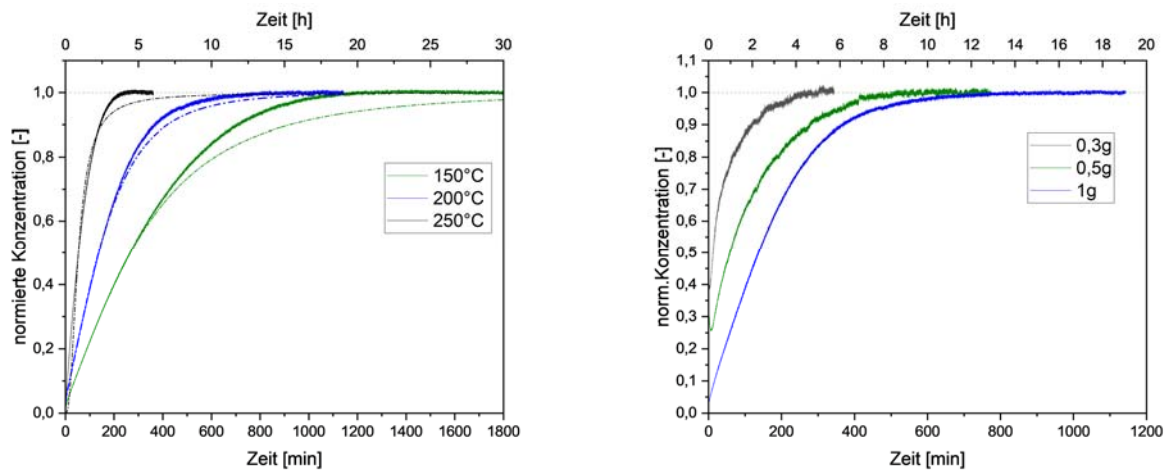


Abbildung 32: DBKs der Festbettexperimente mit der HCl-imprägnierten Aktivkohle „HCl“, links: 1 g Adsorbens bei verschiedenen Temperaturen, rechts: T = 200 °C und verschiedene Massen des Adsorbens

Die Parameterstudien (Abbildung 32) zeigen, dass sich die Kapazität der mit HCl modifizierten Aktivkohlen bei allen gewählten Bedingungen gut ermitteln lässt. Allerdings zeigt die Temperaturstudie für jeweils 1 g Adsorbens eine starke Verringerung der Fläche über der Durchbruchkurve bei Anstieg der Temperatur. Dies belegt, dass die bei der Behandlung der Aktivkohle mit HCl aufgebrauchten funktionellen Chlorgruppen im untersuchten Temperaturbereich nicht stabil sind.

Hier ist daher zu ermitteln, bis zu welcher Temperatur mit einer stabilen Modifikation der Oberfläche gearbeitet werden kann.

Tabelle 9: Parameter der Festbettexperimente mit der HCl-impregnierten Aktivkohle „HCl“

| Parameter                  | Wert                      |
|----------------------------|---------------------------|
| Imprägnierung              | HCl                       |
| Einwaage Aktivkohle        | 0,3 bis 1 g               |
| Temperatur                 | 150 °C, 200 °C, 250 °C    |
| Matrixstrom N <sub>2</sub> | 2 l <sub>N</sub> /min     |
| Ausgangskonzentration      | ~ 900 µg Nm <sup>-3</sup> |
| Reynoldszahl               | 160                       |

### 1.8.3.2 Chemisorption von Quecksilber an Aktivkohlen mit KI-Imprägnierung

Abbildung 33 zeigt exemplarisch für KI-impregnierte Aktivkohlen die DBKs der Experimente mit der Aktivkohle „KI\_2“. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

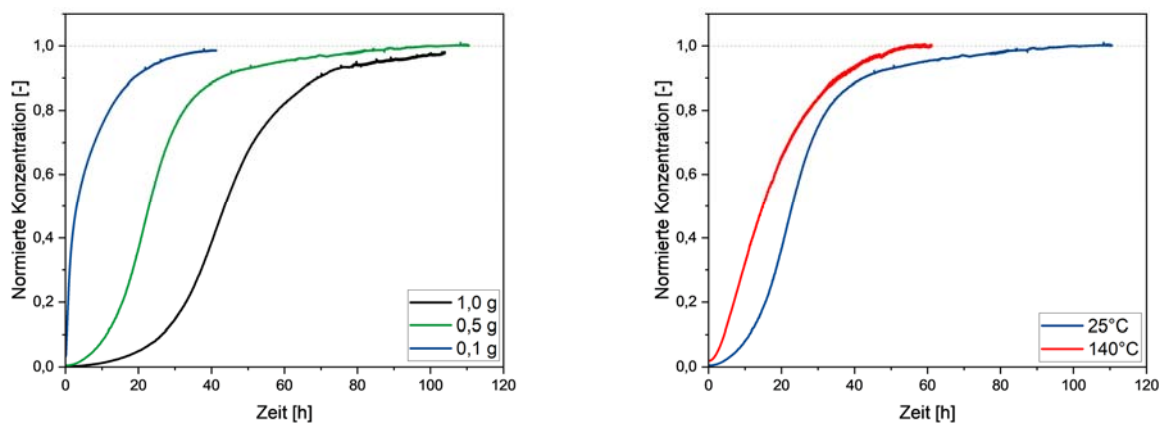


Abbildung 33: DBKs der Festbettexperimente mit der KI-impregnierten Aktivkohle „KI\_2“, links: Variation der Adsorbensmasse bei 25 °C, rechts: Variation der Temperatur bei einer Adsorbensmasse von 0,5 g

Zur Untersuchung des Einflusses Adsorbensmasse wurden bei 25 °C Experimente mit 0,1g, 0,5 g und bei 1 g durchgeführt (Abbildung 33 links). Bei einer Einwaage von 0,1 g zeigt sich ein Initialdurchbruch, der vergleichende Messungen erschwert. Bei 0,5 g und 1 g beobachtet man typische s-förmige Durchbruchkurven, die eine gute Vergleichbarkeit von Aktivkohlen mit KI-Imprägnierung ermöglicht. Bei 0,5 g Einwaage ist die Messzeit kürzer als bei 1g Einwaage, so dass für die anschließende Untersuchung des Temperatureinflusses eine Einwaage von 0,5 g gewählt wurde.

