
**Forschungsprogramm
Biomasse**

EF 194 451

Optimierung des Abscheideverhaltens von HCl, SO₂ und PCDD/F in einem Gewebefilter nach einer Altholzfeuerung

ausgearbeitet durch

**Philipp Hasler
Thomas Nussbaumer**

Ingenieurbüro Verenum, Zürich

im Auftrag des

Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern

November 1995

Schlussbericht

Bundesamt für Energiewirtschaft

Optimierung des Abscheideverhaltens von HCl, SO₂ und Dioxinen/Furanen in einem Gewebefilter nach einer Altholzfeuerung

Verfasser:

Dr. Philipp Hasler

Dr. Thomas Nussbaumer

Verenum Dr. Thomas Nussbaumer

Ingenieurbüro für Verfahrens-, Energie- & Umwelttechnik

Langmauerstrasse 109

8006 Zürich

Mitarbeit:

Eltecna AG, Rautistrasse 60, 8048 Zürich

Alfred Müller AG, Neuhoferstrasse 10, 6340 Baar

Ygnis AG, Wolhuserstrasse 31-33, 6017 Ruswil

Zürich, 21.11.1995

Bezugsquelle:

ENET

Postfach 142

3000 Bern 6

Telefon 031 / 352 19 00

Fax 031 / 352 77 56

Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
1 Zusammenfassung	9
2 Einleitung.....	13
3 Grundlagen der Abscheidung von HCl und SO₂.....	17
3.1 Einleitende Bemerkungen	17
3.2 Bezeichnungen von Calciumverbindungen	17
3.3 Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten.....	18
3.4 Umsetzungsgrade von Pellets verschiedener Sorbentien mit HCl	20
3.4.1 Definitionen und Bemerkungen.....	20
3.4.2 Einfluss der Temperatur.....	21
3.4.3 Einfluss des Wasserdampfgehaltes.....	22
3.5 HCl-Abscheidung an staubförmigen Sorbentien.....	24
3.5.1 Bemerkungen.....	24
3.5.2 Einfluss der Temperatur.....	24
3.5.3 Einfluss der Verweilzeit.....	26
3.6 Reaktionsmechanismus bei der Absorption von Chlorwasserstoff	27
3.7 SO ₂ -Abscheidung an staubförmigen Sorbentien	33
3.8 Simultane Abscheidung von HCl und SO ₂ an staubförmigem Calciumhydroxid	34
3.9 Konsequenzen für den Praxiseinsatz bei Gewebefiltern	35
4 Grundlagen der Abscheidung von Dioxinen und Furanen....	37
4.1 Einleitende Bemerkungen	37
4.1 Verwendete Begriffe.....	38
4.2 Adsorptionsgleichgewichte	38
4.3 Adsorptionskinetik.....	44
4.3.1 Einleitende Bemerkungen	44
4.3.2 Transportgeschwindigkeit durch die hydrodynamische Grenzschicht.....	45
4.3.3 Transportgeschwindigkeit im porösen Adsorbens	48

5	Versuchsanordnung	5 1
6	Ergebnisse	5 5
6.1	Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.....	55
6.2	Abscheidegrade für HCl und SO ₂	56
6.3	Abscheidung von Dioxinen und Furanen	58
6.3.1	Abscheidegrad für PCDD/F	58
6.3.2	Interpretation des PCDD/F-Abscheidegrades.....	60
6.3.2.1	Adsorbensbeladung	60
6.3.2.2	Geschwindigkeitsbestimmende Reaktion	62
6.3.3	Vergleich mit Literaturwerten	66
6.4	Abscheideverhalten von Filtern beim Ein/Aus-Betrieb	69
7	Schlussfolgerungen	7 1

Anhang

A1	Hydrodynamische Beurteilung des Umlenkreaktors vor dem Gewebefilter	73
A2	Eigenschaften von Sorptionsmitteln	77
A2.1	Geometrische Oberflächen verschiedener Sorptionsmittel	77
A2.2	Korngrößenverteilung von Sorbalit	79
A2.3	Oberflächen und Porenvolumen von kohlehaltigen Adsorbentien	80
A3	Formeln und Zahlenwerte zur Berechnung von Adsorptionsisothermen nach Dubinin	82
A3.1	Bestimmung des Mikro/Mesoporenvolumens von Herdofenkoks	82
A3.2	Bestimmung der adsorbensspezifischen Konstanten B	85
A3.3	Bestimmung des adsorptivspezifischen Affinitätskoeffizienten β	87
A3.4	Dampfdrucke von Dioxinen und Furanen	89
A4	Formeln und Zahlenwerte zur Beschreibung der Adsorptionskinetik	90
A4.1	Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten	90
A4.2	Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten	95
A5	Auswertung der Versuche	97
A5.1	Berechnungsformeln und allg. Bemerkungen	97
A5.2	Versuch 1: Kalkhydrat bei üblichen Betriebsparametern	99
A5.3	Versuch 2: Ohne Sorptionsmittel	103
A5.4	Versuch 3: Sorbalit, reduzierte Additivmenge	107
A5.5	Versuch 4: Sorbalit, optimierte Betriebsparameter	109
A5.6	Versuch 5: Sorbalit, erhöhte HCl-Gehalte	113
A5.7	Abschätzung der Abgasfeuchte	117
A5.8	Falschlufanteil im Reingas	120
A5.9	Bestimmung der Adsorbenschichtdicke und der Kontaktzeit	122
A5.10	PCDD/F-Kongenerenverteilungen	124
A6	Handprotokolle	128
A6.1	Einstellungen Gewebefilter (Februar bis April 1994)	128
A6.2	Protokoll Feuerungsbetrieb (Februar bis April 1994)	132
Tabellenverzeichnis		137
Abbildungsverzeichnis		139
Literaturverzeichnis		143

Abstract

Optimisation of a fabric filter to maximise the reduction of HCl, SO₂ and PCDD/F emissions from the combustion of Altholz (demolition wood and urban waste wood)

The reduction of hydrogen chloride (HCl), sulfur dioxide (SO₂) and polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F) in a fabric filter have been investigated. The main reduction mechanisms are described from the literature.

Experiments have been carried out in the flue gas of a moving grate combustion unit during the combustion of Altholz (demolition wood and urban waste wood). The fabric filter is equipped with an internal filter ash recirculation system. A calcium based sorptive is added to the flue gas. Calcium hydroxide is used for the absorption of HCl and SO₂ whereas activated lignite (Herdofenkoks, HOK) is used for the adsorption of PCDD/F. For the assessment of the dioxin reduction in the fabric filter, the dioxin concentrations have been measured in the raw gas after the cyclone, in the flue gas after the fabric filter and in the filter ash.

The results are discussed and compared with data from the literature. A comparison between calculated and measured data show that the reduction of HCl and PCDD/F are most probably controlled as follows: The reaction of HCl with the calcium based additive takes place in the entrained flow phase before the filter surface whereas PCDD/F are adsorbed in the filter cake on the fabric surface. The dioxin adsorption rate is limited by gas film diffusion through the hydrodynamic film layer surrounding the HOK particles.

By adding HOK in the raw gas an PCDD/F reduction of app. 75% was reached which corresponds to a doubled reduction compared to calcium hydroxide. Measures for a further improvement of the emission reduction efficiency are proposed.

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung befasst sich mit dem Abscheideverhalten von Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und Dioxinen/Furanen in einem Gewebefilter nach einer Altholzfeuerung.

Die Eigenschaften und das Verhalten von verschiedenen calciumhaltigen Sorptionsmitteln bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff und/oder Schwefeldioxid werden vorerst anhand von Literaturangaben beschrieben und diskutiert. Von den untersuchten Calciumverbindungen weist $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Calciumhydroxid) die höchste Reaktivität auf, gefolgt von CaO (Calciumoxid) und CaCO_3 (Calciumcarbonat, Kalk). Bei Temperaturen $< 200^\circ\text{C}$ ist der Umsetzungsgrad des Absorbens mit HCl in Gegenwart von Wasserdampf deutlich höher.

Die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Dioxinen und Furanen gestaltete sich aufwendig, da die physikalisch-chemischen Eigenschaften meistens nicht bekannt sind und das Verhalten von Dioxinen und Furanen auf Herdofenkoks experimentell nicht untersucht wurde. Die Stoffwerte und das Adsorptionsverhalten wird für das 2,3,7,8-TCDD-Kongenerere ("Seveso-Dioxin") anhand von empirischen Gleichungen berechnet.

Die Versuche zur Charakterisierung des Abscheideverhaltens erfolgen in einem Lühr Flachschlauchfilter nach einer Altholzfeuerung. Dem Gewebefilter ist ein Umlenkreaktor mit einem Kugelrotor vorgeschaltet, in welchem das Abgas mit Sorptionsmittel und rückgeführten Asche-partikeln beladen wird. Durch die Partikelrückführung steigt die Staubbeladung von ca. 100 mg/Bm^3 im Rohgas vor dem Kugelrotor (inkl. Additiv) auf $25'000 \text{ mg/Bm}^3$ bis $50'000 \text{ mg/Bm}^3$ an.

Das Abscheideverhalten von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid wird an insgesamt fünf Messtagen über einen Zeitraum von rund 4 Stunden untersucht. An einem Messtag erfolgt zusätzlich eine Bestimmung des Dioxinabscheidegrades. Durch Optimierung der Betriebsbedingungen sollen bei minimalem Sorptionsmittelverbrauch möglichst hohe Abscheidegrade erzielt werden. Am bestehenden Filter werden keine baulichen Änderungen vorgenommen. Die Probenahmestellen befinden sich jeweils im Rohgas vor und im Reingas nach dem Gewebefilter. Die Einstellung der Versuchsbedingungen (Sorptionsmittel, Temperatur, Filterflächenbelastung) erfolgte einige Tage vor den Messungen. Damit sollte sichergestellt werden, dass der Betrieb den praktischen Bedingungen entspricht und die Reaktionen zwischen Additiv, Filterstaub und Abgas im Gleichgewicht sind.

Die beobachteten **HCl-Abscheidegrade** variieren bei Filtertemperaturen um 120°C zwischen 60% und 97%. Die HCl-Gehalte im Reingas variieren zwischen 1 mg/Nm³ und 11 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂) und liegen somit unter dem vorsorglichen Grenzwert von 30 mg/Nm³ gemäss LRV, welcher ab einem Massenstrom von 300 g/h einzuhalten ist. Der HCl-Abscheidegrad ist vom Rohgasgehalt abhängig. Bei hohen HCl-Rohgasgehalten ist der Abscheidegrad deutlich besser als bei geringen HCl-Gehalten.

Da sich im Partikelkreislauf eine grosse additivhaltige Aschemenge von rund 110 kg befindet, führt ein Ausfall der Dosiervorrichtung während einiger Tage nicht zu erhöhten HCl-Emissionen.

Der **SO₂-Abscheidegrad** ist unabhängig von den verwendeten Additiven und beträgt in 4 von 5 Versuchen zwischen 42% und 48%. In einem Versuch beträgt der Abscheidegrad mehr als 60%. Eine Erhöhung des SO₂-Abscheidegrades durch Änderung der Filterbetriebsbedingungen ist nicht zu erwarten. Die SO₂-Gehalte im Reingas variieren zwischen 11 mg/Nm³ und 40 mg/Nm³, der LRV-Grenzwert beträgt 250 mg/Nm³.

Bei der Verwendung von Sorbalit mit 7 Gew.-% Herdofenkoks (HOK) wurde ein **Abscheidegrad für Dioxine und Furane** von 75% erzielt (Abscheidegrad in Bezug auf TEQ-Werte). Der Abscheidegrad ist rund doppelt so hoch wie bei der Verwendung von Calciumhydroxid, jedoch geringer als aufgrund von Messwerten aus der Kehrichtverbrennung zu erwarten war. Möglicherweise ist das Verhalten von Altholz bei der Verbrennung anders als von Kehricht, indem z.B. ein grösserer Anteil von dampfförmigen oder filtergängigen Dioxinen entstehen. Zudem sind die Versuchsbedingungen in den Gewebefiltern bei Kehrichtverbrennungsanlagen meistens verschieden, da das Abgas vor dem Gewebefilter in der Regel nur noch geringe Staubgehalte aufweist (z.B. vorgeschaltetes Elektrofilter) und Sorbalit mit einem höheren HOK-Anteil verwendet wird.

Der Vergleich von experimentellen Messwerten mit Literaturdaten oder berechneten Grössen zeigt, dass Chlorwasserstoff und die Dioxine und Furane in einem Gewebefilter mit hoher Wahrscheinlichkeit folgendes **Abscheideverhalten** aufweisen:

- Die Reaktion von HCl mit dem calciumhaltigen Additiv findet in der Flugstromphase statt
- Die Adsorption von Dioxinen und Furanen findet in der Filterascheschicht auf der Schlauchoberfläche statt und ist zur Hauptsache durch die Diffusion der Dioxinmoleküle durch die hydrodynamische Grenzschicht um die HOK-Partikel bestimmt.

Zur Steigerung der HCl-Abscheidegrade ist demnach die Kontaktzeit in der Flugstromphase zu erhöhen. Bei einer bestehenden Filteranlage können diese durch Absenkung der Abgastem-

peratur und durch einen Feuerungsbetrieb bei geringerem Luftüberschuss oder geringerer Leistung verlängert werden.

Zur Steigerung der PCDD/F-Abscheidegrade ist hingegen die Kontaktzeit auf der Filterschlauchoberfläche oder der HOK-Gehalt in der Filterasche zu erhöhen. Die Kontaktzeit auf der Filterschlauchoberfläche kann durch Erhöhung der Filterkuchenschichtdicke, durch Absenkung der Filtertemperatur sowie durch einen Feuerungsbetrieb bei geringerem Luftüberschuss oder geringerer Leistung verlängert werden. Der HOK-Gehalt in der Filterasche nimmt bei Verwendung von Sorbalit mit einem höheren HOK-Anteil und bei Reduktion des Rohgasstaubgehaltes zu. Die Berechnungen lassen eine mehr als 95%ige Abscheidung von Dioxinen und Furanen erwarten, wenn die Filterkuchenschichtdicke von 0.8 mm auf 3 mm erhöht, die Filtertemperatur auf 100°C abgesenkt und Sorbalit mit einem HOK-Anteil von 20 Gew.-% anstatt 7 Gew.-% verwendet wird.

Der über drei Monate gemittelte **Sorptionsmittelüberschuss** bezüglich HCl und SO₂ beträgt bei Sorbalit rund 0.85 (je 100% HCl- und SO₂-Abscheidung). Trotzdem ist auch im Langzeitbetrieb ein hoher HCl-Abscheidegrad möglich, da bereits die alkalische Holzflugasche einen Teil des HCl und SO₂ absorbiert und die SO₂-Abscheidung nur knapp 50% beträgt. Während der Untersuchungsperiode, welche sich über einen Zeitraum von rund 3 Monaten erstreckte, traten keine Abreinigungsstörungen wegen klebrigen Stäuben auf.

Der Umsetzungs- bzw. **Ausnutzungsgrad des Sorptionsmittels** wurde in den vorliegenden Versuchen nicht bestimmt. Durch die Partikelrückführung in das Rohgas beträgt die Kontaktzeit des Additivs mit dem Abgas insgesamt ca. 20 Minuten und ist im Vergleich zu anderen Filterbauarten wesentlich höher. Die lange Verweilzeit des Sorptionsmittels im Kreislauf ermöglicht einen hohen Additivausnutzungsgrad.

2 Einleitung

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass Altholz aus Möbeln und Bauschutt mit Halogen- und Schwermetallverbindungen verunreinigt ist [Bühler et al. 1990, Nussbaumer et al. 1994]. Die energetische Nutzung von Altholz stellt deshalb erhöhte Anforderungen an die Feuerungstechnik und an die Abgasreinigung:

HCl/Schwermetalle:

Zur Einhaltung der Luftreinhalte-Verordnung (LRV) muss die Abgasreinigung die Abscheidung von Schwermetallen und Chlorverbindungen gewährleisten. Die HCl-Gehalte im Rohgas nach einer Altholzfeuerung variieren typischerweise zwischen 40 mg/Nm³ und 100 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂). Ab einem Massenstrom von 300 g/h ist der Grenzwert von 30 mg/Nm³ einzuhalten. Die Summe der Blei- und Zinkgehalte im Rohgas beträgt z.B. 70 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂), der Grenzwert nach LRV 5 mg/Nm³.

SO₂: Eine Abscheidung von SO₂ (typische Rohgaswerte: ~100 mg/m³) ist für Altholzfeuerungen nach LRV nicht erforderlich. Da die Werte jedoch über dem für Kehrrichtverbrennungsanlagen (KVA) gültigen Wert von 50 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂) liegt, ist eine Abscheidung erwünscht, sofern sie ohne Mehraufwand realisiert werden kann.

Dioxine und Furane:

Aus einer Hochrechnung der Dioxinemissionen von Holzfeuerungen in der Schweiz geht hervor, dass im Bereich der Altholzfeuerungen ein Handlungsbedarf besteht [Hasler et al. 1993]. Die Dioxingehalte im Reingas betragen z.B. 2 ng TE/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂) [Hasler et al. 1994c].

Eine einfache, kostengünstige und rasch realisierbare Reduktion der Dioxinemissionen ist möglich, wenn die bestehende Anlagentechnik angepasst oder optimiert werden kann. Messungen zeigen, dass – entgegen den Erfahrungen aus dem KVA-Bereich – über einem Gewebefilter mit Additivzugabe nach einer Altholzfeuerung nur eine geringe Reduktion der Dioxine und Furane erzielt wird [Hasler et al. 1994a].

Zur Abscheidung der Schwermetalle bei Altholzfeuerungen kommen zur Zeit Elektrofilter und Gewebefilter zum Einsatz. Gewebefilter weisen gegenüber Elektrofiltern folgende Vorteile auf:

- Gewebefilter haben einen geringeren Platzbedarf.
- In Elektrofiltern kann eine verstärkte Dioxinbildung stattfinden.
- In Gewebefiltern ist mit geringerem Mehraufwand eine HCl-Abscheidung möglich durch Zugabe eines alkalischen Additivs wie z.B. Calciumhydroxid.
- Der abgeschiedene Staub bildet auf dem Filtermaterial eine zusätzliche Adsorptionsschicht zur Abscheidung von Schwermetallen, sauren Gasen und organischen Schadstoffen.
- Gewebefilter sind bei Kleinanlagen deutlich kostengünstiger.

Über das Abscheideverhalten von HCl, SO₂ sowie polychlorierten Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in Gewebefiltern nach Holzfeuerungen liegen nur wenig Erfahrungen vor. Insbesondere fehlen Kenntnisse bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen und beim Einsatz von kohlehaltigen Sorptionsmitteln. Die kohlehaltigen Sorptionsmittel versprechen insbesondere ein höheres Dioxinabscheidepotential [Thomé 1990], [Nethe 1990], [Kempin 1991], [Kerber 1991], [Vicinius et al. 1991], [Mosch 1992]. Im weiteren führt der Betrieb bei nicht optimierten Bedingungen, z.B. mit überstöchiometrischer Additivzugabe, zu hohen Reststoffmengen, was aufgrund der beschränkten Deponiekapazität unerwünscht ist und zu erhöhten Betriebskosten führt.

Anhand von Versuchen soll deshalb das Abscheideverhalten von Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und Dioxinen und Furanen in einem Gewebefilter nach einer Altholzfeuerung untersucht werden. Die wichtigsten zu variierenden Betriebsparameter sind:

- Sorptionsmittel
- Sorptionsmittelmenge
- Filtertemperatur
- Filterflächenbelastung

Als weitere Möglichkeit kommt die Absenkung der Abgastemperatur durch Eindüsen und Verdampfen von Wasser in Frage. Wegen des hohen apparativen Aufwandes zur Erzielung einer vollständigen Verdampfung des Wassers konnte dies bei der untersuchten Anlage allerdings nicht realisiert werden.

Durch Optimierung der Betriebsbedingungen im Filter sollen bei minimalem Sorptionsmittelverbrauch möglichst hohe Abscheidegrade erzielt werden. Am bestehenden Filter sollen keine

baulichen Änderungen vorgenommen werden. Das Abscheideverhalten von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid wird anhand von insgesamt fünf Versuchen bei stationären Betriebsbedingungen ermittelt. Die HCl- und SO₂-Gehalte werden im Rohgas und im Reingas mittels nasschemischer Probenahme bestimmt. Die Bestimmung des PCDD/F-Abscheidegrades erfolgt während eines Versuches beim Einsatz eines kohlehaltigen Sorptionsmittels und bei optimierten Betriebsbedingungen. Die Probenahme und die analytische Bestimmung der HCl-, SO₂- und PCDD/F-Gehalte erfolgte durch die Zentrale Analytik der Ciba AG Schweizerhalle (Dr. G. Brandt und Mitarbeiter, Dr. B. Schatowitz und Mitarbeiter).

Während derselben Messperiode wie die Versuche am Gewebefilter fand eine Untersuchung zu den Langzeitemissionen der untersuchten Altholzfeuerung statt [Hasler et al. 1995b]. Dabei wurde ein kontinuierlich arbeitendes FTIR-Messgerät für die Bestimmung der Abgaskomponenten und ein FAG-Staubmessgerät zur Staub- und Volumenstrommessung eingesetzt. Ein Teil dieser Messdaten wurde zur Ermittlung der Filterbetriebsbedingungen verwendet.

3 Grundlagen der Abscheidung von HCl und SO₂

3.1 Einleitende Bemerkungen

Das folgende Kapitel beschreibt das Verhalten von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid bei der Reaktion mit calciumhaltigen Verbindungen. Dabei ist zwischen dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand und dem kinetischen Verhalten zu unterscheiden. Die Thermodynamik beschreibt die Zustände von Stoffen im Gleichgewichtszustand, d.h. nach unendlicher langer Reaktionszeit, während die Kinetik das zeitliche Verhalten der Stoffe bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes beschreibt.

Aus der Kenntnis der kinetischen Eigenschaften von chemischen Reaktionen lassen sich z.B. neue Betriebsparameter ableiten, die einen optimalen Betrieb von technischen Verfahren, im vorliegenden Fall von einem Gewebefilter zur Abgasreinigung nach einer Altholzfeuerung, erwarten lassen.

3.2 Bezeichnungen von Calciumverbindungen

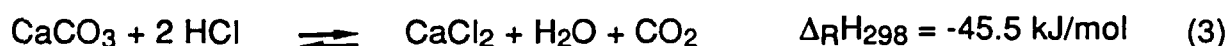
Für die zur Abscheidung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid eingesetzten Calciumverbindungen sind verschiedene Bezeichnungen üblich. Absorbentien mit identischer chemischer Zusammensetzung können unterschiedliche Namen haben, wenn z.B. durch den Herstellungsprozess unterschiedliche geometrische Oberflächen erzielt werden (Bsp. Ca(OH)₂; Anhang 9.2.1). In der Tabelle 1 sind einige Bezeichnungen von calciumhaltigen Absorbentien aufgeführt.

Chemische Formel	chem. Bezeichnung	gleichwertige Bezeichnungen
CaCO ₃	Calciumkarbonat	Kalk
CaO	Calciumoxid	gebrannter Kalk, Branntkalk
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid	gelöschter Kalk, Kalkhydrat, Wasserkalkhydrat, Normalhydrat, Hydrat

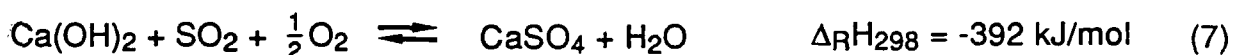
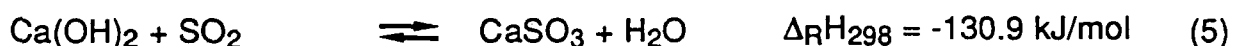
Tabelle 1: Bezeichnungen von calciumhaltigen Absorbentien

3.3 Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten

Bei der Abscheidung von Chlorwasserstoff an calciumhaltigen Sorbentien wird Calciumchlorid (CaCl_2) gebildet, wobei folgende Reaktionen ablaufen ($\Delta_R H_{298}$: Reaktionsenthalpie bei 298 K; bei $\Delta_R H_{298} < 0$ ist die Reaktion exotherm; [Balekjian 1987]):



Bei der Abscheidung von Schwefeldioxid mit Ca(OH)_2 und CaO laufen folgende Reaktion ab:



Daneben laufen folgende Reaktionen ab:



Die Reaktionen (8) und (9) sind endotherm und erst bei Temperaturen $>200^\circ\text{C}$ von Bedeutung.

In der Abbildung 1 sind die Gleichgewichtskonstanten K_p' für die Reaktion von HCl bzw. SO_2 mit verschiedenen calciumhaltigen Sorbentien als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Definition der Gleichgewichtskonstante K_p z.B. für die Reaktion (1) lautet:

$$K_p = \frac{[\text{CaCl}_2] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CaO}] [\text{HCl}]^2} \quad (11)$$

Die Dampfdrucke von CaCl_2 und CaO sind mit den festen Phasen im Gleichgewicht und entsprechen den Sättigungsdampfdrücken. Die Drücke haben daher für jede Temperatur einen festen Wert. Die Dampfdrucke von CaCl_2 und CaO sind allerdings unmessbar klein. Durch Einführung einer partiellen Gleichgewichtskonstante K_p' sind nur noch messbare Grössen erforderlich [Denbigh 1974]:

$$K_p' = K_p \frac{[\text{CaO}]}{[\text{CaCl}_2]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCl}]^2} \quad (12)$$

Die Reaktionen von HCl und SO_2 mit den Sorbentien sind exotherm, so dass die Gleichgewichtskonstanten K_p' mit zunehmender Temperatur abnehmen. Der Dampfdruck bzw. die Konzentration von HCl und SO_2 im Gas ist im Gleichgewichtszustand umso niedriger, je höher die Gleichgewichtskonstante K_p' bzw. je niedriger die Temperatur ist. Sofern die Absorptionsreaktionen mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen, sollte die HCl - und SO_2 -Abscheidung demnach bei möglichst tiefen Temperaturen erfolgen.

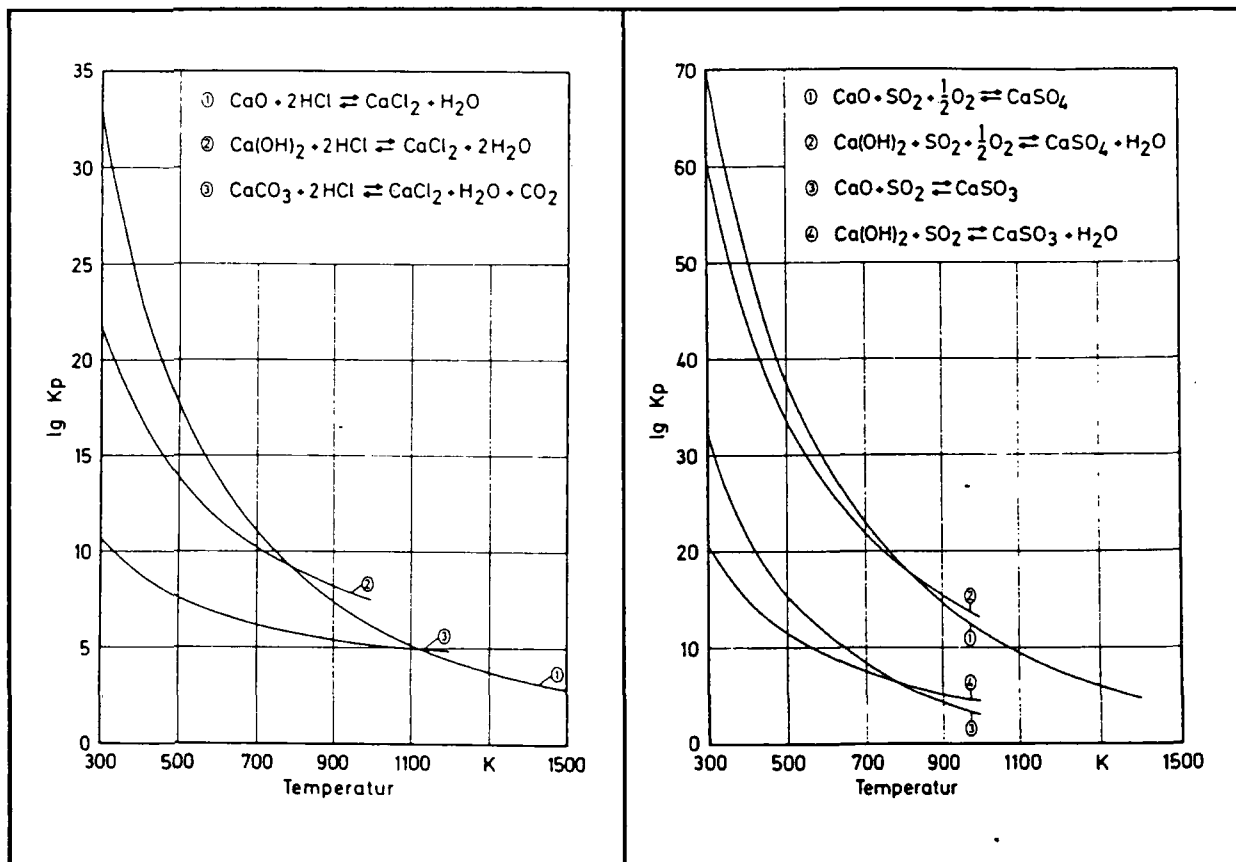


Abbildung 1: Gleichgewichtskonstanten K_p' der Reaktion von HCl und SO_2 mit calciumhaltigen Sorbentien als Funktion der Temperatur gemäss [Barin et al. 1973]

3.4 Umsetzungsgrade von Pellets verschiedener Sorbentien mit HCl

3.4.1 Definitionen und Bemerkungen

Der Umsetzungsgrad U eines calciumhaltigen Absorbens mit Chlorwasserstoff ist wie folgt definiert:

$$U_i = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{n_i} \quad (13)$$

mit n = Molzahl
 i = Absorbens (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder CaCO_3)

In einem Differentialreaktor wurden von [Balekdjian 1987] an Pellets mit unterschiedlicher Grösse und mit verschiedenen Sorbentien Versuche zur Ermittlung des Umsetzungsgrades durchgeführt. Eine definierte Menge des untersuchten Absorbens wird dabei während einer bestimmten Dauer einem HCl-haltigen Gasstrom ausgesetzt. Die HCl-Konzentration vor der Beaufschlagung bleibt konstant.

Die Untersuchungsergebnisse an Pellets sind nur bedingt auf die Bedingungen in einem Gewebefilter übertragbar, da bei Gewebefiltern ausschliesslich pulverförmige Absorbentien eingesetzt werden und die HCl-Gehalte im Abgas deutlich geringer sind als in den Laborversuchen. Die Resultate an Pellets tragen jedoch zum Verständnis des Abscheidemechanismus bei und können wichtige Hinweise für den Praxiseinsatz liefern.

3.4.2 Einfluss der Temperatur

Die Umsetzungsgrade bzw. die Reaktivität von Pellets aus CaO und Ca(OH)_2 sind bei 200°C vergleichbar, sofern das CaO aus Ca(OH)_2 hergestellt wurde [Balekdjian 1987]. Bei CaO , welches aus CaCO_3 hergestellt wurde, ist die Reaktivität deutlich geringer. Der Herstellungsprozess bzw. die Porenstruktur und die geometrische Oberfläche der Sorbentien (Zahlenwerte in Tabelle 12, Anhang A2) sind für die Reaktivität bzw. den Umsetzungsgrad von grosser Bedeutung. Die spezifische Oberfläche der verwendeten Ca(OH)_2 -Pellets beträgt $25 \text{ m}^2/\text{g}$ [Balekdjian 1987].

Die Reaktivität von CaCO_3 (Kalk) ist zumindest bis zu Temperaturen von 600°C deutlich geringer als diejenige von CaO oder Ca(OH)_2 . Die Versuchsergebnisse mit Kalk als Absorbens werden daher nicht weiter diskutiert.

Die Abbildung 2 zeigt den Umsetzungsgrad von Calciumhydroxid-Pellets ($1.2 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$) in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

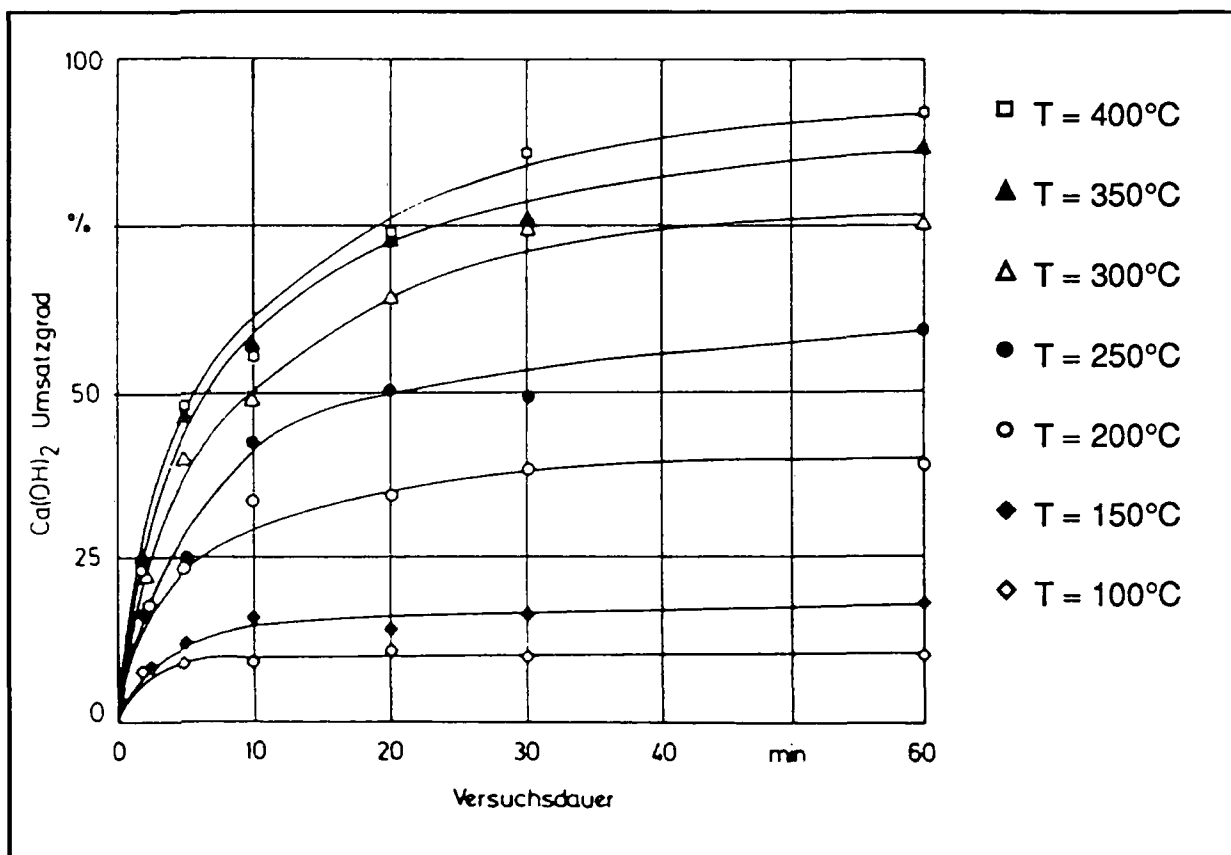


Abbildung 2: Einfluss der Temperatur auf den Umsetzungsgrad von Ca(OH)_2 -Pellets bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff gemäss [Balekdjian 1987]

Bemerkungen: Pelletdurchmesser: $1.2 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$; Das synthetische Abgas enthält $10'000 \text{ ppm HCl}$ und $0 \text{ Vol.-% H}_2\text{O}$, Trägergas ist Stickstoff; $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$.

Der Umsetzungsgrad der Calciumhydroxid-Pellets steigt unmittelbar nach der Exposition mit trockenem HCl-haltigem Gas steil an und erreicht nach einer bestimmten Zeit einen stationären Wert. Der Ca(OH)_2 -Umsatz im stationären Zustand nimmt mit zunehmender Temperatur deutlich zu. Bei einer Temperatur von 400°C werden maximal rund 90% des Kalkhydrates umgesetzt, bei 100°C beträgt der Absorbensumsatz noch 10%. Aufgrund der Thermodynamik (Kapitel 3.3) werden jedoch bei tiefen Temperaturen höhere Umsätze erwartet als bei hohen. Die Ursachen für die geringen Umsätze sind demnach in der Reaktionskinetik zu suchen (Kapitel 3.6).

3.4.3 Einfluss des Wasserdampfgehaltes

In der Abbildung 3 ist der Ca(OH)_2 -Umsetzungsgrad für die Reaktion mit Chlorwasserstoff bei einer Temperatur von 150°C und verschiedenen Wasserdampfgehalten aufgezeigt.

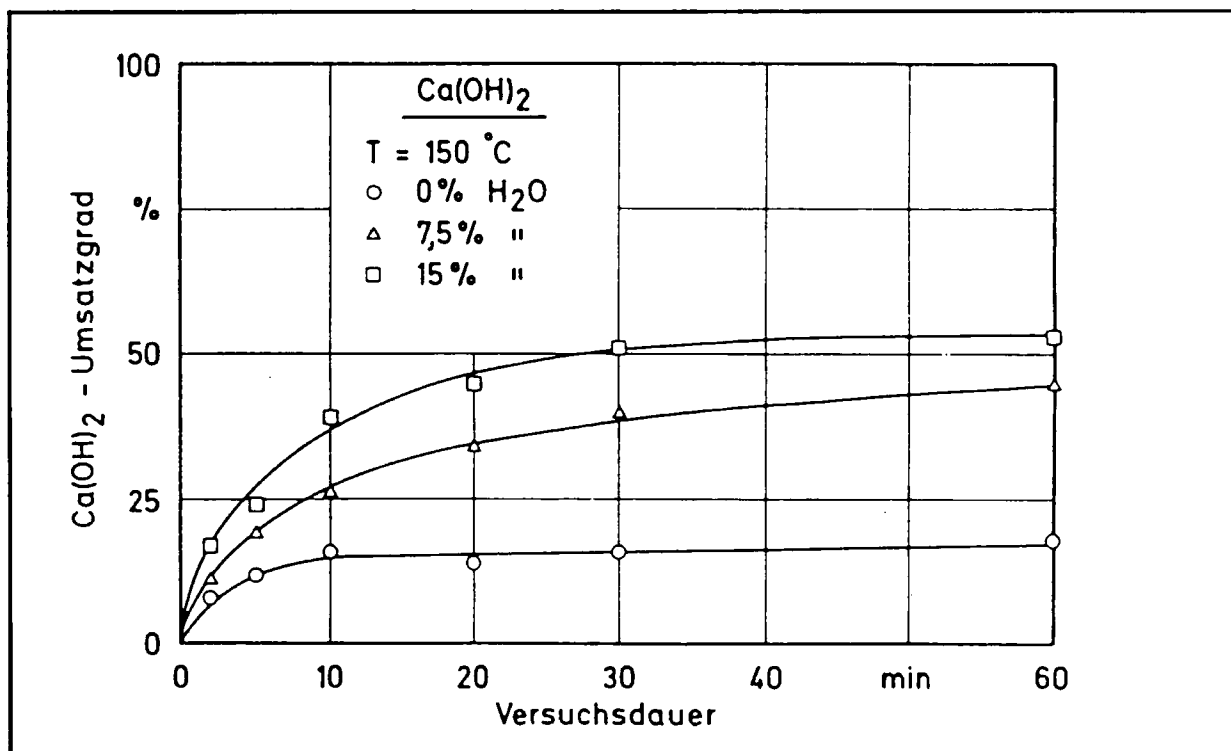


Abbildung 3: Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf den Umsetzungsgrad von Ca(OH)_2 -Pellets für die Reaktion mit Chlorwasserstoff bei 150°C gemäss [Balekdjian 1987]
Bemerkungen: Pelletdurchmesser: $1.2 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$; Das synthetische Abgas enthält 10'000 ppm HCl, Trägergas ist Stickstoff; $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$.

Bei einer Temperatur von 150°C ist bei einem Wasserdampfgehalt von 15 Vol.-% im stationären Zustand ein Kalkhydrat-Umsetzungsgrad von 53% möglich, während bei einem Wasserdampfgehalt von 0 Vol.-% bloss 17% des Ca(OH)_2 umgesetzt werden können. Der posi-

tive Einfluss des Wasserdampfes nimmt mit zunehmender Temperatur deutlich ab. Der Wasserdampfgehalt führt daher vor allem bei tiefen Abgastemperaturen, wie sie typischerweise in Gewebefiltern auftreten, zu einer Verbesserung des Ausnutzungsgrades.

Berechnungen von Balekdjian zeigen, dass der Einfluss des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen nicht auf eine Kapillarkondensation von Wasser zurückzuführen ist.

3.5 HCl-Abscheidung an staubförmigen Sorbentien

3.5.1 Bemerkungen

Das Verhalten der HCl-Gehalte nach Durchströmen einer Sorbentienschüttung wurde in einem Integralreaktor in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Temperatur, Verweilzeit etc.) untersucht [Balekdjian 1987]. Dabei wurden pulverförmige Sorbentien eingesetzt, welche durch Siebung eine definierte Korngrössenverteilung aufweisen.

3.5.2 Einfluss der Temperatur

Die Abbildung 4 zeigt den Temperatureinfluss bei einer Verweilzeit von 0.2 Sekunden und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikeln mit einem Durchmesser von 3 bis 10 μm . Bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen weist $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine höhere Reaktivität auf als CaO .