Tabelle 10: Parameter der Festbettexperimente mit der KI-impregnierten Aktivkohle „KI\_2“

| <u>Parameter</u>                 | <u>Wert</u>               |
|----------------------------------|---------------------------|
| <b>Imprägnierung</b>             | KI                        |
| <b>Einwaage Aktivkohle</b>       | 0,1 bis 1 g               |
| <b>Temperatur</b>                | 25 °C und 140 °C          |
| <b>Matrixstrom N<sub>2</sub></b> | 2 l <sub>N</sub> /min     |
| <b>Ausgangskonzentration</b>     | ~ 900 µg Nm <sup>-3</sup> |
| <b>Reynoldszahl</b>              | 160                       |

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden Versuche bei 25 °C und bei 140 °C durchgeführt. Der Wert für die obere Temperaturgrenze ergab sich aus einer Abschätzung der Flüchtigkeit der Imprägnierung KI und des erwarteten Reaktionsproduktes HgI<sub>2</sub>. Verlässliche Literaturdaten für die Dampfdrücke oder für Schmelzpunkte und Siedepunkte liegen für beide Komponenten nicht vor. Im CRC Handbook of Chemistry and Physics [11] finden sich jedoch Anhaltspunkte. Der Schmelzpunkt von KI wird angegeben mit 680°C und der Schmelzpunkt von HgI<sub>2</sub> mit 260 °C. Um weit auf der sicheren Seite zu sein, wurde eine obere Temperatur von 140 °C gewählt.

In Abbildung 33, rechts, ist zu erkennen, dass bei 25 °C eine bessere Adsorption im Anfangsbereich der Durchbruchkurve stattfindet. Man erkennt bei einer Messzeit um 40 h einen ausgeprägten Knick und einen sehr flachen weiteren Verlauf der DBK. Hier deutet sich ein Muster an, dass bei den anderen imprägnierten Materialien ebenfalls zu erkennen ist und mechanistisch interpretiert werden kann. Vor dem Knick wirkt Mechanismus 1 (M1), der zu einer hohen Adsorptionsrate und einer zunächst geringen Konzentration im austretenden Gasstrom führt und daher als ein schneller Mechanismus eingestuft werden kann. Die Anzahl der Plätze von M1 ist begrenzt, so dass am Knick eine Sättigung der Plätze M1 stattfindet. Hinter dem Knick wirkt ein langsamerer Mechanismus 2 (M2), der zu einer niedrigen Adsorptionsrate führt. Im Falle der KI-impregnierten Aktivkohlen ist die Kapazität von M1 größer als die Kapazität von M2. Nach 60 bzw 100 h wird eine Sättigung des Bettes beobachtet. Bei 140 °C wird eine deutlich geringere Kapazität als bei 25 °C beobachtet. Offensichtlich ist die Aktivität der chemisorptiven Plätze bei der KI-impregnierten Aktivkohle temperaturabhängig.

### 1.8.3.3 Chemisorption von Quecksilber an einer Aktivkohle mit CaBr<sub>2</sub>-Imprägnierung

Abbildung 34 zeigt die DBKs der Experimente mit der CaBr<sub>2</sub>-impregnierten Aktivkohle „CaBr<sub>2</sub>“. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

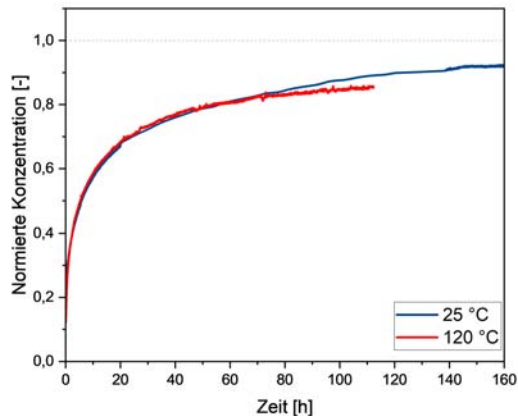


Abbildung 34: DBKs der Festbettexperimente mit der CaBr<sub>2</sub>-imprägnierten Aktivkohle „CaBr<sub>2</sub>“ bei verschiedenen Temperaturen mit einer Adsorbensmasse von 0,5 g

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden Versuche bei 25 °C und bei 120 °C durchgeführt. Der Wert für die obere Temperaturgrenze ergab sich aus einer Abschätzung der Flüchtigkeit der Imprägnierung CaBr<sub>2</sub> und des erwarteten Reaktionsproduktes HgBr<sub>2</sub>. Verlässliche Literaturdaten für die Dampfdrücke oder für Schmelzpunkte und Siedepunkte liegen für beide Komponenten nicht vor. Der Schmelzpunkt von CaBr<sub>2</sub> wird angegeben mit 730°C und der Schmelzpunkt von HgI<sub>2</sub> mit 240 °C [11]. Um weit auf der sicheren Seite zu sein, wurde eine obere Temperatur von 120 °C gewählt.

Tabelle 11: Parameter der Festbettexperimente mit der CaBr<sub>2</sub>-imprägnierten Aktivkohle „CaBr<sub>2</sub>“

| <u>Parameter</u>                 | <u>Wert</u>               |
|----------------------------------|---------------------------|
| <b>Imprägnierung</b>             | CaBr <sub>2</sub>         |
| <b>Einwaage Aktivkohle</b>       | 0,1 bis 1 g               |
| <b>Temperatur</b>                | 25 °C und 120 °C          |
| <b>Matrixstrom N<sub>2</sub></b> | 2 l <sub>N</sub> /min     |
| <b>Ausgangskonzentration</b>     | ~ 900 µg Nm <sup>-3</sup> |
| <b>Reynoldszahl</b>              | 160                       |

Abbildung 34 zeigt, dass im Bereich von 25 – 120 °C nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der adsorptiven Kapazität besteht. Erst nach 70 h Messzeit deutet sich an, dass die Kapazität bei 120 °C etwas größer ist als bei 25 °C. Wie bei dem mit KI imprägnierten Material deutet sich eine Abflachung des Kurvenverlaufs an, die auf einen schnellen Mechanismus M1 für den Anfangsbereich und einen langsamen Mechanismus M2 hindeutet. Im Falle der CaBr<sub>2</sub>-imprägnierten Aktivkohlen ist die Kapazität von M1 nach etwa 40 h erschöpft. M2 hat eine größere Kapazität, die im vorliegenden Messbereich von 160 h nicht ausgeschöpft wurde.