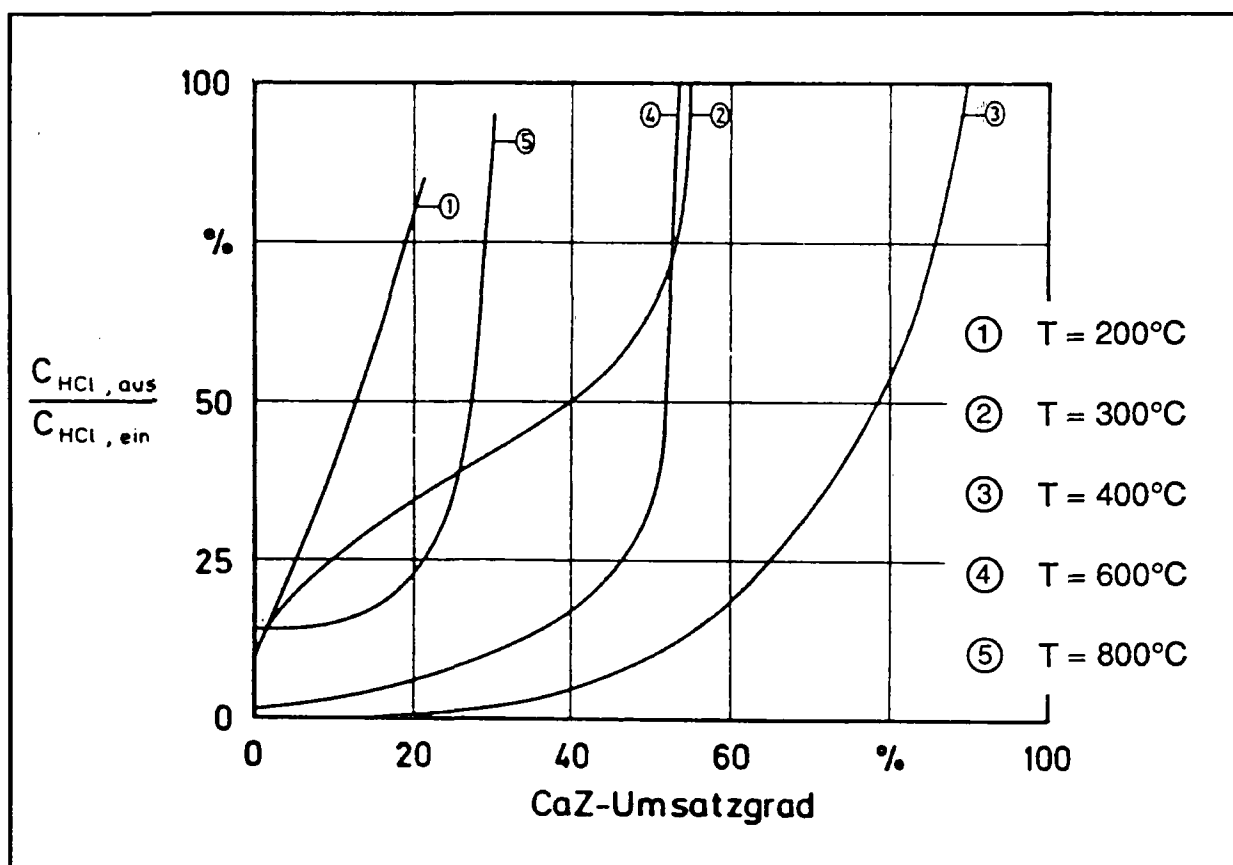


Abbildung 4: Einfluss der Temperatur auf die HCl-Abscheidung an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulver gemäss [Balekdjian 1987]

Bemerkungen: Korndurchmesser: $3 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$; Die Verweilzeit des Gases in der Absorbensschicht beträgt 0.2 Sekunden; Das synthetische Abgas enthält 2'000 ppm HCl und 15 Vol.-% H_2O , Trägergas ist Stickstoff; $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$.

Eine Temperaturerhöhung von 200°C bis 400°C führt zu einer Verbesserung der HCl-Abscheidung, bei Temperaturen über 600°C wird jedoch eine Verschlechterung der HCl-Abscheidung beobachtet ¹. Der HCl-Abscheidegrad weist im Bereich von ~400°C ein Maximum auf. Die Ursache ist vermutlich die Überlagerung von thermodynamischen und kinetischen Effekten, indem die Reaktion bei tiefen Temperaturen durch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (Kinetik) bestimmt ist und bei hohen durch die Lage des Gleichgewichtes (Thermodynamik). Die Geschwindigkeit der Reaktion ist temperaturabhängig und nimmt gemäss dem Arrhenius-Ansatz mit steigender Temperatur exponentiell zu (Gleichung 17, Kapitel 3.5). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher bei tiefen Temperaturen am geringsten. Das thermodynamische Gleichgewicht verändert sich mit zunehmender Temperatur zu Ungunsten der Produkte (Gleichung 11), so dass im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei hohen Temperaturen deutlich höhere HCl-Partialdrucke resultieren als bei tiefen. In Abhängigkeit der Temperatur ist daher für den HCl-Abscheidegrad ein Maximum zu erwarten.

Bei 200°C und einer Verweilzeit von 0.2 Sekunden sind gemäss Abbildung 4 nur bei geringen Absorbensumsätzen hohe HCl-Abscheidegrade möglich. Bei einem Ca(OH)_2 -Umsatz von 5% beträgt der HCl-Abscheidegrad rund 75%. Bei einer Limitierung der Gesamtreaktion durch die Diffusion von HCl durch den CaCl_2 -Film müsste die Verweilzeit von 0.2 Sekunden auf rund 40 Sekunden erhöht werden, um bei gleichem HCl-Abscheidegrad einen Ca(OH)_2 -Umsatz von 60% zu erzielen (Gleichung 14, Kapitel 3.6).

Beim untersuchten Gewebefilter betragen die Kontaktzeiten des Gases mit dem Sorptionsmittel im Flugstrom pro Absorbensumlauf zwischen 3 und 7 Sekunden, die gesamte Kontaktzeit eines Sorbenspartikels während dessen Verweilzeit im System hingegen rund 720 Sekunden (Anhang A5.9) ². Sofern die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich durch den Umsetzungsgrad des Sorptionsmittels beschränkt ist, sind beim Betrieb des Gewebefilters auch bei hohen HCl-Abscheidegraden hohe Umsetzungsgrade des Sorptionsmittels zu erwarten. Die Filtertemperatur ist mit 115°C bis 135°C allerdings tiefer als in den Laborversuchen.

¹ Der Effekt ist besonders deutlich bei gleichem Absorbens-Umsatzgrad zu erkennen.

² Die Kontaktzeit des Gases mit dem Absorbens auf dem Filterkuchen ist mindestens einen Faktor 100 geringer als diejenige im Flugstrom. Der Absorbens-Umsetzungsgrad ist voraussichtlich durch die gesamte Kontaktzeit auf dem Filterkuchen nur geringfügig beeinflusst, sofern der Reaktionsmechanismus auf dem Filterkuchen nicht grundsätzlich verschieden ist von demjenigen im Flugstrom (Kapitel 3.6).

3.5.3 Einfluss der Verweilzeit

Die Verweilzeit des Gases in der Schüttung aus CaO-Pulver hat wie erwartet einen deutlichen Einfluss auf das Abscheideverhalten von HCl. Abbildung 5 zeigt den Einfluss der Verweilzeit bei 400°C. Tieferen Temperaturen wurden nicht untersucht. Der HCl-Abscheidegrad weist im Bereich von ~400°C ein Maximum auf (Kapitel 3.5.2).

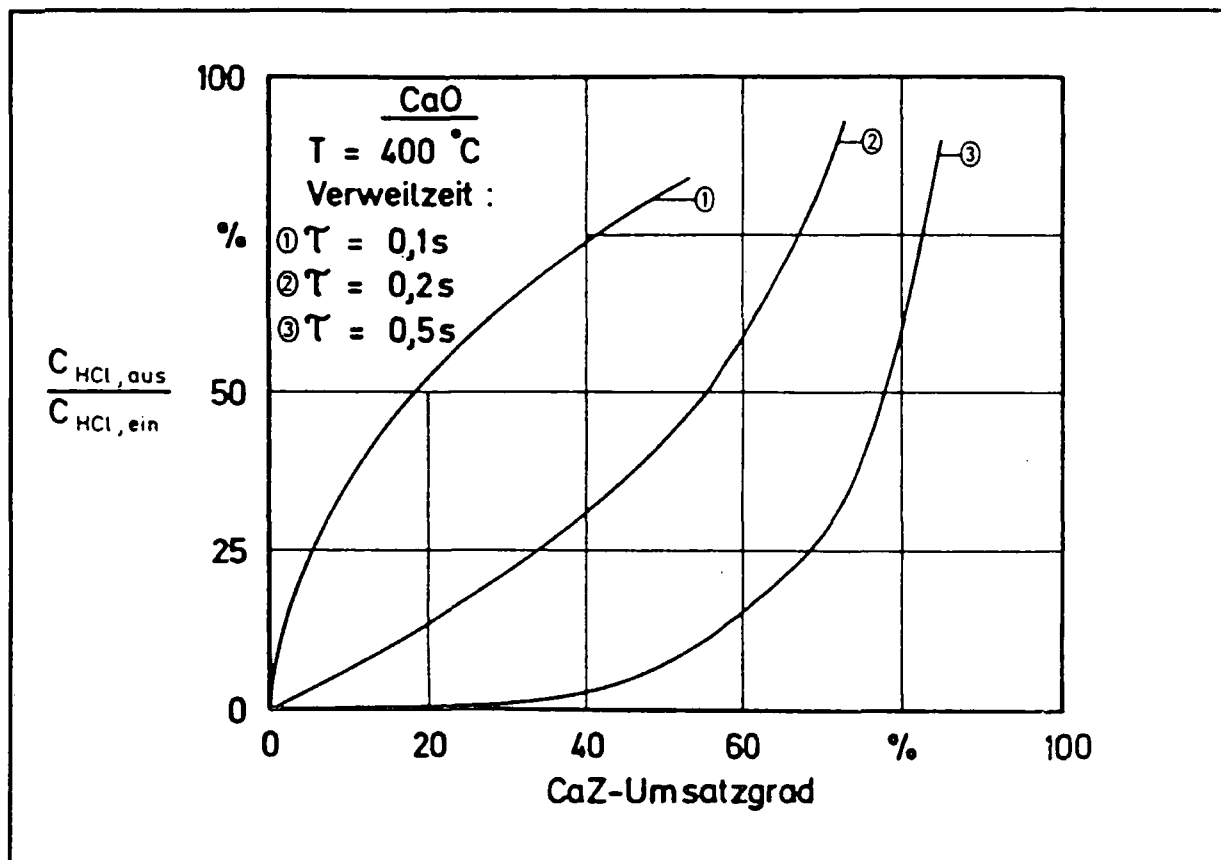


Abbildung 5: Einfluss der Verweilzeit auf die HCl-Abscheidung an CaO-Pulver bei einer Temperatur von 400°C gemäss [Balekdjian 1987]

Bemerkungen: Korndurchmesser: $3 \mu m < d < 10 \mu m$; Das synthetische Abgas enthält 2'000 ppm HCl und 15 Vol.-% H_2O , Trägergas ist Stickstoff; $p_{tot} = 1$ bar.

Bei Erhöhung der Verweilzeit von 0.1 auf 0.5 Sekunden wird eine deutlich bessere HCl-Abscheidung erzielt. Bei einer Verweilzeit von 0.5 Sekunden findet bis zu einem Umsatzgrad von etwa 30% kein HCl-Durchbruch statt.

3.6 Reaktionsmechanismus bei der Absorption von Chlorwasserstoff

Die Versuche zur Absorption von Chlorwasserstoff an Ca(OH)_2 -Pellets im Differentialreaktor zeigen bei tieferen Temperaturen geringere Calciumhydroxid-Umsetzungsgrade als bei höheren Temperaturen (Kapitel 3.4.2). Aufgrund der Thermodynamik (Kapitel 3.3) werden jedoch bei tiefen Temperaturen höhere Umsätze erwartet. Die Ursachen für die geringen Umsätze bei tiefen Temperaturen sind in der Reaktionskinetik zu suchen.

Eine kinetische Datenauswertung erfolgt nur für die pelletierten Sorbentien, da die Versuche mit den pulverförmigen Absorbentien keine ausreichende Auswertung zulassen.

Die Beschreibung der Reaktionskinetik der heterogenen Reaktion von Chlorwasserstoff mit calciumhaltigen Sorbentien erfolgt mit Hilfe des Kernmodells (engl. core model). Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Die Reaktion von HCl mit z.B. Ca(OH)_2 liefert CaCl_2 als festes Produkt und Wasser als gasförmiges Produkt (Gleichung 2, Kapitel 3.3). Das CaCl_2 bleibt am Calciumhydroxid haften und bildet einen Film um das Absorbens. Die Absorbens-Pellets können näherungsweise als sphärische Partikel betrachtet werden.

Das im folgenden verwendete Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik geht demnach von einer Kugel mit einer nach innen wandernden Reaktionsfront (Ca(OH)_2 -Oberfläche) und mit einem zunehmend dicker werdenden Film aus. Der Film aus dem festen Reaktionsprodukt CaCl_2 bleibt am Absorbenspartikel haften. Die äussere Dimension des sphärischen Partikels bleibe in erster Näherung erhalten. Die makroskopisch messbare Reaktionsgeschwindigkeit von Chlorwasserstoff mit Calciumhydroxid kann durch folgende Reaktionsschritte limitiert sein:

- a) Diffusion von HCl im Gasfilm
- b) Diffusion von HCl durch den CaCl_2 -Film
- c) Chemische Reaktion auf der Ca(OH)_2 -Oberfläche (Reaktionsgleichung (2))
- d) Diffusion des gebildeten Wasserdampfes durch den CaCl_2 - oder Gasfilm

Eine Hemmung der Gesamtreaktion durch die Wegdiffusion des gebildeten Wasserdampfes liegt nicht vor, da ein hoher Wasserdampfgehalt im Gas die Gesamtreaktion sogar steigert (Kapitel 3.4.3). Die möglichen Konzentrationsverläufe des gasförmigen Reaktanden (hier: HCl)

sind für drei übrigen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen in der Abbildung 6 für sphärische Partikel dargestellt.

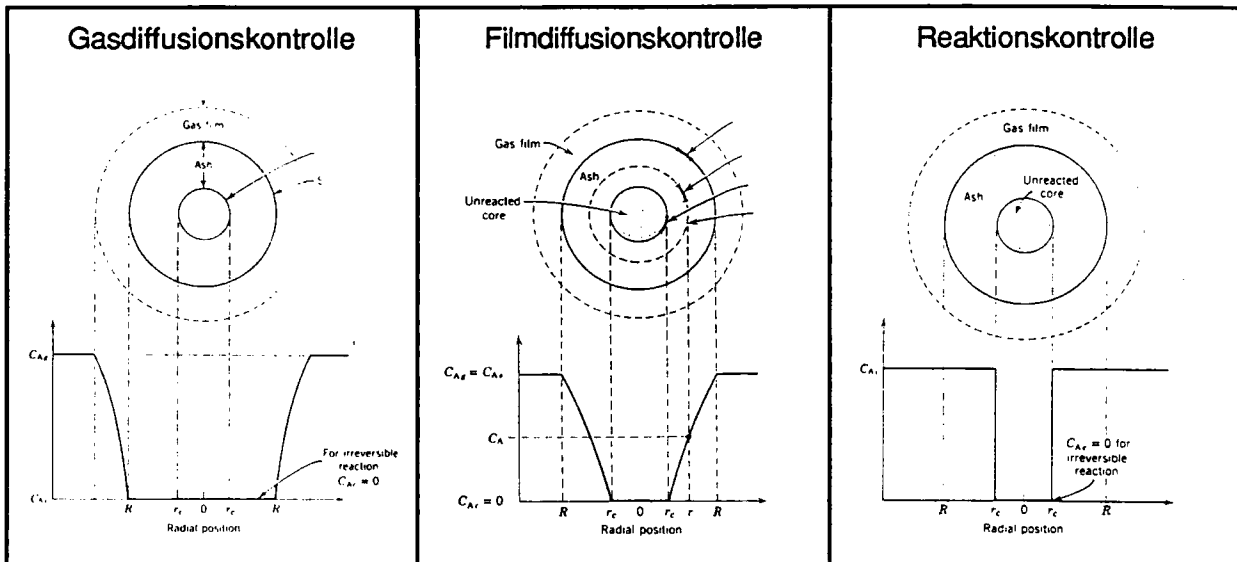


Abbildung 6: Schematische Konzentrationsverläufe des gasförmigen Reaktionspartners bei heterogenen Reaktionen (gas/fest) für sphärische, nicht schrumpfende Partikel gemäss [Levenspiel 1980]

Bemerkungen: C_A = Konzentration des gasförmigen Reaktionspartners [mol/cm^3]; r = Radius des nicht umgesetzten Kerns [cm]; R = Partikelradius [cm].

Indices: g = Gas; s = Oberfläche; c = an der Oberfläche des nicht umgesetzten Kerns.

Bei einer Limitierung der makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion in der Gasschicht (Fick'sche Diffusionsschicht) ist die Geschwindigkeit nicht durch das Absorbens oder die festen Reaktionsprodukte, sondern durch die HCl-Konzentration, die Temperatur und die Strömungsverhältnisse um das Absorbens bestimmt. Der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsatz nimmt daher bei konstanten Reaktionsbedingungen mit zunehmender Versuchsdauer linear zu (Abbildung 6). Gemäss der Abbildung 2 (Kapitel 3.4.2) liegt für die Reaktion von HCl mit den $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pellets ($1.2 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$) demnach keine Reaktionshemmung durch Gasdiffusion vor.

Die Umsatz/Zeit-Funktion für eine durch Filmdiffusion kontrollierte Reaktion lautet für sphärische, nicht schrumpfende Festkörper gemäss [Levenspiel 1980] (Abbildung 7)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{3/2} + 2(1 - X_B) \quad (14)$$

wobei $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6 b D_{eff} C_{Ag}} \quad [s]$

ρ_B : Dichte des Absorbens [mol/cm³]
 D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient [cm²/s]
 b : stöchiometrischer Koeffizient (für Reaktion (2): $b = 0.5$)
 übrige Parameter siehe Abbildung 6 und 7

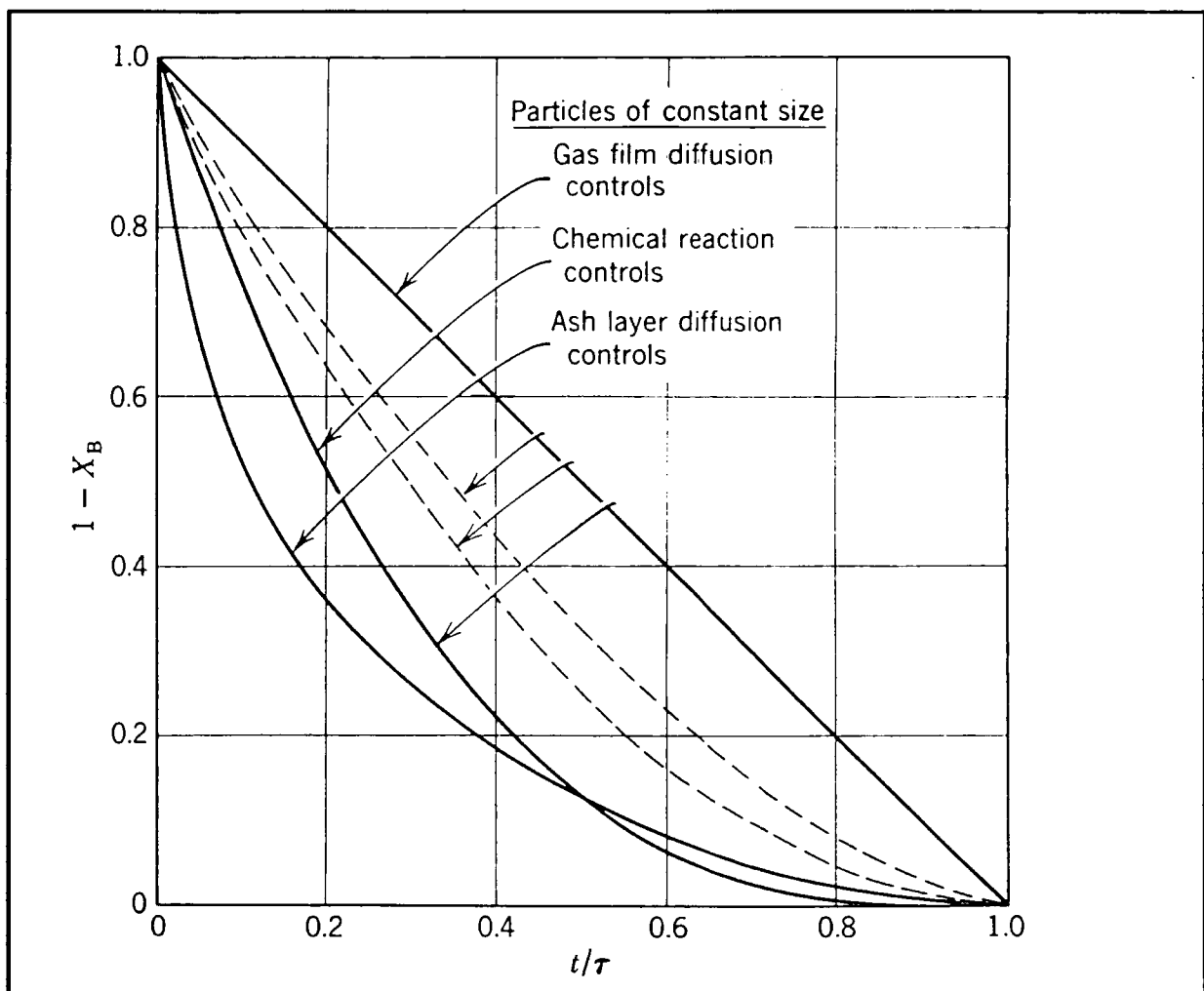


Abbildung 7: Zeitliche Verläufe des Umsatzes bei heterogenen Reaktionen (gas/fest) für sphärische, nicht schrumpfende Partikel gemäss [Levenspiel 1980]
 Bemerkungen: t = Reaktionszeit [s]; τ = Reaktionszeit bei vollständigem Umsatz [s];
 X_B = Festkörper-Umsatzungsgrad (Verhältnis der Masse des umgesetzten Absorbens zur eingesetzten Gesamtabsorbensmasse) [-].

Beim Vorliegen einer Geschwindigkeitslimitierung durch die chemische Reaktion auf der Ca(OH)_2 -Oberfläche lautet die Umsatz/Zeit-Funktion für sphärische, nicht schrumpfende Festkörper gemäss [Levenspiel 1980]

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (15)$$

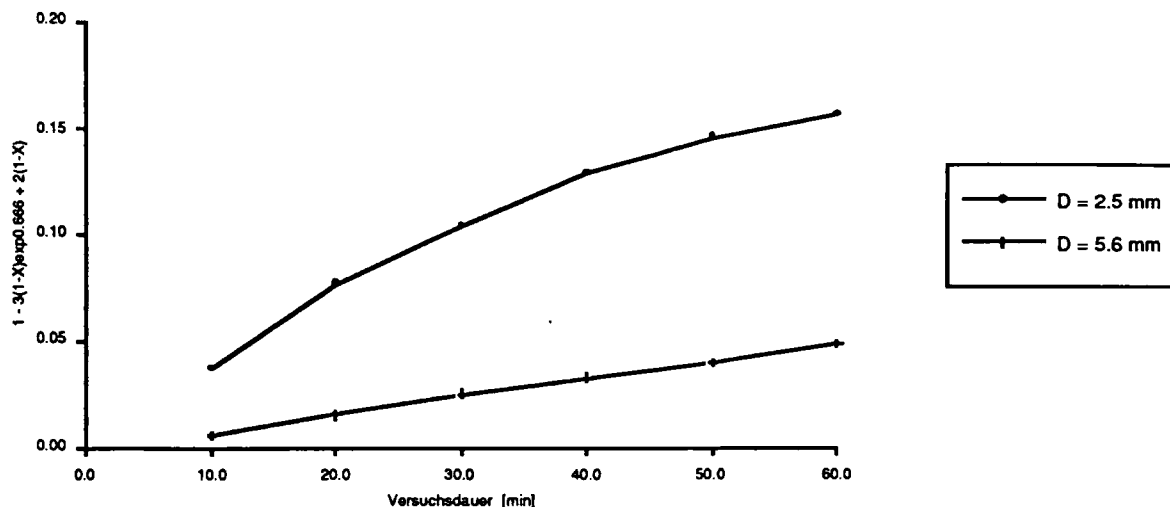
$$\text{wobei } \tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \quad [\text{s}]$$

k_s : Geschwindigkeitskonstante auf der festen Oberfläche [cm/s]
 übrige Parameter siehe Gleichung 14, Abbildung 6 und 7

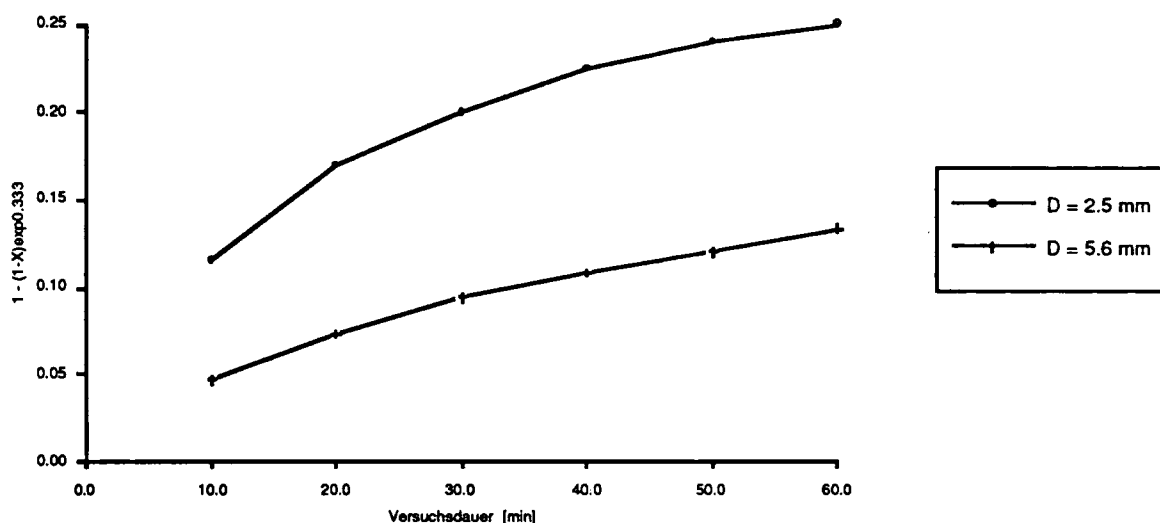
Die Reaktionszeit τ bei vollständigem Umsatz ist für das Beispiel der Filmdiffusionskontrolle (Gleichung 14) und der chemischen Reaktionskontrolle (Gleichung 15) bei gegebenen Reaktionsbedingungen eine konstante Grösse. In der Abbildung 8 sind die Gleichungen 14 bzw. 15 für die Versuche an Ca(OH)_2 -Pellets bei 250°C gemäss [Balekdjian 1987] grafisch dargestellt. Gemäss den Modellvorstellungen wird für eine der beiden Darstellungsarten eine lineare Beziehung erwartet. Für Ca(OH)_2 -Pellets mit einem mittleren Durchmesser von 5.6 mm ist die Gesamtreaktion offenbar durch die Diffusion von HCl durch den CaCl_2 -Film limitiert. Bei kleineren Pellets (oder pulverförmigen Sorbentien) weichen die experimentellen Daten von den Modellvorstellungen ab, so dass eine Bestimmung des limitierenden Reaktionsschrittes anhand des Modellansatzes für sphärische, nicht schrumpfende Partikel nicht möglich ist.

Bei der Reaktion von HCl mit Ca(OH)_2 treten folgende zusätzliche Effekte auf, welche insbesondere die Filmdiffusion beeinflussen und im vereinfachten Modell nicht enthalten sind:

- a) Das Festkörpervolumen nimmt zu, da das Molvolumen von CaCl_2 grösser ist als dasjenige von Ca(OH)_2
- b) Der effektive Diffusionskoeffizient $\mathcal{D}_{eff}$ gemäss Gleichung 14 ist u.a. von der Filmporosität ϵ abhängig und der HCl-Konzentration abhängig (s.a. Anhang A4.2). Beide Parameter ändern sich im Laufe der Reaktion.
- c) Die Reaktion von HCl mit Ca(OH)_2 läuft nicht nur auf einer kugelförmigen Oberfläche ab, sondern kann sich auch in das Innere des Kerns ausdehnen, da das Absorbens ebenfalls eine Porosität aufweist. Nebst der Diffusion von HCl durch den CaCl_2 -Film kann z.B. auch Porendiffusionskontrolle durch das Ca(OH)_2 -Absorbens vorliegen



Darstellung von Gleichung 14, gültig bei Filmdiffusionskontrolle



Darstellung von Gleichung 15, gültig bei chem. Reaktionskontrolle

Abbildung 8: Grafische Darstellung der Gleichungen 14 und 15 für die Reaktionen von Ca(OH)_2 -Pellets mit HCl bei einer Temperatur von 250°C
 Bemerkungen: t = Reaktionszeit [s]; X_B = Festkörper-Umsetzungsgrad (Verhältnis der Masse des umgesetzten Absorbens zur eingesetzten Gesamtabsorbensmasse) [-]; D = Pelletdurchmesser; Modellansatz für sphärische, nicht schrumpfende Partikel gemäss [Levenspiel 1980]; Datenbasis gemäss [Balekdjian 1987].

Zur Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes sind daher weitere Auswertungen z.B. nach Arrhenius erforderlich. Zur Bestimmung der kinetischen Parameter verwendete [Balekdjian 1987] die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ³

$$r^0 = k_m \text{CHCl}^{0.6} \quad (16)$$

Nach Arrhenius gilt für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_m folgender Ansatz:

$$k_m = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (17)$$

Die Steigung der Darstellung $\ln r^0$ gegenüber $1/T$ liefert die Aktivierungsenergie E_A . Für die Reaktion von HCl mit Ca(OH)_2 -Pellets wurden Aktivierungsenergien E_A von 10 kJ/mol bis 17 kJ/mol ermittelt [Balekdjian 1987]. Die Aktivierungsenergien sind nur geringfügig von den mittleren Pelletdurchmessern, welche zwischen 1.6 mm und 11 mm variieren, abhängig. Die Aktivierungsenergien für chemische Reaktionen bewegen sich typischerweise im Bereich von 40 kJ/mol bis 400 kJ/mol [Grassmann et al. 1974], während sie bei Diffusionsprozessen deutlich geringer sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reaktion von HCl mit Ca(OH)_2 -Pellets ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit die Diffusion von HCl durch den CaCl_2 -Film. Bei pulverförmigem Ca(OH)_2 kann die Reaktionsgeschwindigkeit z.B. auch durch die Gasdiffusion von HCl durch die hydrodynamische Grenzschicht bestimmt sein.

³ Als Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r^0 wird die zeitliche Änderung des Absorbensumsatzes ($\delta X_B/\delta t$; $\delta t = 2 \text{ min}$) bei Reaktionsbeginn ($t = 0$) betrachtet. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der HCl-Konzentration wurde experimentell ermittelt.

3.7 SO₂-Abscheidung an staubförmigen Sorbentien

In einem Integralreaktor wurde das Abscheideverhalten von SO₂ an verschiedenen pulverförmigen Sorbentien untersucht [Balekdjian 1987]. Im Unterschied zu den Versuchen zur Abscheidung von HCl enthielt das synthetische Abgas zusätzlich einen O₂-Anteil von 14 Vol.-%.

Die Ergebnisse der SO₂-Abscheideversuche an Ca(OH)₂-Pulver bei verschiedenen Temperaturen sind in der Abbildung 9 dargestellt. Ca(OH)₂ weist eine höhere Reaktivität auf als CaO.

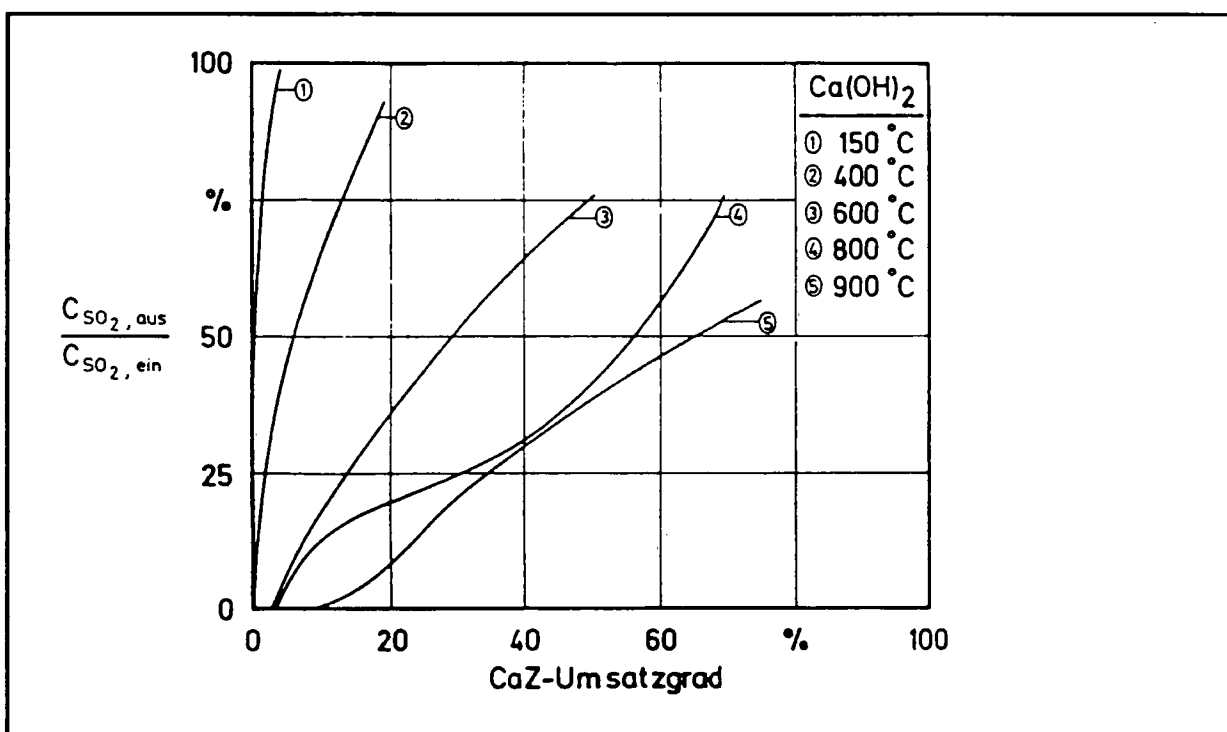


Abbildung 9 Einfluss der Temperatur auf die SO₂-Abscheidung an Ca(OH)₂-Pulver gemäss [Balekdjian 1987]

Bemerkungen: Korndurchmesser: $3\ \mu\text{m} < d < 10\ \mu\text{m}$; Das synthetische Abgas enthält 2000 ppm SO₂, 15 Vol.-% H₂O und 14 Vol.-% O₂, Trägergas ist Stickstoff; Verweilzeit $\tau = 0.1\ \text{s}$; $p_{\text{tot}} = 1\ \text{bar}$.

Mit steigender Temperatur wird eine stetige Zunahme der Aufnahmekapazität für SO₂ beobachtet. Bei einer Temperatur von 150°C und einer Verweilzeit von 0.1 Sekunden sind für signifikante SO₂-Abscheidegrade extrem hohe Überschüsse von Calciumhydroxid erforderlich.

3.8 Simultane Abscheidung von HCl und SO₂ an staubförmigem Calciumhydroxid

Das Verhalten der simultanen Abscheidung von HCl und SO₂ wurde in einem Integralreaktor bei Temperaturen von 400°C und 600°C untersucht [Balekdjian 1987]. Die Versuche sollten zeigen, inwieweit sich die konkurrierenden Reaktionen beeinflussen und ob sich die Absorptionskapazität verändert. Das Reaktionsgas enthielt neben Stickstoff 14 Vol.-% O₂, 15 Vol.-% H₂O und jeweils 2000 ppm HCl und/oder SO₂.

Die Versuchsergebnisse bei einer Temperatur von 400°C sind in der Abbildung 10 wiedergegeben.

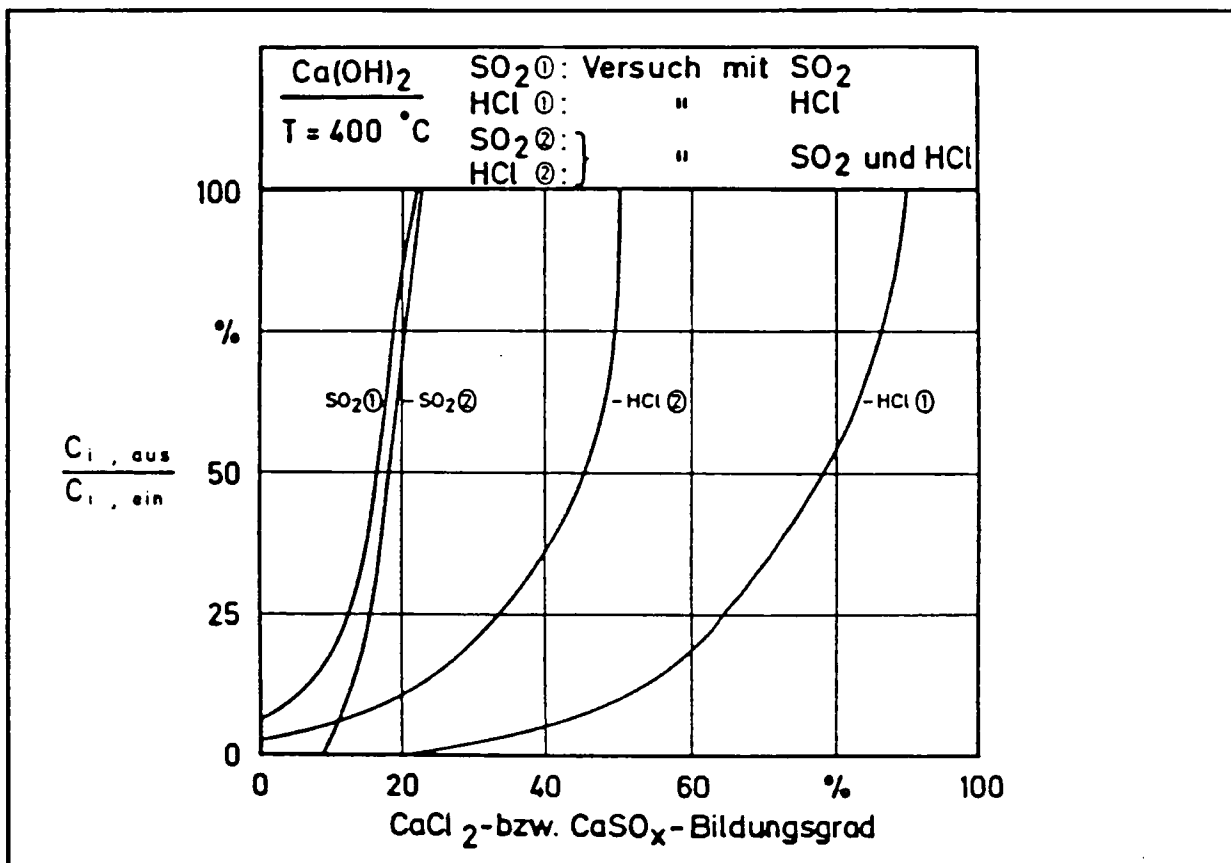


Abbildung 10: Simultane Abscheidung von HCl und SO₂ an Ca(OH)₂-Pulver bei einer Temperatur von 400°C gemäss [Balekdjian 1987]

Bemerkungen: Korndurchmesser: 3 µm < d < 10 µm; Verweilzeit τ = 0.2 s; Das synthetische Abgas enthält 2'000 ppm HCl und/oder 2000 ppm SO₂, 15 Vol.-% H₂O und 14 Vol.-% O₂, Trägergas ist Stickstoff; p_{tot} = 1 bar.

Das Abscheideverhalten von SO₂ wird durch die Anwesenheit von HCl nur geringfügig beeinflusst, der HCl-Abscheidegrad verschlechtert sich hingegen deutlich in Anwesenheit von SO₂. Das Calciumhydroxid absorbiert bei 400°C deutlich weniger SO₂ als HCl.

3.9 Konsequenzen für den Praxiseinsatz bei Gewebefiltern

Anhand der Laborversuche zur Untersuchung des Abscheideverhaltens von HCl und SO₂ an calciumhaltigen Sorbentien gemäss [Balekdjian 1987] können für den praktischen Einsatz bei einem Gewebefilter nach einer Feuerungsanlage folgende Konsequenzen abgeleitet werden:

- Wegen der geringen Reaktivität kommt Kalk (CaCO₃) als Absorbens zur Abscheidung von HCl und SO₂ bei Gewebefiltern nicht in Frage. Ca(OH)₂ und CaO weisen eine deutlich höhere Reaktivitäten auf als Kalk.
- Das beste calciumhaltige Sorptionsmittel zur Abscheidung von HCl und SO₂ in Gewebefiltern ist Ca(OH)₂.
- Nebst der chemischen Zusammensetzung des Absorbens sind auch die physikalischen Eigenschaften (Porenstruktur, geometrische Oberfläche) von grosser Bedeutung für die Reaktivität.
- Die SO₂-Aufnahmefähigkeit von Ca(OH)₂ und CaO ist bei Temperaturen <150°C gering, so dass im praktischen Betrieb eines Gewebefilters nur eine geringe SO₂-Reduktion zu erwarten ist.
- Die simultane Abscheidung von HCl und SO₂ führt zu einem schlechteren Abscheideverhalten von HCl.
- Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand sind die HCl-Konzentrationen im Abgas bei tiefen Temperaturen am geringsten. Da die Reaktionen jedoch kinetisch gehemmt sind, werden bei Temperaturen von z.B. 200°C und bei Kontaktzeiten von < 1 Sekunde deutlich geringere HCl-Abscheide- bzw. Absorbens-Ausnutzungsgrade beobachtet als aufgrund der Thermodynamik möglich ist.
- Für pulverförmige Sorbentien, wie sie in Gewebefiltern eingesetzt werden, ist eine Bestimmung des geschwindigkeitslimitierenden Reaktionsschrittes anhand der Versuchsergebnisse gemäss [Balekdjian 1987] nicht möglich.
- Im praktischen Betrieb eines Gewebefilters bei Temperaturen zwischen 120°C und 180°C sind hohe HCl-Abscheidegrade bzw. hohe Umsetzungsgrade zu erwarten, falls
 - a) möglichst feinkörniges Ca(OH)₂ mit einer grossen spezifischen Oberfläche verwendet wird,
 - b) die Kontaktzeiten des Absorbens mit dem Schadgas ausreichend sind (z.B. mehrere Sekunden),
 - c) die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Absorbens möglichst hoch ist und
 - d) die Verweilzeiten des Absorbens im Filtersystem mehrere Minuten betragen.