### 1.8.3.4 Chemisorption von Quecksilber an Aktivkohlen mit Schwefel-Imprägnierung

Abbildung 35 zeigt links Experimente mit der mit Polysulfid imprägnierten Aktivkohle „Poly-S“ und rechts exemplarisch für mit S<sub>8</sub> imprägnierte Aktivkohlen die DBKs der Experimente mit der Aktivkohle „S\_2“. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

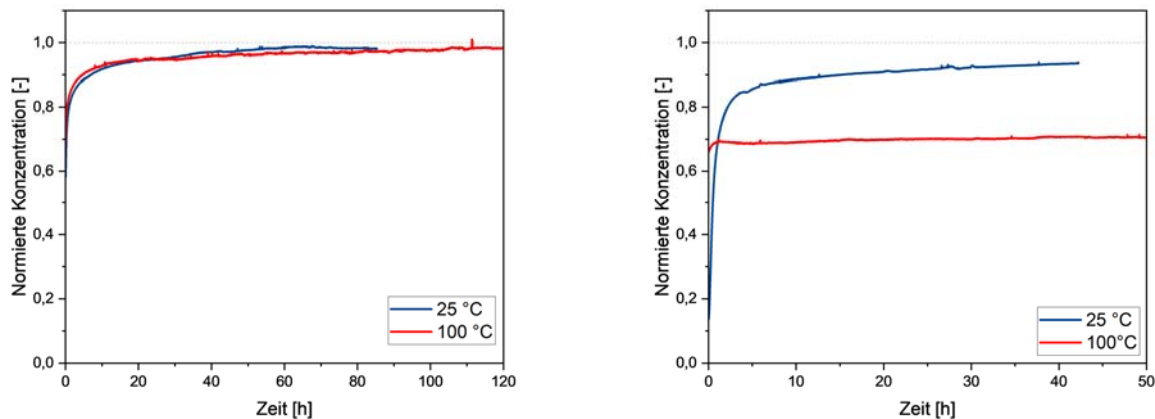


Abbildung 35: DBKs der Festbettexperimente mit schwefel-imprägnierten Aktivkohlen bei verschiedenen Temperaturen mit einer Adsorbensmasse von 0,5 g, links: mit Polysulfid imprägnierte Aktivkohle „Poly-S“, rechts: mit S<sub>8</sub> imprägnierte Aktivkohle „S\_2“

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden Versuche bei 25 °C und bei 100 °C durchgeführt. Der Wert für die obere Temperaturgrenze ergab sich aus Erfahrungswerten der Industriepartner.

Abbildung 35, links, zeigt die Experimente mit einer Imprägnierung aus Polysulfid. Man erkennt, dass im Bereich von 25 – 100 °C nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der adsorptiven Kapazität besteht und eine sehr niedrige Kapazität vorliegt. Polysulfid scheint keine geeignete Imprägnierung für die Abscheidung von Hg<sup>0</sup> zu sein.

Abbildung 35, rechts, zeigt die Experimente mit einer Imprägnierung aus gelbem Schwefel S<sub>8</sub>. Man erkennt im Bereich von 25 – 100 °C eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der adsorptiven Kapazität. Bei 25 °C beobachtet man eine bessere Adsorption im Anfangsbereich als bei 100 °C. Man erkennt wie im Falle der Imprägnierungen mit den Halogenidsalzen die Andeutung eines Plateaus und zwei Mechanismen bei der Chemisorption. Der schnelle Mechanismus M1 hat eine kleine Kapazität, der langsame Mechanismus M2 eine größere Kapazität.

Bei 100 °C erkennt man von Beginn an ein Plateau mit konstanter Austrittskonzentration. Es gibt nur den langsamen Mechanismus M2 mit sehr großer Kapazität, die im Messzeitraum nicht ermittelt werden kann. M2 ist bei 100 °C schneller als bei 25 °C.

Tabelle 12: Parameter der Festbettexperimente mit schwefel-imprägnierten Aktivkohlen

| Parameter           | Wert                          |
|---------------------|-------------------------------|
| Imprägnierung       | Polysulfid und S <sub>8</sub> |
| Einwaage Aktivkohle | 0,5 g                         |
| Temperatur          | 25 °C und 100 °C              |

|                                  |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| <b>Matrixstrom N<sub>2</sub></b> | 2 l <sub>N</sub> /min     |
| <b>Ausgangskonzentration</b>     | ~ 900 µg Nm <sup>-3</sup> |
| <b>Reynoldszahl</b>              | 160                       |

### 1.8.3.5 Chemisorption von Quecksilber an einer Aktivkohle mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Imprägnierung

Abbildung 36 zeigt links die DBKs der Experimente mit der Schwefelsäure imprägnierten Aktivkohle „H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>“ und rechts die in diesem System sehr eindeutig mögliche mechanistische Zuordnung der Peakflächen zu den Mechanismen M1 und M2. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

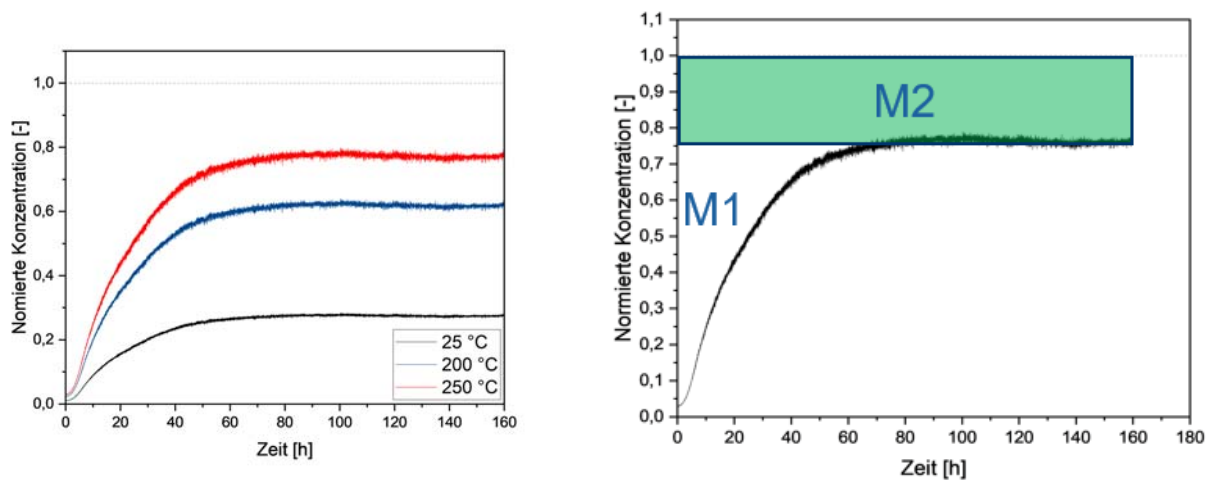


Abbildung 36: links: DBKs der Festbettexperimente der mit Schwefelsäure imprägnierten Aktivkohle „H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>“, rechts: mechanistische Zuordnung für die Messung bei 250 °C