4 Grundlagen der Abscheidung von Dioxinen und Furanen

4.1 Einleitende Bemerkungen

Das folgende Kapitel beschreibt das Gleichgewicht und die Kinetik der Adsorption von 2,3,7,8-TCDD ("Seveso-Dioxin") auf dem Herdofenkoks-haltigen Adsorbens "Sorbalit" bei Reaktionsbedingungen, wie sie im untersuchten Gewebefilter vorliegen. Das 2,3,7,8-TCDD wurde ausgewählt, da es von den toxikologisch relevanten Kongeneren die höchste Einzelttoxizität und eine relativ tiefe Siedetemperatur bzw. einen hohen Dampfdruck aufweist. Das Verhalten der übrigen Dioxin- und Furankongeneren wird demjenigen von 2,3,7,8-TCDD analog sein.

Im Abgas einer Verbrennungsanlage können die Dioxine und Furane sowohl in gasförmiger als auch in partikelgebundener Form vorliegen. Der mengenmässige Anteil der partikelgebundenen Dioxine und Furane ist durch Vorgänge bestimmt, welche nicht durch die Betriebsbedingungen in einem Gewebefilter beeinflusst werden können. Bei der Abscheidung in einem Gewebefilter wird üblicherweise davon ausgegangen, dass die Abscheidung der partikelgebundenen Dioxin- und Furankongeneren gemeinsam mit der Flugasche erfolgt.

Die Adsorption befasst sich mit dem Verhalten von gasförmigen Stoffen beim Kontakt mit einem Feststoff. Die Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte leistet einen Beitrag zum Verständnis der Vorgänge bei der Adsorption von Dioxinen und Furanen auf dem Herdofenkoks. Die Kenntnis der Adsorptionskinetik ermöglicht eine Abschätzung der Dioxinabscheidungsleistung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen im Gewebefilter. Zudem können Betriebsparameter abgeleitet werden, welche eine verbesserte Abscheidung von Dioxinen erwarten lassen.

Von den Dioxinsiomeren liegen praktisch keine gemessenen Stoffdaten vor, so dass diese berechnet werden müssen. In den Anhängen A3 und A4 ist das Vorgehen und die Bestimmung der Eigenschaften von 2,3,7,8-TCDD auf HOK zusammengestellt. Die Berechnungen setzen ein vertieftes physikalisch-chemisches Wissen voraus und gehen davon aus, dass die Adsorption von 2,3,7,8-TCDD nicht durch andere Verbindungen beeinflusst ist. Die berechneten Stoffdaten werden zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte und -kinetik verwendet. Die Überprüfung der berechneten Werte ist teilweise anhand von Messwerten möglich.

4.1 Verwendete Begriffe

Gemäss einer IUPAC-Vereinbarung wird das Adsorptionsmittel als Adsorbens und der zu adsorbierende Stoff als Adsorptiv bezeichnet (Abbildung 11). Im adsorbierten Zustand spricht man vom Adsorpt. Adsorbat wird das Gesamtsystem von Adsorbens und Adsorpt genannt.

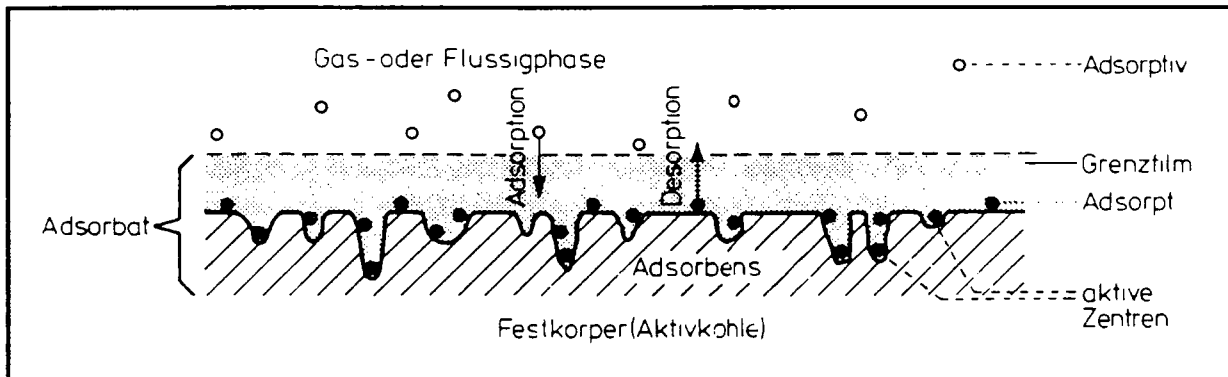


Abbildung 11: Adsorptionsbegriffe

4.2 Adsorptionsgleichgewichte

Im Gegensatz zur Abscheidung von HCl und SO₂ findet bei der Abscheidung von polychlorierten Dioxinen und Furanen (PCDD/F) aus Abgasen keine chemische Reaktion mit dem Sorptionsmittel statt, sondern eine Adsorption⁴. Die adsorbierte Substanz (=Adsorptiv; Abbildung 11) wird dabei z.B. durch die Van der Waals-Kräfte nur schwach an die Oberfläche des Adsorbens gebunden. Die adsorbierte Schicht kann in diesen Fällen bestenfalls einige Moleküldurchmesser dick sein. Der umgekehrte Vorgang zur Adsorption wird Desorption genannt.

In diesem Abschnitt werden die Adsorptionsgleichgewichte von 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks (HOK) behandelt.

⁴ Andere Kohlenwasserstoffe wie z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Pentachlorphenol (PCP) verhalten sich analog den Dioxinen und Furanen.

Zur Beschreibung der im Gleichgewicht adsorbierten Stoffmenge auf einem Adsorbens kann z.B. die sogenannte Langmuir-Adsorptionsisotherme verwendet werden:

$$\frac{p_i}{P_i} = \frac{1}{b} \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (18)$$

wobei p_i = Partialdruck des Adsorptivs im Gasgemisch [N m⁻²]
 P_i = Sättigungsdruck des Adsorptivs (=Dampfdruck) [N m⁻²]
 b = stoffabhängige Konstante ($b = \exp(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R})$; ΔH = Adsorptionswärme [J/mol], ΔS = Entropieänderung [J/mol K])
 Θ = Bedeckungsgrad des Adsorptivs auf der Adsorbensoberfläche
 ($\Theta = \frac{V_{ad}}{V_{ad\ m}}$; V_{ad} = adsorbiertes Gasvolumen; $V_{ad\ m}$ = Gasvolumen, das benötigt wird, um eine monomolekulare Schicht zu bilden)

Die Langmuir-Adsorptionsisotherme gilt unter folgenden Bedingungen:

- Die Adsorbensoberfläche enthält eine bestimmte Anzahl von Adsorptionsplätzen
- Jeder Adsorptionsplatz kann nur von einem Molekül besetzt werden (monomolekulare Schicht, $\Theta_{\max} = 1$)
- Alle Adsorptionsplätze werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt und besitzen gleiche Bindungsenergien
- Zwischen den adsorbierten Molekülen bestehen keine Wechselwirkungen

Die Langmuir'sche Gleichung beschreibt das Verhalten insbesondere bei geringen Adsorptivkonzentrationen. Diese Bedingung ist z.B. bei der Adsorption von Dioxinen und Furanen erfüllt. Für höhere Konzentrationen wurde von Brunauer, Emmet und Teller (BET) ein Modell entwickelt, welches die Adsorption auf mehrere Schichten erweitert. Auf die Adsorptionsisotherme nach BET wird hier nicht näher eingegangen. Mit der Langmuir- oder BET-Isothermengleichung ist in vielen Fällen eine gute Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Gasen auf festen Oberflächen möglich. Die stoffabhängigen Konstanten in den Adsorptionsgleichungen müssen meistens experimentell ermittelt werden. [Gans 1986] beobachtete zwar eine Abhängigkeit der Koeffizienten von der chemischen Struktur der Adsorptive. Die Korrelationen sind jedoch phänomenologischer Art und basieren nicht auf physikalischen Effekten. Die Koeffizienten sind temperaturabhängig (Gleichung 18) und gelten zudem nur für das jeweilig untersuchte Adsorbens. Im allgemeinen Fall ist daher eine Berechnung der Adsorptionsisotherme nach Langmuir oder BET nicht möglich.

[Dubinin 1965] versuchte als erster die Adsorptionsisothermen im voraus zu berechnen. Die Überlegungen basieren auf der Potentialtheorie von Polanyi. Die Potentialtheorie beschreibt die von einem Festkörper ausgehenden Kräfte, die sogenannten Dispersionskräfte, die in der Umgebung des Festkörpers ein Potentialfeld aufbauen. Das Potential ist an der Oberfläche am grössten und nimmt mit wachsendem Abstand rasch ab. Dubinin gelangte zu der nach ihm benannten Gleichung ([Dubinin 1965]; Schreibweise nach [Gans 1986]):

$$\frac{V_{ad}}{V_0} = \exp \left(-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{c_s}{c} \right)^2 \right) \quad (19)$$

wobei	V_{ad}	=	auf Adsorbens adsorbiertes Gasvolumen	[cm ³ /g]
	V_0	=	adsorbiertes Gasvolumen bei Sättigung	[cm ³ /g]
	B	=	adsorbensspezifische Konstante	[1/K ²]
	T	=	Temperatur	[K]
	β	=	adsorptivspezifischer Affinitätskoeffizient	[-]
	c_s	=	Sättigungskonzentration	[g/Nm ³]
	c	=	Konzentration	[g/Nm ³]

Gemäss [Dubinin 1965] erfolgt die Adsorption nicht in den Makroporen, sondern in den Mikro- und Mesoporen. Die Makroporen dienen lediglich als Transportwege für das Adsorptiv.

Anhand der Dubinin-Gleichung kann das Verhalten eines beliebigen Adsorptivs bei der Adsorption auf einem Festkörper näherungsweise abgeleitet werden, sofern das Sättigungsvolumen V_0 , die adsorbens- und adsorptivspezifischen Werte B und β sowie die Dampfdrucke des Adsorptivs bekannt sind.

Bei der Adsorption von halogenierten Kohlenwasserstoffen auf Aktivkohlen findet [Schäfer 1989] eine gute Übereinstimmung zwischen dem aus Adsorptionsisothermen bestimmten Mikro- und Mesoporenvolumen des Adsorbens und dem nach der Dubinin-Gleichung ermittelten Adsorptionsvoluminen V_0 bei Sättigung (Tabelle 2). Das Adsorptionsvoluminen V_0 gemäss Dubinin-Gleichung kann daher in guter Näherung durch das Volumen der Mikro- und Mesoporen von einem Adsorbens ersetzt werden. Das Vorgehen zur Bestimmung des Adsorptionsvoluminen V_0 von Herdofenkoks ist im Anhang A3.1 beschrieben.

Bezeichnung der Aktivkohle		D 43/4	D 47/4	D 52/4
Mikro- + Mesoporenvolumen ($r > 100 \text{ \AA}$) (Quecksilberporosimetrie)	cm ³ /g	0.434	0.346	0.327
Mikro- + Mesoporenvolumen ($r < 250 \text{ \AA}$) (Porenvolumen gemäss MeOH-Isotherme)	cm ³ /g	0.363	0.395	0.264
Mikro- + Mesoporenvolumen ($r < 250 \text{ \AA}$) (Porenvolumen gemäss Benzol-Isotherme)	cm ³ /g	0.377	0.422	0.346
Mittleres Adsorptionsvolumen V_0	cm ³ /g	0.350	0.372	0.299

Tabelle 2: Vergleich von Porenvolumina und den mittleren Adsorptionsvolumina von verschiedenen Aktivkohlen gemäss [Schäfer 1989]
 Bemerkungen: r = Porenradius; Die Sättigungsvolumina V_0 wurden gemäss der Dubinin-Gleichung aus Versuchen mit 12 verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffen (aliphatische und aromatische) bei $c/c_s = 1$ und 20°C ermittelt.

Bei der Adsorption in der Nähe des Sättigungspunktes ($c = c_s$) kann das adsorbierte Gasvolumen das in den Mikro- und Mesoporen vorhandene Volumen überschreiten. Dubinin führt dies auf Kapillarkondensation zurück. Bei der Adsorption von Dioxinen und Furanen ist jedoch nicht mit Kapillarkondensation zu rechnen ⁵.

Die adsorbensspezifische Konstante B und der adsorptivspezifische Affinitätskoeffizient β sind temperaturunabhängige Grössen. Die Temperaturunabhängigkeit von β wurde experimentell bestätigt [Dubinin 1965]. Die Bestimmung von B und β ist im Anhang A3.2 und A3.3 für 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks aufgezeigt. Die Werte basieren teilweise auf Annahmen, so dass die daraus abgeleiteten Beziehungen als Schätzwerte zu betrachten sind.

Die Abbildung 12 zeigt die berechneten Adsorptionsisothermen von 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks gemäss der Dubinin-Gleichung bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C.

⁵ Der Sättigungsdampfdruck P von 2,3,7,8-TCDD bei 125 °C beträgt $5.7 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ (Anhang A3.4). Der im Rohgas gefundene 2,3,7,8-TCDD-Gehalt beträgt 0.42 ng/Nm^3 (Anhang A5.5), entsprechend einem Partialdruck p von maximal $3 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$, sofern sämtliches TCDD dampfförmig vorliegt. Der relative Dampfdruck $\Phi = p/P$ beträgt somit maximal $\Phi \approx 10^{-7}$. Bei Wasser und einem Porenradius von z.B. $10 \text{ \AA}$ findet Kapillarkondensation bei $\Phi \approx 0.4$ statt [Kast 1988].

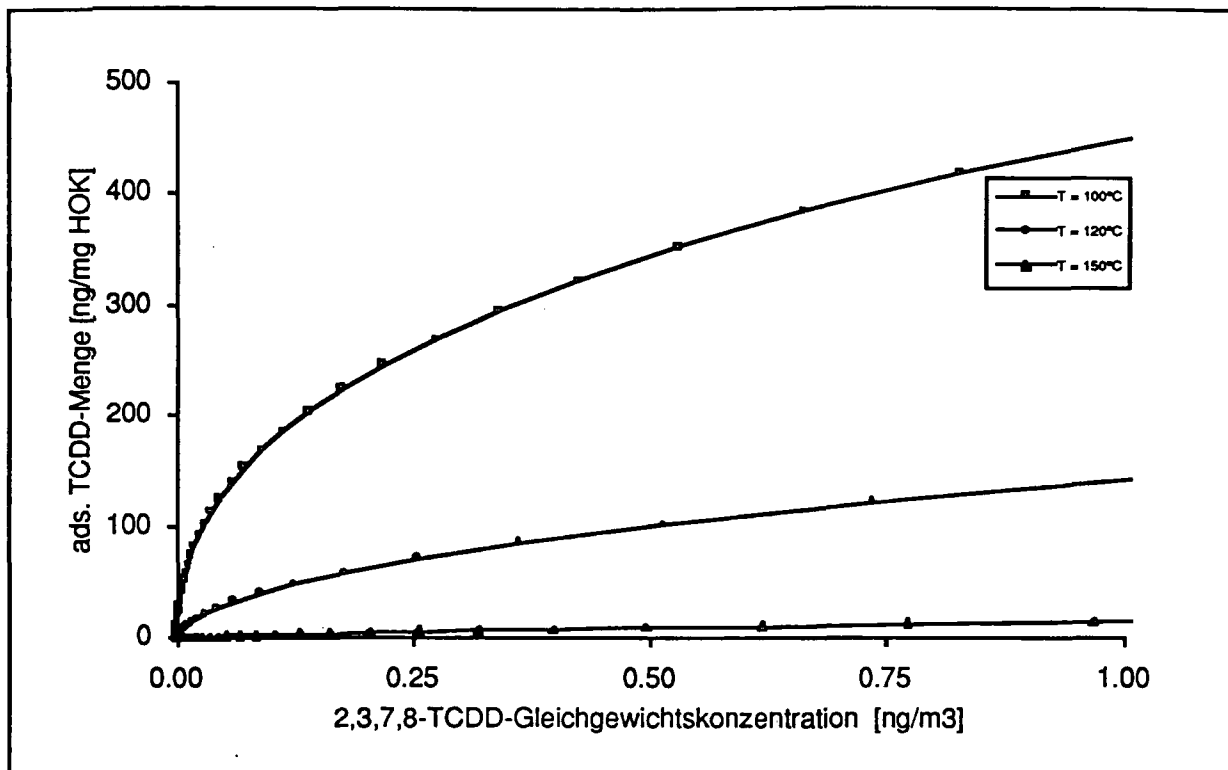


Abbildung 12: Adsorptionsisothermen nach Dubinin von 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks bei Temperaturen von 100°C bis 150°C

Bemerkungen: TCDD-Dampfdrucke bzw. -Sättigungskonzentration gemäss Gleichung 34 (Anhang A3.4); Formelgewicht von 2,3,7,8-TCDD: $FG = 322 \text{ g/mol}$; 1 cm^3 gasförmiges TCDD entspricht einer Menge von 14.4 mg ; $1 \text{ ng} = 10^6 \text{ mg}$; $c_s/c = p_s/p$ (p_s = Sättigungsdampfdruck; p = Partialdruck im Gleichgewicht).

Annahmen: Mikroporenvolumen des HOK-Adsorbens $V_0 = 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Anhang A3.1); Adsorbensspezifische Konstante $B = 5.6 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-2}$ (Anhang A3.2); Adsorptivspezifischer Affinitätskoeffizient $\beta = 2.61$ (Anhang A3.3).

Bei einer Temperatur von 100°C steigt die Beladbarkeit des Adsorbens mit zunehmenden 2,3,7,8-TCDD-Gehalten stark an und flacht bei Gehalten von z.B. 0.2 ng/m^3 ab. Bei 0.1 ng/m^3 kann der Herdofenkoks bei 100°C bis 180 ng/mg beladen werden, bei einer Konzentration von 0.5 ng/m^3 noch bis 340 ng/mg . Für einen Restgehalt von z.B. 0.01 ng/Nm^3 nimmt die Beladbarkeit von HOK mit 2,3,7,8-TCDD mit steigender Temperatur allerdings deutlich ab (Abbildung 13).

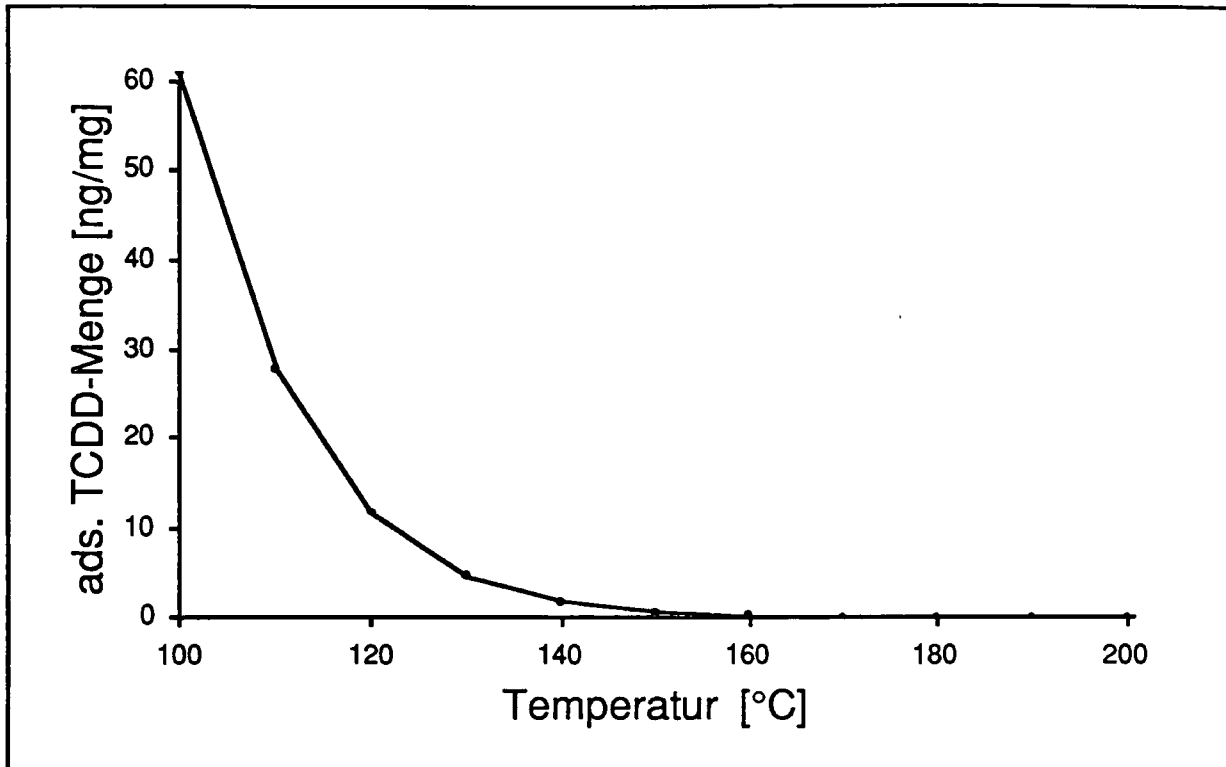


Abbildung 13: Gleichgewichtsbeladung von Herdfenkoks mit 2,3,7,8-TCDD in Abhängigkeit der Temperatur für einen 2,3,7,8-TCDD-Restgehalt im Abgas von 0.01 ng/Nm^3
 Bemerkungen und Annahmen: siehe Abbildung 12

Bei einer Temperatur von z.B. 100°C und einer 2,3,7,8-TCDD-Gleichgewichtskonzentration beträgt die maximale Herdfenkoksbeladung rund 60 ng/mg . Bei einer Temperatur von 150°C darf das Adsorbens nur noch rund 0.6 ng 2,3,7,8-TCDD pro mg Herdfenkoks enthalten, damit die TCDD-Gleichgewichtskonzentration im Abgas unter 0.01 ng/Nm^3 liegt.

4.3 Adsorptionskinetik

4.3.1 Einleitende Bemerkungen

Die Adsorptionskinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf der Adsorbensbeladung X bzw. die zeitliche Änderung der Adsorptivkonzentration für ein bestimmtes Adsorbens. Dieses Kapitel behandelt die Adsorptionskinetik von 2,3,7,8-TCDD ("Seveso-Dioxin") auf Herdofenkoks (HOK). Das 2,3,7,8-TCDD wurde wiederum ausgewählt, da es von den toxikologisch relevanten Kongeneren die höchste Einzeltoxizität und eine relativ tiefe Siedetemperatur bzw. einen hohen Dampfdruck aufweist. Das Verhalten der übrigen Dioxin- und Furankongeneren wird demjenigen von 2,3,7,8-TCDD analog sein.

Bei der Adsorption eines Gases an ein poröses Adsorbens nehmen folgende Reaktionsschritte teil:

- Transport des Adsorptivs aus der Gasphase durch eine hydrodynamische Grenzschicht auf die äussere Oberfläche des Adsorbens (Gasfilmdiffusion)
- Transport des Adsorptivs im Inneren des porösen Adsorbens (freie Porendiffusion, Knudsen-Diffusion, Oberflächendiffusion etc.)
- Adsorption auf der festen Oberfläche

Nach [Bratzler 1944] und [de Boer 1953] betragen die Halbwertszeiten zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes in den Poren bei Normaltemperatur ca. 10^{-5} bis 10^{-10} Sekunden. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich daher praktisch momentan ein, so dass die makroskopisch messbare Adsorptionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport im Gasfilm oder durch die Diffusionsvorgänge im porösen Festkörper bestimmt ist.

4.3.2 Transportgeschwindigkeit durch die hydrodynamische Grenzschicht

Die Beschreibung des Stofftransportes durch den stationären Gasfilm (Abbildung 14), welcher einem umströmten Partikel anhaftet, erfolgt anhand folgender Gleichung:

$$\frac{\delta m}{\delta t} = k_g A (c - c_R) \quad (20)$$

wobei	$\frac{\delta m}{\delta t}$	= Stoffaustauschgeschwindigkeit	[mol/s]
	k_g	= Stofftransportkoeffizient	[cm/s]
	A	= Austauschfläche ($A \sim 4 \pi R^2$)	[cm ²]
	c	= Konzentration des Adsorptivs im Gasraum	[mol/cm ³]
	c_R	= Konzentration des Adsorptivs auf der äusseren Festkörperoberfläche	[mol/cm ³]

Der Stofftransportkoeffizient k_g hängt von der Grösse und Form des Korns, vom Adsorptiv und von der Anströmgeschwindigkeit ab. Eine Bestimmung des Stofftransportkoeffizientes k_g ist mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie möglich. Für das untersuchte Gewebefilter werden im folgenden die Stoffaustauschkoeffizienten k_g während der Flugstromphase und für die Reaktion auf der Filterschlauchoberfläche bestimmt.

Die Adsorption von 2,3,7,8-TCDD erfolgt auf Herdofenkoks bei einer Temperatur von 120°C.

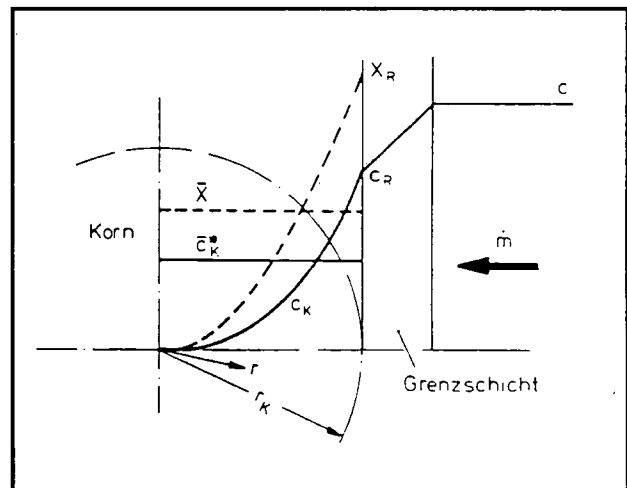


Abbildung 14: Konzentrations- und Beladungsverlauf für ein sphärisches Adsorbenspartikel

Bei der Adsorption von 2,3,7,8-TCDD an HOK-haltigem Sorbalit sind die Strömungsbedingungen im Bereich der *Flugstromphase* mit denjenigen um ein Einzelkorn vergleichbar. Für eine einzeln angeströmte Kugel gilt z.B. folgende Beziehung [Ripperger 1982]:

$$Sh = 2 + K Re^{0.5} Sc^{0.33} \quad (21)$$

wobei	K	=	Konstante ($0.55 < K < 0.95$ [Ripperger 1982]; $K = 0.6$ [Reh 1977])	
	Sh	=	Sherwoodzahl ($Sh = \frac{k^* d}{D}$, k^* = Stofftransportkoeffizient in Flugstromphase in [cm/s])	[-]
	Re	=	Reynoldszahl ($Re = \frac{v d}{\nu}$)	[-]
	Sc	=	Schmidtzahl ($Sc = \frac{\nu}{D}$)	[-]
	d	=	Durchmesser eines HOK-Partikels	[cm]
	D	=	Diffusionskoeffizient des Adsorbens im Gasfilm	[cm ² /s]
	v	=	Anströmgeschwindigkeit	[cm/s]
	ν	=	kinematische Viskosität	[cm ² /s]

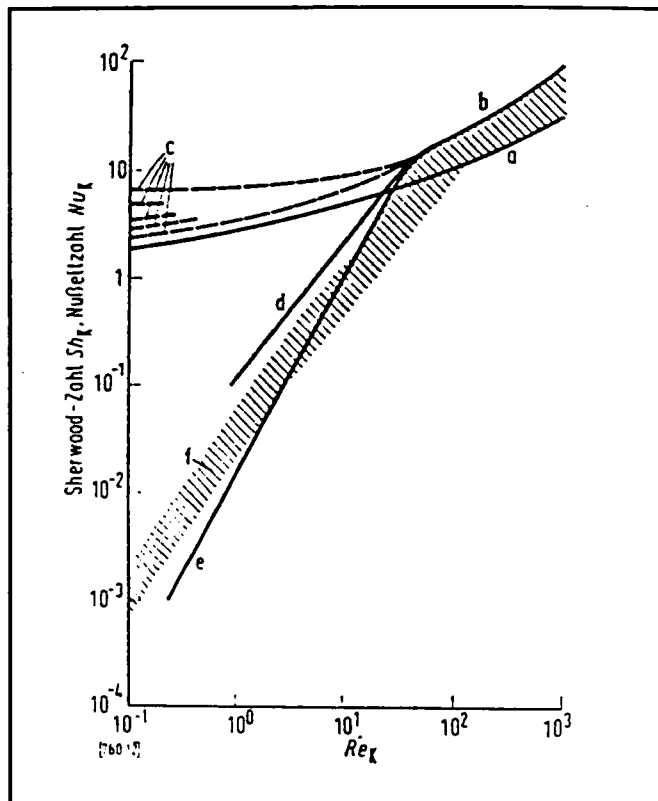
Die Gleichung 21 gilt für $10 < Re < 10'000$.

Zur Abschätzung des Stofftransportkoeffizienten k^* von 2,3,7,8-TCDD werden folgende Stoffwerte eingesetzt:

ν	=	0.25 cm ² /s (kinematische Viskosität von Luft bei 120°C [VDI 1977])
D	=	8.3 10 ⁻² cm ² /s (Diffusionskoeffizient von TCDD in Luft bei 120°C; Berechnung im Anhang A4.1)
v	=	10 cm/s (Annahme: Anströmgeschwindigkeit = 0.01 * Gasgeschwindigkeit im Umlenkreaktor; Gasgeschwindigkeit siehe Anhang A5.9)
d	=	28 10 ⁻⁴ cm = 28 µm (Anhang A2.2)
K	=	0.6 [Reh 1977]

Die Reynoldszahl ergibt sich zu $Re = 0.11$ und ist damit geringer als die untere Bereich, für welche die Gleichung 21 Gültigkeit hat. Bei kleinen Reynoldszahlen ist die effektive Sherwoodzahl deutlich geringer als die nach Gleichung 21 berechnete. Gemäss der Abbildung 15 beträgt die effektive Sherwoodzahl für das obige Beispiel rund 10⁻⁴, der Stofftransportkoeffizient demnach $k^* = 0.003$ cm/s.

Abbildung 15: Abweichung von Stoff- bzw. Wärmeübergang zwischen Feststoff und Fluid im Fließbett und in Schüttgut im Vergleich zu den Werten des Einzelkorns [Reh 1977]
a) Sh und Nu für Einzelkorn
b) Sh und Nu für Schüttgut
c) theor. Kurven für Schüttgut
d), e) tatsächlicher Verlauf für Schüttgut
f) Bereich Sh und Nu für Fließbett



Für Strömungsbedingungen, wie sie z.B. auf den *Filterschlauchoberflächen* des untersuchten Gewebefilters vorliegen, existieren analoge Beziehungen wie die Gleichung 21. Vergleichbare Strömungsbedingungen herrschen z.B. in gasdurchströmten Schütttschichtfiltern, wie sie zur Adsorption von Lösungsmitteln verwendet werden. Die Gleichungen zur Beschreibung der Stoffaustauschgeschwindigkeit in ein einzelnes Partikel bei gasdurchströmten Feststoffschüttungen enthalten die Porosität der Schüttung [Ripperger 1982]:

$$Sh = \frac{0.455}{\epsilon} Re^{0.59} Sc^{0.33} \quad (22)$$

wobei ϵ = Porosität der Schüttung ($\epsilon \sim 0.73$; Anhang A5.9) [-]

Sh = Sherwoodzahl ($Sh = \frac{k^o d}{D}$, k^o = Stofftransportkoeffizient in Schüttung auf Filteroberfläche in [cm/s]) [-]

übrige Parameter siehe Gleichung 21

Mit Ausnahme der Anströmgeschwindigkeit werden dieselben Zahlenwerte wie für die einzeln umströmte Kugel verwendet. Die Anströmgeschwindigkeit auf der Filteroberfläche beträgt $v \sim 1.1$ cm/s (berechnet aus Volumenstrom und Filteroberfläche gemäss Tabelle 28, Anhang A5.9), die Reynoldszahl ergibt sich zu $Re = 0.012$. Für Strömungsverhältnisse, wie sie auf der auf der Filterschlauchoberfläche herrschen, beträgt die Sherwoodzahl für den Transport von

2,3,7,8-TCDD durch die hydrodynamische Partikelgrenzschicht bei 120°C gemäss Gleichung 22 $Sh = 0.067$, der Stofftransportkoeffizient demnach $k^o = 1.99 \text{ cm/s}$.

4.3.3 Transportgeschwindigkeit im porösen Adsorbens

Sofern der Stofftransport durch die hydrodynamische Grenzschicht keinen Einfluss auf die Adsorptionsgeschwindigkeit hat, kann die zeitliche Änderung der Beladung X in einem porösen, sphärischen Partikel gemäss dem 2. Fick'schen Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\delta X}{\delta t} = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(\mathcal{D}_{eff} r^2 \frac{\delta X}{\delta r} \right) \quad (23)$$

wobei	X	= Beladung des Adsorbens	$[\text{cm}^3/\text{g}]$
	t	= Zeit	$[\text{s}]$
	r	= Koordinate	$[\text{cm}]$
	$\mathcal{D}_{eff}$	= effektiver Diffusionskoeffizient	$[\text{cm}^2/\text{s}]$

Es gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen (s.a. Abbildung 16):

$$\begin{aligned} 0 \leq r \leq R: & \quad X = X_0 \text{ für } t = 0 \\ r = R: & \quad X = X_\infty \text{ für alle } t \end{aligned}$$

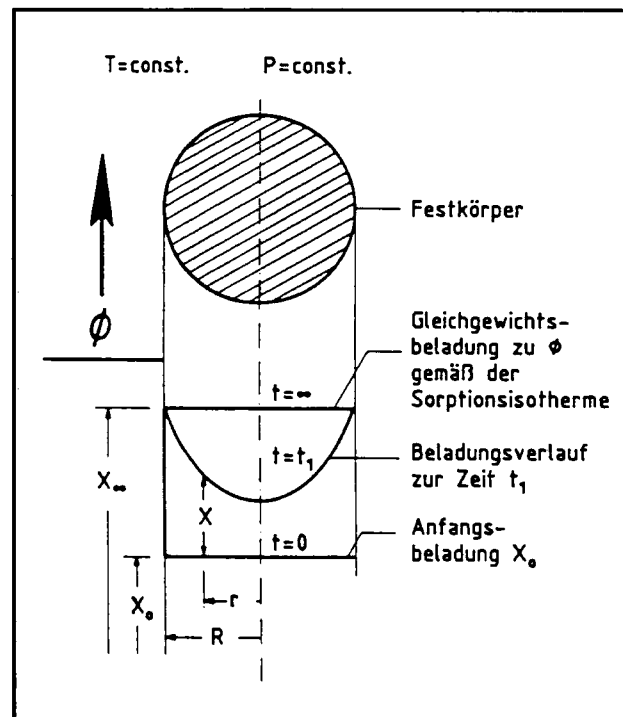


Abbildung 16: Beladungsverlauf an einem sphärischen Adsorbens

Der effektive Diffusionskoeffizient $\mathcal{D}_{eff}$ stellt eine komplexe Grösse dar und kann verschiedene, im porösen Festkörper ablaufende Transportarten beinhalten. Die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{eff}$ ist im Anhang A4.2 für das Beispiel von 2,3,7,8-TCDD in Luft aufgezeigt. Sofern $\mathcal{D}_{eff}$ unabhängig der Adsorptivkonzentration und die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht durch die Gasfilmdiffusion begrenzt ist, kann die partielle Differentialgleichung 23 mit den obigen Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden.

Als Näherungsformel für die über ein Einzelkorn gemittelte Beladung X_m gilt nach [Kast 1988]:

$$\frac{X_m - X_o}{X_\infty - X_o} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Fo} - 3 Fo \quad (24)$$

wobei	X_m	=	über das Einzelkorn gemittelte Adsorbensbeladung	[cm ³ /g]
	X_o	=	Adsorbensbeladung zur Zeit $t = 0$	[cm ³ /g]
	X_∞	=	Adsorbensbeladung zur Zeit $t = \infty$	[cm ³ /g]
	Fo	=	Fourier-Kenngrösse $Fo = \frac{\mathcal{D}_{eff} t}{R^2}$	[-]
	$\mathcal{D}_{eff}$	=	effektiver Diffusionskoeffizient	[cm ² /s]
	t	=	Zeit	[s]
	R	=	Radius des Adsorbenspartikels ($R = 14 \cdot 10^{-4}$ cm)	[cm]

Für $(X_m - X_o, X_\infty - X_o) < 0.92$ weicht die Näherungsformel weniger als 0.5% von der exakten Lösung ab. Der zeitliche Verlauf der mittleren Adsorbensbeladung X_m bei Porendiffusionskontrolle und konstantem effektiven Diffusionskoeffizienten ist in der Abbildung 17 dargestellt.

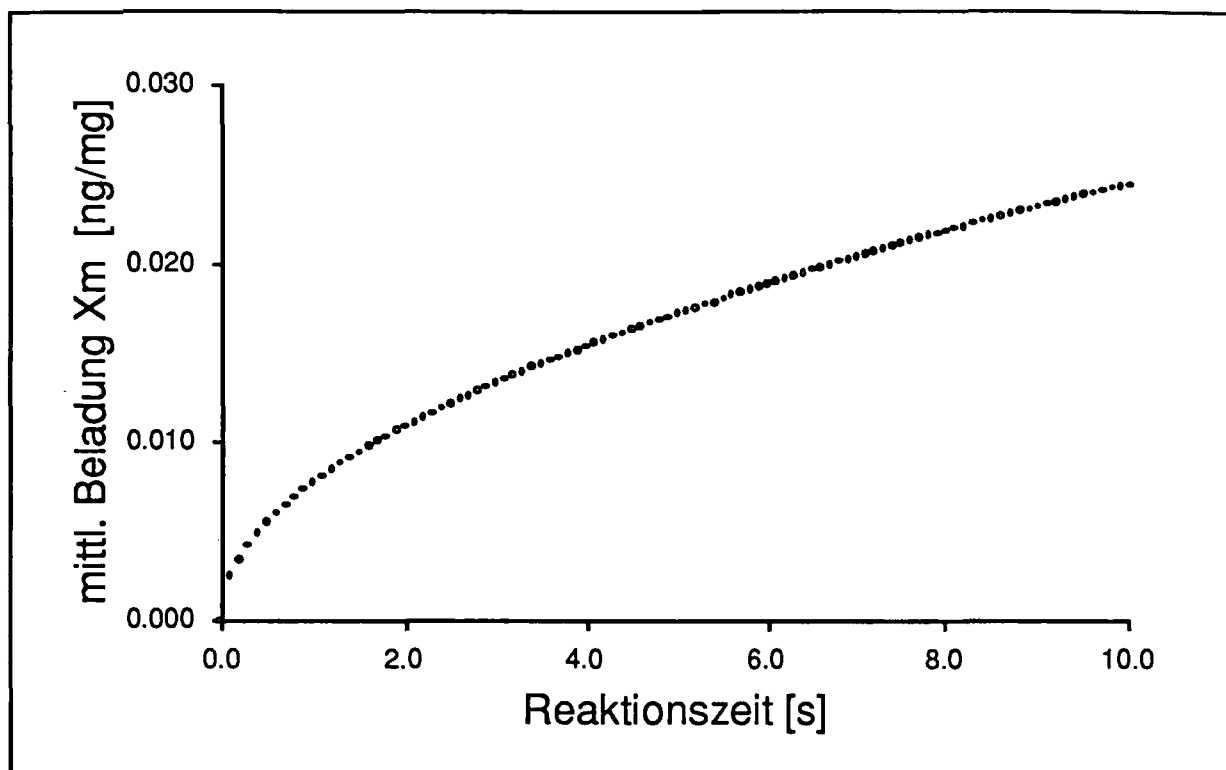


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der Beladung von HOK mit 2,3,7,8-TCDD gemäss Gleichung 24 bei einer Temperatur von 120°C

Bemerkungen: Gemäss Anhang A4.2 ist $\mathcal{D}_{eff}$ im untersuchten Konzentrationsbereich nicht konstant; Die Bestimmung des zeitlichen Beladungsverlaufes erfolgt mit einem gemittelten Wert von $\mathcal{D}_{eff} = 5.7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Konz.bereich der Beladung X von 2,3,7,8-TCDD auf HOK: $0.002 \text{ ng/mg} < X < 0.04 \text{ ng/mg}$).

5 Versuchsanordnung

In der Abbildung 18 ist die untersuchte Altholzfeuerung schematisch dargestellt. Das Feuerungssystem besteht aus einer 850 kW Vorschubrostfeuerung (2 Zonen) mit separater Primär- und Sekundärluftzugabe. Nach der Wärmenutzung in einem 3-Zug-Kessel wird das Rohgas in einen Zyklonabscheider und anschliessend in einem druckluftabgereinigten Flachschauchgewebefilter entstaubt.