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden Versuche bei 25 °C, 200 °C und 250 °C durchgeführt. Der Wert für die hohe obere Temperaturgrenze ergab sich aus Erfahrungswerten der Industriepartner. Die Schwefelsäure ist stark hygroskopisch und bildet temperaturstabile, feste Hydrate mit ionischer Struktur aus H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen und Sulfationen. Das vermutete Reaktionsprodukt HgSO<sub>4</sub> ist bis zu seiner Zersetzung bei 450 °C ein Feststoff. Die Messungen an der Aktivkohle „H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>“ zeigen die Mechanismen M1 und M2 besonders deutlich. Der Mechanismus M1 hat eine schnelle Kinetik, bietet eine begrenzte Anzahl von Adsorptionsplätzen und wirkt daher zu Beginn der Experimente. Der Mechanismus M2 hat eine langsame Kinetik, bietet sehr viel Adsorptionsplätze und wirkt daher während der gesamten Versuchsdauer. Die Kapazität der Plätze mit M2 ist so groß, dass in einer vernünftigen Messzeit die normierte Konzentration von 1 nicht erreicht wird und damit keine Gleichgewichtskapazität gemessen werden kann. Es stellt sich ein stationärer Zustand mit einer Durchbruchkonzentration unterhalb der Gleichgewichtskonzentration ein. Die Höhe der Plateaus zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Die Chemisorptionsrate sinkt signifikant mit steigender Temperatur.

Tabelle 13: Parameter der Festbettexperimente der mit Schwefelsäure imprägnierten Aktivkohle „H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>“

| <u>Parameter</u>           | <u>Wert</u>                    |
|----------------------------|--------------------------------|
| <b>Imprägnierung</b>       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <b>Einwaage Aktivkohle</b> | 1 g                            |

|                                  |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| <b>Temperatur</b>                | 25 °C, 200 °C und 250 °C  |
| <b>Matrixstrom N<sub>2</sub></b> | 2 l <sub>N</sub> /min     |
| <b>Ausgangskonzentration</b>     | ~ 900 µg Nm <sup>-3</sup> |
| <b>Reynoldszahl</b>              | 160                       |

### 1.8.3.6 Vergleich der Imprägnierungen bei 25 °C und bei 100 – 200 °C

Abbildung 37 links vergleicht die DBKs der imprägnierten Aktivkohlen bei 25 °C, Abbildung 37 rechts zeigt den Vergleich bei 100 – 200 °C. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Die Imprägnierung der Aktivkohle mit HCl-Imprägnierung ist bei höheren Temperaturen instabil. Daher wurde diese Aktivkohle nicht in den Vergleich einbezogen.

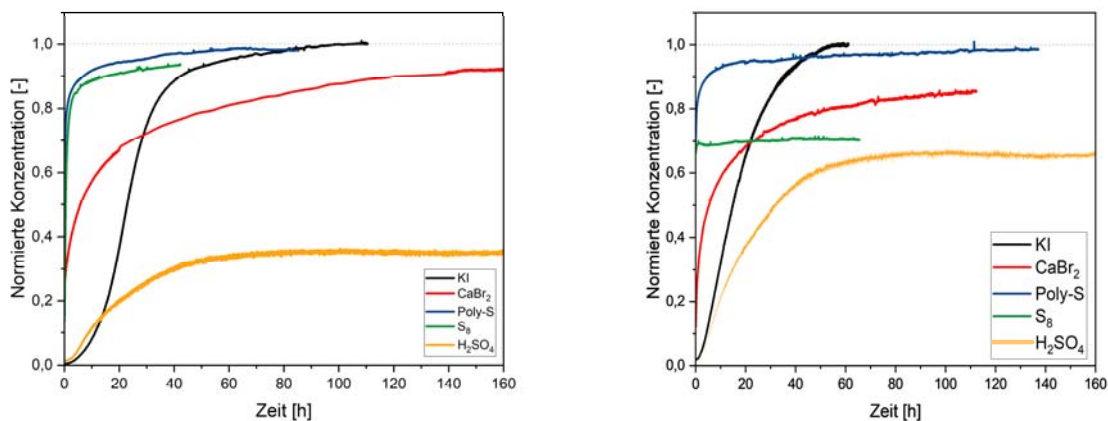


Abbildung 37: links: DBKs der Festbettexperimente bei 25 °C, rechts: DBKs der Festbettexperimente bei 100 – 200 °C

Bei 25 °C verändert sich die Kapazität in der Reihenfolge: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > KI ≈ CaBr<sub>2</sub> > S<sub>8</sub> > Poly S. Bei den höheren Temperaturen findet man die Reihenfolge: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > S<sub>8</sub> > KI ≈ CaBr<sub>2</sub> > Poly S. Bei niedrigen Temperaturen sind Imprägnierungen mit Halogenidsalzen gut geeignet, während bei den höheren Temperaturen eine Imprägnierung mit S<sub>8</sub> erfolversprechend ist. Imprägnierungen mit Schwefelsäure erscheinen bei allen Temperaturen am besten geeignet. Sie können vermutlich bis zu Temperaturen > 200 °C eingesetzt werden.