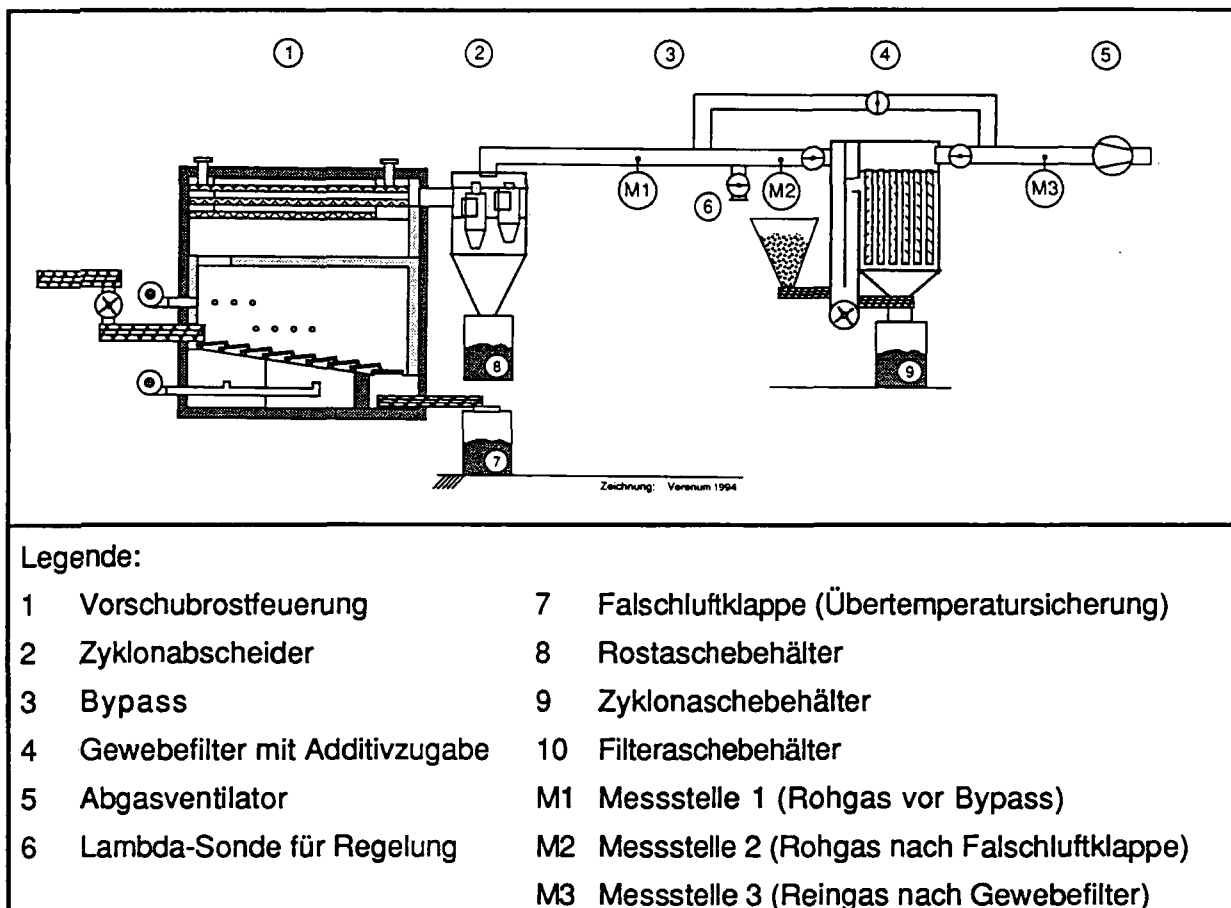


Abbildung 18: 850 kW–Altholzfeuerung mit Zyklon und Gewebefilter zur Staubabscheidung

An drei Messstellen sind EMPA-Messstutzen zur Probenahme eingebaut. Die Messstellen M2 und M3 verfügen über je zwei Messstutzen. Folgende Messwerte werden erhoben:

- Abgaszusammensetzung (FTIR-, teilweise NDIR-Messtechnik)
- Abgastemperaturen
- Volumenstrom, Staubgehalt

Die Abgaszusammensetzung (CO , CO_2 , NO_x , HCl) wird mit einem FTIR-Messgerät (FTIR = Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie) bestimmt. Für Kontrollmessungen gelangen zeitweise Horiba-Messgeräte, welche nach dem NDIR- (NDIR = Nicht dispersive Infrarotspek-

troskopie) und paramagnetischen Prinzip arbeiten, zum Einsatz. Die Horiba-Geräte ermöglichen die Messung von O₂, CO, CO₂, NO_x und SO₂. Die Probenahme für das FTIR-Messgerät erfolgt wahlweise bei den Messstellen M2 oder M3 (Reingas nach Gewebefilter oder Rohgas nach Zyklon bei Betrieb via Bypassleitung). Die Probenahme für die Horiba-Messgeräte ist bei allen drei Messstellen möglich. Die kontinuierliche Volumenstrom- und Staubmessung mit dem FAG-Staubmessgerät erfolgt immer bei Messstelle M2 (Rohgas nach Falschluftritt und vor Gewebefilter). Die Abgastemperaturen werden unmittelbar nach dem Zyklon sowie vor und nach dem Gewebefilter gemessen.

Im Verlaufe der Versuche wurde festgestellt, dass vor dem Gewebefilter (und vor der Probenahmestelle im Rohgas) eine unbeabsichtigte Verdünnung des Abgases mit Umgebungsluft von ca. 50% stattfindet (Anhang A5.8). Der Falschlufteintritt ist auf eine undichte Sicherheitsklappe zurückzuführen (Abbildung 18: Übertemperatursicherung). Die Abgasverdünnung erhöht den Volumenstrom und führt zu einer höheren Filterflächenbelastung und zu einem erhöhten Druckabfall über dem Gewebefilter. Die erhöhte Belastung des Filters kann ein kürzeres Abreinigungsintervall erfordern und die Standzeit des Filtermaterials reduzieren. Kurze Abreinigungsintervalle vermindern die Schichtdicke des abgeschiedenen Staubkuchens auf dem Filtermedium. Der abgeschiedene Filterkuchen wirkt jedoch mit zunehmender Dicke als Filtermittel [Fritz et al. 1990], so dass bei kurzen Abreinigungsintervallen geringere Staubabscheidegrad zu erwarten sind.

Abbildung 19 zeigt den Aufbau des untersuchten, druckluftabgereinigten Flachslauchfilters (Typ DF) der Firma Lühr (Stadthagen, Deutschland). Nebst der Staubabscheidung ist eine zusätzliche Abscheidung von sauren Schadgasen, insbesondere von Chlorwasserstoff, möglich, indem zum Rohgas vor dem Gewebefilter ein alkalisches Sorptionsmittel zugegeben wird. Üblicherweise wird Calciumhydroxid Ca(OH)₂ (analoge Bezeichnung: "Normalhydrat"; s.a. Tabelle 1) zur Absorption von sauren Abgasbestandteilen eingesetzt. Zu Versuchszwecken gelangt über einen längeren Zeitraum ein anderes Sorptionsmittel mit der Bezeichnung Sorbalit zum Einsatz. Sorbalit ist ein Gemisch aus Calciumhydroxid und Herdofenkoks (HOK), wobei im vorliegenden Fall der HOK-Anteil 7 Gew.-% beträgt.

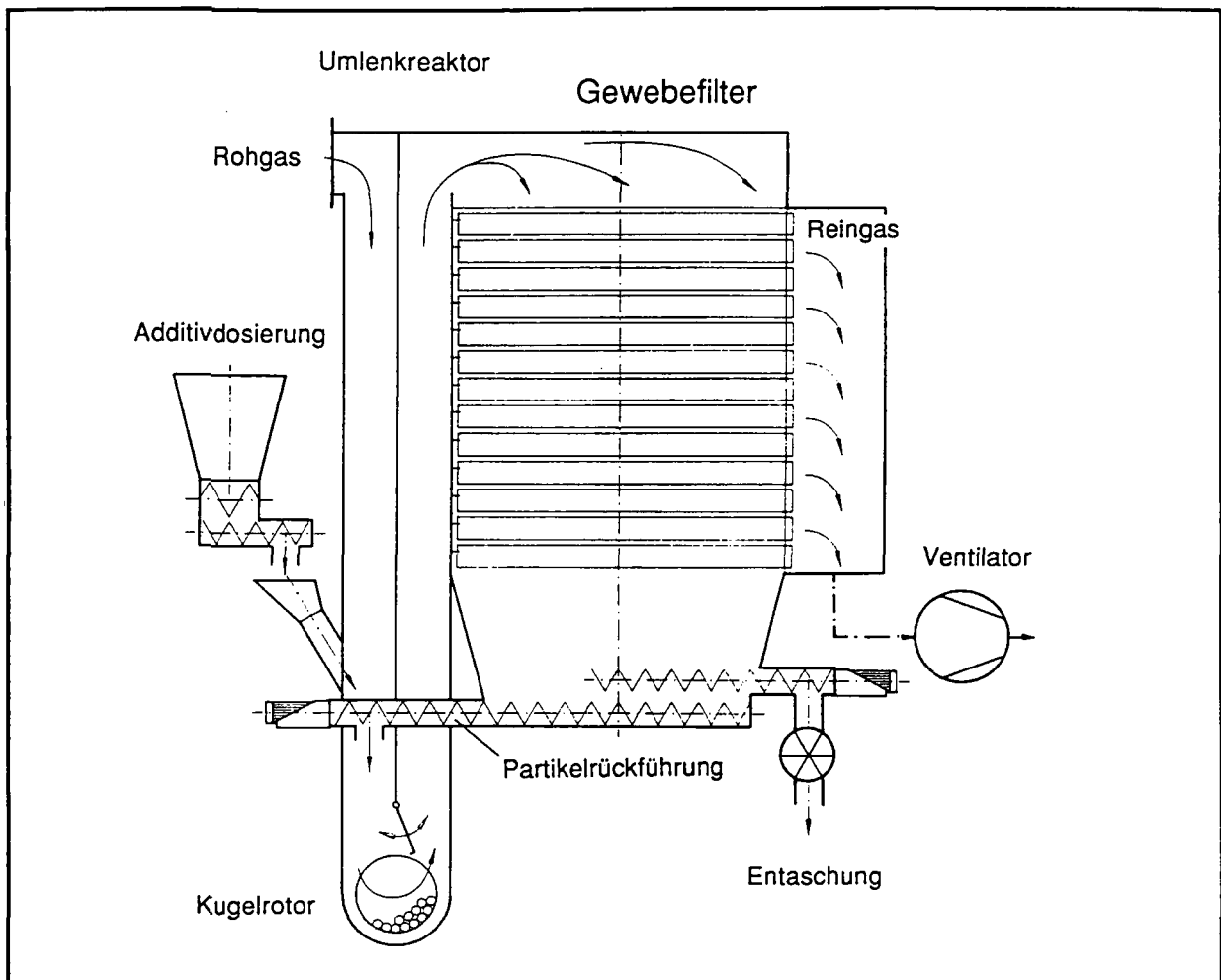


Abbildung 19: Flachslauchfilter der Firma Lühr (Typ DF) mit Umlenkreaktor und Additivzugabevorrichtung

Beim untersuchten Gewebefilter wird das Rohgas vorerst in einen Umlenkreaktor geführt. Die Gasgeschwindigkeit im Abgasrohr vor dem Eintritt in den Umlenkreaktor beträgt rund 15 m/s ($3700 \text{ Bm}^3/\text{h}$, $D = 0.3 \text{ m}$). Unmittelbar danach erfolgt die diskontinuierliche Zufuhr des Additivs über einen Schneckenförderer. Das additivbeladene Abgas strömt anschliessend durch einen langsam drehenden Kugelrotor, wo es mit einem Teil des abgeschiedenen Filterstaubes und nicht umgesetzten Absorbens vermischt wird (Partikelrückführung). Die Partikelrückführung ermöglicht eine lange Verweilzeit des Sorptionsmittels im Filtersystem und damit einen hohen Ausnutzungsgrad. Die keramischen Kugeln im Kugelrotor mahlen allenfalls kompaktierte Asche-teile auf. Dem Kugelrotor folgt ein rechteckiger Umlenkreaktor, welcher einen hohen Stoffaus-tausch zwischen Abgas, frischem Sorbens und rückgeführten Partikeln gewährleisten soll. Die Staubbeladung steigt von ursprünglich ca. 0.1 g/Bm^3 (Rohgas vor dem Kugelrotor; inkl. Addi-tiv) auf 25 g/Bm^3 bis 50 g/Bm^3 an. Die hydrodynamischen Strömungsverhältnisse im Umlenkreaktor entsprechen denjenigen bei der pneumatischen Förderung (Anhang A1). Der Stoffaus-tausch zwischen Gas und Feststoff ist daher deutlich geringer als z.B. im Zustand der Wirbel-schicht.

Nach dem Kugelrotor wird das beladene Abgas in das Filtergehäuse zur Entstaubung geführt. Im Gehäuse befinden sich 12 Reihen mit je 8 Filterschläuchen, die gesamte Filteroberfläche beträgt 73 m². Die Rückspülung und Abreinigung der Filterschläuche erfolgt mit Druckluft. Pro Rückspülzyklus werden jeweils zwei Schlauchreihen abgereinigt.

Im gesamten Filtersystem befinden sich mehr als 100 Kilogramm Filterstaub. Die zudosierte Sorbensmenge beträgt z.B. 0.1 kg/h bis 0.3 kg/h, die aus der Verbrennung stammende Staubmenge rund 0.5 kg/h (Anhang A5.9). Eine Änderung der Additivmenge erfordert daher eine lange Filterbetriebsdauer, bis sich in Bezug auf den Additivanteil in der Filterasche und dem Umsetzungsgrad des Absorbens ein neuer stationärer Zustand einstellt.

Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde bei Änderungen der zudosierten Additivmengen oder beim Sorbenswechsel darauf geachtet, dass zumindest der Additivanteil in der Filterasche nach kurzer Betriebszeit dem neuen stationären Zustand entsprach. Das Filtersystem wurde hierzu entweder möglichst vollständig gereinigt oder die zusätzliche Additivmenge manuell zugeführt.

Als Mass zur Beurteilung des HCl-Abscheideverhaltens wird üblicherweise der Sorptionsmittelüberschuss verwendet. Der Sorptionsmittelüberschuss gibt das Verhältnis der theoretisch erforderlichen Sorbensmenge zur tatsächlich angebotenen Sorbensmenge an. Die Verwendung des Sorptionsmittelüberschusses ist dann sinnvoll, wenn die Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxidfrachten im Abgas konstant sind.

Das verwendete Gewebefilter verfügt über eine Partikelrückführung, wobei die frisch zudosierte Sorbenszufuhr im Verhältnis zur Kreislaufmenge deutlich geringer ist. Die Bestimmung eines Sorptionsmittelüberschusses ist für diese Untersuchung nicht möglich, da die Verweilzeit des Sorptionsmittels im Filter rund 170 Stunden beträgt (Anhang A5.9) und daher einen langen Beobachtungszeitraum bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen erfordert.

6 Ergebnisse

6.1 Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

An fünf verschiedenen Messtagen wurde das Abscheideverhalten von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid untersucht. An einem Messtag erfolgte zusätzlich eine Dioxinbestimmung. Die Probenahmestellen befanden sich jeweils im Rohgas vor und im Reingas nach dem Gewebefilter. Die Einstellung der Versuchsbedingungen (Sorptionsmittel, Temperatur, Filterflächenbelastung) wurde einige Tage vor den Messungen vorgenommen. Damit sollte sichergestellt werden, dass die Versuche in Bezug auf die Reaktionen zwischen Additiv, Filterstaub und Abgas bei stationären Bedingungen stattfinden und ein Betrieb auch unter praktischen Bedingungen möglich ist.

Die Tabelle 3 fasst die Versuchsergebnisse zusammen. Eine detaillierte Zusammenstellung der Ergebnisse und die Definition der Abscheidegrade ist im Anhang A5 zu finden.

Versuchsbezeichnung		V1	V2	V3	V4	V5
Versuchsdatum		2.2.	24.2.	4.3.	25.3.	27.4.
Sorptionsmittel		Ca(OH) ₂	ohne	Sorbalit	Sorbalit	Sorbalit
Filterflächenbelastung	Bm ³ /(m ² h)	59	80	46	37	46
Filtertemperatur	°C	133	124	114	115	115
Abreinigungsintervall	min	3	18	30	62	30
Kontaktzeit im Flugstrom	s	4.2	3.1	5.4	6.7	5.4
Kontaktzeit auf Filterkuchen	ms	0.54	11.8	26.9	55.7	26.8
HCl-Gehalt im Rohgas	mg/Nm ³	38	40	24	28	297
HCl-Gehalt im Reingas	mg/Nm ³	9	11	10	< 0.9	8
SO ₂ -Gehalt im Rohgas	mg/Nm ³	61	69	30	47	73
SO ₂ -Gehalt im Reingas	mg/Nm ³	35	40	11	25	38
HCl-Abscheidegrad	%	75.1	71.3	60.5	>96.8	97.2
SO ₂ -Abscheidegrad	%	42.9	42.5	63.2	47.9	47.9
PCDD/F-Abscheidegrad	%	n.b.	n.b.	n.b.	75	n.b.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Filterbetriebsbedingungen und der Versuchsergebnisse
 Bemerkungen: Ca(OH)₂ der Qualität "Normalhydrat"; n.b. = nicht bestimmt; HCl- und SO₂-Bestimmung im Roh- und Reingas mittels nasschemischer Probenahme; HCl- und SO₂-Gehalte bei 11 Vol.-% O₂; Die Abgasfeuchten betragen zwischen 3 Vol.-% und 5 Vol.-%.

6.2 Abscheidegrade für HCl und SO₂

Die ermittelten **HCl-Abscheidegrade** variieren zwischen 60% und >97%. Bei der Verwendung von Sorbalit konnte keine Verbesserung der HCl-Abscheidung beobachtet werden. Da Sorbalit mit Ausnahme des Kohlenstoffanteils wie das üblicherweise verwendete Additiv aus Ca(OH)₂ besteht, ist beim Sorbaliteinsatz auch keine höhere HCl-Absorption zu erwarten.

Die HCl-Rohgasgehalte bei den Versuchen V1 bis V4 sind unerwartet gering. Für Versuchszwecke wurden daher beim Versuch V5 durch Zugabe von PVC-Schnitzeln zum Brennstoff erhöhte HCl-Gehalte erzielt. Der HCl-Gehalt im Rohgas beträgt dabei rund 300 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂), während beim Altholz alleine im Mittel rund 30 mg/Nm³ gemessen werden.

In vier von fünf Versuchen betragen die HCl-Reingasgehalte rund 10 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂), bei Versuch V4 wird ein Wert von < 1 mg/Nm³ beobachtet. Eine mögliche Ursache für den geringen HCl-Reingasgehalt bei Versuch V4 ist die längere Kontaktzeit des HCl-haltigen Gases mit dem Absorbens auf dem Filterkuchen. Allerdings sind diese Kontaktzeiten bei den Versuchen V1 und V2 auch stark verschieden, ohne dass andere HCl-Reingasgehalte beobachtet wurden. Der Hauptanteil der HCl-Absorption findet daher voraussichtlich nicht auf dem Filterkuchen, sondern in der Flugstromphase statt. Der geringe HCl-Reingasgehalt bei Versuch V4 hat demnach andere Ursachen.

Die HCl-Reingasgehalte scheinen unabhängig vom HCl-Rohgasgehalt zu sein, da bei gleichen Filterbetriebsbedingungen (Versuch V3 und V5; Sorbalit als Sorptionsmittel) ein vergleichbarer HCl-Reingasgehalt erzielt wird, obwohl die Rohgasgehalte 24 mg/Nm³ bzw. 300 mg/Nm³ betragen (bei 11 Vol.-% O₂). Gemäss Kapitel 3.6 ist die *Reaktionsgeschwindigkeit* von HCl mit Ca(OH)₂ immer von der Rohgaskonzentration abhängig. Bei gleicher Verweil- und Kontaktzeit des HCl-haltigen Gases mit dem Absorbens sowie bei gleicher Temperatur sind daher die HCl-Abscheidegrade bei hohen Rohgaskonzentration grösser als bei tiefen.

Nach Ausschleusung eines Grossteils des Filterstaubes und 3 Tagen Feuerungsbetrieb ohne Additivzugabe ist ein HCl-Reingasgehalt von rund 10 mg/Nm³ möglich (Versuch V2; Anhang A5.3 ⁶), da sich im Partikelkreislauf eine grosse additivhaltige Aschemenge von rund 110 kg befindet. Zudem weist die alkalische Holzflugasche ein Absorptionsvermögen für HCl auf

6 Das Gewebefilter wurde 7 Tage vor dem Versuch V2 gereinigt. Hierzu wurde die Feuerung abgestellt und der Filterstaub im Bunker und an den Wänden des Gewebefilters mittels Bürsten und Staubsauger entfernt (total 60 kg). Die Filterschläuche wurden nicht abgeburstet. Die auf den Filterschläuchen verbleibende Staubmenge beträgt etwa 50 kg.

[Hasler et al. 1995a]. Ein Ausfall der Dosiervorrichtung während einiger Tage führt demnach nicht zu einem Ansteigen der HCl-Emissionen.

Eine Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionschrittes gemäss Kapitel 3.6 ist anhand der durchgeführten Versuche nicht möglich.

Die **SO₂-Abscheidegrade** sind in vier von fünf Versuchen etwa gleich hoch und variieren zwischen 42% und 48%. Die Filterbetriebsbedingungen haben offenbar nur einen geringen Einfluss. Beim Einsatz von Sorbalit ist ein leicht höherer Abscheidegrad möglich.

6.3 Abscheidung von Dioxinen und Furanen

6.3.1 Abscheidegrad für PCDD/F

Beim Versuch V4 wurde der Abscheidegrad für polychlorierte Dioxine und Furane ermittelt. Die Betriebsbedingungen sind im Vergleich zu den Versuchen zur Abscheidung von HCl und SO₂ dahingehend optimiert, dass die Filtertemperatur möglichst tief und das Abreinigungsintervall für den Filterkuchen möglichst lang ist sowie der Reststoffanfall minimal ist. Die zudosierte Menge Sorptionsmittel ist bei einem angenommenen HCl-Rohgasgehalt von rund 100 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂) stöchiometrisch.

Bei den gewählten Versuchsbedingungen und bei Verwendung von Sorbalit wird ein PCDD/F-Abscheidegrad von 75% beobachtet. Dieser Wert ist doppelt so hoch wie derjenige einer früheren Messung bei derselben Filteranlage und Verwendung von Calciumhydroxid als Sorptionsmittel (Tabelle 4).

Quelle		[Hasler et al. 1994a]	Diese Untersuchung (Versuch 4)
Sorptionsmittel		Calciumhydroxid	Sorbalit
Sorptionsmittelmenge	g/h	140 *	95
Filterflächenbelastung	Bm ³ /(m ² h)	27 *	37
Filtertemperatur	°C	140	115
Abgasfeuchte	Vol.-%	n.b.	4.6
Abreinigungsintervall	min	30 *	62
Kontaktzeit im Flugstrom	s	9.1 *	6.7
Kontaktzeit auf Filterkuchen	ms	20 *	55.7
PCDD/F-Gehalt im Rohgas	ng TE/Nm ³	4.36	8.07
PCDD/F-Gehalt im Reingas	ng TE/Nm ³	2.70	2.02
PCDD/F-Abscheidegrad	%	38	75

Tabelle 4: Filterbetriebsbedingungen und PCDD/F-Abscheidegrade bei einem Gewebefilter nach einer Altholzfeuerung

Bemerkungen: PCDD/F-Abscheidegrade bezüglich TE-Gehalte, PCDD/F-Gehalte im Abgas bei 11 Vol.-% O₂ (I-TEF gemäss NATO/CCMS); Sorbalit mit 7 Gew.-% HOK; Bei der Messung mit Calciumhydroxid als Sorptionsmittel wurden nicht alle Filterbetriebsbedingungen schriftlich festgehalten; Abgeschätzte Werte sind mit einem * markiert; n.b. = nicht bekannt; Bestimmung der Kontaktzeiten analog Anhang A5.9; Beim Versuch 4 wurde dem Altholz zusätzlich holzschutzmittel-behandeltes Holz zugegeben.

Der Versuch mit Calciumhydroxid fand bei etwas anderen Filterbetriebsbedingungen statt als der Versuch mit Sorbalit. Dabei lagen Bedingungen vor, welche die Abscheidegrade steigern (höhere Sorptionsmittelmenge, geringere Filterflächenbelastung bzw. längere Kontaktzeit im Flugstrom) als auch mindern (höhere Filtertemperatur, kürzere Kontaktzeit auf dem Filterkuchen) können. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die erhöhte Dioxinabscheidung bei der Verwendung von Sorbalit anstelle von Calciumhydroxid mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von HOK zurückzuführen ist.

Die Verteilung der einzelnen, toxikologisch relevanten Dioxin- und Furankongenere ist im Anhang 9.5.10 (Abbildung 41 und 42) für die beiden Versuche dargestellt. Die Verteilungen der Dioxin- und Furankongenere im Reingas unterscheiden sich in den beiden Versuchen nur unwesentlich. Der Anteil der tetra- und pentachlorierten Dioxine und Furane, welche die höchsten Dampfdrucke und die höchsten Toxizitätsfaktoren aufweisen, an der Gesamtoxizität des Rohgases beträgt 87%, wobei der Anteil der Furane mit 66% deutlich höher ist als derjenige der Dioxine.

6.3.2 Interpretation des PCDD/F-Abscheidegrades

6.3.2.1 Adsorbensbeladung

Die Berechnungen der Adsorptionsgleichgewichte von 2,3,7,8-TCDD in Kapitel 4.2 zeigen, dass Herdofenkoks auch bei sehr geringen Konzentrationen im Gas verhältnismässig grosse Dioxinmengen aufnehmen kann. Bei einer 2,3,7,8-TCDD-Konzentration von z.B. 0.1 ng/m³ und einer Temperatur von 120°C beträgt die Gleichgewichtsbeladung von 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks rund 40 10³ ng/g (Adsorptionsisotherme nach Dubinin).

Im folgenden Vergleich wird die effektive Beladung des HOK's im praktischen Betrieb des Gewebefilters bestimmt (Tabelle 5). Aus derselben Gewebefilteranlage liegen PCDD/F-Analysen von zwei Filteraschen vor (Kongenerengehalte in Tabelle 30, Anhang A5.10). Die Aschen stammen aus Betriebsphasen, in welchen Ca(OH)₂ bzw. Sorbalit als Sorptionsmittel eingesetzt und PCDD/F-Messungen im Roh- und im Reingas durchgeführt wurden.

		GF-Asche Versuch V4	GF-Asche aus früherem Versuch
Adsorbens		Sorbalit	Ca(OH) ₂
2,3,7,8-TCDD-Gehalt der Filterasche	ng/g	0.46	0.076
additivfreier Flugascheanteil	Gew.-%	86	66
Adsorbensanteil	Gew.-%	14	34
2,3,7,8-TCDD-Gehalt der Flugasche	ng/g	0.115	0.115
2,3,7,8-TCDD-Gehalt des Adsorbens	ng/g	2.53	
2,3,7,8-TCDD-Gehalt des HOK	ng/g	36	

Tabelle 5: Bestimmung der 2,3,7,8-TCDD-Gehalte in der Flugasche und im Herdofenkoks, ausgehend von den Gehalten in den Gewebefilteraschen

Bemerkungen: Die Gewebefilteraschen bestehen aus einem Gemisch von Flugasche und Adsorbens; 2,3,7,8-TCDD-Gehalte in den Gewebefilteraschen gemäss Anhang A5.10; Flugasche- und Adsorbensanteil als Abschätzung gemäss Angaben im Anhang A5.9; Das verwendete Sorbalit enthält 7 Gew.-% Herdofenkoks.

Annahmen: Die Adsorption von 2,3,7,8-TCDD findet nur auf dem Restkohlenstoff in der Flugasche und auf dem HOK statt (d.h. der mineralische Bestandteil der Flugasche und das Ca(OH)₂ adsorbieren vernachlässigbar geringe 2,3,7,8-TCDD-Mengen); Die 2,3,7,8-TCDD-Beladung der Flugaschen ist in beiden Versuchen gleich.

Die Gewebefilterasche aus der früheren Untersuchung weist einen 2,3,7,8-TCDD-Gehalt von 0.076 ng/g Asche auf. Der Flugascheanteil in dieser Filterasche beträgt 66 Gew.-%, der 2,3,7,8-TCDD-Gehalt der additivfreien Flugasche demnach rund 0.12 ng/g auf. Der Kohlenstoffgehalt der Flugasche beträgt rund 6.5 Gew.-%⁷.

Die Gewebefilterasche aus dem Versuch V4 mit Sorbalit weist einen 2,3,7,8-TCDD-Gehalt von 0.46 ng/g Asche auf. Der Flugascheanteil ist geringer und der 2,3,7,8-TCDD-Gehalt des Adsorbens beträgt rund 2.5 ng/g. Das Sorbalit enthält 7 Gew.-% Herdofenkoks, so dass der Herdofenkoks rund 40 ng 2,3,7,8-TCDD pro Gramm Herdofenkoks enthält. Die effektiv erreichte HOK-Beladung liegt damit deutlich tiefer als der berechnete Gleichgewichtswert von rund $40 \cdot 10^3$ ng/g.

Die berechnete HOK-Beladung mit 2,3,7,8-TCDD stimmt mit dem gemessenen Wert gut überein (Tabelle 6), so dass davon auszugehen ist, dass die getroffenen Annahmen zulässig sind und die Berechnungsmodelle zur Bestimmung der Stoffwerte und des zeitlichen Beladungsverlaufes die tatsächlichen Verhältnisse ziemlich gut abzubilden vermögen (Kapitel 4.3.3, Anhang A4).

Parameter	Einheit	Wert
Mittlere Kontaktzeit pro Umlauf	ms	30
Anzahl Filterasche-Umläufe n	-	130
Gesamte Kontaktzeit t_k auf der Filteroberfläche	s	3.8
Berechnete HOK-Beladung $X_m(t_k)$ mit 2,3,7,8-TCDD	ng/g HOK	15
Gemessene HOK-Beladung mit 2,3,7,8-TCDD	ng/g HOK	36

Tabelle 6: Vergleich von berechneter und gemessener HOK-Beladung mit 2,3,7,8-TCDD
 Bemerkungen: Die mittlere Temperatur beträgt 120°C (Annahme); Zahlenwerte gemäss Tabelle 26 (Anhang A5.9; Versuche mit Sorbalit); Anzahl Filterasche-Umläufe aus mittlerer Staubfracht nach dem Umlaufreaktor (ca. 80 kg/h) und Entaschungs-
 menge (0.63 kg/h); Berechnete HOK-Beladung X_m gemäss Gleichung 24 (Kapitel 4.3.3); Gemessene HOK-Beladung gemäss Tabelle 5

⁷ Die Filteraschen dieser Feuerungsanlage weisen Kohlenstoffgehalte von 4.0 bis 4.5 Gew.-% auf [Hasler et al. 1994]. Nach Abzug des Adsorbensanteils beträgt der Kohlenstoffgehalt der additivfreien Filterasche ("reine" Flugasche) rund 6.5 Gew.-%.

6.3.2.2 Geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

Zur Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes bzw. des Reaktionsortes werden für die in Frage kommenden Transportmechanismen die adsorbierbaren Mengen von 2,3,6,7-TCDD bei den vorliegenden Versuchsbedingungen bestimmt (Versuch 4, Anhang A5.5 und A5.9). Die Temperatur im Gewebefilter während dem Versuch 4 zur Dioxin- und Furanabscheidung betrug rund 120°C. Bei der Adsorption von z.B. Dioxinen und Furanen an Herdofenkoks sind folgende Stoffaustauschmechanismen von Bedeutung (Kapitel 4.3):

- Transport des Adsorptivs aus der Gasphase durch die hydrodynamische Grenzschicht auf die äussere Oberfläche des Adsorbens (Gasfilmdiffusion)
- Diffusion des Adsorptivs in das Innere des porösen Adsorbens

Die adsorbierbaren TCDD-Mengen werden unter der Annahme bestimmt, dass die übrigen Transportmechanismen keinen Einfluss auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ausüben. Die derart berechneten Mengen entsprechen daher maximalen Werten.

Der Stoffaustausch durch Gasfilmdiffusion kann während der Kontaktzeit in der Flugstromphase oder in der Schütttschicht auf der Filteroberfläche stattfinden. Da hierbei die Strömungsverhältnisse verschieden sind, werden die maximal adsorbierbaren Mengen von 2,3,7,8-TCDD für die beiden Fälle separat berechnet. Dies erlaubt eine Bestimmung der Hauptreaktionszone. Die Berechnung der maximal adsorbierbaren Dioxinmengen durch Gasfilmdiffusion erfolgt mit folgenden Gleichungen (Reaktionsbedingungen bei Versuch 4):

a) Gasfilmdiffusion während der Flugstromphase

$$\Delta m_{\max, t} = \{k^* A (c_g - c_s)\} \left\{ c_{\text{Staub}} x_{\text{HOK}} V_{\text{GF}} \frac{1}{\rho_{\text{HOK}} V_{\text{HOK}}} \right\} t_f \quad (25)$$

wobei $\Delta m_{\max, t}$ = max. adsorbierbare Menge von 2,3,7,8-TCDD auf HOK durch Gasfilmdiffusion während der Kontaktzeit in der Flugstromphase

k^* = Stofftransportkoeffizient in Flugstromphase ($k^* = 0.003 \text{ cm/s}$; Kapitel 4.3.2)

A = äussere Oberfläche eines HOK-Partikels ($A = 4 \pi R^2 = 2.46 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$; HOK-Partikelradius $R = 14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$)

c_g, c_s = 2,3,7,8-TCDD-Konzentration im Gas bzw. auf der äusseren HOK-Oberfläche ($c_g = 0.133 \text{ ng/Bm}^3$ (Rohgaskonz. bei Betriebsbedingungen; Tabelle 23, Anhang A5.5; $c_s = 0$ (dann ist der Umsatz maximal))

c_{Staub} = Staubgehalt im Gewebefilter ($c_{\text{Staub}} = 25 \text{ g/Bm}^3$; Anhang A5.9)

x_{HOK} = Anteil HOK in Filterasche ($x_{\text{HOK}} = 0.01$; Anhang A5.9)

- V_{GF} = Leervolumen im Gewebefilter ($V_{GF} = 5.0 \text{ m}^3$; Anhang A5.9)
 ρ_{HOK} = wahre Dichte des HOK ($\rho_{HOK} = \rho_{\text{Kohlenstoff}} = 1.8 \text{ g/cm}^3$)
 V_{HOK} = Volumen eines HOK-Partikels ($V_{HOK} = \frac{4 \pi R^3}{3} = 1.15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$)
 t_f = Kontaktzeit des HOK mit dem Abgas in Flugstromphase ($t_f = 6.7 \text{ s}$; Tabelle 28, Anhang A5.9)

Der erste Term in Gleichung 25 (geschweifte Klammer) beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit durch Gasfilmdiffusion in ein einzelnes HOK-Partikel gemäss Gleichung 20 (Kapitel 4.3.2), der zweite Term entspricht der gesamten Anzahl von HOK-Partikel im Gasraum.

b) Gasfilmdiffusion in der Schütttschicht auf der Filteroberfläche

$$\Delta m_{\max, s} = \{k^\circ A (c_g - c_s)\} \left\{ m_{FA} x_{HOK} \frac{1}{\rho_{HOK} V_{HOK}} \right\} t_s \quad (26)$$

- wobei $\Delta m_{\max, f}$ = max. adsorbierbare Menge von 2,3,7,8-TCDD auf HOK durch Gasfilmdiffusion während der Kontaktzeit in der Schütttschicht
 k° = Stofftransportkoeffizient in Schüttung ($k^\circ = 1.99 \text{ cm/s}$; Kapitel 4.3.2)
 m_{FA} = Masse der Filterasche auf der Filterschlauchoberfläche
 $m_{FA} = d_s A \rho_{FA} = 34.7 \text{ kg}$ mit $d_s = 0.78 \text{ mm}$ (mittl. Filterkuchendicke),
 $A = 73 \text{ m}^2$ (Filterfläche), $\rho_{FA} = 610 \text{ kg/m}^3$ (Filterasche-Schüttdichte); siehe Anhang A5.9
 t_s = Kontaktzeit des HOK mit dem Abgas in Schüttung auf Filteroberfläche ($t_s = 0.056 \text{ s}$; Tabelle 28, Anhang A5.9)
 übrige Parameter gemäss Gleichung 25

Der erste Term in Gleichung 26 (geschweifte Klammer) beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit durch Gasfilmdiffusion in ein einzelnes HOK-Partikel gemäss Gleichung 20 (Kapitel 4.3.2), der zweite Term entspricht der gesamten Anzahl von HOK-Partikel auf der Filterschlauchoberfläche.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Transportmechanismus	$\Delta m_{\max}$ ng TCDD
Gasfilmdiffusion in Flugstromphase (Gleichung 25)	$4 \cdot 10^{-6}$
Gasfilmdiffusion in Schütttschicht auf der Filteroberfläche (Gleichung 26)	$6 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7: Berechnete, maximal adsorbierbare Menge von 2,3,7,8-TCDD an HOK durch Gasfilmdiffusion bei den vorliegenden Versuchsbedingungen

Während der Flugstromphase ist nur eine sehr geringe Adsorption von 2,3,7,8-TCDD auf dem Herdofenkoks durch Gasfilmdiffusion möglich, obwohl die Kontaktzeit deutlich grösser ist als auf der Filterschlauchoberfläche. Die Ursachen hierfür sind die geringen Unterschiede in der Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Feststoff sowie der geringen HOK-Partikelkonzentration. Die geringe Relativgeschwindigkeit (s.a. Anhang A1) führt zu kleinen Stoffaustauschkoeffizienten (Kapitel 4.3.2), während die geringe Partikelkonzentration zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines 2,3,7,8-TCDD-Moleküls mit einem HOK-Partikel führt. Auf der Filteroberfläche ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und HOK maximal, da der Feststoff auf der Oberfläche haftet und das Gas durch die ruhende Adsorbenschicht strömt. Die HOK-Partikelmasse im Gasvolumen mit Flugstrombedingungen beträgt rund 1.3 Gramm, auf der Filterschlauchoberfläche beträgt die mittlere HOK-Masse hingegen rund 350 Gramm. **Die Adsorption von 2,3,7,8-TCDD findet daher vor allem auf der Filterschlauchoberfläche statt.**

Die Gesamtreaktion kann nebst der Gasfilmdiffusion auch durch die Diffusion der Dioxinmoleküle in den Poren der HOK-Partikel limitiert sein. Da die Gasfilmdiffusion während der Flugstromphase nur eine geringe Adsorption ermöglicht, kann die Porendiffusion daher vor allem die Gesamtreaktion während der Kontaktzeit auf der Filterschlauchoberfläche beeinflussen. Die Bestimmung der maximal adsorbierbaren TCDD-Menge durch Porendiffusion erfolgt mit folgender Gleichung (Reaktionsbedingungen bei Versuch 4):

$$\Delta m_{\max, p} = X_m(t^*) \{m_{FA} x_{HOK}\} \quad (27)$$

wobei $\Delta m_{\max, p}$ = max. adsorbierbare Menge von 2,3,7,8-TCDD auf HOK durch Porendiffusion während der Kontaktzeit in der Schüttschicht
 $X_m(t^*)$ = mittlere Beladung des HOK ($X_m(t^*) = 0.002 \text{ ng/mg}$ für $t^* = 0.056 \text{ s}$; Abbildung 17, Kapitel 4.3.3)
 t^* = mittlere Kontaktzeit des Gases mit dem HOK-Partikel in der Schüttschicht auf der Filteroberfläche ($t^* = t_s$)
 übrige Parameter gemäss Gleichung 25 und 26

Der erste Term in Gleichung 27 beschreibt die Beladung eines einzelnen HOK-Partikels mit 2,3,7,8-TCDD bei einer Kontaktzeit von $t^* = 0.056 \text{ s}$ gemäss Gleichung 24 (Kapitel 4.3.3), der zweite Term (geschweifte Klammer) entspricht der HOK-Partikelmasse auf der Filterschlauchoberfläche.

Das Ergebnis ist in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Maximal adsorbierbare Menge von 2,3,7,8-TCDD durch	Δm ng TCDD
Gasfilmdiffusion (Gleichung 26)	$6 \cdot 10^{-3}$
Porendiffusion (Gleichung 27)	$7 \cdot 10^3$

Tabelle 8: Berechnete, maximal adsorbierbare Mengen von 2,3,7,8-TCDD auf HOK durch Gasfilm- und Porendiffusion in der Schütttschicht auf der Filterschlauchoberfläche

Die Porendiffusion ermöglicht einen deutlich höheren Umsatz von 2,3,7,8-TCDD als die Gasfilmdiffusion. Eine Geschwindigkeitslimitierung durch die Porendiffusion liegt daher nicht vor, so dass die **Adsorptionsgeschwindigkeit von 2,3,7,8-TCDD auf HOK hauptsächlich durch die Gasfilmdiffusion in der Schütttschicht auf der Filteroberfläche bestimmt ist**. Eine Steigerung der Adsorptionsgeschwindigkeit ist daher z.B. bei dickeren Schütttschichten auf der Filterschlauchoberfläche, bei höherem HOK-Anteil in der Filterasche und bei längeren Kontaktzeiten auf der Filterschlauchoberfläche zu erwarten.

Zum Vergleich der berechneten, maximal adsorbierbaren Dioxinmenge durch Gasfilmdiffusion in der Filterascheschütttschicht wird diese der effektiv gemessenen Menge gegenübergestellt (Tabelle 9), deren Bestimmung mit folgender Gleichung erfolgt:

$$\Delta m_{\text{meas}} = V^* (c_{\text{roh}} - c_{\text{rein}}) t^* \quad (28)$$

wobei V^* = Abgasvolumenstrom bei Betriebsbedingungen ($V^* = 2670 \text{ Bm}^3/\text{h}$; Tabelle 28, Versuch 4, Anhang A5.9)
 $c_{\text{roh}}, c_{\text{rein}}$ = 2,3,7,8-TCDD-Konzentration im Roh- und Reingas ($c_{\text{roh}} = 0.133 \text{ ng/Bm}^3$, $c_{\text{rein}} = 0.052 \text{ ng/Bm}^3$; Tabelle 23, Anhang A5.5)
 t^* = Kontaktzeit des Gases mit dem HOK-Partikel in der Schütttschicht ($t^* = 0.056 \text{ s}$)

Adsorbierte Mengen von 2,3,7,8-TCDD auf HOK	Δm ng TCDD
berechnet (Gleichung 26; Gasfilmdiffusion in Schütttschicht)	$6 \cdot 10^{-3}$
gemessen (Versuch 4)	$3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9: Vergleich der berechneten, maximal adsorbierbaren Mengen von 2,3,7,8-TCDD auf HOK durch Gasfilmdiffusion in der Schütttschicht auf der Filterschlauchoberfläche mit der gemessenen Menge

Der berechnete Wert stimmt gut mit dem gemessenen überein.

6.3.3 Vergleich mit Literaturwerten

Der beobachtete PCDD/F-Abscheidegrad beim Einsatz von Sorbalit ist geringer als aufgrund von Messwerten aus der Kehrichtverbrennung zu erwarten war (Tabelle 10). Die berichteten PCDD/F-Abscheidegrade bei der Verwendung von Sorbalit oder anderen kohlenstoffhaltigen Sorptionsmitteln betragen bei KVA's >94% (Abscheidegrad in Bezug auf TEQ-Werte). Das Abgas wird vor dem Gewebefilter meistens konditioniert. Die Konditionierung kann aus einer Quenchkühlung (Temperaturabsenkung und Erhöhung des Wasserdampfgehaltes; AGR-Systeme Nr. 1 bis 3) oder einer Staubabscheidung mit Schadgasabsorption (AGR-Systeme Nr. 5 bis 8) bestehen.

Beim Gewebefilterbetrieb ohne Additiv können die PCDD/F-Abscheidegrade jedoch auch bei KVA's sehr gering sein (AGR-System Nr. 3). Der Kohlenstoffgehalt der Flugasche beträgt dabei zwischen 0.1 und 0.2 Gew.-%. Bei vergleichbaren Bedingungen und einem Kohlenstoffgehalt von 0.9 Gew.-% wird hingegen von demselben Autor ein PCDD/F-Abscheidegrad von >97% berichtet (AGR-System Nr. 2). Aufgrund dieser Angaben scheint der Kohlenstoff in der Flugasche bei der Kehrichtverbrennung ein wirksames Adsorbens für Dioxine und Furane zu sein. Bei der untersuchten Altholzfeuerung erfolgte der Filterbetrieb bei besseren (tiefere Temperatur, längere Kontaktzeit auf Filteroberfläche) oder bei vergleichbaren Bedingungen bezüglich Dioxinabscheidung (Filterflächenbelastung, Reingasstaubgehalt) als beim Filtersystem Nr. 2 in Tabelle 10. Der Kohlenstoffgehalt in den Flugaschen aus der untersuchten Altholzfeuerung beträgt rund 6 Gew.-%. Trotzdem sind die PCDD/F-Abscheidegrade im Gewebefilter nach der Altholzfeuerung geringer. Eine Undichtheit der Filterschläuche beim untersuchten Gewebefilter ist ausgeschlossen, da die Staubgehalte im Reingas zwischen 1 mg/Nm³ und 3 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂) betragen.

AGR-System	Sorptionmittel	Temperatur °C	Abgaszusammensetzung vor GF				PCDD/F- Abscheidegrad %	AM -	Q -
			HCl mg/Nm ³	SO ₂ mg/Nm ³	Staub mg/Nm ³	PCDD/F ng TE/Nm ³			
1) Quench, GF	Sorbalit (2% HOK)	150				5 .. 24	> 99	5	1
2) Quench, GF	kein Additiv	160 .. 220			2020	≈4	>97	1	2
3) Quench, GF	kein Additiv	180 .. 190	490	160	430		0	1	2
4) Wirbelstromreaktor, GF	Sorbalit (6% HOK)					9 .. 11	> 99		3
5) ZWS-Reaktor, GF	Sorbalit (25% HOK)	100 .. 120	10	5	2	6	>99.8		4
6) Alkalischer Wäscher, GF	Sorbalit (20% HOK)	100 .. 120	2.3	78	5.7	0.9 .. 7.4	99.8 .. 99.99	6	5
7) Sprühabsorber, EF, GF	Ca(OH) ₂ + HOK	100 .. 120	*		*	2.5, 3.3	99.7	2	4
8) EF, Sprühabsorber, GF	Ca(OH) ₂ + HOK	130 .. 160	*		*	1.9 .. 9.2	96.6 .. 99.1	5	4
9) Sprühabsorber, GF	kein Additiv	≈150				9.6	64	1	6
	100% Braunkohle	≈150				5.9	99	1	6
	100% Steinkohle	≈150				3.2 .. 5.1	94 .. 97	3	6

Tabelle 10: Filtersysteme, Betriebsbedingungen und PCDD/F-Abscheidegrade bei Gewebefiltern mit und ohne Additivzugabe nach Kehrichtverbrennungsanlagen

Bemerkungen: GF = Gewebefilter; EF = Elektrofilter; ZWS = Zirkulierende Wirbelschicht; AM = Anzahl Messungen; Q = Quellen; Leere Felder = keine Angaben; * Aufgrund der vorgängigen Wäsche und Konditionierung und Entstaubung in Elektrofiltern sind die HCl- und Staubgehalte vor dem Gewebefilter gering (z.B. <10 mg/Nm³); Kohlenstoffgehalte der Flugaschen: 0.9 Gew.-% (AGR-System Nr.2), 0.1 bis 0.2 Gew.-% (AGR-System Nr. 3).

Quellen: 1: [Kempin 1991], 2: [Vogg et al. 1992], 3: [Kerber 1991], 4: [Vicinius et al. 1991], 5: [Mosch 1992], 6: [Thomé 1990].

Der PCDD/F-Abscheideversuch beim untersuchten Gewebefilter erfolgte bei einer mittleren Temperatur von 115°C, einer mittleren Filterkuchenschichtdicke von 0.8 mm und einer Filterflächenbelastung von 37 Bm³/(h m²) (Anhang A5.5). Beim Gewebefilter mit den höchsten Abscheidegraden von >99.8% (AGR-System Nr. 6) beträgt die Temperatur zwischen 100°C und 120°C, die Filterkuchenschichtdicke rund 5 mm und die Filterflächenbelastung 60 Bm³/(h m²). Das AGR-System Nr. 2, welches bei einem Kohlenstoffgehalt der Flugasche von 0.9 Gew.-% auch ohne Additivzugabe einen hohen Dioxinabscheidegrad erzielt, wird dagegen bei einer deutlich höheren Temperatur (160°C bis 220°C) und bei einer deutlich geringeren Filterkuchenschichtdicke von rund 0.01 mm betrieben. Die Filterflächenbelastung beträgt etwa 36 Bm³/(h m²). Sofern die Angaben für das AGR-System Nr. 2 korrekt sind, können die Filterbetriebsbedingungen nicht alleinige Ursache für die unterschiedlichen Abscheidegrade sein. Die Befeuchtung des Abgases aus einer KVA mittels Wäscher oder Quench ist vermutlich nicht Ursache der höheren PCDD/F-Abscheidegrade, da die Dioxine und Furane nur geringe Wechselwirkungen mit Wasser aufweisen.

Ohne Zusatz von HOK wurde im Gewebefilter nach der Altholzfeuerung ein PCDD/F-Abscheidegrad von 38% und bei Zusatz von Sorbalit (7% HOK) ein solcher von 78% beobachtet. Die Flugaschen aus der Altholzfeuerung weisen offenbar ein deutlich geringeres Adsorptionsvermögen auf als Flugaschen aus der Kehrlichtverbrennung. Möglicherweise ist das Verhalten von Altholz bei der Verbrennung anders als von Kehrlicht, indem z.B. ein grösserer Anteil von dampfförmigen oder filtergängigen Dioxinen entstehen. Die Dioxin- und Furanfracht in der Flugasche dürfte bei der untersuchten Altholzfeuerung rund 30% betragen, da bei einem Elektrofilter, welches nach einer vergleichbaren Altholzfeuerung bei 160°C betrieben wird, ein PCDD/F-Abscheidegrad von knapp 30% beobachtet wurde [Hasler et al. 1994a].

6.4 Abscheideverhalten von Filtern beim Ein/Aus-Betrieb

Die Versuche zur Bestimmung des Abscheideverhaltens von HCl und SO₂ in einem Gewebefilter erfolgten in einem stationären Zustand ohne Unterbrüche des Feuerungs- oder Filterbetriebes. Der Praxisbetrieb kann jedoch durch häufige Stillstandsperioden mit Feuerunterhalt gekennzeichnet sein. Ursachen für häufige Feuerunterhaltsperioden können ein geringer Wärmebedarf und/oder eine überdimensionierte Feuerungsleistung sein.

Im Feuerunterhaltsbetrieb brennt das Glutbett auf dem Rost langsam ab. Das Abgas gelangt dabei ungereinigt über den Bypass in den Kamin (s.a. Abbildung 18, Kapitel 5). Unmittelbar nach Wiederaufnahme des Wärmeproduktionsbetriebes wird das Abgas nochmals während einiger Zeit über den Bypass in den Kamin geleitet, um die Wasserdampfkondensation im Filter zu vermeiden. In den Bypassbetriebsphasen sind die HCl- und die Staubgehalte im Reingas bzw. Kamin daher höher als in den Normalbetriebsphasen. Es stellt sich die Frage, ob andere Filtersysteme im Unterhaltsbetrieb oder in Phasen mit häufigem Ein/Aus-Betrieb ein besseres Abscheideverhalten aufweisen als ein Gewebefilter. Die effiziente Abscheidung von Staub und/oder Salzsäure ist nebst dem Gewebefilter mit folgenden Systemen möglich:

- Keramikfilter (Staub)
- Elektrofilter (Staub, HCl bei Verwendung eines Additivs)
- Wäscher (HCl, Staub bei Venturi- oder Rotationswäscher)

Die HCl-Abscheidung durch Additivzugabe ist bisher bei **Keramikfiltern** nicht realisiert [s.a. Nussbaumer et al. 1994]. Der zu erwartende HCl-Abscheidegrad ist daher in einem Keramikfilter geringer als in einem Gewebefilter. Im Unterhaltsbetrieb wird das Abgas ebenfalls über einen Bypass geführt, so dass auch die Staubabscheideleistung des Keramikfilters nicht besser ist als die eines Gewebefilters. Sofern die Abscheidung von Chlorwasserstoff erforderlich ist, muss diese bei Keramikfiltern in einem nachgeschalteten Wäscher erfolgen.

Bei **Elektrofiltern** ist eine HCl-Abscheidung durch Additivzugabe möglich. Da sich im Elektrofilter kein Filterkuchen aufbaut, muss die Reaktion von Salzsäure mit dem Sorbens im Flugstrom erfolgen, was eine ausreichende Verweilzeit und eine gute Vermischung des Additivs mit dem Abgas bei hoher Relativgeschwindigkeit erfordert. Das HCl-beladene Additiv wird analog dem Flugstaub aus der Feuerung im Filter abgeschieden. Im Unterhaltsbetrieb ist der Abgasvolumenstrom um mindestens eine Größenordnung geringer als im Wärmeerzeugungsbetrieb, so dass eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Additivs mit HCl nicht gewährleistet ist. Zudem ist die Spannung im Elektrofilter im Unterhaltsbetrieb mit hoher Wahrscheinlichkeit abge-

senkt, so dass keine Staubabscheidung erfolgen kann. Obwohl bei Elektrofiltern kein Bypass erforderlich ist, sind die Staub- und HCl-Abscheidegrade zumindest im Unterhaltsbetrieb nicht besser als in einem Gewebefilter.

In **Wäschern** ist unabhängig vom Volumenstrom eine hohe Abscheidung von HCl möglich, während eine effiziente Staubabscheidung z.B. einen gleichbleibenden Volumenstrom erfordert. Zur HCl-Abscheidung können einfache Wäscherbauarten mit geringen Druckverlusten eingesetzt werden. Eine ausreichende Staubabscheidung ist hingegen nur in Venturi- und Rotationswäschern bei einem hohen Druckabfall von mindestens 100 mbar gewährleistet [Fritz et al. 1990]. Die Staubabscheidung mittels Wäscher wird für Altholzfeuerungen nicht empfohlen [Nussbaumer et al. 1994]. Die HCl-Abscheidegrade sind in Wäschern generell höher als in Gewebefiltern mit Additivzugabe, was u.a. auf die Teilkondensation von Wasserdampf zurückzuführen ist. Wäscher weisen in sämtlichen Betriebsphasen ein etwas besseres Abscheideverhalten für HCl auf als Gewebefilter, sofern das Abgas immer durch den Wäscher geleitet wird.

Das beste Abscheideverhalten für HCl und Staub weist die Kombination von einem Trockenfilter wie z.B. einem Gewebefilter mit einem nachgeschalteten Wäscher auf. Dies ist jedoch mit einem erhöhten Investitions- und Betriebsaufwand verbunden.

7 Schlussfolgerungen

Die beobachteten **HCl-Abscheidegrade** variieren bei Filtertemperaturen um 120°C zwischen 60% und 97%. Der HCl-Abscheidegrad ist vom Rohgasgehalt abhängig. Bei hohen HCl-Rohgasgehalten ist der Abscheidegrad deutlich besser als bei geringen HCl-Gehalten.

Da die Reaktion von HCl mit dem Additiv mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Flugstromphase stattfindet, sind bei einer Erhöhung der Kontaktzeit höhere HCl-Abscheidegrade zu erwarten. Bei einer bestehenden Filteranlage können die Kontaktzeiten durch Absenkung der Abgastemperatur und durch einen Feuerungsbetrieb bei geringerem Luftüberschuss erhöht werden. Der Zutritt von Falschluf in den Abgaskanal ist zu vermeiden.

Der **SO₂-Abscheidegrad** beträgt in 4 von 5 Versuchen zwischen 42% und 48%. In einem Versuch beträgt der Abscheidegrad mehr als 60%. Eine Erhöhung durch Änderung der Filterbetriebsbedingungen ist nicht zu erwarten.

Bei der Verwendung von Sorbalit mit 7 Gew.-% Herdofenkoks (HOK) wurde ein **Abscheidegrad für Dioxine und Furane** von 75% erzielt. Der Abscheidegrad ist geringer als aufgrund von Messwerten aus der Kehrichtverbrennung zu erwarten war. Möglicherweise ist das Verhalten von Altholz bei der Verbrennung anders als von Kehricht, indem z.B. ein grösserer Anteil von dampfförmigen oder filtergängigen Dioxinen entstehen. Zudem sind die Versuchsbedingungen in den Gewebefiltern bei Kehrichtverbrennungsanlagen meistens verschieden, da das Abgas vor dem Gewebefilter in der Regel nur noch geringe Staubgehalte aufweist (z.B. vorgeschaltetes Elektrofilter) und Sorbalit mit einem höheren HOK-Anteil verwendet wird.

Die Adsorption von Dioxinen und Furanen findet mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Schütt-schicht auf der Filteroberfläche statt und ist durch die Gasfilmdiffusionsgeschwindigkeit durch die hydrodynamische Grenzschicht bestimmt. Eine Steigerung der PCDD/F-Abscheidegrade ist bei einer Erhöhung der Kontaktzeit auf der Filterschlauchoberfläche und bei höherem HOK-Anteil in der Filterasche möglich. Die Berechnungen lassen eine mehr als 95%ige Abscheidung von Dioxinen und Furanen erwarten, wenn die Filterkuchenschichtdicke von 0.8 mm auf 3 mm erhöht, die Filtertemperatur auf 100°C abgesenkt und Sorbalit mit einem HOK-Anteil von 20 Gew.-% anstatt 7 Gew.-% verwendet wird. Eine weitere Erhöhung des HOK-Gehaltes in der Filterasche ist durch Reduktion des Rohgasstaubgehaltes möglich. Die Staubreduktion ist z.B. bei geringerer Primärluftmenge oder bei geringerem Feuerraumunterdruck zu erwarten.

Während der Versuche betrug die gesamte Chlorfracht (parikelgebundene Chloride und gasförmiges HCl) im Rohgas im Mittel 37 g/h bzw. 1.05 mol/h (ohne Versuch mit PVC-Zugabe),

die Schwefelfracht (partikelgebundene Sulfate und gasförmiges SO₂ und SO₃) im Mittel rund 63 g/h bzw. 0.98 mol/h (Anhang A5). Der Feuerungsbetrieb erfolgte bei einem Brennstoffmassenstrom von rund 150 kg/h (Holzfeuchte u ~ 20%). Die zugeführte Sorptionsmittelmenge wurde von ursprünglich 290 g/h (Calciumhydroxid; 3.91 mol/h ⁸) auf 95 g/h (Sorbalit; 1.28 mol/h) reduziert. Der über drei Monate gemittelte **Sorptionsmittelüberschuss** bezüglich HCl und SO₂ beträgt bei Sorbalit rund 0.85 (je 100% HCl- und SO₂-Abscheidung) ⁹. Trotzdem ist auch im Langzeitbetrieb ein hoher HCl-Abscheidegrad möglich, da bereits die alkalische Holzflugasche einen Teil des HCl und SO₂ absorbiert und die SO₂-Abscheidung nur knapp 50% beträgt. Während der Untersuchungsperiode, welche sich über einen Zeitraum von rund 3 Monaten erstreckte, traten keine Abreinigungsstörungen wegen klebrigen Stäuben auf.

Der Umsetzungs- bzw. **Ausnutzungsgrad des Sorptionsmittel** wurde in den vorliegenden Versuchen nicht bestimmt. Durch die Partikelrückführung in das Rohgas beträgt die Kontaktzeit des Additivs mit dem Abgas insgesamt ca. 20 Minuten und ist im Vergleich zu anderen Filterbauarten wesentlich höher. Anhand eines Vergleiches der Reaktionsbedingungen mit Literaturwerten ist davon auszugehen, dass durch die langen Kontaktzeiten ein hoher Ausnutzungsgrad erreicht wird.

In **Instationären Betriebsphasen** ist die Abscheidung von HCl, SO₂ sowie Dioxinen und Furanen in einem Gewebefilter geringer als im stationären Betrieb, da das Abgas über den Bypass ungereinigt in den Kamin gelangt. Das Abscheideverhalten ist jedoch nicht schlechter als in einem Elektrofilter mit Additivzugabe oder in einem Keramikfilter. Hingegen können Wäscher auch im instationären Betrieb höhere HCl-Abscheidegrade erzielen, sofern das Abgas immer durch den Wäscher geleitet wird. Das beste Abscheideverhalten für HCl und Staub weist die Kombination von einem Trockenfilter wie z.B. einem Gewebefilter mit einem nachgeschalteten Wäscher auf. Dies ist jedoch mit einem erhöhten Investitions- und Betriebsaufwand verbunden. Die kostengünstigste und emissionsseitig beste Lösung zur Vermeidung von instationären Betriebsphasen ist die Minimierung der Betriebsdauer im Feuerunterhaltsbetrieb und das Ausschliessen von Ein/Aus-Zyklen.

8 Wegen eines steuerungstechnischen Fehlers wurden um einen Faktor 2 zu hohe Sorptionsmittelmengen zudosiert.

9 Pro Mol Kalziumhydroxid können 2 Mol Chlorwasserstoff und 1 Mol Schwefeldioxid gebunden werden.

Anhang

A1 Hydrodynamische Beurteilung des Umlenkreaktors vor dem Gewebefilter

Die hydrodynamischen Verhältnisse im Umlenkreaktor des Gewebefilters (Abbildung 19, Kapitel 5) können das Abscheideverhalten von Schadstoffen im Gas beeinflussen. Bei hohen Relativgeschwindigkeiten zwischen Gas und Feststoff ist ein intensiver Stoff- und Wärmeaustausch möglich. Hohe Relativgeschwindigkeiten sind insbesondere bei stofftransportkontrollierten Reaktionen erforderlich, welche durch die Gasdiffusion limitiert sind. Bei gasdiffusionskontrollierten Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit u.a. von der Dicke der stationären Gas-schicht um das Partikelkorn abhängig (Fick'scher Diffusionsansatz). Die Schichtdicke wiederum weist eine charakteristische Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit auf.

Zwischen einem Gas und einem Feststoff wird zwischen folgenden Strömungszustände unterschieden:

- Festbettdurchströmung
- Wirbelschichtströmung
- pneumatische Förderung

Bei kleinen Gasgeschwindigkeiten bleibt der Feststoff im Kugelrotor liegen. Zwischen dem zu reinigenden Abgas und dem ruhenden Feststoff findet praktisch kein Stoffaustausch statt, da das Gas den Feststoff nicht durchströmt, sondern bloss überströmt. Dieser hydrodynamische Zustand entsteht bei sehr geringen Gasgeschwindigkeiten und/oder grossen Partikeldurchmessern, ist unerwünscht und erlaubt keinen stationären Gewebefilterbetrieb, da sich der Kugelrotor mit Asche füllt.

Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bis mindestens zur sogenannten Lockerungs- oder minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit führt zur Expansion der Feststoffschüttung. Das Gas übt auf den Feststoff eine Druckkraft aus, welche mit der um den Auftrieb reduzierten Gewichtskraft im Gleichgewicht steht. Dieser Zustand wird als Wirbelschicht bezeichnet. Zwischen dem Gas und dem Feststoff findet ein intensiver Stoffaustausch statt. Allen Wirbelschichtzuständen ist gemeinsam, dass ab einer bestimmten Gasgeschwindigkeit Blasenbildung stattfindet. Neben einer Suspensionsphase mit einer hohen Partikeldichte liegt eine feststoffarme Blasenphase vor. Bei Wirbelschichten mit einheitlicher Partikelgrösse findet ein geringer Feststoffaustrag statt. Der stationäre Wirbelschichtzustand ist im Umlenkreaktor des untersuchten Gewebefilters unerwünscht, da der Feststoffaustrag zu gering ist. Der Sorbens-

anteil im Feststoff reagiert mit den gasförmigen Schadstoffen und muss aus dem Umlenkreaktor ausgetragen und auf den Filterschläuchen abgeschieden werden.

Eine Steigerung der Gasgeschwindigkeit bis zum Punkt, bei welchem die Gasgeschwindigkeit der Sinkgeschwindigkeit der Feststoffpartikel entspricht, führt zum Strömungszustand der zirkulierenden Wirbelschicht. Der Stoffaustausch ist im Vergleich zur blasenbildenden Wirbelschicht nochmals erhöht. Es findet ein spürbarer Feststoffaustrag statt, so dass ein stationärer Betrieb nur dann möglich ist, wenn dem Reaktor eine äquivalente Feststoffmenge zugeführt wird. Der ideale Strömungszustand im Umlenkreaktor des Gewebefilters ist derjenige der zirkulierenden Wirbelschicht, da die Stoffaustauschraten zwischen Gas und Feststoff am höchsten sind und die hohen Feststoffausträge ¹⁰ einen ausreichend dicken Filterkuchen auf den Filterschläuchen gewährleisten. Dicke Filterkuchen ermöglichen eine zusätzliche Sorption von Schadgasen und verringern die Gefahr eines Abbrennens der Filterschläuche durch glühende Partikel aus dem Feuerraum.

Eine weitere Steigerung der Gasgeschwindigkeit führt zur pneumatischen Förderung. Die Relativgeschwindigkeit und demzufolge die Stoffaustauschgeschwindigkeit zwischen Gas und Feststoff nimmt im Vergleich zur zirkulierenden Wirbelschicht deutlich ab. Beim Vorliegen von gasdiffusionskontrollierten Reaktionen ist der Strömungszustand der pneumatischen Förderung im Umlenkreaktor des Gewebefilters nicht erwünscht.

Die Charakterisierung der hydrodynamischen Strömungsverhältnisse im Umlenkreaktor erfolgt anhand des Zustandsdiagramm nach [Reh 1961], [Reh 1977]. Für das Reh-Diagramm werden folgende dimensionslosen Kennzahlen verwendet:

$$Re_K = \frac{v \cdot d_p}{\nu} \quad (29)$$

$$Fr_K = \frac{v^2}{g \cdot d_p} \quad (30)$$

wobei	v	=	Gasgeschwindigkeit	[m/s]
	g	=	Erdbeschleunigung (g = 9.81 m/s ²)	
	d _p	=	mittlerer Partikeldurchmesser	[m]
	ν	=	kinematische Viskosität	[m ² /s]

¹⁰ Die Feststoffgehalte in einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor mit Zyklon zur Grobentstaubung betragen typischerweise 50 g/Bm³ Gas.

Im Diagramm nach Reh (Abbildung 20) beziehen sich die Froude- und Reynoldszahl mit Bezug auf den Partikeldurchmesser. Als weitere dimensionslose Zahlen finden die Archimedes- und die Ω -Zahl Verwendung.

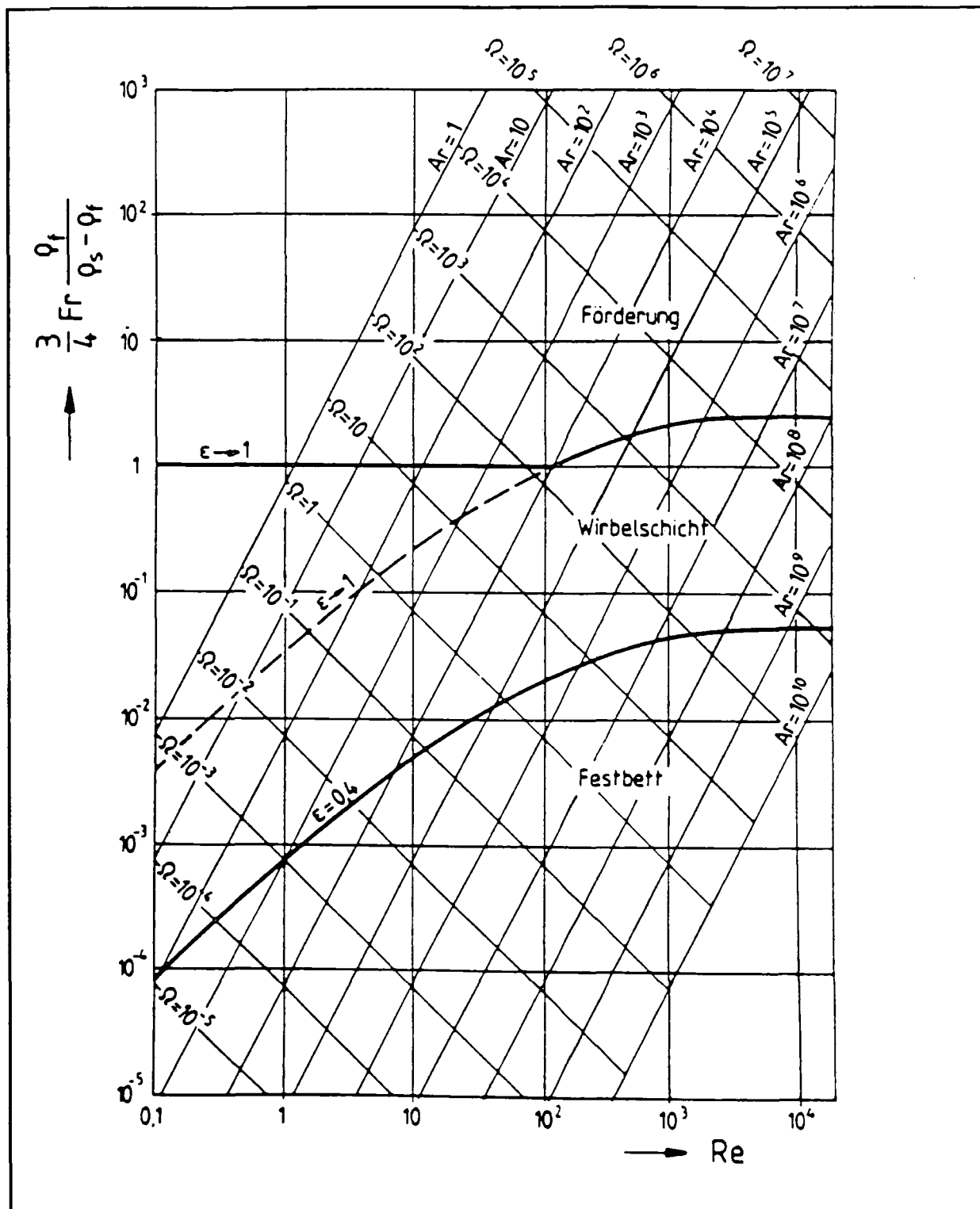


Abbildung 20: Zustandsdiagramm in Gas-/Feststoff-Reaktoren nach Reh
Bemerkungen: Re- und Fr-Zahl mit Bezug auf den Partikeldurchmesser

In der Tabelle 11 sind die hydrodynamisch relevanten Messwerte aus den Versuchen im untersuchten Gewebefilter zusammengestellt.

Versuchs-Nr.		V1	V2	V3	V4	V5
Volumenstrom	Bm ³ /h	4270	5870	3350	2670	3330
Temperatur	°C	133	124	114	115	115
Gasgeschwindigkeit v	m/s	11.86	16.31	9.31	7.42	9.25
kinematische Viskosität v	10 ⁶ m ² /s	26.76	25.77	24.68	24.79	24.79
Gasdichte ρ _G	kg/m ³	0.86	0.88	0.90	0.90	0.90
Reynoldszahl Re _K	[-]	2.7	3.8	2.3	1.8	2.2
Froudezahl Fr _K	[10 ⁶]	2.39	4.52	1.47	0.93	1.45
3/4 * Fr * ρ _G /(ρ _F - ρ _G)	[-]	2025	3913	1308	828	1289

Tabelle 11: Bestimmung der Froude- und Reynoldszahl im Umlenkreaktor des untersuchten Gewebefilters

Bemerkungen: Volumenstrom und Temperatur gemäss Tabellen im Anhang A5; Hydraulischer Durchmesser des Umlenkreaktors d_h = 0.18 m (L = 1.0 m, B = 0.1 m); Werte für die kinematische Viskosität und Gasdichte von Luft gemäss [VDI 1977]; Mittlerer Partikeldurchmesser d_p = 6 µm gemäss Anhang A2.2; Dichte ρ_F des Filterstaubes ρ_F = 760 kg/m³ (Anhang A5.9).

Der verhältnismässig geringe Partikeldurchmesser des Sorptionsmittel führt zu kleinen Reynoldszahlen und zu grossen Froudezahlen. Gemäss der Einteilung nach Reh finden demnach sämtliche Versuche im untersuchten Gewebefilter im Bereich der pneumatischen Förderung statt. Die Relativgeschwindigkeit und demnach der Stoffaustausch zwischen Gas und Feststoff ist daher deutlich geringer als z.B. im Bereich der Wirbelschicht.

Um in den Bereich der Wirbelschichtströmung zu gelangen, müsste die Gasgeschwindigkeit im Gewebefilter und der Partikeldurchmesser des Sorptionsmittel deutlich vermindert werden. Dies ist jedoch nicht möglich, da einerseits die Investitionskosten für das Filter enorm ansteigen würden und andererseits bei grösseren Partikeldurchmessern geringere Abscheidegrade insbesondere für HCl und SO₂ beobachtet werden (Kapitel 3.6).

A2 Eigenschaften von Sorptionsmitteln

A2.1 Geometrische Oberflächen verschiedener Sorptionsmittel

In der Tabelle 12 sind die gebräuchlichen Bezeichnungen und die geometrischen Oberflächen von einigen Sorptionsmitteln zusammengestellt.

	Oberfläche m ² /g	Quelle
Messwerte		
CaO ("Brannkalk")	1 - 3	1
Ca(OH) ₂ ("Wasserkalkhydrat", "Normalhydrat")	14 - 18	1
Ca(OH) ₂ ("Hydrat grosser Oberfläche")	35 - 45	1
Herdofenkoks (HOK)	300	
Aktivkohle	1300	3
Berechnete Werte		
Sorbalit mit 5 Gew.-% HOK	34	
Sorbalit mit 10 Gew.-% HOK	48	
Sorbalit mit 20 Gew.-% HOK	76	
Ca(OH) ₂ mit 5 Gew.-% Aktivkohle	84	

Tabelle 12: Spezifische Oberflächen einiger Adsorbentien

Bemerkungen: Die Berechnung der Oberfläche von Gemischen geht davon aus, dass die Gesamtoberfläche der Summe der Einzeloberflächen entspricht; Das verwendete Sorbalit besteht aus Gemisch aus Calciumhydroxid mit einer geometrischen Oberfläche von 20 m²/g und Herdofenkoks (HOK) mit einer Oberfläche von 300 m²/g (Anhang A2.3); Annahme Ca(OH)₂ mit Aktivkohle: geom. Oberfläche von Ca(OH)₂ sei 20 m²/g.

Quellen: 1 [Mehlmann 1988], 2 [Nethe 1990], 3 [Gans 1986]

Die calciumhaltigen Sorptionsmittel werden zur Absorption von sauren Bestandteilen im Abgas wie Chlor- und Fluorwasserstoff sowie von Schwefeldioxid verwendet. Die kohlehaltigen Sorptionsmittel dienen ausschliesslich der Adsorption von flüchtigen Schwermetallen wie Quecksilber und Cadmium sowie zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Dioxinen und Furanen.

Die geometrische Oberfläche von z.B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist im wesentlichen durch den Herstellungsprozess bedingt. Die Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit grosser Oberfläche anstelle von "Normalhydrat" kann den Sorptionsmittelverbrauch bei der trockenen Schadgasabsorption in einer Kehrichtverbrennungsanlage um bis zu 60% verringern [Mehlmann 1988].

Die kohlehaltigen Sorptionsmittel weisen deutlich höhere geometrische Oberflächen auf als die calciumhaltigen. Die Oberfläche ist durch die hohe Porosität bedingt, welche ebenfalls durch den Herstellungsprozess bestimmt ist [Kast 1988]. Die häufigsten Poren weisen Durchmesser im Bereich von einigen Moleküldurchmessern auf (Anhang A2.3). Aktivkohlen werden z.B. für folgende technische Adsorptionsprozesse verwendet [Kast 1988]:

- Lösungsmittelrückgewinnung (z.B. Kohlenwasserstoffe aus wässrigen Lösungen oder Gasen)
- Abwasserreinigung (Adsorption von biologisch schwer abbaubaren Stoffen aus Abwässern)
- Selektive Gastrennung mittels Druckwechsel-Adsorption (z.B. H_2 aus Koksofengas, O_2 aus Luft)
- Abluft- und Abgasreinigung (z.B. H_2S -Abscheidung aus Prozessabluft, Hg- und Dioxinabscheidung aus Abgasen von Verbrennungsanlagen)

Durch Zugabe von geringen Mengen Herdofenkoks oder Aktivkohle kann die Oberfläche von Kalkhydrat merklich vergrössert werden. Aktivkohle, welche z.B. zur Adsorption von organischen Halogenverbindungen verwendet werden, führen bei 4fach geringeren Anteilen als bei Herdofenkoks zu vergleichbaren Gesamtoberflächen. Für die Adsorption insbesondere von Kohlenwasserstoffen ist jedoch vor allem die Art des Adsorbens und das Mikro- und Mesoporenvolumen entscheidend (Anhang A2.3).

A2.2 Korngrössenverteilung von Sorbalit

Die Abbildung 21 zeigt die Korngrössenverteilung von Sorbalit mit zwei verschiedenen Gehalten an Herdofenkoks (HOK). Der mittlere Partikeldurchmesser der beiden Sorbalite beträgt rund 6 μm . In dieser Untersuchung wurde Sorbalit mit 7 Gew.-% HOK eingesetzt.

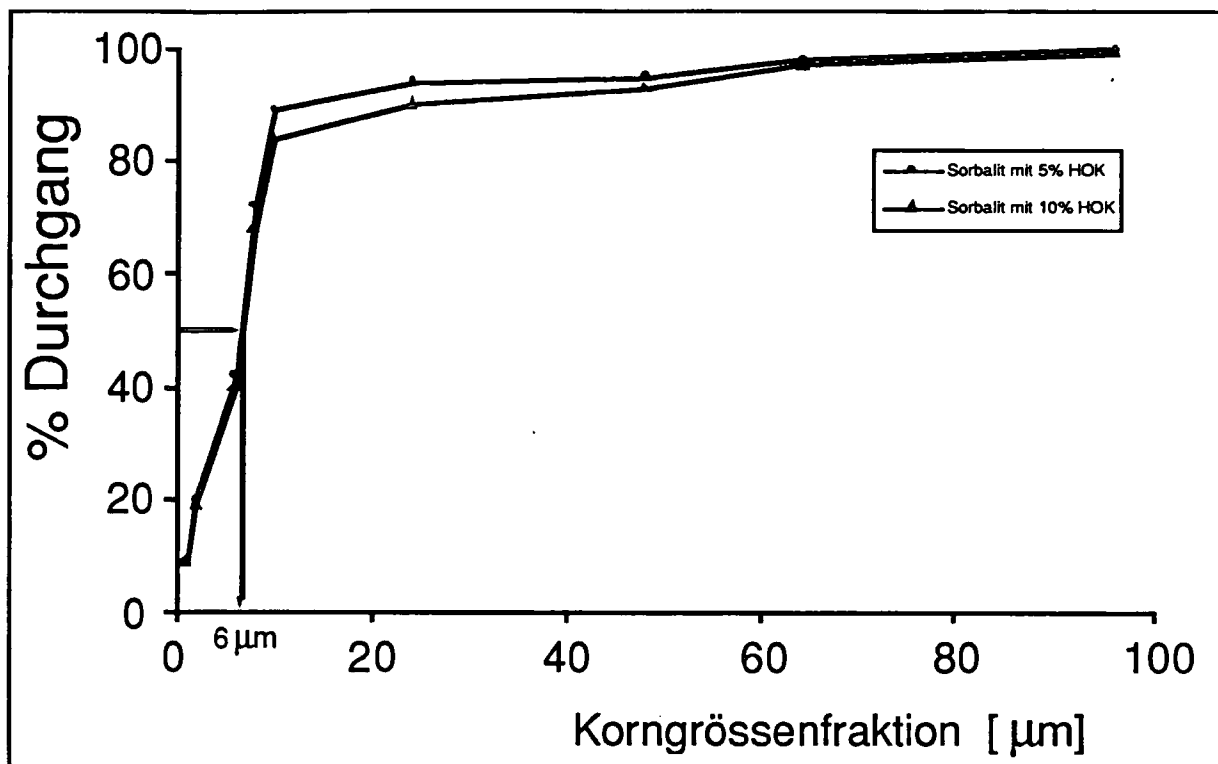


Abbildung 21: Korngrössenverteilung von Sorbalit mit 5 Gew.-% HOK und 10 Gew.-% HOK gemäss den Angaben der Lieferfirma (Märker Umwelttechnik GmbH, Harburg, Deutschland)

Um die Entmischung des Herdofenkoks aus dem Sorbalit zu verhindern, wird bei der Sorbalitherstellung der mittlere HOK-Partikeldurchmesser auf denjenigen von Calciumhydroxid abgestimmt. Die Beschreibung der Adsorptionskinetik geht von einem mittleren HOK-Partikeldurchmesser von 28 μm aus (Angabe gemäss der Lieferfirma Märker Umwelttechnik GmbH, Deutschland).

A2.3 Oberflächen und Porenvolumen von kohlehaltigen Adsorbentien

In der Tabelle 13 sind die Strukturdaten von handelsüblichen Aktivkohlen aufgeführt.

		Bereich der Werte
Gesamtoberfläche	m²/g	900 ..1200
Oberfläche der Mikroporen ($r < 10 \text{ \AA}$)	m ² /g	850 .. 1200
Oberfläche der Mesoporen ($10 \text{ \AA} < r < 250 \text{ \AA}$)	m ² /g	10 .. 20
Oberfläche der Makroporen ($r > 250 \text{ \AA}$)	m ² /g	10 .. 50
Gesamtporenvolumen	cm³/g	0.7 .. 1.1
Mikroporenvolumen ($r < 10 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	0.25 .. 0.5
Mesoporenvolumen ($10 \text{ \AA} < r < 250 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	0.05 .. 0.1
Makroporenvolumen ($r > 250 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	0.3 .. 0.5

Tabelle 13: Oberflächen und Porenvolumina von Aktivkohlen gemäss [Kast 1988]

Bemerkungen: r = mittlerer Porenradius; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

Rund 95% der geometrischen Oberfläche von Aktivkohlen entfallen auf den Anteil der Mikroporen. Die Mikroporen weisen Durchmesser von weniger als $20 \text{ \AA}$ auf. Das 2,3,7,8-TCDD weist einen Querschnitt von rund $10 \text{ \AA} \times 3 \text{ \AA}$ auf. Der Mikroporendurchmesser ist damit nur geringfügig grösser als der Durchmesser des Adsorptivs.

In der Tabelle 14 sind die vorhandenen Strukturdaten von Herdofenkoks zusammengestellt. Die Zahlenwerte wurden aus Literaturangaben abgeleitet und stimmen mit den Angaben vom HOK-Hersteller (Rheinbraun AG, Köln) bzw. vom Sorbalit-Lieferanten (Märker Umwelttechnik GmbH, Harburg) überein.

Die Gesamtoberfläche des Herdofenkoks ist geringer als diejenige von Aktivkohle. Das Volumen der Mikroporen (Radius $< 10 \text{ \AA}$) ist ebenfalls etwas geringer als bei Aktivkohle. Für die Adsorption von organischen Schadstoffen wie Dioxinen und Furanen ist jedoch vor allem das Mesoporenvolumen entscheidend. Das Mesoporenvolumen von HOK und Aktivkohle unterscheidet sich nur geringfügig [Nethe et al. 1994], so dass mit HOK vergleichbare PCDD/F-Abscheidegrade zu erwarten sind wie mit Aktivkohle.

		Bereich der Werte
Gesamtoberfläche	m²/g	300
Oberfläche der Mikroporen ($r < 10 \text{ \AA}$)	m ² /g	k.A.
Oberfläche der Mesoporen ($10 \text{ \AA} < r < 250 \text{ \AA}$)	m ² /g	k.A.
Oberfläche der Makroporen ($r > 250 \text{ \AA}$)	m ² /g	k.A.
Gesamtporenvolumen	cm³/g	1.5 .. 2
Mikroporenvolumen ($r < 10 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	< 0.04
Mesoporenvolumen ($10 \text{ \AA} < r < 250 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	0.40
Makroporenvolumen ($r > 250 \text{ \AA}$)	cm ³ /g	k.A.

Tabelle 14: Oberflächen und Porenvolumina von Herdofenkoks gemäss [Franke et al. 1977], [Nethe et al.1994]

Bemerkungen: r = mittlerer Porenradius; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; k.A. = keine Angabe; der Abbrand der Braunkohle beträgt 80%; Porenvolumen siehe Abbildung 23 und 24 (Anhang A3.1).

A3 Formeln und Zahlenwerte zur Berechnung von Adsorptionsisothermen nach Dubinin

A3.1 Bestimmung des Mikro/Mesoporenvolumens von Herdofenkoks

Die Berechnung der Adsorptionsisothermen von 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks erfordert die Kenntnis des Adsorptionsvolumens V_0 bei Sättigung. Das Adsorptionsvolumen V_0 gemäss der Dubinin-Gleichung kann in guter Näherung durch das Volumen der Mikro- und Mesoporen des Adsorbens ersetzt werden (Kapitel 4.2).