Tabelle 14: Parameter der vergleichenden Festbettexperimente

| <u>Parameter</u>                 | <u>Wert</u>               |
|----------------------------------|---------------------------|
| <b>Material</b>                  | Imprägnierungen           |
| <b>Einwaage Aktivkohle</b>       | 0,5 g                     |
| <b>Temperatur</b>                | 25 °C und 100 - 200°C     |
| <b>Matrixstrom N<sub>2</sub></b> | 2 l <sub>N</sub> /min     |
| <b>Ausgangskonzentration</b>     | ~ 900 µg Nm <sup>-3</sup> |
| <b>Reynoldszahl</b>              | 160                       |

### 1.8.4 Verkürzung der Messzeit durch Erhöhung des Volumenstroms im fixierten Festbett

Abbildung 38 vergleicht am Beispiel der Aktivkohle „KI\_2“ die DBKs der Experimente mit einem freien Festbett bei einem Matrix-Volumenstrom von 2 l<sub>N</sub>/min (Re = 146) und mit einem fixierten Festbett bei einem Matrix-Volumenstrom von 5 l<sub>N</sub>/min (Re = 330). Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

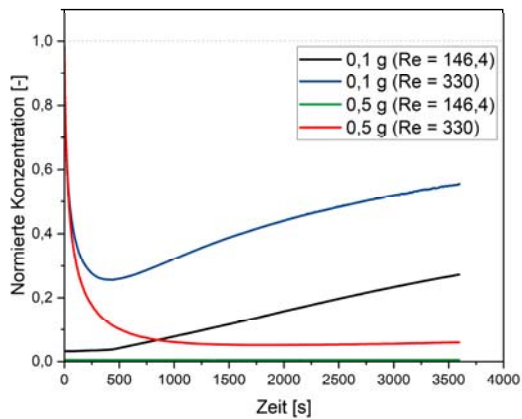


Abbildung 38: Vergleich der DBKs an der Aktivkohle „KI\_2“ im freien Festbett (Re = 146) und im fixierten Festbett mit höherem Volumenstrom (Re = 330) bei 25 °C

Der Vergleich der DBKs zeigt für beide Adsorbensmassen (0,1 g und 0,5 g), dass im fixierten Festbett aufgrund der höheren Feedrate des Quecksilbers ein schnellerer Durchbruch erfolgt. Dementsprechend können solche Experimente in kürzerer Zeit durchgeführt werden.

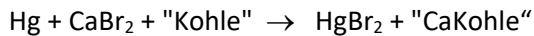
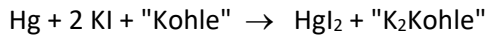
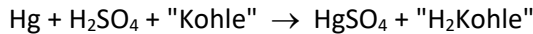
Tabelle 15: Parameter der Festbettexperimente an der Aktivkohle „KI\_2“ im freien Festbett (Re = 146) und im fixierten Festbett mit höherem Volumenstrom (Re = 330)

| <u>Parameter</u>                               | <u>Wert</u>  |
|--|--|
| Temperatur                                     | 25 °C  |
| Einwaage                                       | 0,1 und 0,5 g  |
| Eingangskonzentration Hg <sup>0</sup>          | 900 µg//Nm <sup>3</sup>  |
| Matrixstrom N <sub>2</sub>                     | 2,0 l <sub>N</sub> /min (Festbett) und 5,0 l <sub>N</sub> /min (Wirbelbett)  |
| Adsorptivstrom N <sub>2</sub> +Hg <sup>0</sup> | 0,16 l <sub>N</sub> /min (Festbett) und 0,4 l <sub>N</sub> /min (Wirbelbett) |
| Durchmesser Adsorber                           | 2 cm   |
| Höhe Adsorber                                  | 12 cm  |
| Strömungsgeschwindigkeit                       | 0,11 m/s bei 2,0 l <sub>N</sub> /min und 0,286 m/s bei 5 l <sub>N</sub> /min |
| Reynoldszahl                                   | 160 bei 2 cm Durchmesser und 2,0 l <sub>N</sub> /min                         |

### 1.8.5 Reaktionswege bei der Chemisorption von $\text{Hg}^0$

Bei der Chemisorption von  $\text{Hg}^0$  ändert sich die Oxidationszahl von 0 zu +II. Das Hg-Atom muss dazu zwei Elektronen abgeben, die von der Aktivkohle oder von der Imprägnierung aufgenommen werden müssen. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten.

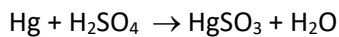
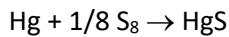
R1) Die Aktivkohle nimmt die Elektronen des  $\text{Hg}^0$  auf.



Die beiden Elektronen des  $\text{Hg}^0$  werden bei der Bildung einer chemischen Verbindung von  $\text{Hg}^{2+}$  mit Halogenidionen oder Sulfat vom graphitischen  $\pi$ -Elektronensystem der Aktivkohle aufgenommen. Die Kohle trägt dann zwei negative Ladungen, die durch die Kationen aus der Imprägnierung kompensiert werden.

Erforderlich ist dafür eine Reaktion dritter Ordnung, weil sich  $\text{Hg}^0$ , Imprägnierung und eine freie Stelle auf der "Kohle" in direkter Nachbarschaft zur aufliegenden Imprägnierung treffen müssen. Die Zahl der freien Stellen an der Grenze zur Imprägnierung ist womöglich klein und sinkt mit starker Beschichtung durch die Imprägnierung. Daher liegen wenige chemisorptive Plätze vor. Die Reaktion ist schnell, da die Elektronen im graphitischen System schnell verteilt werden können.

R2) Die Imprägnierung nimmt die Elektronen des  $\text{Hg}^0$  auf.



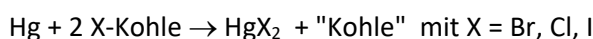
Bei einer Imprägnierung mit  $\text{S}_8$  bildet sich stabiles Quecksilbersulfid. Im Falle der Imprägnierung mit Schwefelsäure entsteht Quecksilbersulfit. Da mindestens die gesamte äußere Oberfläche der Imprägnierung für die Reaktion zur Verfügung steht, gibt es sehr viele chemisorptive Plätze. Die Reaktion ist langsam, da die Elektronen sowohl bei der Sulfidbildung aus  $\text{S}_8$  als auch bei Sulfitbildung aus Sulfat vom Schwefelatom am Ort der Physisorption des  $\text{Hg}^0$  aufgenommen werden müssen, ohne dass eine energetisch günstige Delokalisierung wie im Falle von R1 möglich ist. Bei der Reduktion des Sulfations muss überdies eine S=O-Doppelbindung gebrochen werden.

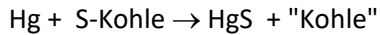
Der gelbe Schwefel  $\text{S}_8$  liegt in einer Ringstruktur aus Einfachbindungen in Sesselform vor. Diese Struktur ist wegen der Ringspannung und der sterischen Hinderung bei der Ausbildung von van-der Waals-Wechselwirkungen vermutlich weniger stabil als die lineare Struktur des Poly-Schwefels, bei der keine Ringspannung vorliegt und starke van-der Waals-Wechselwirkungen zwischen den linearen Ketten zu einer stabilen Sekundärstruktur führen.

R3) Eine funktionalisierte Stelle nimmt die Elektronen des  $\text{Hg}^0$  auf.

Die Aktivkohlenoberfläche ist nicht lediglich beschichtet, sondern zusätzlich funktionalisiert, indem Atome der Imprägnierung kovalent an die Kohlenstoffatome gebunden werden.

a) Salzbildung





Bei der Salzbildung wird die Bindung von X und S zur Kohle gespalten. Bei einem radikalischen Redoxmechanismus wird die Bindung in der Mitte gespalten. Das auf dem C-Atom entstandene freie Elektron wird durch Umlagerungen in der graphitischen Struktur gesättigt.

Im Falle der Funktionalisierung mit Halogeniden X reagieren zwei Atome X mit je einem freien Elektron mit  $\text{Hg}^0$  zu  $\text{HgX}_2$ . Das ist eine Oxidation, bei der sich die Oxidationszahl des Hg von Null auf +II ändert, während der Kohlenstoff der Kohle von +I auf  $\pm 0$  reduziert wird.

Im Falle der Funktionalisierung mit Schwefel S könnte ein S-Atom in einer stabilen 6-Ringstruktur mit 5 C-Atomen vorliegen und darin mit zwei C-Atomen verknüpft sein. Bei der Spaltung der beiden Bindungen entsteht ein Doppelradikal, das analog zu den Halogeniden mit  $\text{Hg}^0$  zu HgS reagiert.

#### a) Komplexbildung

Bei der Komplexbildung gibt es eine chemische Bindung von Hg an der funktionalisierten Stelle, die wiederum mit der Oberfläche verbunden ist. Ein Beispiel für die Komplexbildung mit Chlor findet man bei Steinhaus et al. [12]. Die Autoren postulieren energetisch ungünstige Übergangszustände beim Bindungsbruch in der Komplexstruktur, so dass eine langsame Reaktion zu vermuten ist. Da die Funktionalisierung nur ein Nebenpfad bei der Imprägnierung ist, liegen viel weniger chemisorptive Plätze vor, als wenn die Imprägnierung selbst als Reaktionspartner dient (s. R2).

Auf dieser Grundlage kann man einen Vorschlag für die Zuordnung des schnellen Mechanismus mit begrenzter Anzahl an Plätzen M1 und des langsamen Mechanismus mit hoher Anzahl an Plätzen M2 machen.

Für die halogenidhaltigen Imprägnierungen (HCl in Abbildung 32, KI in Abbildung 33 und  $\text{CaBr}_2$  in Abbildung 34) liegt nahe:  $M1 = R1$  und  $M2 = R3$ . Im Falle der Imprägnierung mit HCl lässt sich in der DBK allerdings kein Muster erkennen, das eine Unterscheidung zwischen M1 und M2 ermöglicht.

Für die schwefelhaltigen Imprägnierungen (Poly-S und  $\text{S}_8$  in Abbildung 35) könnte gelten:  $M2 = R2$

Für die Imprägnierung mit Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Abbildung 36) ergibt sich:  $M1 = R1$  und  $M2 = R2$ .

### 1.9 AP\_TVT\_5: Ermittlung von Kennzahlen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Hochleistungssorbentien als Granulat und Pellet

Die in AP\_TVT\_4 diskutierten chemisorptiven Festbettexperimente zeigen deutlich, dass die Durchbruchkurven bei jeder Imprägnierung ein eigenes, charakteristisches Muster zeigen. Die Entwicklung allgemeiner Kennzahlen zum Vergleich der Leistungsfähigkeit verschieden imprägnierter Aktivkohlen ist daher nicht sinnvoll. Die Imprägnierungen mit Halogenidsalzen, gelbem Schwefel und Schwefelsäure zeigen allerdings eine Gemeinsamkeit. Man beobachtet einen schnellen Chemisorptionsmechanismus mit zumeist wenigen Adsorptionsplätzen (M1) und einen langsamen Chemisorptionsmechanismus mit einer zumeist großen Anzahl an Adsorptionsplätzen (M2). Vor diesem Hintergrund wurde für jede Imprägnierung eine Messmethode entwickelt, deren experimentelle Parameter in AP\_TVT\_4 in tabellarischer Form angegeben sind. Die Methode soll eine möglichst kurze Messzeit erlauben und gleichzeitig die Möglichkeit bieten, die beiden Mechanismen M1 und M2 zu untersuchen.

Wenn ausschließlich der schnelle Mechanismus M1 untersucht werden soll, genügt für den Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Materialien mit gleicher Imprägnierung eine Beladungsmessung im DBK-Experiment bis zu einem empfohlenen Wert für die normierte Konzentration  $c/c_0$ . Bei den Imprägnierungen mit HCl und KI wird bei langer Messzeit eine vollständige Sättigung mit  $c/c_0=1$  erreicht. Bei diesen Imprägnierungen könnte man z.B. nur bis  $c/c_0 = 0,5$  messen, um die Messzeit sehr deutlich zu verkürzen. Bei den Imprägnierungen mit  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{S}_8$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bei langer Messzeit ein Plateau unterhalb von  $c/c_0=1$  erreicht. In diesem Fall kann man zur Ermittlung der Beladung die obere Integrationsgrenze bei der Messzeit setzen, bei der man den Plateauwert erkennen kann. Eine reproduzierbare Bedingung für das Erreichen des Plateaus kann sein, dass der gleitende Durchschnitt der normierten Konzentration für eine vorgegebene Zeit innerhalb der Standardabweichung liegt.

Wenn der langsame Mechanismus M2 charakterisiert werden soll, eignet sich für den Vergleich verschiedener Materialien mit gleicher Imprägnierung ein Vergleich der Plateauwerte der normierten Konzentration  $c_{\text{Plateau}}/c_0$ , deren Abstand zum Wert  $c/c_0=1$  proportional zur Rate der Chemisorption ist.