Das Porenvolumen, die BET-Oberfläche und damit auch die Adsorptionseigenschaften von Herdofenkoks sind von der Herstellungsart abhängig. Die Abbildung 22 zeigt die Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Braunkohleabbrand. Der Abbrand entspricht dabei dem Gewichtsverlust der rohen Braunkohle bei der thermischen Behandlung im Herdofen. Der Gewichtsabnahme stammt hauptsächlich aus dem Verlust von flüchtigen Bestandteilen der Braunkohle und von Wasser.

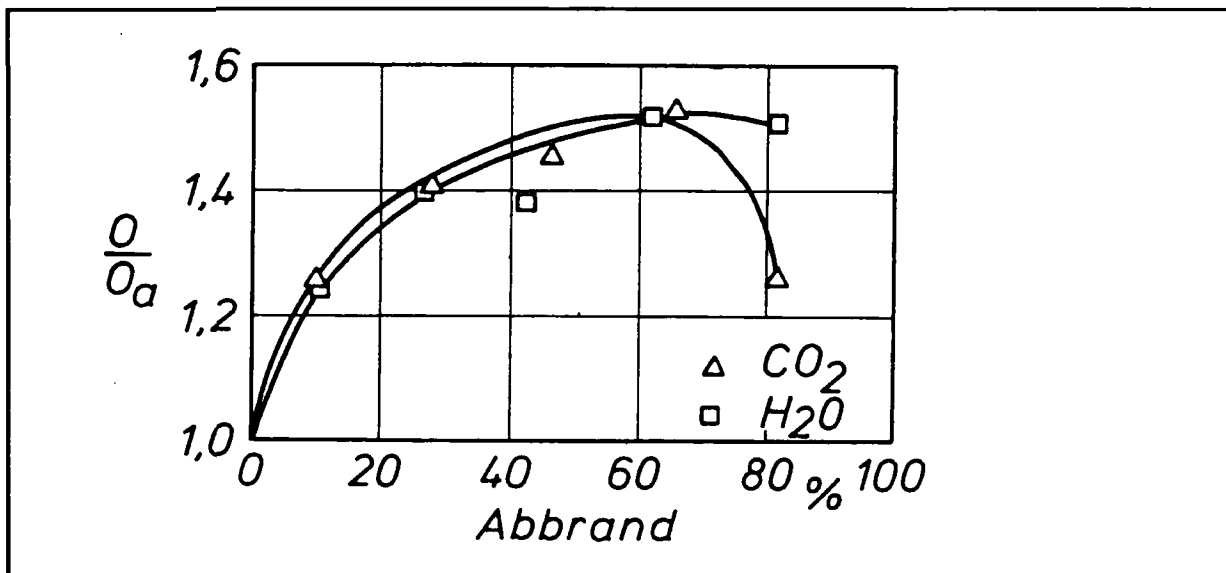


Abbildung 22: Verhältnis der BET-Oberflächen O/O_a in Abhängigkeit des Abbrandes bei der Herdofenkoks-Herstellung gemäss [Franke et al. 1977]

Bemerkung: BET-Oberfläche des Ausgangsmaterials beträgt $O_a = 253 \text{ m}^2/\text{g}$; Die HOK-Herstellung erfolgt in Gegenwart von Wasserdampf oder Kohlendioxid.

Gemäss den Angaben des Herdofenkoks-Herstellers (Rheinbraun, Deutschland) wird die Braunkohle zu rund 80% abgebrannt. Die BET-Oberfläche des Herdofenkoks beträgt nach Abbildung 22 demnach rund $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Zahlenwert stimmt mit den Angaben des Sorbalit-Vertreibers (Märker Umwelttechnik GmbH, Harburg, Deutschland) überein.

Die Abbildung 23 zeigt die Porenvolumenverteilung von verschieden stark abgebranntem Herdofenkoks in Abhängigkeit des Porenradius bei Radien bis rund 100 Å. Mit zunehmendem Abbrand nimmt das Porenvolumen deutlich zu.

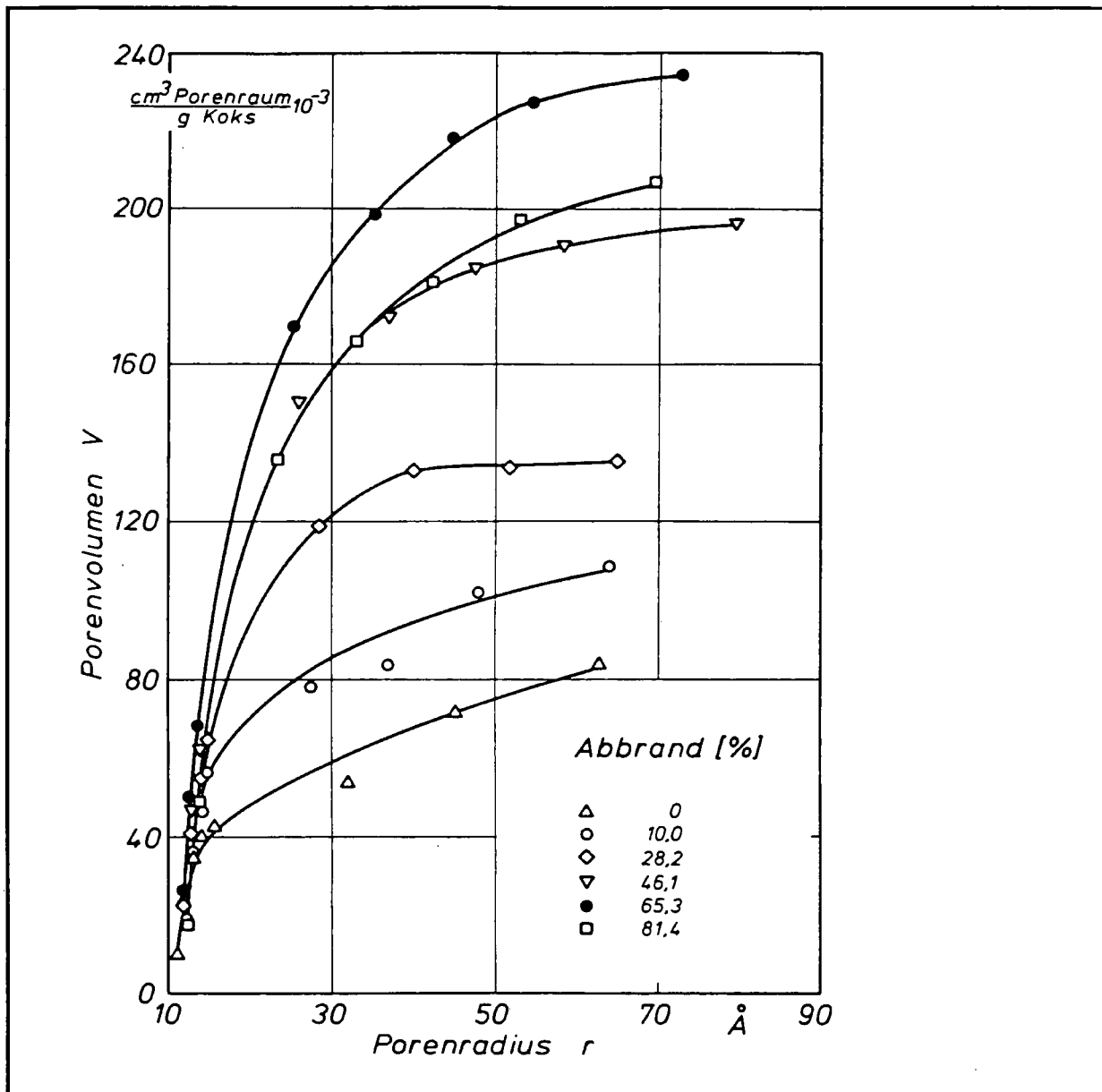


Abbildung 23: Integrale Porenvolumenverteilung von verschieden stark abgebranntem Herdofenkoks in Abhängigkeit des Porenradius (bis 100 Å) gemäss [Franke et al. 1977]

Bemerkung: Die Porenvolumenbestimmung erfolgt anhand von BET-Messungen mit N_2 ; die HOK-Herstellung erfolgt in Gegenwart Kohlendioxid; die Porenvolumen sind in Gegenwart von Kohlendioxid rund 10% grösser als in Gegenwart von Wasserdampf.

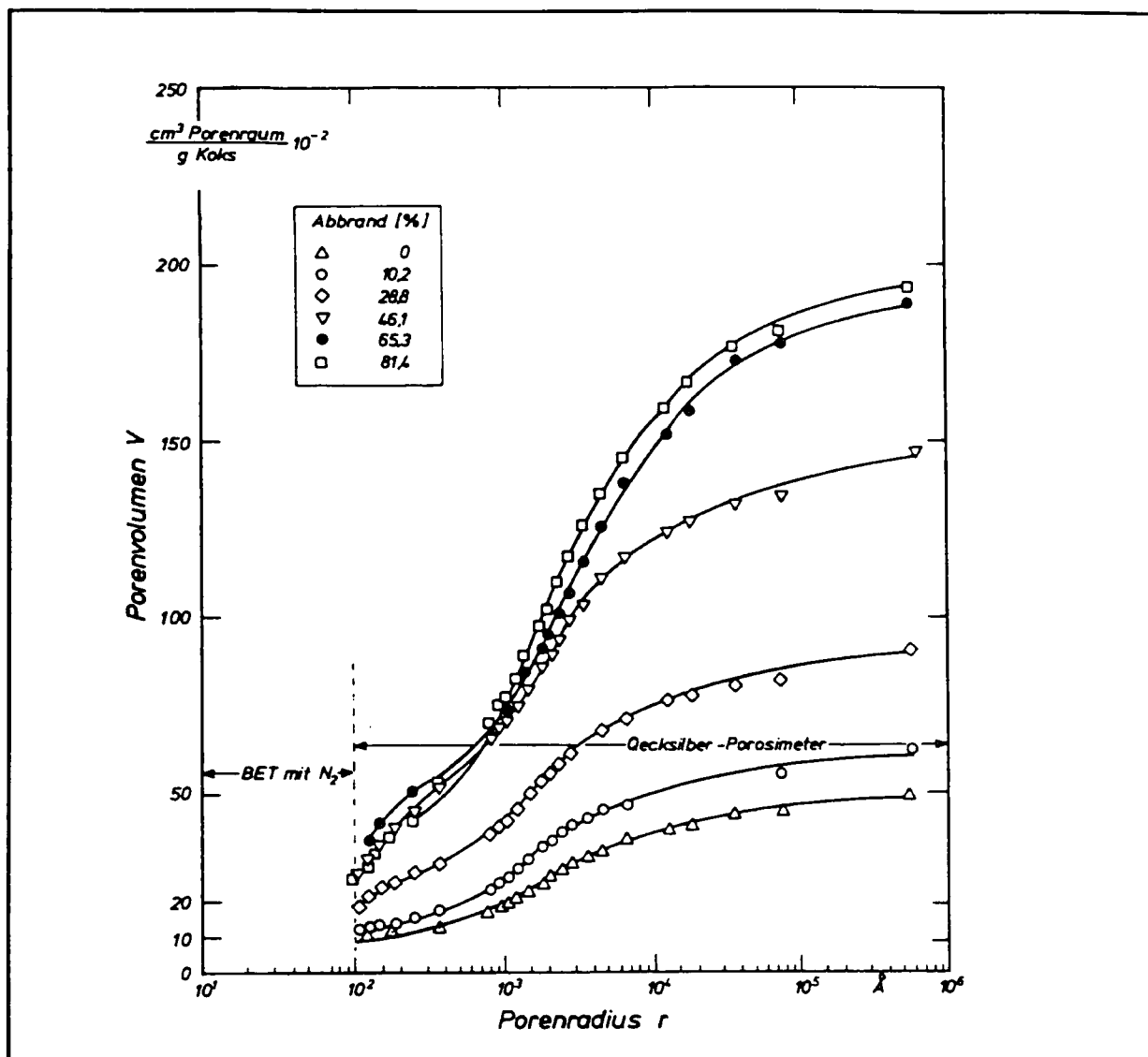


Abbildung 24: Integrale Porenvolumenverteilung von verschieden stark abgebranntem Herdofenkoks in Abhängigkeit des Porenradius (Porenradien von 100 Å bis 10⁶ Å) gemäss [Franke et al. 1977]

Bemerkung: Die Porenvolumenbestimmung erfolgt anhand von BET-Messungen mit N₂ und Quecksilberporosimetrie; die HOK-Herstellung erfolgt in Gegenwart Kohlendioxid; die HOK-Herstellung in Gegenwart Kohlendioxid führt bis zu einem Abbrand von 60% zu vergleichbaren Gesamtporenvolumen wie die Gegenwart von Wasserdampf; Bei einem 80%igen Abbrand liefert die HOK-Herstellung in Wasserdampf grössere Gesamtporenvolumen.

Gemäss den Porenvolumenverteilungen beträgt das Porenvolumen der Mikro- und Mesoporen (Porenradius < 250 Å) von Herdofenkoks bei der Herstellung mit Kohlendioxid oder Wasser zwischen 0.40 cm³/g und 0.45 cm³/g (Abbildung 24). [Nethe et al 1994] geben für HOK ein Mikro-/Mesoporenvolumen von 0.3 cm³/g bis 0.4 cm³/g an. Die Berechnungen der Adsorptionsgleichgewichtsdiagramme gehen von einem Porenvolumen V₀ = 0.40 cm³/g aus.

A3.2 Bestimmung der adsorbensspezifischen Konstanten B

Zur Berechnung der Adsorptionsisotherme nach Dubinin erfordert die Kenntnis der adsorbensspezifischen Konstanten B. Definitionsgemäss ist diese nur vom Adsorbens, nicht jedoch vom Adsorptiv abhängig. In der Literatur sind einige Werte von B für aktivierte Holzkohle und für Aktivkohle aufgeführt, für Herdofenkoks (HOK) sind jedoch keine Werte bekannt. Die adsorbensspezifische Konstante B für HOK muss daher abgeschätzt werden.

In [Dubinin 1965] sind für unterschiedlich aktivierte Holzkohlen die Konstanten B aus den Adsorptionsisothermen von Benzol aufgeführt. Die ermittelten Werte von B zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Adsorptionsvolumen V_0 , welches dem Porenvolumen der Mikro- und Mesoporen entspricht (Abbildung 25).

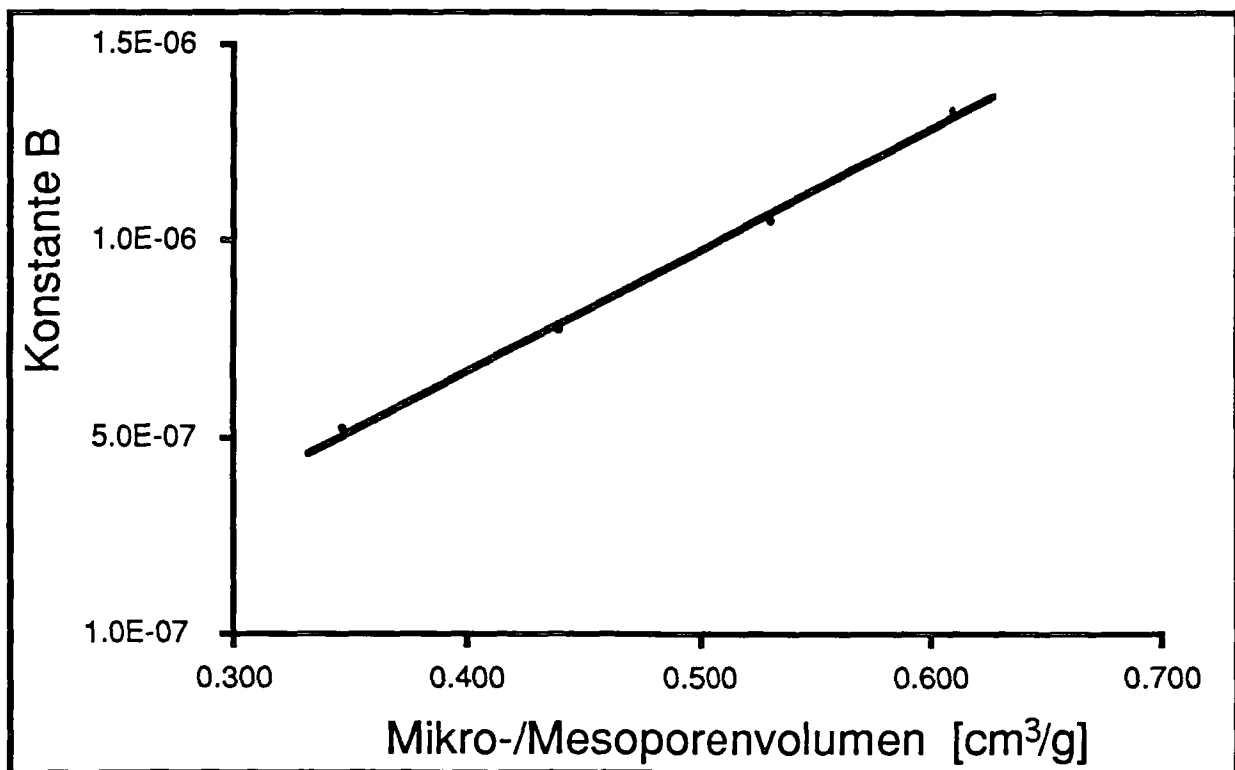


Abbildung 25: Adsorbensspezifische Konstante B in Abhängigkeit des Mikro-/Mesoporenvolumens V_0 gemäss den Angaben von [Dubinin 1965]

Bemerkung: Die Bestimmung von B erfolgt aus Versuchen zur Adsorption von Benzol auf verschieden aktivierter Holzkohle (Buche) gemäss der Dubinin-Gleichung.

[Gans 1986] bestimmte bei der Adsorption von organischen Kohlenwasserstoffen auf einer Aktivkohle zwei Werte der Konstante B zu $4.5 \cdot 10^{-7}$ und $5.3 \cdot 10^{-7}$. Der Autor gibt ein Porenvolumen (Porenradius $r < 75 \text{ \AA}$) von $V_0 = 0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ an. Gemäss Tabelle 13 (Anhang A2.3) weisen Aktivkohlen allerdings lediglich ein Porenvolumen ($r < 250 \text{ \AA}$) von $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ bis max.

0.6 cm³/g auf. [Nethe et al. 1994] geben für Aktivkohle und HOK ein Porenvolumen ($r < 250 \text{ \AA}$) von 0.3 cm³/g bis 0.4 cm³/g an. Sofern die Porenvolumenangabe von [Gans 1986] nicht zutreffend ist und das Mikro-/Mesoporenvolumen der Aktivkohle rund 0.4 cm³/g beträgt, weisen aktivierte Holzkohle und Aktivkohle vergleichbare Werte für die adsorbensspezifische Konstante B auf (Abbildung 25).

Zur Bestimmung der adsorbensspezifischen Konstanten B von Herdofenkoks werden folgenden Annahmen getroffen:

- Die Konstante B ist für alle kohlenstoffhaltigen Adsorbentien in gleichem Masse vom Mikroporenvolumen abhängig.
- Herdofenkoks weist identische Adsorptionseigenschaften auf wie aktivierte Holzkohle oder Aktivkohle.

Gemäss Anhang A2.3 beträgt das Mikroporenvolumen von Herdofenkoks $V_{o,HOK} = 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Porenradius $r < 250 \text{ \AA}$). Die adsorbensspezifische Konstante B von Herdofenkoks gemäss Abbildung 25 ergibt sich demnach zu $B_{HOK} = 6.6 \cdot 10^{-7}$.

A3.3 Bestimmung des adsorptivspezifischen Affinitätskoeffizienten β

Der adsorptivspezifische Affinitätskoeffizient β gemäss der Dubinin-Gleichung (Kapitel 4.2) ist von der Art des Adsorptivs abhängig, nicht jedoch von der Temperatur und der Porenstruktur des Adsorptivs.

Die Affinitätskoeffizienten β können aus physikalisch-chemischen Stoffdaten ermittelt werden. Die Berechnung kann anhand der elektronischen Polarisation, der Kelvin-Gleichung oder anhand des Parachors erfolgen. In jedem Falle ist jedoch eine Referenzsubstanz erforderlich. In dieser Untersuchung wird analog den Arbeiten von [Dubinin 1965] die Bestimmung von β aus dem Parachor mit Benzol als Vergleichssubstanz verwendet. Der Affinitätskoeffizient β steht mit dem Parachor in folgender Beziehung:

$$\beta = \frac{P}{P_0} \quad (31)$$

wobei P = Parachor des untersuchten Adsorptivs
 P_0 = Parachor der Referenzsubstanz Benzol

Der Parachor ist eine empirische Grösse und lautet [s.a. Landolt-Börnstein 1956]:

$$P = \frac{M}{\rho_l - \rho_d} \sigma^{1/4} \sim \frac{M}{\rho_l} \sigma^{1/4} \quad (32)$$

wobei M = Molekulargewicht des Stoffes [g/mol]
 ρ_l = Dichte der Flüssigkeit [g/cm³]
 ρ_d = Dichte des Dampfes bei gleicher Temperatur [g/cm³]
 σ = Oberflächenspannung [N/m]

Der Parachor von organischen Verbindungen lässt sich additiv aus Inkrementen von z.B. einzelner Atome und Bindungstypen zusammensetzen. Die Inkremente zur Bestimmung der Parachore wurden nach den Angaben von Sugden aus [Landolt-Börnstein 1956] entnommen (Tabelle 15).

Atom-Parachore.				Bindungs-Parachore.	
Element	nach Sugden [S 28a]	Element	nach Sugden [S 28a]		nach Sugden [S 28]
He	20,5	Cs	(150)	Kovalente Dreifachbindung	46,6
Ne	25,0	Be	37,8	Kovalente Doppelbindung	23,2
Ar	54,0	Ca	(68)	Einfache Kovalenz	0
H	17,1	Ba	(106)	Semipolare Doppelbindung	-1,6
O	20,0	Al	38,6		
F	25,7	Ti	45,3	Dreiring	16,7
Cl	54,3	Cr	53,7	Vierring	11,6
Br	68,0	Mo	(80)	Fünfring	8,5
J	91,0	W	(90)	Sechsring	6,1
S	48,2	Ni	(50)	Siebenring	4,6
Se	62,5	Os	80,4	Achtring	2,4
Te	79,4	Cu	(46)	CH ₂	39
N	12,5	Ag	63		
P	37,7	Au	61		
As	50,3	Zn	50,7		
Sb	66,0	Cd	(70)		
C	4,8	Hg	68,7		
Si	27,8	Ga	50		
B	16,4	Tl	64		
Li	(50)	Ge	(36)		
Na	(80)	Sn	56,7		
K	110	Pb	76,2		
Rb	(130)	Bi	(80)		

Tabelle 15: Atomare und strukturelle Inkremente nach Sugden zur Bestimmung des Parachors einer Verbindung gemäss [Landolt-Börnstein 1956]

Die Tabelle 16 enthält einige berechnete Parachore und Affinitätskoeffizienten sowie einen Vergleich von berechneten und experimentellen Affinitätskoeffizienten. Die rechnerisch bestimmten Affinitätskoeffizienten β stimmen mit experimentellen Werten im allgemeinen gut überein [Dubinin 1965].

Organische Verbindung	Parachor	β_{ber}	β_{exp}
Benzol C ₆ H ₆	207.1	1.00	1.00
n-Pentane C ₅ H ₁₂	229.1	1.11	1.08
Tetrafluorethylen C ₂ F ₄	119.6	0.58	0.59
Methylbromid CH ₃ Br	124.1	0.60	0.57
2,3,7,8-TCDD C ₁₂ H ₄ O ₂ Cl ₄	540.7	2.61	-
OCDD C ₁₂ O ₂ Cl ₈	689.5	3.33	-
OCDF C ₁₂ OC ₁₈	671.9	3.24	-

Tabelle 16: Berechnete Parachore und Affinitätskoeffizienten β für einige organische Verbindungen sowie Vergleich mit experimentell bestimmten Werten
Bemerkungen: Referenzsubstanz ist Benzol; Inkremente zur Bestimmung der Parachore gemäss Tabelle 15; Vergleich von berechneten (β_{ber}) und experimentellen (β_{exp}) Affinitätskoeffizienten gemäss [Dubinin 1965].

A3.4 Dampfdrucke von Dioxinen und Furanen

Von Dioxinen und Furanen liegen nur wenige Daten von physikalischen Eigenschaften vor. Die Tabelle 17 enthält einige Zahlenwerte. Die Angaben stammen aus verschiedenen Literaturziten und sind der Arbeit von [Wiesmüller 1990] entnommen.

Verbindung	T _m [°C]	T _b [°C]	Dampfdruck in Pa bei			
			50°C	75°C	100°C	125°C
2,3,7,8-TCDD	305	446	9.5 10 ⁻⁶	2.6 10 ⁻⁴	4.6 10 ⁻³	5.7 10 ⁻²
OCDD	330	510	1.3 10 ⁻⁸	7.2 10 ⁻⁷	2.4 10 ⁻⁵	5.1 10 ⁻⁴
OCDF	258	537	5.3 10 ⁻⁸	2.6 10 ⁻⁶	9.1 10 ⁻⁵	1.9 10 ⁻³

Tabelle 17: Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dampfdrucke einiger Dioxine und Furane gemäss [Wiesmüller 1990]

Bemerkungen: T_m = Schmelztemperatur; T_b = Siedetemperatur; 2,3,7,8-TCDD = 2,3,7,8-Tetra-Chlor-Dibenzo-p-Dioxin (= "Seveso-Dioxin"), OCDD = Octa-Chlor-Dibenzo-p-Dioxin, OCDF = Octa-Chlor-Dibenzo-Furan; 1 Pa = 10⁻⁵ bar; Ein 2,3,7,8-TCDD-Dampfdruck von 0.1 Pa entspricht einer Gleichgewichtskonzentration von 14.4 mg/Nm³.

Anhand der Dampfdrucke von 2,3,7,8-TCDD und unter Verwendung der integrierten Form der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

$$\ln \left(\frac{p}{p_o} \right) = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (34)$$

wobei	p	=	Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T	[Pa]
	p _o	=	Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T _o (p _o = 1.013 10 ⁵ Pa)	
	ΔH _v	=	Enthalpie des Phasenüberganges	[kJ/mol]
	R	=	Universelle Gaskonstante R = 8.314 J/(mol K)	
	T	=	Temperatur	[K]
	T _o	=	Temperatur des Phasenüberganges	[K]

werden die Enthalpie des Phasenüberganges zu ΔH_v = 121 kJ/mol und die entsprechende Temperatur zu T_o = 374°C ermittelt. Die aus den Dampfdrucken ermittelte Temperatur T_o weicht deutlich von der Schmelz- oder der Siedetemperaturangabe gemäss [Wiesmüller 1990] ab. Für die Berechnungen in diesem Bericht wird angenommen, dass die Schmelztemperatur des 2,3,7,8-TCDD bei 374°C und die Siedetemperatur bei 446°C liegt.

A4 Formeln und Zahlenwerte zur Beschreibung der Adsorptionskinetik

Die Beschreibung der Adsorptionskinetik von z.B. 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks (Kapitel 4.3) erfordert die Kenntnis von Diffusionskoeffizienten. Dabei ist zwischen dem Diffusionskoeffizienten D im Gasraum und dem effektiven Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{eff}$ im porösen Festkörper zu unterscheiden.

Von Dioxinen und Furanen sowie ähnlichen Stoffen sind jedoch keine Messwerte von Diffusionskoeffizienten bekannt. Die Diffusionskoeffizienten können jedoch anhand von empirischen Korrelationen berechnet werden. Eine eingehende Beschreibung der Methoden zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D ist z.B. in [Reid et al. 1977] zu finden. Die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{eff}$ erfordert die Kenntnis des Gasdiffusionskoeffizienten D und der Adsorptiveigenschaften.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgt für 2,3,7,8-TCDD in Luft.

A4.1 Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten in einem binären Gasgemisch ist z.B. mit der empirischen Gleichung von Fuller, Schettler und Giddings möglich [Reid et al. 1977]:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}}{P \left((\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_B^{1/3} \right)^2} \quad (35)$$

wobei	D_{AB}	=	Binärer Diffusionskoeffizient von A in B	[cm ² /s]
	M_A, M_B	=	Molekulargewicht des Stoffes A bzw. B	[g/mol]
	T	=	Temperatur	[K]
	P	=	Druck	[atm]
	$(\Sigma v)_A$	=	sog. Diffusionsvolumen des Stoffes A	[-]

Die Bestimmung der Diffusionsvolumen (Σv) erfolgt durch Addition von atomaren und strukturellen Inkrementen gemäss Tabelle 18.

Tabelle 18: Atomare und strukturelle Inkremente zur Bestimmung des Diffusionsvolumens (Σv) (s. [Reid et al. 1977])

Atomic and Structural Diffusion-Volume Increments v			
C	16.5	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17.0
O	5.48	Aromatic ring	-20.2
(N)	5.69	Heterocyclic ring	-20.2
Diffusion Volumes for Simple Molecules Σv			
H ₂	7.07	CO	18.9
D ₂	6.70	CO ₂	26.9
He	2.88	N ₂ O	35.9
N ₂	17.9	NH ₃	14.9
O ₂	16.6	H ₂ O	12.7
Air	20.1	(CCl ₂ F ₂)	114.8
Ar	16.1	(SF ₆)	69.7
Kr	22.8	(Cl ₄)	37.7
(Xe)	37.9	(Br ₂)	67.2
		(SO ₂)	41.1

†Parentheses indicate that the value listed is based on only a few data points.

Eine weitere Berechnungsmöglichkeit des Diffusionskoeffizienten D_{AB} ist mit der modifizierten Chapman–Enskog Gleichung möglich [Reid et al. 1977]:

$$D_{AB} = (2.17 - 5.0 \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}) 10^{-3} T^{1.5} \frac{\sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (36)$$

wobei	D_{AB}	=	Binärer Diffusionskoeffizient von A in B	[cm ² /s]
	M_A, M_B	=	Molekulargewicht des Stoffes A bzw. B	[g/mol]
	T	=	Temperatur	[K]
	P	=	Druck	[atm]
	σ_{AB}	=	charakteristische Länge	[Å]
	Ω_D	=	Diffusionskollisionsintegral	[-]

Die Bestimmung des sog. Diffusionskollisionsintegral Ω_D ist anhand einer empirischen Gleichung möglich, welche u.a. das Lennard-Jones Potential ϵ_{AB} des binären Gemisches erfordert ([Reid et al. 1977]):

$$\Omega_D = \frac{1.0604}{T^* 0.1561} + \frac{0.1930}{e^{(0.4764 T^*)}} + \frac{1.0359}{e^{(1.530 T^*)}} + \frac{1.7647}{e^{(3.894 T^*)}} \quad (37)$$

wobei	T^*	=	dimensionslose Temperatur ($T^* = \frac{k T}{\epsilon_{AB}}$)	[-]
	k	=	Boltzmann-Konstante	[1.3807 10 ⁻²³ J/K]
	ϵ_{AB}	=	Lennard-Jones Potential des binären Gemisches	[J]

Für binäre Gemische können für die charakteristische Länge σ_{AB} und das Lennard-Jones Potential ϵ_{AB} folgende Approximationen verwendet werden:

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{0.5} \quad (38)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (39)$$

Die charakteristische Länge σ und das Lennard-Jones Potential ϵ der Einzelstoffe kann wiederum mittels empirischer Gleichungen bestimmt werden. Die entsprechenden Formeln lauten [Reid et al. 1977]:

$$\epsilon/k = 1.15 T_b \quad (40)$$

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3} \quad (41)$$

wobei	k	=	Boltzmann-Konstante	[1.3807 10 ⁻²³ J/K]
	V _b	=	Molvolumen des flüssigen Stoffes i	[cm ³ /mol]
	T _b	=	Siedetemperatur des Stoffes i	[K]

Die Siedetemperatur von 2,3,7,8-TCDD beträgt vermutlich 446°C (Anhang A3.4). Die Bestimmung des Molvolumens ist durch Summation von atomaren und strukturellen Inkrementen gemäss LeBas möglich (Tabelle 19).

Tabelle 19: Volumeninkremente zur Bestimmung des Molvolumens V_b
Bemerkungen: In dieser Untersuchung werden die LeBas-Inkremente verwendet; Die berechneten Molvolumen weichen im Mittel um 3 bis 4% von den experimentellen Werten ab.

	Increment, cm ³ ·g-mol	
	Schroeder	Le Bas†
Carbon	7	14.8
Hydrogen	7	3.7
Oxygen (except as noted below)	7	7.4
In methyl esters and ethers		9.1
In ethyl esters and ethers		9.9
In higher esters and ethers		11.0
In acids		12.0
Joined to S, P, N		8.3
Nitrogen	7	
Doubly bonded		15.6
In primary amines		10.5
In secondary amines		12.0
Bromine	31.5	27
Chlorine	24.5	24.6
Fluorine	10.5	8.7
Iodine	38.5	37
Sulfur	21	25.6
Ring, three-membered	-7	-6.0
Four-membered	-7	-8.5
Five-membered	-7	-11.5
Six-membered	-7	-15.0
Naphthalene	-7	-30.0
Anthracene	-7	-47.5
Double bond between carbon atoms	7	
Triple bond between carbon atoms	14	

†The additive-volume procedure should not be used for simple molecules. The following approximate values are employed in estimating diffusion coefficients by the methods of Chap. 11: H₂, 14.3; O₂, 25.6; N₂, 31.2; air, 29.9; CO, 30.7; CO₂, 34.0; SO₂, 44.8; NO, 23.6; N₂O, 36.4; NH₃, 25.8; H₂O, 18.9; H₂S, 32.9; COS, 51.5; Cl₂, 48.4; Br₂, 53.2; I₂, 71.5.

In der Abbildung 26 sind die nach den Gleichungen 35 und 36 bestimmten binären Diffusionskoeffizienten D von 2,3,7,8-TCDD in Luft dargestellt.

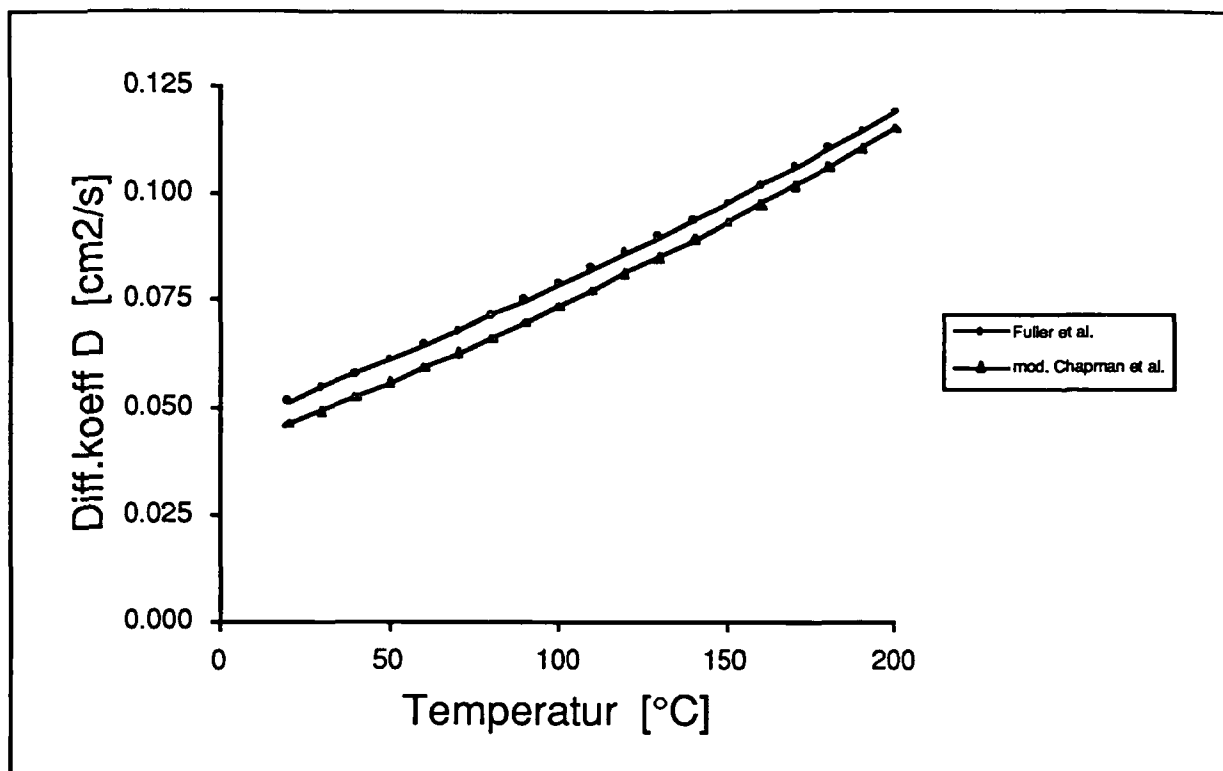


Abbildung 26: Berechnete Diffusionskoeffizienten D von 2,3,7,8-TCDD in Luft bei Temperaturen zwischen 25°C und 200°C

Die beiden Berechnungsmethoden ergeben Diffusionskoeffizienten, welche sich nur geringfügig unterscheiden. Der mittlere Diffusionskoeffizient bei einer Temperatur von 120°C beträgt $D = 8.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A4.2 Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{eff}$ eines Gases in einem porösen Festkörper wird z.B. von [Gans 1986] folgende Gleichung angegeben:

$$\mathcal{D}_{eff} = \frac{\epsilon_K D}{\epsilon_K + \rho_K f'(c)} \quad (42)$$

wobei	ϵ_K	=	Porosität des Adsorbenskornes (Annahme: $\epsilon_K \sim 0.6$ ¹¹)	[-]
	D	=	Gasdiffusionskoeffizient	[cm ² /s]
	ρ_K	=	scheinbare Dichte des Adsorbenskorns ($\rho_K \sim 0.8$ ¹²)	[g/cm ³]
	$f'(c)$	=	1. Ableitung $\delta X / \delta c$ der Adsorptionsisothermen $X = f(c)$ bei der Adsorptivkonzentration c	[cm ³ /g]

In der Gleichung 42 ist die 1. Ableitung der Adsorptionsisothermen enthalten, welche in der Regel konzentrationsabhängig sind. Die Konzentrationsabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{eff}$ ist in der Abbildung 27 dargestellt. Die Bestimmung des Gasdiffusionskoeffizienten D erfolgt dabei gemäss den Angaben in Anhang A4.1, diejenige der Adsorptionsisotherme mittels der Dubinin-Gleichung (Gleichung 19, Kapitel 4.2). Die Ableitung der Adsorptionsisothermen wird rechnerisch ermittelt.

Zur Beschreibung der Adsorptionskinetik sind in der Regel nur für konstante Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten mathematische Lösungen bekannt. Bei konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{eff}$ kann die Adsorptionskinetik mit diesen Lösungen daher nur in einem begrenzten Konzentrationsverlauf beschrieben werden, in welchem der Diffusionskoeffizient nicht allzu stark variiert. Dies scheint für die Abscheidung z.B. von 2,3,7,8-TCDD einigermaßen der Fall zu sein, da die Konzentrationen ($< 1 \text{ ng/Nm}^3$) und die Adsorbensbeladungen sehr gering sind. Die untersuchte Altholz-Filterasche weist eine HOK-Beladung mit 2,3,7,8-TCDD von rund 0.04 ng/mg auf (Tabelle 5, Kapitel 6.3.2.1), im thermodynamischen Gleichgewicht kann Herdofenkoks hingegen bei 120°C rund 40 ng/mg adsorbieren (Kapitel 4.2).

Gemäss der Abbildung 27 beträgt der über den Beladungsbereich von 0.002 bis 0.04 ng/mg gemittelte effektive Diffusionskoeffizient $\mathcal{D}_{eff}$ von 2,3,7,8-TCDD rund $5.7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$.

¹¹ Die Porositäten ϵ_K von Aktivkohlen betragen gemäss [Gans 1986] zwischen 0.56 und 0.65.

¹² Die Bestimmung der scheinbaren Dichte erfolgt gemäss $\rho_K = \rho (1 - \epsilon_K)$. Die wahre Dichte von Aktivkohle beträgt gemäss [Kast 1988] $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$.

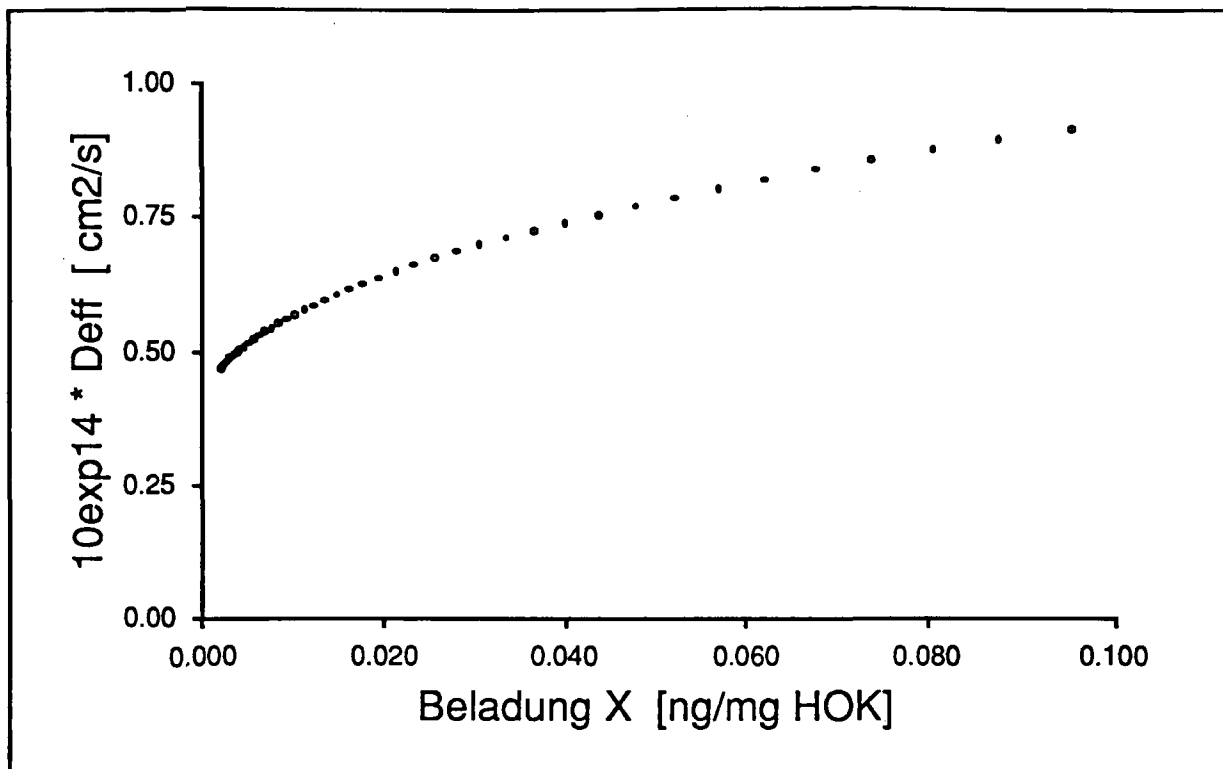


Abbildung 27: Konzentrationsabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{eff}$ von 2,3,7,8-TCDD bei einer Temperatur von 120°C gemäss Gleichung 42

Bemerkungen: Porosität des Adsorbenskornes $\varepsilon_K \sim 0.6$; Binärer Diffusionskoeffizient $D = 8.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Abbildung 26); scheinbare Dichte $\rho_K \sim 0.8$.