## 2 Verwendung der Zuwendung

### Forschungseinrichtung 1: IUTA

- Aufwendungen für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) es wurde Wissenschaftliches Personal in zeitlichen Umfang von 24,5 Personenmonaten eingesetzt.
- Ausgaben für Gerätebeschaffung (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): nicht beantragt
- Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

### Forschungseinrichtung 2: TVT

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) in Summe zu 30 Personenmonaten
- Ausgaben für Gerätebeschaffung (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):  
Das beantragte Quecksilberdampf-Messgerät wurde nicht benötigt, da keine umfangreichen Untersuchungen in der Wirbelschicht durchgeführt wurden und somit keine parallele Überwachung von Quecksilber im Festbett und im Wirbelbett benötigt wurde.  
Es wurde ein Mittelumwidmungsantrag gestellt.
- Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

## 3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

### Forschungseinrichtung IUTA:

Die geleistete Arbeit entspricht vollumfänglich dem Antragsziel. Inhaltlich mussten die Arbeitspakete an den Projektfortschritt angepasst werden:

Während der Bearbeitung hat sich gezeigt, dass der Aufbau einer Wirbelschicht für Pulveraktivkohle nicht möglich war. Deshalb wurde die Vorgehensweise zum Erreichen des Antragsziels modifiziert. Weitere Änderung betrafen im Antrag definierte Betriebsparameter. Diese wurden auf Anregung der Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses an die industriellen Gegebenheiten angepasst.

Leider war es nicht möglich, wie geplant in beiden Forschungseinrichtungen die gleichen Aktivkohlequalitäten zu untersuchen, weil diese so nicht verfügbar waren.

Trotz dieser Schwierigkeiten wurde das Antragsziel erreicht. Die geleistete Arbeit war dafür notwendig und angemessen.

### Forschungseinrichtung TVT:

Der Umfang der durchgeführten Arbeiten an der Forschungseinrichtung 2 entspricht in vollem Umfang den geplanten Zielen. Das wissenschaftlich-technische Personal wurde entsprechend der im Antrag vorgesehenen Arbeitsschritte eingesetzt. Der Personaleinsatz war für die Durchführung der geleisteten Arbeiten vollumfänglich angemessen und notwendig.

Das am 01.08.2022 gestartete Projekt wurde aufgrund eines Cyberangriffs auf die Universität Duisburg-Essen und der daraus resultierenden Verzögerung bei der Einstellung eines wissenschaftlichen Mitarbeiters im Jahr 2023 um 12 Monate kostenneutral bis zum 31.07.2025 verlängert. Eine zweite kostenneutrale Verlängerung erfolgte im Jahr 2024 um weitere 4 Monate bis zum 30.11.2025 verlängert. Auf Vorschlag des projektbegleitenden Ausschusses wurden ergänzend zu den Wirbelschichtversuche Festbettversuche zur Adsorption von Quecksilber mit anschließender thermisch-programmierter Desorption (TPD) von Quecksilber durchgeführt,

mit dem Ziel die Bindungsverhältnisse des Quecksilbers auf der Adsorbensoberfläche zu charakterisieren. Die kostenneutrale Verlängerung um insgesamt 16 Monate ermöglichte den erfolgreichen Abschluss des Projektes.

#### **4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten**

Vor dem Hintergrund der Novellierung der 17. BImSchV und der damit verbundenen Grenzwertverschärfung für Quecksilberemissionen, der Tagesmittelwert wird zukünftig auf  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$  festgelegt, treten Minderungsmaßnahmen für elementares Quecksilber in den Fokus. In vielen Anlagen überwiegt der Anteil der zweiwertigen Quecksilberverbindungen am Gesamt-Quecksilber-Inventar des Abgases. In diesen Anlagen kann bisher der Hg-Grenzwert eingehalten werden, ohne dass der elementare Anteil des Quecksilberinventars gezielt abgeschieden wird. Zukünftig wird eine quantitative Minderung von elementarem Quecksilber erfolgen müssen. Der Einsatz imprägnierter Aktivkohlen ist dafür eine etablierte Maßnahme.

Mit dem Einsatz imprägnierter Qualitäten können sich je nach Imprägnierchemikalie und Imprägnierhöhe auch die Anforderungen hinsichtlich der Ausstattung und der Materialien (Stichwort Korrosion) ändern. Gleichzeitig bleibt der wirtschaftliche Druck auf alle Akteure hoch. Durch die Prüfmethode ist es nun möglich, schneller und kostengünstiger als bisher systematische Produktentwicklungen und -optimierungen anzustoßen und durchzuführen.

Hersteller und damit auch Produktentwickler von imprägnierten Aktivkohlen in Deutschland sind überwiegend kleine und mittlere Unternehmen. Das Instrument der Prüfmethode versetzt diese Unternehmen in die Lage, mit reduziertem Aufwand innovative und auf den Kundenwunsch angepasste Produkte anbieten zu können und damit einen Wettbewerbsvorteil gegenüber großen (Chemikalien-)Händlern zu erlangen.

Eingesetzt werden die Produkte sowohl im Flugstrom als auch im Festbett.

#### **5 Wissenstransfer in die Wirtschaft**

Der Wissenstransfer in die Wirtschaft ist vorrangig durch einen engen Austausch mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses erfolgt, zum einen über die Sitzungen aber vor allem über den direkten Austausch in Einzelgesprächen.

Die Präsentation der (Zwischen-)Ergebnisse auf industrienahen Tagungen wurde ebenfalls genutzt, um in direkten Kontakt zu interessierten Unternehmen zu treten.

Der Wissenstransfer kann als erfolgreich eingestuft werden. Dem Antragsteller ist bekannt, dass bereits in zwei Firmen Prüfstände zur Testung von PAK aufgebaut bzw. in der Planung sind.

## 6 Durchgeführte Transfermaßnahmen

| Während der Projektlaufzeit durchgeführte Transfermaßnahmen   |   |
|---|---|
| Maßnahme  | Zeitraum  |
| Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten und Ergebnisse auf den Webseiten der Forschungsstellen   | Projektveröffentlichung unter <a href="https://www.iuta.de/igf/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/#top">https://www.iuta.de/igf/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/#top</a> |
| Veröffentlichung der Zwischenberichte auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen  | <a href="https://www.iuta.de/igf/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/#top">https://www.iuta.de/igf/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/22567/#top</a>                               |
| Veröffentlichung der aktuellen Aktivitäten und Ergebnisse in Journals   | Filterieren & Separieren 2 (2023), 12-19  |
| Vorträge bei Fachseminaren z. B. VDI-Seminare „Emissionsminderung“, Potsdamer Fachtagung, Energie- und Abfallwirtschaftskonferenz, VGB Workshop Mercury Control, Kraftwerkstechnisches Kolloquium, ProcessNet-Jahrestagung, Fachausschuss „Gasreinigung“, DECHEMA-Fachtreffen „Umwelttechnik-Abgasreinigung-Thermische -Prozesse“ | 22. Potsdamer Fachtagung 27.-28.02.2025<br>Dechema Jahrestreffen, VDI-Fachgruppe „Gasreinigung“, 06.-07.03.2025   |
| regelmäßige Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses   | 09.02.2023, online<br>18.09.2024, online<br>26.06.2025, online<br>18.09.2025, in Präsenz  |

## 7 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

| Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens                  |   |   |
|--|---|---|
| Maßnahme   | Ziel  | Zeitraum  |
| Veröffentlichung des Abschlussberichtes auf den Webseiten der Mitgliedsvereinigungen | Wissenstransfer zu interessierten Personen  | nach Abschluss des Vorhabens  |
| Veröffentlichung der Ergebnisse innerhalb von IUTA-Seminaren                         | Information interessierter Personen aus Wissenschaft und Forschung, Diskussion der Ergebnisse | Innerhalb 12 Monate nach Abschluss des Vorhabens  |
| Beratung interessierter Unternehmen vor Ort und in den Forschungsstellen             | Wissenstransfer in die Wirtschaft   | nach Anfrage ohne Zeitbegrenzung  |
| Teilnahme der Projektmitarbeiter an Fachausstellungen der Industrie                  | Unterstützung der Firmen bei der Umsetzung der Ergebnisse                                     | nach Anfrage ohne Zeitbegrenzung  |
| Vorträge bei Fachseminaren   | Wissenstransfer in die Wirtschaft   | Vortrag angenommen:<br>23. Potsdamer Fachtagung, 26.-27.02.2026<br>BKAWE'26 Berliner Konferenz Abfallwirtschaft und Energie, 25.-26.01.2026<br>8. VDI-Fachtagung "Emissionsminderung 2026" vom 21.-22.04.2026 |

Die Realisierbarkeit der Transfermaßnahmen nach Projektende wird, gemäß bisheriger Erfahrungen der beteiligten Forschungseinrichtungen in diesem und vielen weiteren Vorhaben als hoch eingeschätzt.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, *Chemie: Die zentrale Wissenschaft*, 10th ed., Pearson Studium, München [u.a.] **2009**.
- [2] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102nd ed., De Gruyter Reference Global, De Gruyter, Berlin **2007**.
- [3] H. Landolt, R. Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd. 2. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen Teil 2. Gleichgewichte außer Schmelzgleichgewichten Bandteil A. Gleichgewichte Dampf - Kondensat und osmotische Phänomene*, 6th ed., Springer, Berlin [u.a.] **1960**.
- [4] G. Tölg, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **1977**, 283 (4), 257 – 267.  
DOI: 10.1007/BF00437545.
- [5] R. Scott Daniels, D. C. Wigfield, *Analytica Chimica Acta* **1991**, 248 (2), 575 – 577. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)84677-2.
- [6] B. Welz, M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie. Atomic absorption spectrometry &lt; Dt.&gt;*, 4<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim [u.a.] **1999**.
- [7] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer, Berlin [u.a.] **2001**.
- [8] O. Bey, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52 (8).
- [9] A. Sauerer, *Angebot MI VM 3000, E-Mail*, Universität Duisburg-Essen **2017**.
- [10] Hg-Monitor 3000: Handbuch zum Quecksilber-Analysator (Eds: Seefelder Messtechnik GmbH).
- [11] Haynes, W. M. (Ed.). **(2009–2010)**. CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th ed.). CRC Press
- [12] J. Steinhaus, C. Pasel, C. Bläker, D. Bathen, Adsorption of Mercury on Chlorine-Modified Activated Carbon: Breakthrough Curves and Temperature-Programmed Desorption, *ACS Omega* (**2022**), 7, 23833 - 23841, DOI: 10.1021/acsomega.2c02515

Anhang:

|                   | <b>open-loop</b>   | <b>closed-loop</b>  |
|-------------------|--|---|
| Betriebsparameter | Temperatur<br>Hg-Rohgaskonzentration<br>Anströmgeschwindigkeit<br>Gaszusammensetzung   | Temperatur<br>Anströmgeschwindigkeit<br>Hg-Startkonzentration   |
| Versuchsdauer     | in Abhängigkeit vom Hg-Durchbruch, Abbruchkriterium frei   | in Abhängigkeit vom Beladungsgrad, Beladungsrate als Abbruchkriterium   |
| Einwaage          | min ausreichend für 100%-Abscheidung   | min ausreichend für 1 Beladungszyklus   |
| Ergebnisse        | Beladung (x%-Abscheidung)<br>Desorption<br>Hg <sup>0</sup> -Hg(II)-Oxidation   | Beladungsrate (Kinetik)<br>Beladung nach t  |
| Vorteil           | PAK kann wie Granulat und Pellet vermessen werden,<br>Aussagen zur Desorption und zur Hg-Oxidation möglich                             | kurze Versuchszeiten<br>zeitaufgelöste Ergebnisse<br>Vergleich der Kinetik möglich  |
| Nachteil          | im Verhältnis lange Versuchszeit,<br>Kinetik wird „maskiert“<br>Ergebnisse eher für Filterkuchen relevant nicht für die Flugstromphase | keine unabhängige Betrachtung von Hg-Konzentration und Hg-Beladung<br>bei niedrigen Hg-Konzentrationen ist die Gesamtmenge des Hg im Loop auch sehr klein<br>kontinuierliche Hg-Konzentrationsverluste ohne Erklärung<br>Direkt nach Umschalten Bypass-Kolonne bis zum Erreichen der Mischkonzentration keine Auswertung möglich, besser: Roh- und Reingasmessung |