A5 Auswertung der Versuche

A5.1 Berechnungsformeln und allg. Bemerkungen

Berechnungsformeln

$$\text{Filterflächenbelastung} = \frac{\text{Betriebsvolumenstrom}}{\text{Filterfläche}} \quad [\text{Bm}^3/(\text{h m}^2)]$$

$$\text{Abscheidegrad des Stoffes } i = \frac{\text{Rohgasgehalt} - \text{Reingasgehalt}}{\text{Rohgasgehalt}} \cdot 100\% \quad [\%]$$

wobei i = HCl, SO₂ oder PCDD/F

Die Bestimmung des PCDD/F-Abscheidegrades erfolgt mit den TE-Gehalten im Abgas (ng TE/Nm³), welche aus den Einzeltoxizitäten der 17 relevanten Dioxin- und Furanisomere ermittelt werden. Basis für die Berechnung der TE-Gehalte bilden die Gehalte der Einzelisomere im Abgas (ng/Nm³) und die entsprechenden Toxizitätsfaktoren I-TEF gemäss NATO/CCMS (ng TE/ng; I-TEF in Anhang A5.10).

Allgemeine Bemerkungen

- Vor den HCl- und SO₂-Messungen im Roh- und Reingas wurde das Gewebefilter mit den geänderten Filterparametern während einiger Tagen betrieben (Anhang A6). Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die gewählten Einstellungen einen Praxisbetrieb ermöglichen und sich der Filterstaub einigermaßen in einem 'Gleichgewichtszustand' befindet.
- Die HCl- und SO₂-Probenahme erfolgte nasschemisch gemäss den 'Empfehlungen über die Emissionsmessungen von Luftfremdstoffen bei stationären Anlagen' (BUWAL, Sept. 82, Anhang 21). Als Lösungsmittel wird 0.1 N Natronlauge unter Zusatz von H₂O₂ als Oxidationsmittel für SO₂ eingesetzt (SO₂ oxidiert zu Sulfat). Bei der Probenahme werden die partikelgebundenen Chloride und Sulfate miterfasst, da keine vorgängige Partikelabscheidung vorgesehen ist.
- Vor den Versuchen ohne Sorptionsmittel wurde der gesamte Filterstaub (ca. 60 kg) aus dem Filtergehäuse entfernt. Das zu Versuchszwecken eingesetzte Sorbalit wurde rund 100 Betriebsstunden nach dem Versuch ohne Sorptionsmittel zugegeben (total 9.2 kg Sorbalit entsprechend 95 g/h).
- Die Filterfläche des untersuchten Gewebefilters beträgt 73 m².

- Luftüberschuss λ : Der in den folgenden Unterkapiteln angegebene Luftüberschuss wurde im Reingas nach dem Gewebefilter gemessen. Vor dem Gewebefilter und vor der Rohgasprobenahmestelle tritt Falschluftein. Der Falschlufteanteil beträgt etwa 50% (Anhang A5.8). Der Luftüberschuss vor der Abgasverdünnung ist entsprechend geringer.
- Formelgewicht von Calciumhydroxid Ca(OH)_2 : 74.09 g/mol. Calciumanteil: 54.1 Gew.-%. Pro Mol Calciumhydroxid können maximal 2 Mol Chlorwasserstoff und 1 Mol Schwefeldioxid bzw. Schwefeltrioxid (SO_3 ; entsteht durch Teiloxidation von SO_2 mit Luft) angelagert werden.
- Formelgewicht von Chlorwasserstoff: 36.46 g/mol. Chloranteil: 97.2 Gew.-%.
- Formelgewicht von Schwefeldioxid: 64.06 g/mol. Chloranteil: 50.0 Gew.-%.
- Die Bestimmung des Sorptionsmittelüberschusses (= Verhältnis von Calciumangebot zu Calciumbedarf; Dimension: mol/mol) erfolgt nur anhand der HCl-Frachten. Die SO_2 -Frachten werden nicht berücksichtigt.

A5.2 Versuch 1: Kalkhydrat bei üblichen Betriebsparametern

Versuchsdurchführung: 2.2.1994

Bemerkungen zum Versuch:

- Zu diesem Zeitpunkt der Versuche war die kontinuierliche Temperaturmessung nach dem Gewebefilter noch nicht in Betrieb. Die Differenz zwischen der Rohgastemperatur und der Filtertemperatur beträgt im Mittel 20°C.
- Inbetriebnahme der Feuerung um 08:15 Uhr
- HCl- und SO₂-Messungen von 08:50 bis 12:50 Uhr.
- Wegen des hohen Differenzdruckes über dem Gewebefilter von rund 17 mbar erfolgt die Abreinigung der Filterschläuche anhand des Zeitintervalles T14 anstatt T13 (Anhang A6.1).

Parameter	
Luftüberschuss λ (nach Falschlufzutritt)	4.67
HCl-Gehalt im Rohgas	16.9 mg/Nm ³
HCl-Gehalt im Reingas	4.2 mg/Nm ³
HCl-Abscheidegrad	75.1 %
SO ₂ -Gehalt im Rohgas	27.5 mg/Nm ³
SO ₂ -Gehalt im Reingas	15.7 mg/Nm ³
SO₂-Abscheidegrad	42.9 %
Abgasvolumenstrom feucht	2875 Nm ³ /h
Berechnete Abgasfeuchte f	4.4 Vol.-%
Abgasvolumenstrom trocken	2750 Nm ³ /h
Mittlere Filtertemperatur	133 °C
Betriebsvolumenstrom	4270 Bm ³ /h
Filterflächenbelastung	59 Bm ³ /(h m ²)
Mittlerer Differenzdruck über Filter	17 mbar
Intervall für Filterkuchenabreinigung	3 min
Sorptionsmittel	Calciumhydroxid
Sorptionsmittelmenge	280 g/h
HCl-Fracht im Rohgas	46.4 g/h

Tabelle 20: Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 1)
 Bemerkungen: Nasschemische HCl- und SO₂-Probenahme ohne vorgängige Staubabscheidung; HCl- und SO₂-Gehalte bei trockenem Abgas; HCl- und SO₂-Gehalte sowie Volumenströme ohne O₂-Bezug; Berechnete Abgasfeuchte gemäss Anhang A5.7

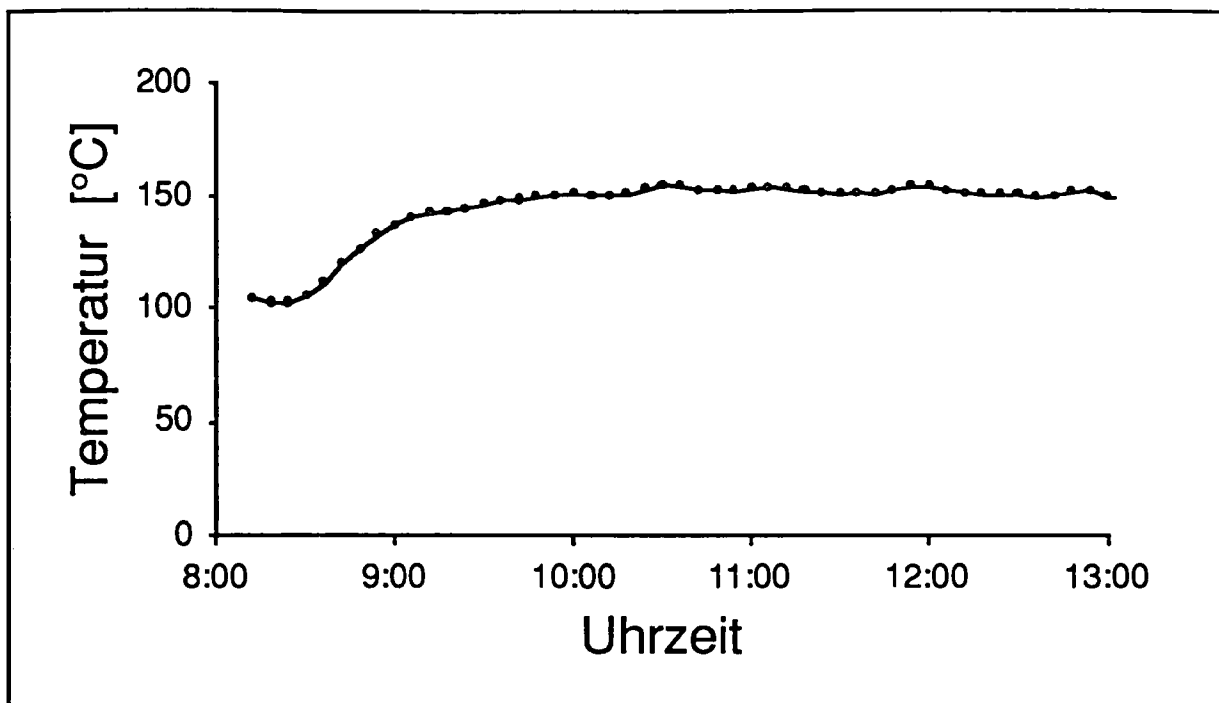


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 1)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 08:15 Uhr; HCl- und SO₂-Messungen von 08:50 bis 12:50 Uhr.

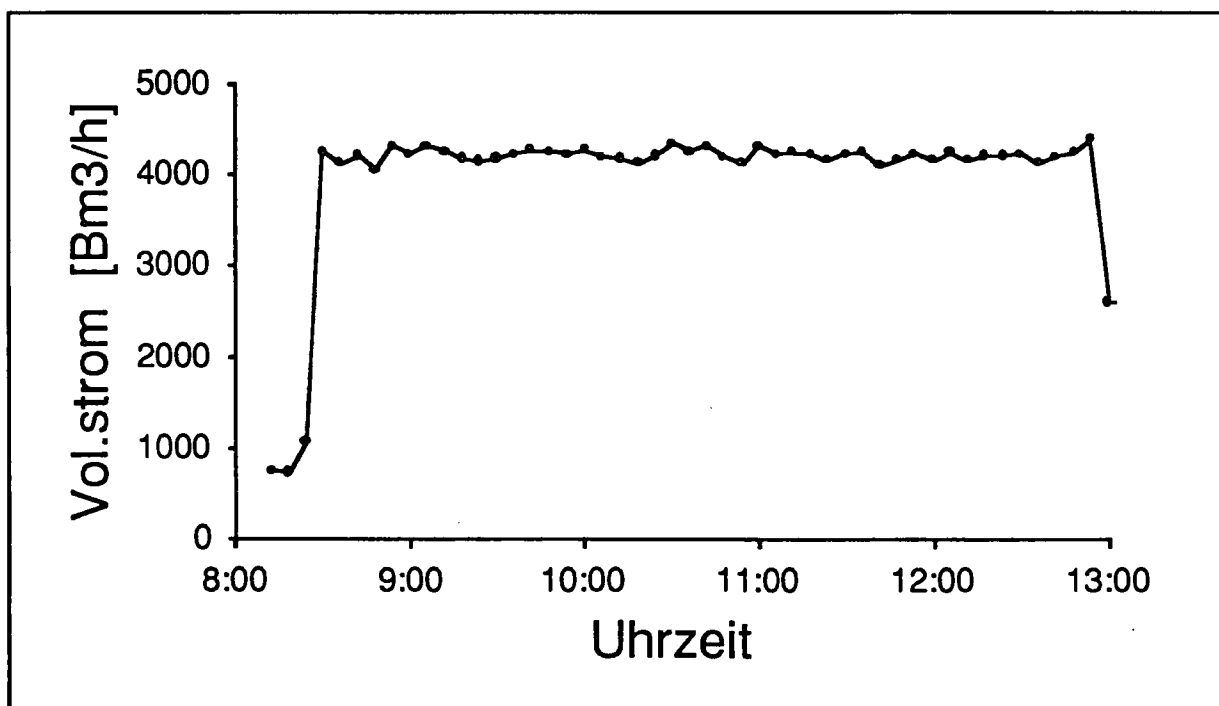


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 1)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 08:15 Uhr; HCl- und SO₂-Messungen von 08:50 bis 12:50 Uhr.

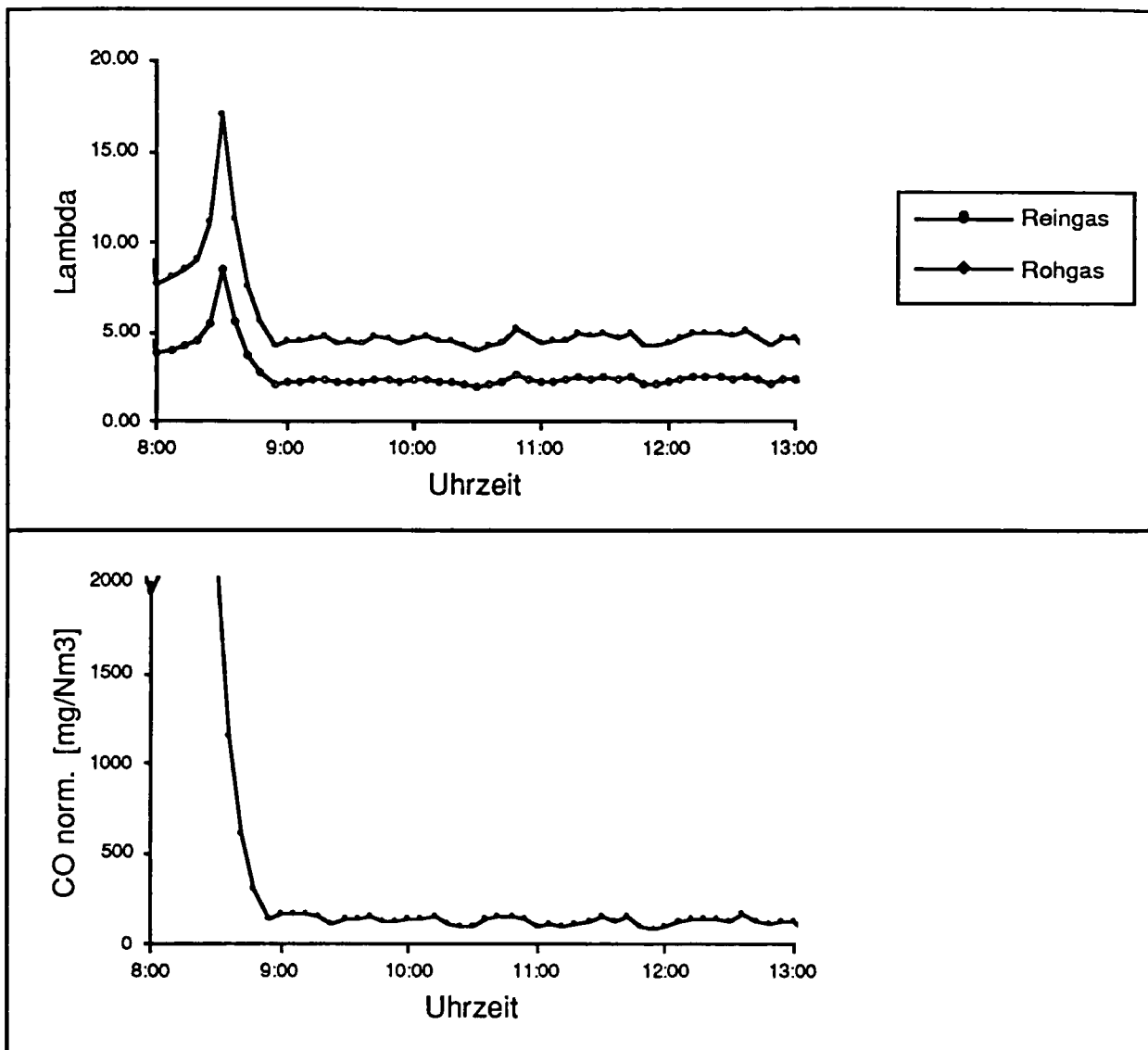


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 1 (2.2.1994)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 08:15 Uhr; HCl- und SO₂-Messungen von 08:50 bis 12:50 Uhr; CO bei 11 Vol.-% O₂.

Mittelwerte: $\lambda_m = 4.67$ (gemessen bei Messstelle 3) und

$\lambda_c = 2.34$ (Rohgas vor Falschlufzutritt, berechnet gem. Anhang A5.8)

CO: 140 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂)

A5.3 Versuch 2: Ohne Sorptionsmittel

Versuchsdurchführung: 24.2.1994

Bemerkungen zum Versuch:

- Das Ascheaustragsystem und der Aschebunker des Gewebefilters wurden am 17.2.94 vollständig gereinigt. Dabei fielen im Bunker rund 60 kg Filterasche an. Zwischen der Filterreinigung und dem Versuch V2 war das Gewebefilter während 104 Stunden im Betrieb (keine Additivzugabe). Die Aschemenge nahm dabei um 54 kg zu, so dass die Aschemengen im Gewebefilter wiederum den ursprünglichen Werten entsprechen.
- Inbetriebnahme der Feuerung um 08:50 Uhr
- HCl- und SO₂-Messungen von 09:10 bis 13:10 Uhr.
- Wegen des hohen Differenzdruckes über dem Gewebefilter von rund 20 mbar erfolgt die Abreinigung der Filterschläuche anhand des Zeitintervalles T14 anstatt T13 (Anhang A6.1).

Parameter	
Luftüberschuss λ (nach Falschlufztutritt)	6.82
HCl-Gehalt im Rohgas	12.2 mg/Nm ³
HCl-Gehalt im Reingas	3.5 mg/Nm ³
HCl-Abscheidegrad	71.3 %
SO ₂ -Gehalt im Rohgas	21.2 mg/Nm ³
SO ₂ -Gehalt im Reingas	12.2 mg/Nm ³
SO₂-Abscheidegrad	52.5 %
Abgasvolumenstrom feucht	4040 Nm ³ /h
Berechnete Abgasfeuchte	3.2 Vol.-%
Abgasvolumenstrom trocken	3910 Nm ³ /h
Mittlere Filtertemperatur	124 °C
Betriebsvolumenstrom	5870 Bm ³ /h
Filterflächenbelastung	80 Bm ³ /(h m ²)
Mittlerer Differenzdruck über Filter	20 mbar
Intervall für Filterkuchenabreinigung	18 min
Sorptionsmittel	ohne
Sorptionsmittelmenge	0 g/h
HCl-Fracht im Rohgas	47.7 g/h

Tabelle 21: Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 2)
 Bemerkungen: Nasschemische HCl- und SO₂-Probenahme ohne vorgängige Staubabscheidung; HCl- und SO₂-Gehalte bei trockenem Abgas; HCl- und SO₂-Gehalte sowie Volumenströme ohne O₂-Bezug; Berechnete Abgasfeuchte gemäss Anhang A5.7

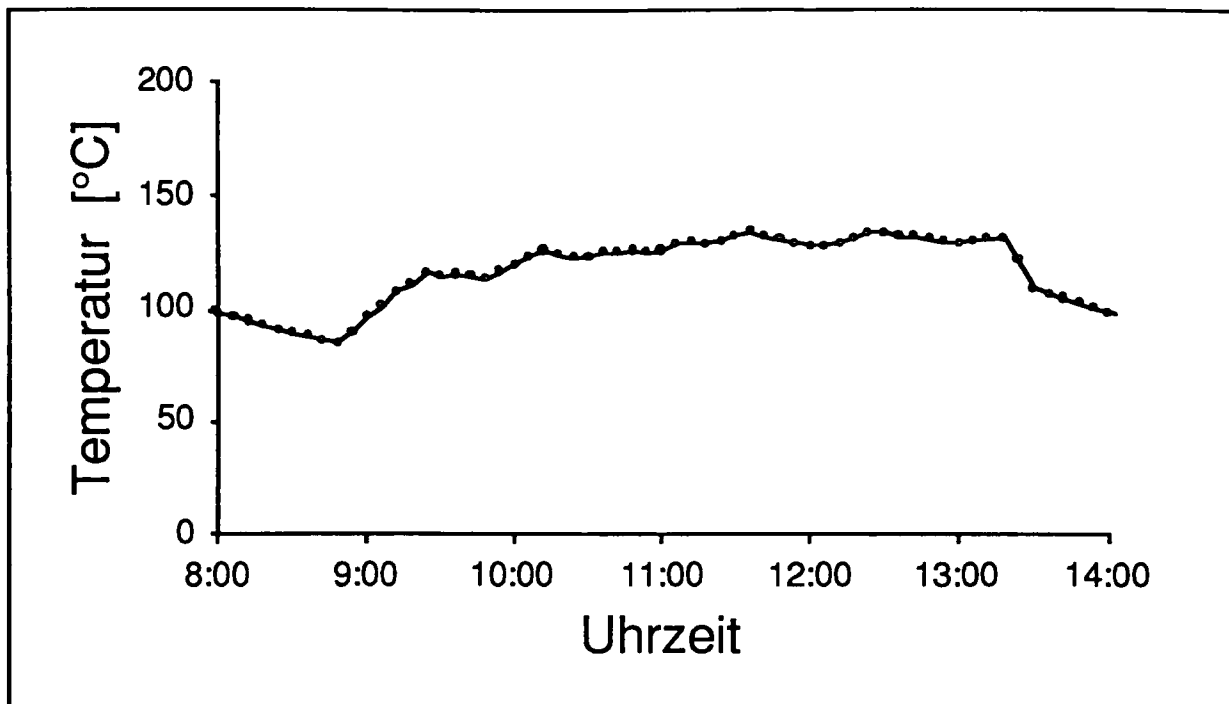


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 2)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 08:50 Uhr; Messungen von 09:10 bis 13:10 Uhr.

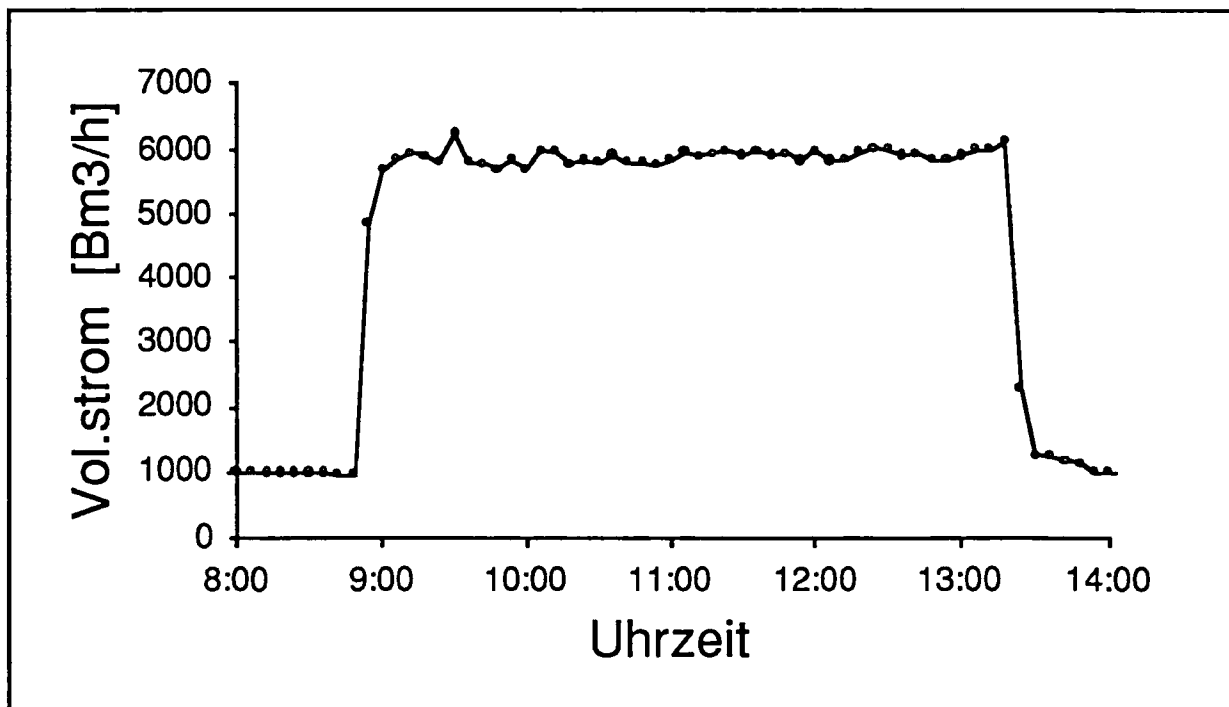


Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 2)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 08:50 Uhr; Messungen von 09:10 bis 13:10 Uhr.

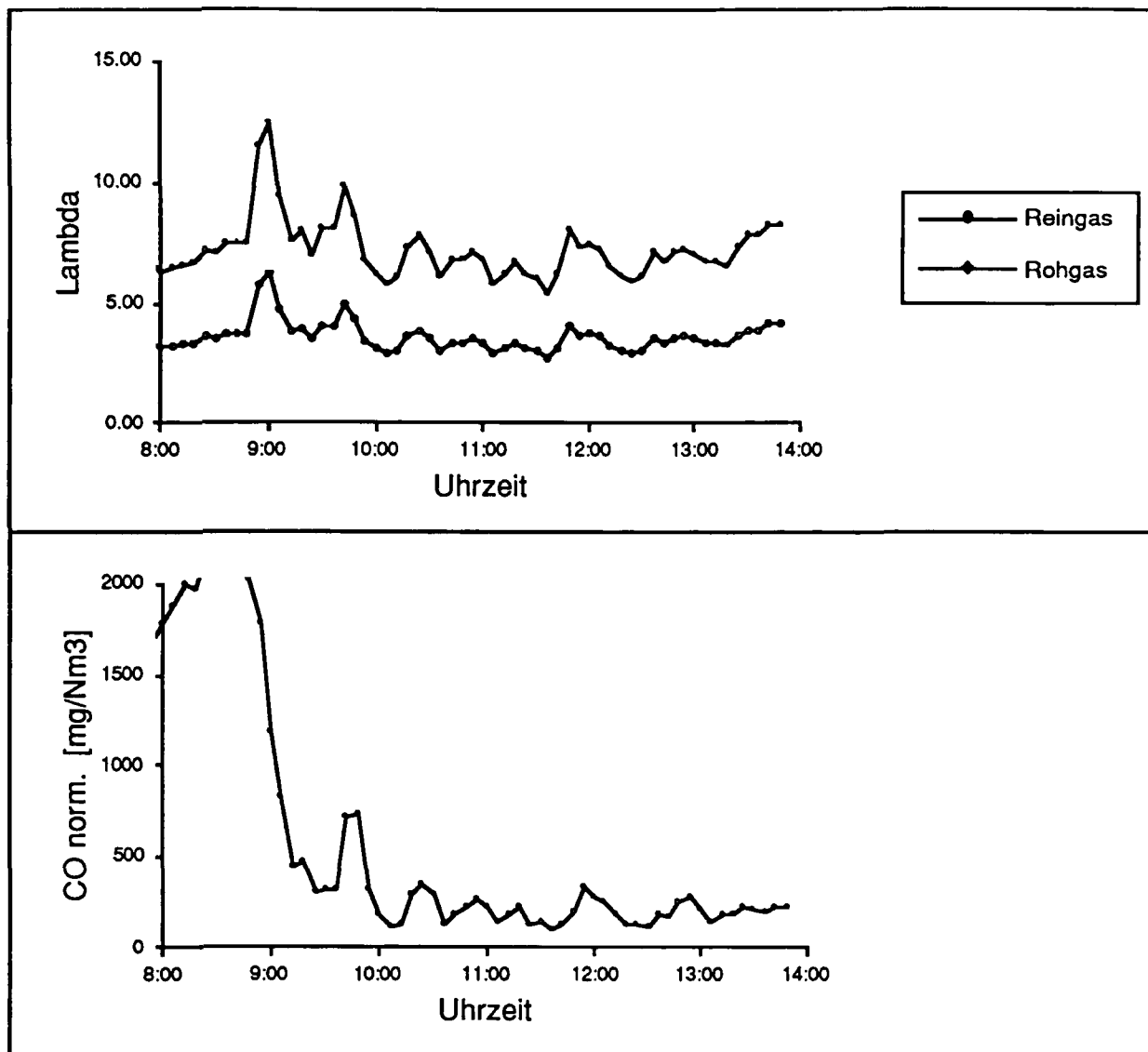


Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 2 (24.2.1994)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 08:50 Uhr; Messungen von 09:10 bis 13:10 Uhr; CO bei 11 Vol.-% O₂.

Mittelwerte: $\lambda_m = 6.82$ (gemessen bei Messstelle 3) und

$\lambda_c = 3.46$ (Rohgas vor Falschlufzutritt, berechnet gem. Anhang A5.8)

CO: 240 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂)

A5.4 Versuch 3: Sorbalit, reduzierte Additivmenge

Versuchsdurchführung: 4.3.1994

Bemerkungen zum Versuch:

- Keine FTIR-Messung möglich wegen Gerätestörung
- Keine NDIR-Messung (Horiba-Geräte) möglich wegen Gerätestörung
- Folgende Messwerte wurden wegen der Gerätedefekte zusätzlich abgeschätzt: Luftüberschuss λ , Abgasvolumenstrom feucht. Grundlagen der Abschätzung bilden die Messwerte bei vergleichbaren Betriebsbedingungen vom 2.3.1994 und 3.3.1994.
- Inbetriebnahme der Feuerung um 07:20 Uhr
- HCl- und SO₂-Messungen von 09:05 bis 12:45 Uhr.

Parameter	
Luftüberschuss λ (nach Falschlufzutritt)	4.42
HCl-Gehalt im Rohgas	11.4 mg/Nm ³
HCl-Gehalt im Reingas	4.5 mg/Nm ³
HCl-Abscheidegrad	60.5 %
SO ₂ -Gehalt im Rohgas	14.4 mg/Nm ³
SO ₂ -Gehalt im Reingas	5.3 mg/Nm ³
SO₂-Abscheidegrad	63.2 %
Abgasvolumenstrom feucht	2360 Nm ³ /h
Berechnete Abgasfeuchte f	4.6 Vol.-%
Abgasvolumenstrom trocken	2251 Nm ³ /h
Mittlere Filtertemperatur	114 °C
Betriebsvolumenstrom	3350 Bm ³ /h
Filterflächenbelastung	46 Bm ³ /(h m ²)
Mittlerer Differenzdruck über Filter	13 mbar
Intervall für Filterkuchenabreinigung	30 min
Sorptionsmittel	Sorbalit
Sorptionsmittelmenge	95 g/h
HCl-Fracht im Rohgas	32.4 g/h

Tabelle 22: Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 3)
 Bemerkungen: Nasschemische HCl- und SO₂-Probenahme ohne vorgängige Staubabscheidung; HCl- und SO₂-Gehalte bei trockenem Abgas; HCl- und SO₂-Gehalte sowie Volumenströme ohne O₂-Bezug; Berechnete Abgasfeuchte gemäss Anhang A5.7

A5.5 Versuch 4: Sorbalit, optimierte Betriebsparameter

Versuchsdurchführung: 25.3.1994

Bemerkungen zum Versuch:

- Zusätzliche Bestimmung des Dioxinabscheidegrades
- Dem Altholz wurde zu Versuchszwecken manuell 13 Gew.-% mit Teeröl (Carbonileum) behandelte Holzschnitzel zugegeben. Das behandelte Holz wurde zu Versuchszwecken eingesetzt und stammte von einem Gartenzaun. Das behandelte Holz wurde bei den UFAG Laboratorien (6210 Sursee) auf chlorierte Phenole analysiert. Die Gehalte von Pentachlorphenol (PCP) und Tetrachlorphenol (TCP) lagen in beiden Fällen unter der Nachweisgrenze von 0.5 ppm (für PCP) und 1 ppm (für TCP). Intensiv behandelte Hölzer fallen gemäss LRV nicht in das Brennstoffsortiment Altholz, sondern gehören in den Siedlungsabfall.
- Die Einstellungen der Filterparameter wurden an zwei Vortagen getestet. Wegen des hohen Falschlufteanteils von rund 50% wurden die für den Versuch gewählten Betriebsparameter jedoch im unbeaufsichtigten Feuerungsbetrieb nicht beibehalten, da die Gefahr einer Betriebsstörung (zu hoher Differenzdruck) als zu hoch eingeschätzt wurde.
- Inbetriebnahme der Feuerung um 06:30 Uhr
- HCl-, SO₂- und PCDD/F-Messungen von 07:35 bis 11:15 Uhr.

Parameter	
Luftüberschuss λ (nach Falschlufztutritt)	4.67
HCl-Gehalt im Rohgas	12.7 mg/Nm ³
HCl-Gehalt im Reingas	< 0.4 mg/Nm ³
HCl-Abscheidegrad	>96.8 %
SO ₂ -Gehalt im Rohgas	21.1 mg/Nm ³
SO ₂ -Gehalt im Reingas	11.0 mg/Nm ³
SO₂-Abscheidegrad	47.9 %
PCDD/F-Gehalt im Rohgas	3.63 ng TE/Nm ³
PCDD/F-Gehalt im Rohgas	0.91 ng TE/Nm ³
PCDD/F-Abscheidegrad	75 %
Abgasvolumenstrom feucht	1880 Nm ³ /h
Berechnete Abgasfeuchte f	4.6 Vol.-%
Abgasvolumenstrom trocken	1790 Nm ³ /h
Mittlere Filtertemperatur	115 °C
Betriebsvolumenstrom	2670 Bm ³ /h
Filterflächenbelastung	37 Bm ³ /(h m ²)
Mittlerer Differenzdruck über Filter	13 mbar
Intervall für Filterkuchenabreinigung	62 min
Sorptionsmittel	Sorbalit
Sorptionsmittelmenge	95 g/h
HCl-Fracht im Rohgas	22.8 g/h

Tabelle 23: Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 4)
 Bemerkungen: Nasschemische HCl- und SO₂-Probenahme ohne vorgängige Staubabscheidung; HCl- und SO₂-Gehalte bei trockenem Abgas; HCl-, SO₂- und PCDD/F-Gehalte sowie Volumenströme ohne O₂-Bezug; Berechnete Abgasfeuchte gemäss Anhang A5.7

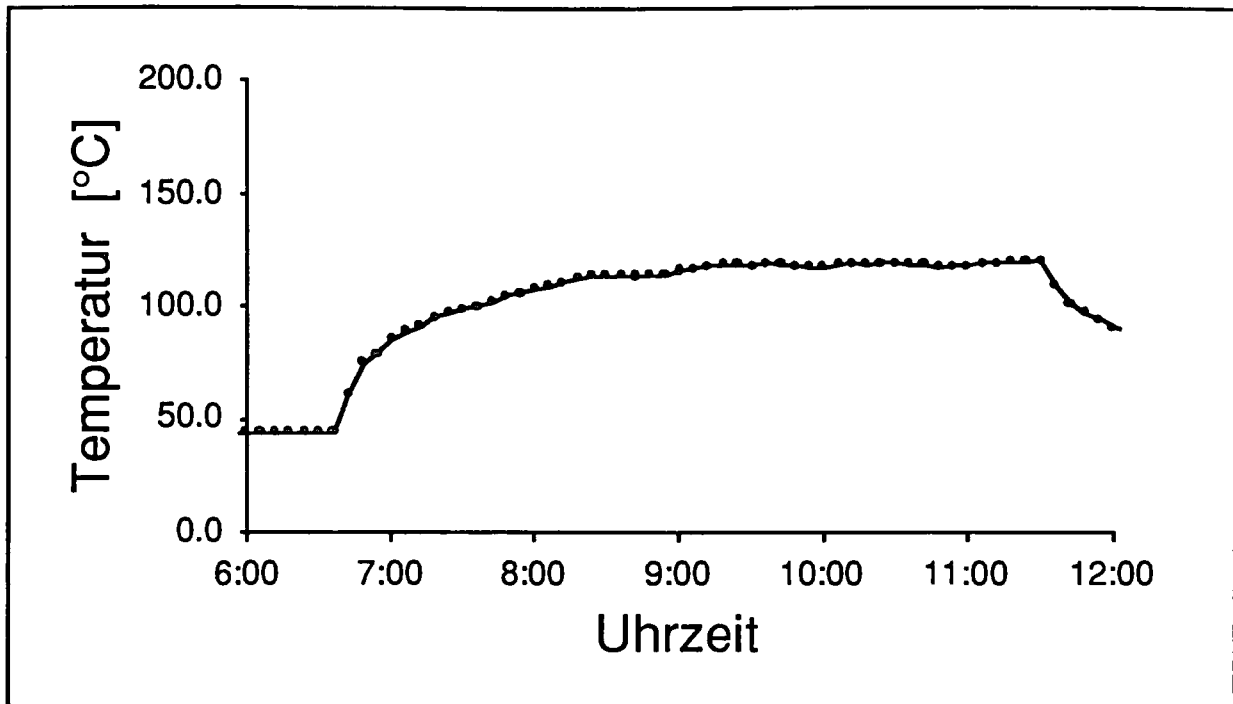


Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 4)
 Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 06:30 Uhr Uhr; HCl-, SO₂- und PCDD/F-Messungen von 07:35 bis 11:15 Uhr.

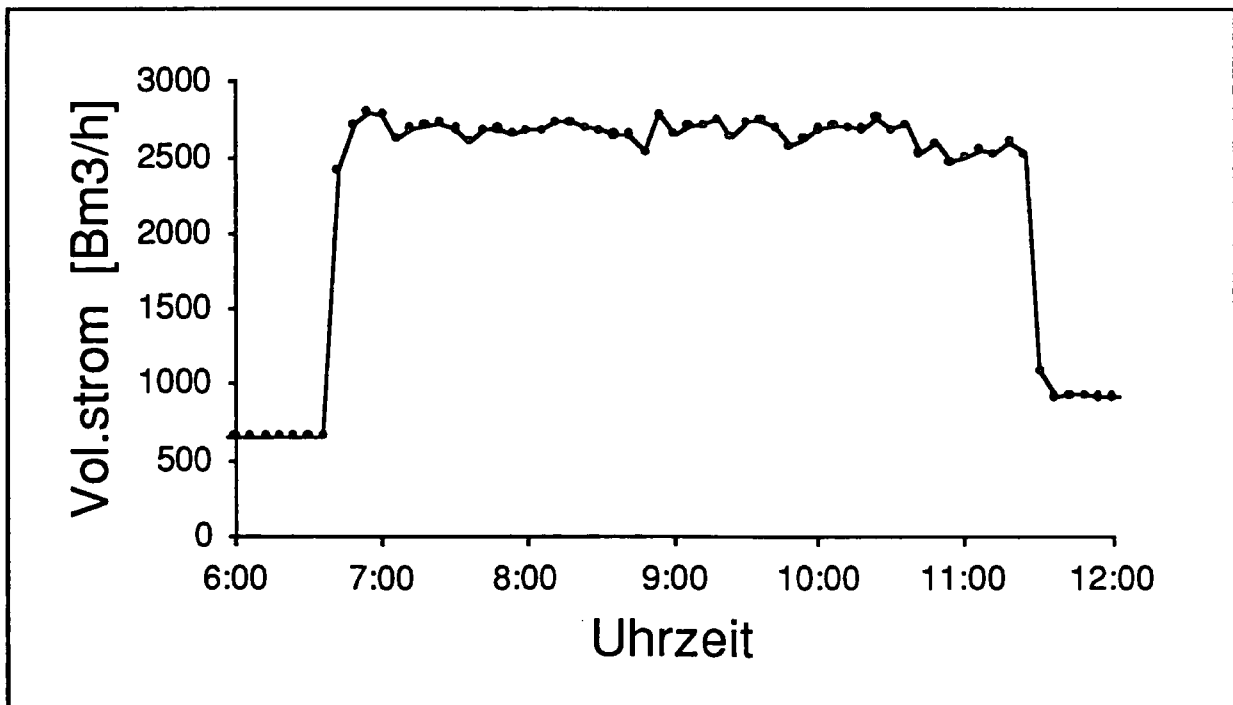


Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 4)
 Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 06:30 Uhr Uhr; HCl-, SO₂- und PCDD/F-Messungen von 07:35 bis 11:15 Uhr.

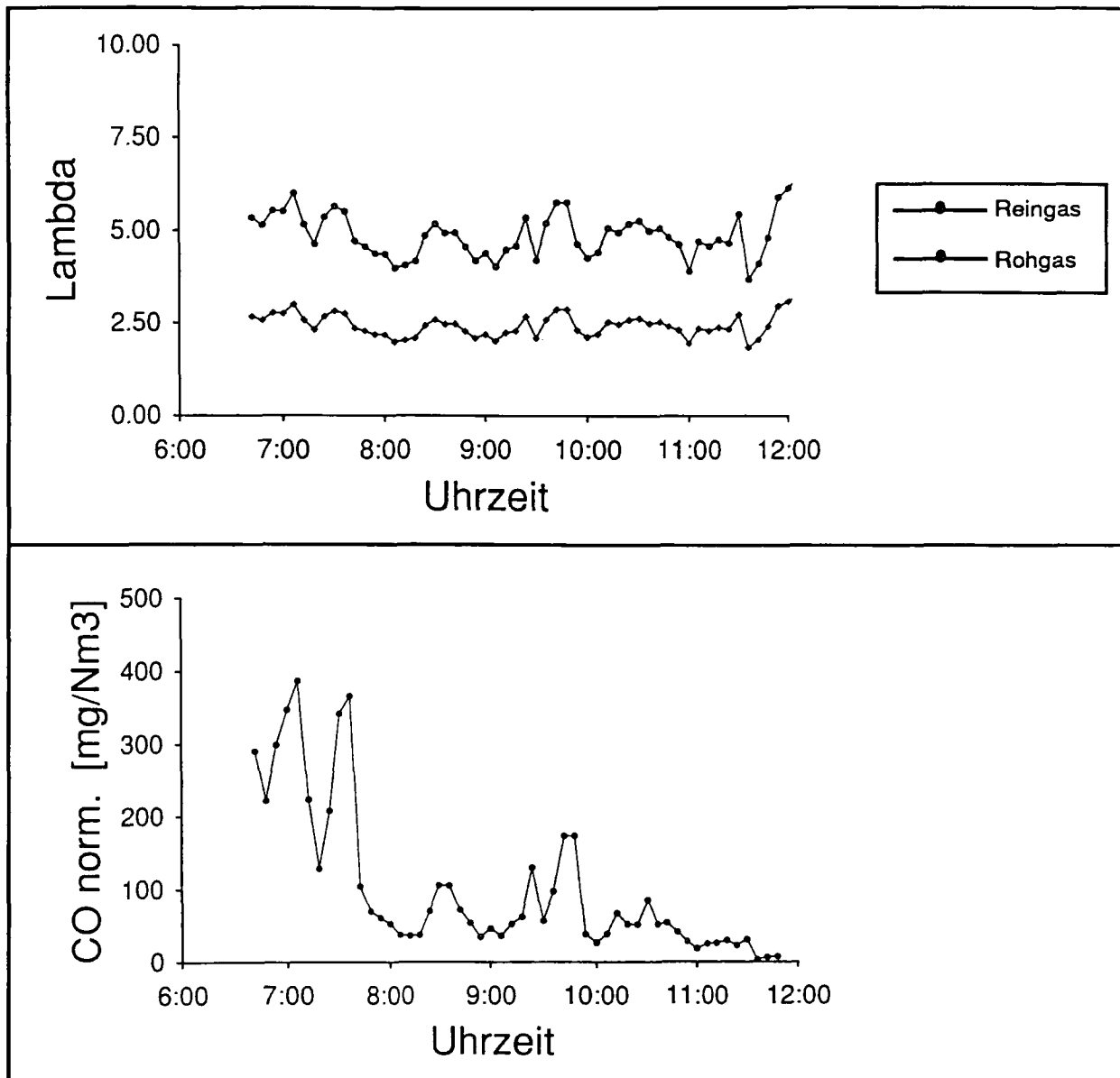


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 4 (25.3.1994)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 06:30 Uhr; HCl-, SO₂- und PCDD/F-Messungen von 07:35 bis 11:15 Uhr; CO bei 11 Vol.-% O₂.

Mittelwerte: $\lambda_m = 4.67$ (gemessen bei Messstelle 3) und

$\lambda_c = 2.36$ (Rohgas vor Falschlufzutritt, berechnet gem. Anhang A5.8)

CO: 70 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂)

A5.6 Versuch 5: Sorbalit, erhöhte HCl-Gehalte

Versuchsdurchführung: 27.4.1994

Bemerkungen zum Versuch:

- Die Erhöhung der HCl-Gehalte wurde durch Zugabe von Polyvinylchlorid (PVC) zum Brennstoff erreicht. In Abständen von jeweils 15 Minuten wurden 180 Gramm PVC zugegeben (bzw. 570 g/h). PVC enthält 57 Gew.-% Chlor. Der Brennstoffmassenstrom betrug 170 kg/h (feucht). Bei einer angenommenen Brennstofffeuchte von $u = 20\%$ beträgt der zusätzliche Chlorgehalt im Brennstoff 2300 ppm.
- Inbetriebnahme der Feuerung um 07:30 Uhr
- HCl- und SO₂-Messungen von 08:00 bis 10:30 Uhr.

Parameter	
Luftüberschuss λ (nach Falschlufztutritt)	3.93
HCl-Gehalt im Rohgas	159 mg/Nm ³
HCl-Gehalt im Reingas	4.5 mg/Nm ³
HCl-Abscheidegrad	97.2 %
SO ₂ -Gehalt im Rohgas	39.0 mg/Nm ³
SO ₂ -Gehalt im Reingas	20.3 mg/Nm ³
SO₂-Abscheidegrad	47.9 %
Abgasvolumenstrom feucht	2340 Nm ³ /h
Berechnete Abgasfeuchte	5.3 Vol.-%
Abgasvolumenstrom trocken	2220 Nm ³ /h
Mittlere Filtertemperatur	115 °C
Betriebsvolumenstrom	3330 Bm ³ /h
Filterflächenbelastung	46 Bm ³ /(h m ²)
Mittlerer Differenzdruck über Filter	12 mbar
Intervall für Filterkuchenabreinigung	30 min
Sorptionsmittel	Sorbalit
Sorptionsmittelmenge	95 g/h
HCl-Fracht im Rohgas	352.3 g/h

Tabelle 24: Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 5)
 Bemerkungen: Nasschemische HCl- und SO₂-Probenahme ohne vorgängige Staubabscheidung; HCl- und SO₂-Gehalte bei trockenem Abgas; HCl- und SO₂-Gehalte sowie Volumenströme ohne O₂-Bezug; Berechnete Abgasfeuchte gemäss Anhang A5.7

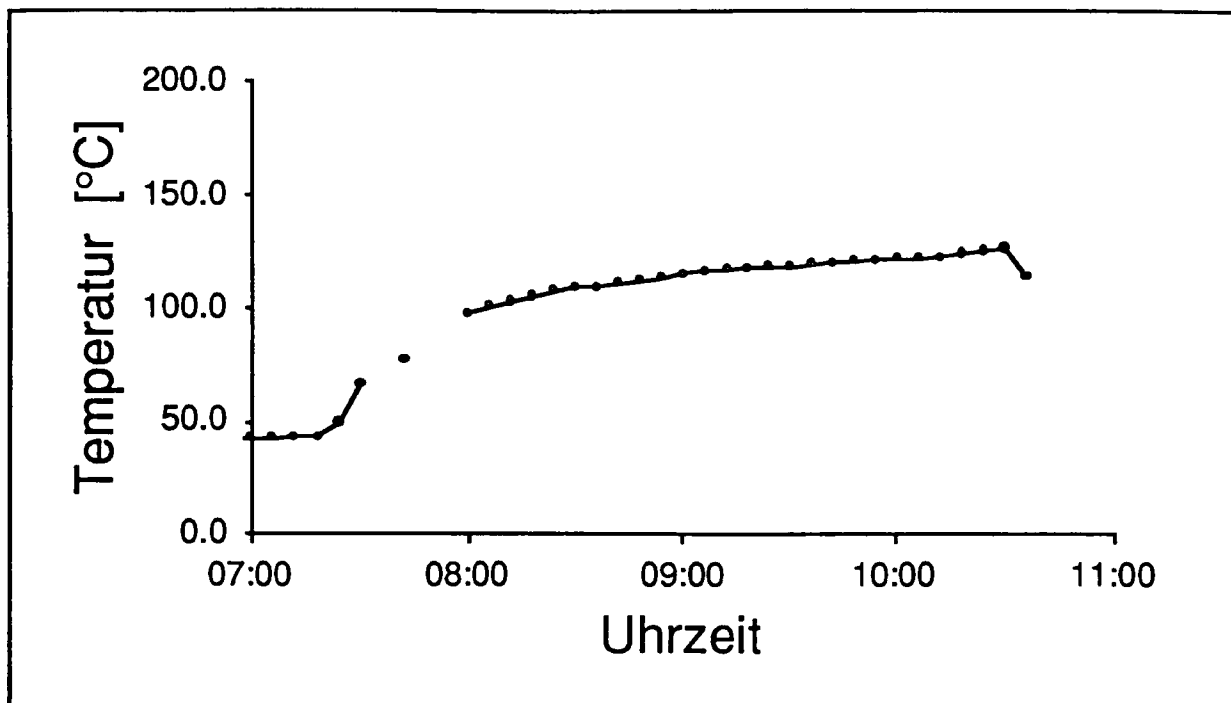


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 5)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 07:30 Uhr; HCl- und SO₂-Messungen von 08:00 bis 10:30 Uhr.

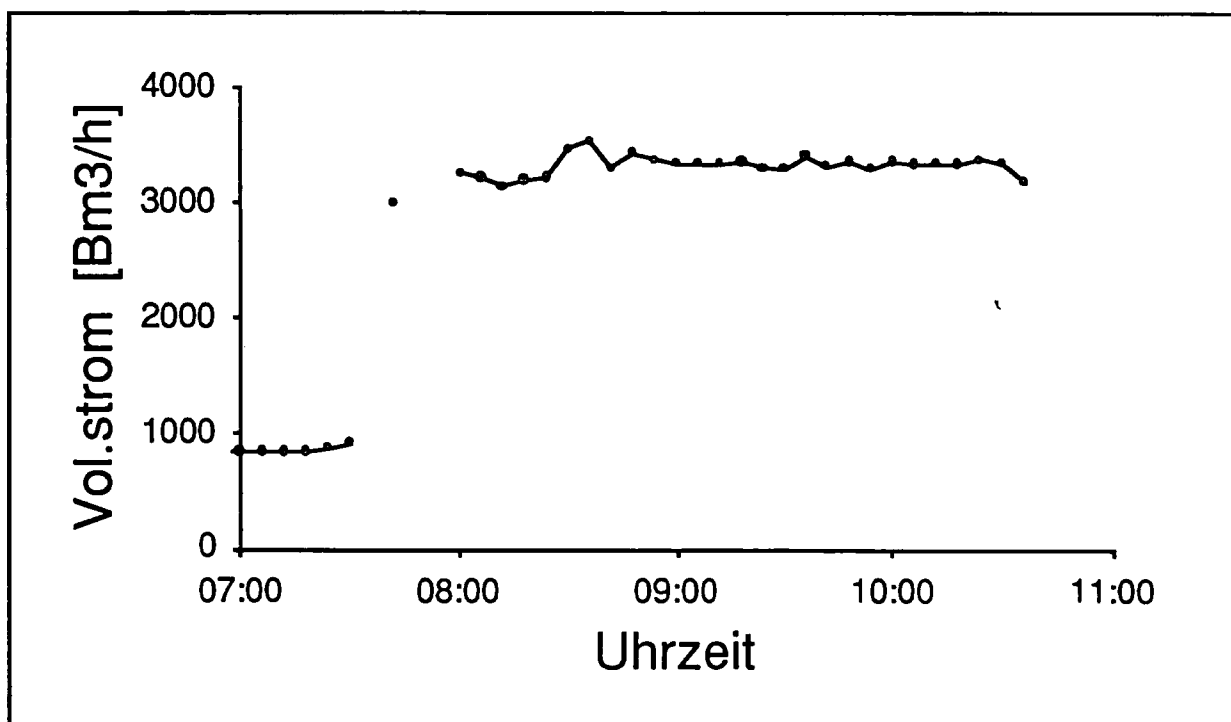


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 5)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 07:30 Uhr; HCl- und SO₂-Messungen von 08:00 bis 10:30 Uhr.

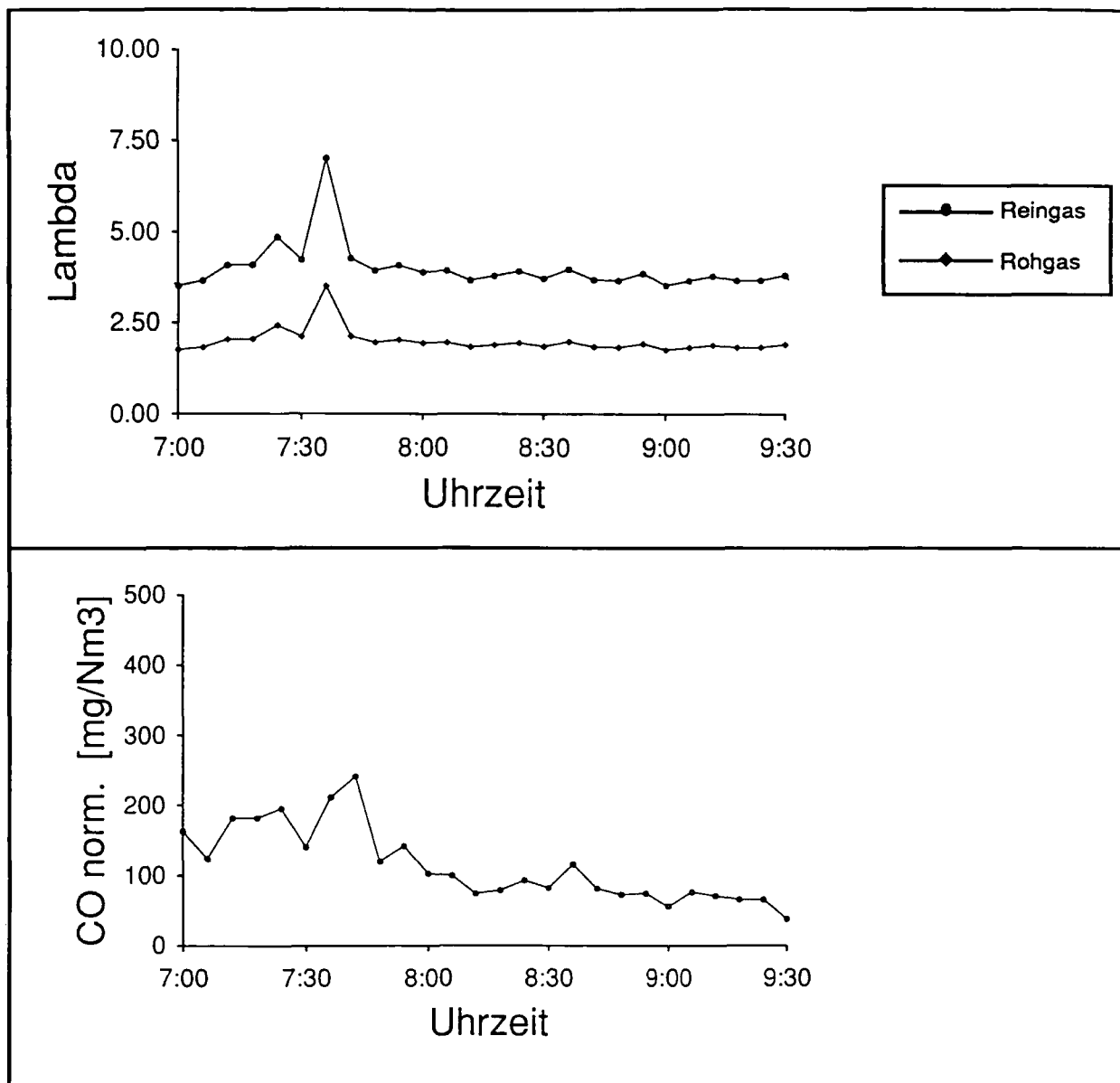


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 5 (27.4.1994)

Bemerkungen: Inbetriebnahme der Feuerung um 07:30 Uhr; HCl- und SO₂-Messungen von 08:00 bis 10:30 Uhr; CO bei 11 Vol.-% O₂.

Mittelwerte: $\lambda_m = 3.93$ (gemessen bei Messstelle 3) und

$\lambda_c = 2.00$ (Rohgas vor Falschlufztutritt, berechnet gem. Anhang A5.8)

CO: 60 mg/Nm³ (bei 11 Vol.-% O₂)

A5.7 Abschätzung der Abgasfeuchte

Die Abgasfeuchte f beeinflusst die Abscheideeigenschaften der Sorptionsmittel. Für die Abgasmessung wurde ein FTIR-Messgerät eingesetzt, welches grundsätzlich in der Lage sein sollte, die Abgasfeuchte zu bestimmen. Vergleichsmessungen mit konventionellen Messmethoden zeigten jedoch keine Übereinstimmung [Hasler et al. 1995a]. Die FTIR-Messwerte für den Wassergehalt werden daher nicht verwendet. Die Abgasfeuchte f kann bei Kenntnis der Holzfeuchtigkeit anhand folgender Formel bestimmt werden [Nussbaumer 1992]:

$$f = \frac{0.7 + 1.367 \cdot 10^{-2} u}{0.7 + 1.367 \cdot 10^{-2} u + 4.762 \lambda} \cdot 100\% \quad (43)$$

mit	f	=	Wassergehalt im (feuchten) Abgas	[Vol.-%]
	u	=	Brennstofffeuchte	[kg H ₂ O/kg atro Holz]
	λ	=	Luftüberschuss lambda	[-]

Bei der Verbrennung von Holz entstehen bei einer Luftüberschusszahl von 2.1 (bzw. 11 Vol.-% O₂) aus 1 kg trockenen Brennstoff ($u = 0\%$) insgesamt 9.62 Nm³ trockenes Abgas [Wagner et al. 1994]. Der trockene Abgasvolumenstrom ergibt sich zu:

$$V^*_{\text{atro}} = \left(1 - \frac{f}{100}\right) V^*_{\text{feucht}} \quad (44)$$

Die folgende Berechnung basiert auf einer Brennstofffeuchte von 20 Gew.-% Wasser ($u = 20\%$). Der Luftüberschuss im Rohgas muss ebenfalls abgeschätzt werden, da das Abgas vor dem Gewebefilter mit ca. 50% Falschlufte verdünnt wird (Anhang A5.8). Die Bestimmung des Reststoffsauerstoffgehalt vor der Verdünnung ist mit folgender Formel möglich:

$$O_{2 \text{ roh}} = \frac{O_{2 \text{ rein}} - x \cdot O_{2 \text{ Luft}}}{1 - x} \quad (45)$$

mit	$O_{2 \text{ rein}}$	=	Sauerstoffgehalt im Reingas nach Falschluftezutritt	[Vol.-%]
	$O_{2 \text{ roh}}$	=	Sauerstoffgehalt im Reingas nach Falschluftezutritt	[Vol.-%]
	$O_{2 \text{ Luft}}$	=	Sauerstoffgehalt in Falschlufte (= 21 Vol.-%)	[Vol.-%]
	x	=	Falschlufteanteil im Reingas ($x = 0.5$)	[-]

In der Tabelle 25 sind die gemessenen und berechneten Luftüberschusszahlen λ und der berechnete Wassergehalt im Verbrennungsabgas zusammengestellt.

Datum	λ_{gem} [-]	O ₂ , gem [Vol.-%]	λ_{roh} [-]	O ₂ , roh [Vol.-%]	f [%]	Wassergehalt [g/Nm ³]
2.2.1994	4.67	16.5	2.33	12.0	8.1	70.5
24.2.1994	6.82	17.9	3.41	14.8	5.6	48.2
4.3.1994	4.42	16.2	2.21	11.5	8.5	74.4
25.3.1994	4.67	16.5	2.28	11.8	8.2	72.1
27.4.1994	3.93	15.7	1.97	10.3	9.4	83.4

Tabelle 25: Luftüberschusszahlen und berechneter Wassergehalt der Verbrennungsabgase
Bemerkungen: Luftüberschusszahl im Rohgas berechnet für einen Falschluffanteil von 50%; Am 25.3.1994 wurde der Luftüberschuss im Rohgas vor der Verdünnung gemessen (λ_{roh} -Wert ist gemessen); Wassergehalt bei trockenem Abgas.

Wegen dem hohen Falschluffanteil hat möglicherweise auch der Wassergehalt der Verbrennungsluft (Tabelle 26) einen spürbaren Einfluss auf den Wassergehalt des Abgases. Der Wassergehalt der Verbrennungs- und Falschluff wurde aus der mittleren Aussenluftfeuchtigkeit und der Raumtemperatur (28°C) abgeschätzt. Die Wetterdaten stammen von einer naheliegenden Messstation.

Datum	Luftfeuchte [%rel.]	Aussentemp. [°C]	p(H ₂ O) [hPa]	Wassergehalt bei 28°C [g/Nm ³]
2.2.1994	65	3.2	4.1	3.0
24.2.1994	88	4.0	5.8	4.2
4.3.1994	67	6.3	5.2	3.7
25.3.1994	55	16.2	8.3	6.0
27.4.1994	65	16.9	10.3	7.4

Tabelle 26: Meteodaten und berechneter Wassergehalt der Verbrennungsluft
Bemerkungen: p(H₂O) = Partialdruck Wasser; P(H₂O) = absoluter Wasserdampfdruck; Luftfeuchte = p(H₂O)/P(H₂O); Der absolute Wasserdampfdruck wurde aus der Aussentemperatur und der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung bestimmt.

Datum	Wassergehalt in [g/Nm ³]			Abgasfeuchte f nach Falschluff [%]
	Abgas vor Falschluff	Falschluff	Abgas nach Falschluff	
2.2.1994	70.5	3.0	36.8	4.4
24.2.1994	48.2	4.2	26.2	3.2
4.3.1994	74.4	3.7	39.1	4.6
25.3.1994	72.1	6.0	39.1	4.6
27.4.1994	83.4	7.4	45.4	5.3

Tabelle 27: Wassergehalte im Abgas und der Falschluff sowie berechnete Abgasfeuchte f
 Bemerkungen: Falschluffanteil beträgt 50%; Wassergehalte bei trockenes Abgas;
 Abgasfeuchte f bei feuchtes Abgas;

A5.8 Falschlufanteil im Reingas

Nach dem Bypass bzw. vor dem Gewebefilter befindet sich im Abgasrohr eine Übertemperatursicherung in Form einer motorgesteuerten Klappe (s.a. Abbildung 18, Kapitel 5). Sobald die Abgastemperatur vor dem Filter 240°C übersteigt, öffnet die Klappe, wodurch Umgebungsluft einströmt und eine Abkühlung des Abgas stattfindet. Im praktischen Betrieb schliesst diese Klappe nicht einwandfrei, so dass das Abgas unbeabsichtigt mit Umgebungsluft verdünnt wird. Der Falschlufanteil im Abgas führt zu einem höheren Volumenstrom und damit zu einer höheren Filterflächenbelastung beim Gewebefilter. Auf die Angabe der Emissionswerte hat die Abgasverdünnung jedoch keinen Einfluss, da alle Daten auf 11 Vol.-% O₂ normiert werden.

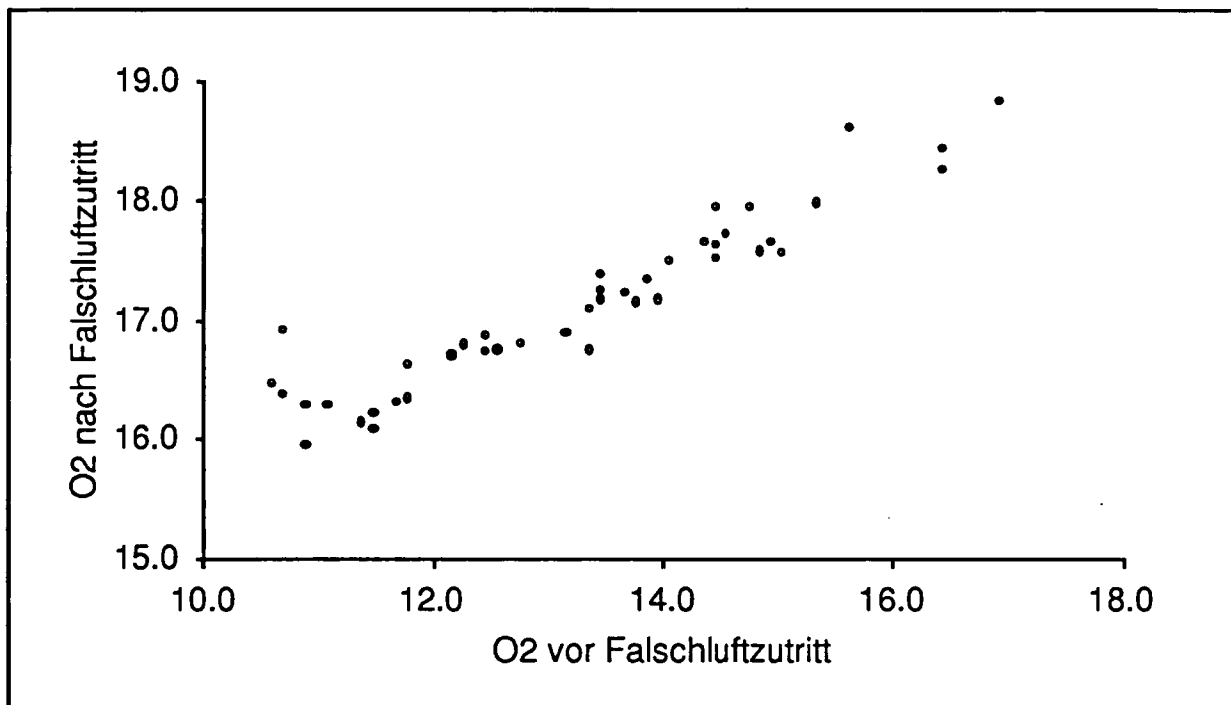


Abbildung 40: Sauerstoffgehalte im Abgas vor und nach dem Falschlufzutritt (Messung vom 24.3. 1994)

Bemerkung: O₂-Messung vor Falschlufzutritt mittels Horiba-Gerät; O₂-Gehalt nach Falschlufzutritt aus CO₂-Gehalt berechnet; CO₂-Messung mittels FTIR, korrigiert gemäss Vergleichsmessungen.

In der Abbildung 40 sind die Sauerstoffgehalte vor und nach dem Falschlufzutritt dargestellt. Der Gehalt im Reingas (nach Gewebefilter) ist deutlich höher als vor der Falschlufklappe (vor Gewebefilter).

Der Falschlufanteil im Reingas kann aufgrund einer Sauerstoffbilanz bestimmt werden:

$$O_{2 \text{ rein}} = (1-x) O_{2 \text{ roh}} + x O_{2 \text{ Luft}} \quad (45)$$

mit	$O_{2 \text{ rein}}$	=	Sauerstoffgehalt im Reingas nach Falschlufzutritt	[Vol.-%]
	$O_{2 \text{ roh}}$	=	Sauerstoffgehalt im Reingas nach Falschlufzutritt	[Vol.-%]
	$O_{2 \text{ Luft}}$	=	Sauerstoffgehalt in Falschluf (= 21 Vol.-%)	[Vol.-%]
	x	=	Falschlufanteil (Verhältnis Volumenstrom Falschluf/Abgas)	[-]

Nach Umformung ergibt sich für den Falschlufanteil x folgende Beziehung:

$$x = \frac{O_{2 \text{ rein}} - O_{2 \text{ roh}}}{21 - O_{2 \text{ roh}}} \quad (46)$$

Der Falschlufanteil wird für zwei Beispiele bestimmt. Gemäss Abbildung 40 resultiert bei einem O_2 -Gehalt im Rohgas von 10.9 Vol.-% ein Reingasgehalt von 16 Vol.-%. Der Falschlufanteil x beträgt gemäss obiger Gleichung somit 50%. Bei einem O_2 -Gehalt im Rohgas von 15.4 Vol.-% beträgt der Reingasgehalt 18 Vol.-%. Der Falschlufanteil x berechnet sich zu 46%. **Der Falschlufanteil x im Reingas beträgt somit im Mittel rund 50%.**

A5.9 Bestimmung der Absorbenschichtdicke und der Kontaktzeit

Die Bestimmung der Filterkuchenschichtdicke sowie der Kontaktzeiten des Abgases mit dem Additiv erfolgt aufgrund von Messwerten und Angaben des Filterherstellers. Die Werte sind in der Tabelle 28 zusammengestellt. Zur Bestimmung werden folgende Angaben verwendet:

- Staubgehalt im Rohgas nach Zyklon/vor Gewebefilter: 200 mg/Nm³ (Erfahrungswerte bei dieser Anlage)
- Staubgehalt im Rohgas nach Umlenkreaktor (Abbildung 19, Kapitel 5): 25 g/Bm³ bis 50 g/Bm³ (gemäss Angabe des Filterherstellers). Die folgenden Berechnungen erfolgen für einen Gehalt von 25 g/Bm³.
- Mittlere Schüttdichte ρ_1 der Filterasche (Additiv: Ca(OH)₂): 0.76 kg/dm³ (3 Messwerte von 1992 bis 1993: 0.73 kg/dm³, 0.76 kg/dm³, 0.80 kg/dm³)
- Schüttdichte ρ_2 der Filterasche (Additiv: Sorbalit): 0.61 kg/dm³ (1 Messwert 1994)
- Leervolumenanteil ε : $\varepsilon = 1 - \rho_i/\rho_K$, wobei ρ_i Schüttdichte der Filterasche, $\rho_K = 2.24$ kg/dm³ (Dichte von Ca(OH)₂). Die allfällige Kompaktierung des Filterkuchens auf der Filteroberfläche wird vernachlässigt. Bsp. für Sorbalit: $\varepsilon = 0.73$.
- Gewebefiltervolumen auf Rohgasseite: total 5.0 m³, davon 1.1 m³ (Umlenkreaktor ab Additivzugabevorrichtung), 3.9 m³ (Filtergehäuse exkl. Filterschlauchvolumen und rein-gasseitiges Gehäusevolumen).
- Die Filterfläche beträgt 73 m².

Messgrösse		V1	V2	V3	V4	V5
Sorptionsmittel		Ca(OH ₂)	ohne	Sorbalit	Sorbalit	Sorbalit
Volumenstrom	Bm ³ /h	4270	5870	3350	2670	3330
Abreinigungsintervall	min	3	18	30	62	30
Staubfracht nach Reaktor	kg/h	107	147	84	67	83
Aufbaugeschw. Filterkuchen	cm/h	0.19	0.27	0.19	0.15	0.19
Max. Filterkuchenschichtdicke	mm	0.10	0.79	0.94	1.55	0.93
Mittlere Filterkuchenschichtdicke	mm	0.05	0.40	0.47	0.78	0.47
Kontaktzeit im Flugstrom	s	4.2	3.1	5.4	6.7	5.4
Kontaktzeit auf Filterkuchen	ms	0.54	11.8	26.9	55.7	26.8

Tabelle 28: Parameter zur Bestimmung der Filterkuchenschichtdicke und der Kontaktzeiten
Bemerkungen: Der Reaktor besteht aus einem U-Profil mit untenliegendem Kugelrotor (Abbildung 19, Kapitel 5)

Berechnungsformeln:

Staubfracht nach Reaktor	=	Volumenstrom x Staubgehalt im Rohgas nach Reaktor
Aufbaugeschw. Filterkuchen	=	$\frac{\text{Staubfracht nach Reaktor}}{\rho_f \times \text{Filterfläche}}$
Max. Filterkuchenschichtdicke	=	Aufbaugeschw. Filterkuchen x Abreinigungsintervall
Mittl. Filterkuchenschichtdicke	=	1/2 x max. Filterkuchenschichtdicke
Kontaktzeit im Flugstrom	=	$\frac{\text{Gewebefiltervolumen auf Rohgasseite}}{\text{Volumenstrom}}$
Kontaktzeit auf Filterkuchen	=	$\frac{\text{mittl. Filterkuchenschichtdicke} \times \text{Filterfläche} \times \epsilon_f}{\text{Volumenstrom}}$

Bemerkungen zum Filterbetrieb:

- Der Filterascheaustrag erfolgt mittels eines Schneckenförderers, welcher die Asche aus dem Aschebunker abschöpft. Solange der Aschebunker nicht gefüllt ist, findet demzufolge kein Ascheaustrag statt.
- Das Filter verhalte sich in Bezug auf den Filterstaub wie ein idealer Rührkessel.
- Ohne Ascheaustrag nimmt die Aschemenge um ca. 630 g/h zu (Annahme: 2700 Nm³/h (Mittelwert) mit einem Staubgehalt von 200 mg/Nm³, 95 g/h Additiv¹³). Die zugeführte Menge ist im Vergleich zur Umlaufmenge gering.
- Im Gewebefilter befinden sich insgesamt etwa 110 kg Filterasche (60 kg Bunkerasche plus 50 kg Asche auf Filterschläuchen). Bei einem Aschezuwachs bzw. -abzug von 630 g/h beträgt die mittlere Verweilzeit des Additivs im System somit rund 170 Stunden.
- Die Kreislaufaschemenge beträgt zwischen 70 kg/h und 150 kg/h (Tabelle 28; Staubfracht nach Reaktor). Bei einer mittleren Ascheaustragsmenge von 0.63 kg/h gelangt ein Aschepartikel somit 110 bis 240 mal auf die Filterschläuche. Die gesamte Kontaktzeit eines Additivpartikels mit dem Abgas während dessen Verweilzeit im Filtersystem beträgt ~12 Minuten (Tabelle 28; Produkt aus der Anzahl Partikelumläufe und der Kontaktzeit).
- Die Kontaktzeit auf den Filterschläuchen ist 100 bis 10000 mal geringer als im Flugstrom. Der Anteil der Reaktionen (Einbindung von HCl und SO₂ mit Additiv, Adsorption von PCDD/F auf Additiv) im Flugstrom ist nicht quantifizierbar, da die Strömungsverhältnisse, die Reaktionsbedingungen und/oder die Reaktionsmechanismen im Flugstrom und im Filterkuchen verschieden sind.

¹³ Das verwendete Sorbalit enthält 7 Gew.-% HOK, der mittlere HOK-Gehalt in der Filterasche demnach rund $x_{\text{HOK}} = 0.01$.

A5.10 PCDD/F-Kongenerenverteilungen

PCDD/F-Kongenerenverteilungen im Roh- und Reingas

Versuchsbezeichnung		Nr. 4 (Diese Untersuchung)		gem. [Hasler et al. 1994]	
Brennstoff		Altholz + HSM-beh. Holz		Altholz	
Sorptionsmittel		Sorbalit (7 Gew.-% HOK)		Calciumhydroxid	
Luftüberschuss λ (Rohgas)		2.4		2.0	
CO-Emission mg/Nm^3		70		70	
Probenahmeort		vor GF	nach GF	vor GF	nach GF
Konzentration im Abgas		ng/Nm^3	ng/Nm^3	ng/Nm^3	ng/Nm^3
Kongener	I-TEF				
2378TCDD	1.0	0.420	0.162	0.358	0.279
12378PCDD	0.5	2.766	0.527	0.921	0.691
123478HXCDD	0.1	1.361	0.137	0.295	0.133
123678HXCDD	0.1	3.440	0.312	0.598	0.229
123789HXCDD	0.1	2.802	0.131	0.521	0.275
1234678HPCDD	0.01	9.429	0.739	2.128	0.542
OCDD	0.001	3.233	0.626	1.720	0.807
2378TCDF	0.1	3.084	1.792	3.224	2.834
12378PCDF	0.05	3.772	1.135	3.856	2.270
23478PCDF	0.5	6.958	2.193	4.341	2.903
123478HXCDF	0.1	3.607	0.788	2.234	0.586
123678HXCDF	0.1	4.194	0.624	2.170	0.583
123789HXCDF	0.1	0.509	< 0.128	0.261	0.029
234678HXCDF	0.1	5.086	0.301	1.764	0.349
1234678HPCDF	0.01	7.094	0.808	3.582	0.477
1234789HPCDF	0.01	2.073	< 0.261	0.727	0.035
OCDF	0.001	2.862	< 0.027	0.961	0.061
Summe TE der Dioxine		2.661	0.491	0.983	0.695
Summe TE der Furane		5.410	1.527	3.373	2.008
Summe TE total		8.072	2.018	4.356	2.703

Tabelle 29: PCDD/F-Kongenerenverteilungen im Roh- und Reingas bei einem Gewebefilter nach einer 850 kW Vorschubrostfeuerung für Altholz

Bemerkungen: HSM-beh. Holz = mit Holzschutzmittel behandeltes Holz (Gartenzaun);
CO- und PCDD/F-Gehalte bei 11 Vol.-% O₂; Einzelkongenerenkonzentration ohne Bezug auf I-TEF-Werte, Summengehalte von PCDD/F mit Bezug auf I-TEF gemäss NATO/CCMS; Datenquelle Versuch 2: [Hasler et al. 1994a]

PCDD/F-Kongenerenverteilungen in Gewebefilteraschen

Versuchsbezeichnung		Gewebefilterasche aus Versuch Nr. 4	Gewebefilterasche aus früherem Versuch
Brennstoff		Altholz + HSM-beh. Holz	Altholz
Sorptionmittel		Sorbalit (7 Gew.-% HOK)	Calciumhydroxid
Konzentration in der Filterasche		ng/kg	ng/kg
Kongener	I-TEF		
2378TCDD	1.0	460	76
12378PCDD	0.5	3000	360
123478HXCDD	0.1	4900	250
123678HXCDD	0.1	7200	750
123789HXCDD	0.1	5800	600
1234678HPCDD	0.01	32000	5300
OCDD	0.001	38000	16000
2378TCDF	0.1	6300	780
12378PCDF	0.05	17000	1900
23478PCDF	0.5	18000	1700
123478HXCDF	0.1	6300	760
123678HXCDF	0.1	7300	680
123789HXCDF	0.1	560	87
234678HXCDF	0.1	6400	560
1234678HPCDF	0.01	18000	2000
1234789HPCDF	0.01	5700	510
OCDF	0.001	8400	860
Summe TE der Dioxine		4100	480
Summe TE der Furane		12800	1260
Summe TE total		16900	1740

Tabelle 30: PCDD/F-Kongenerenverteilungen in Gewebefilteraschen aus der 850 kW Altholzfeuerungsanlage gemäss [Wunderli et al. 1995]
 Bemerkungen: HSM-beh. Holz = mit Holzschutzmittel behandeltes Holz (Gartenzaun); Einzelkongenerenkonzentration ohne Bezug auf I-TEF-Werte, Summengehalte von PCDD/F mit Bezug auf I-TEF gemäss NATO/CCMS; die Filterasche aus dem früheren Versuch stammt aus derselben Zeitperiode wie die PCDD/F-Abgasmessungen gemäss [Hasler et al. 1994a]; Die PCDD/F-Gehalte der Filterasche aus dem früheren Versuch wurden bereits in [Hasler et al. 1994a] aufgeführt, die hier wiedergegebenen Werte derselben Ascheprobe weichen jedoch von den früheren Angaben ab.

Gewebefilter mit Calciumhydroxid als Sorptionsmittel

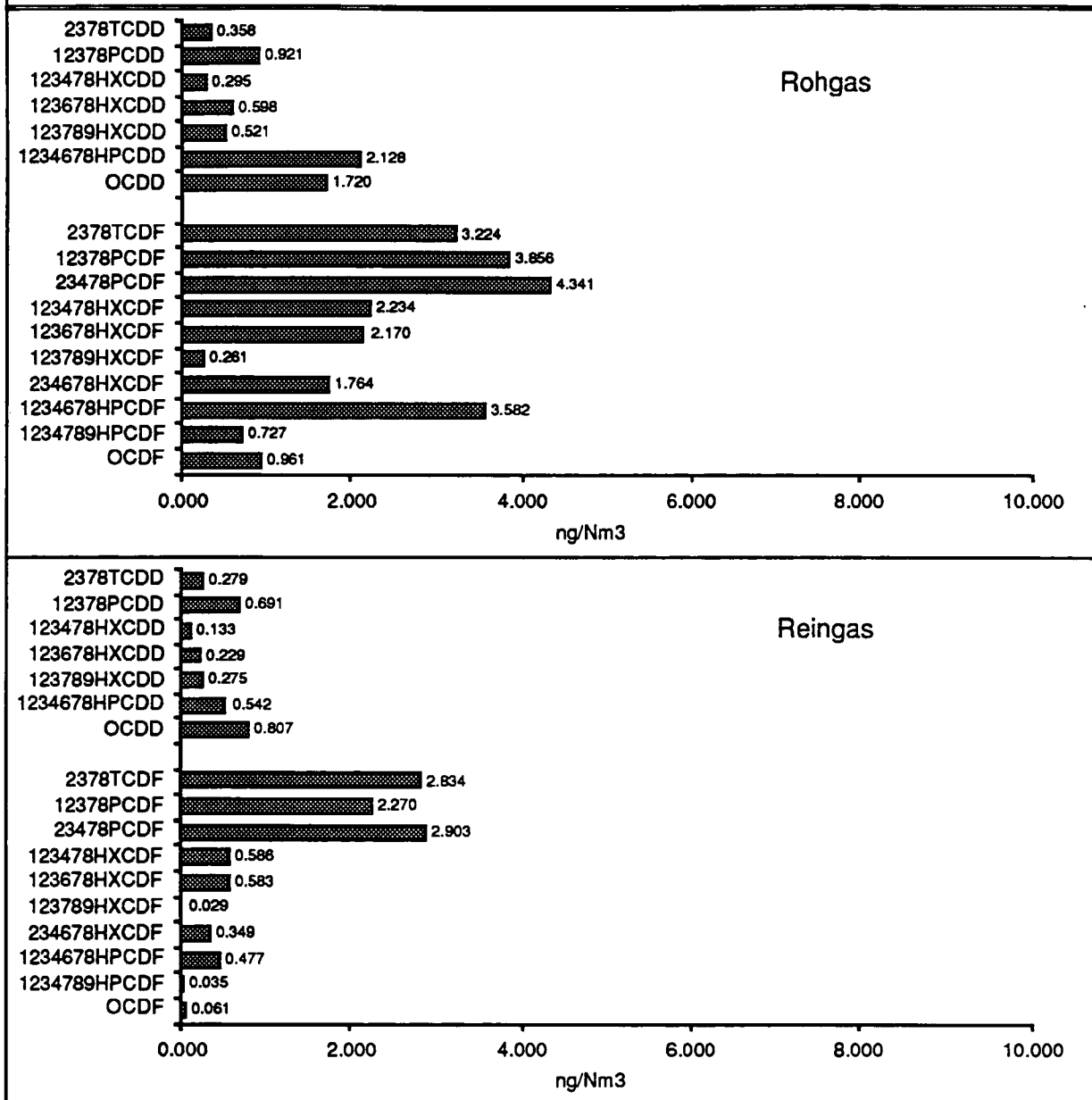


Abbildung 41: Verteilung der toxisch relevanten PCDD/PCDF-Kongenere im Abgas vor und nach einem Gewebefilter bei einer Altholzfeuerung gemäss [Hasler et al. 1994a], Calciumhydroxid als Sorptionsmittel

Bemerkung: PCDD/F-Konzentrationen in ng/Nm³ (ohne I-TEF) bei 11 Vol.-% O₂.

Gewebefilter mit Sorbalit (7 Gew.-% HOK) als Sorptionsmittel

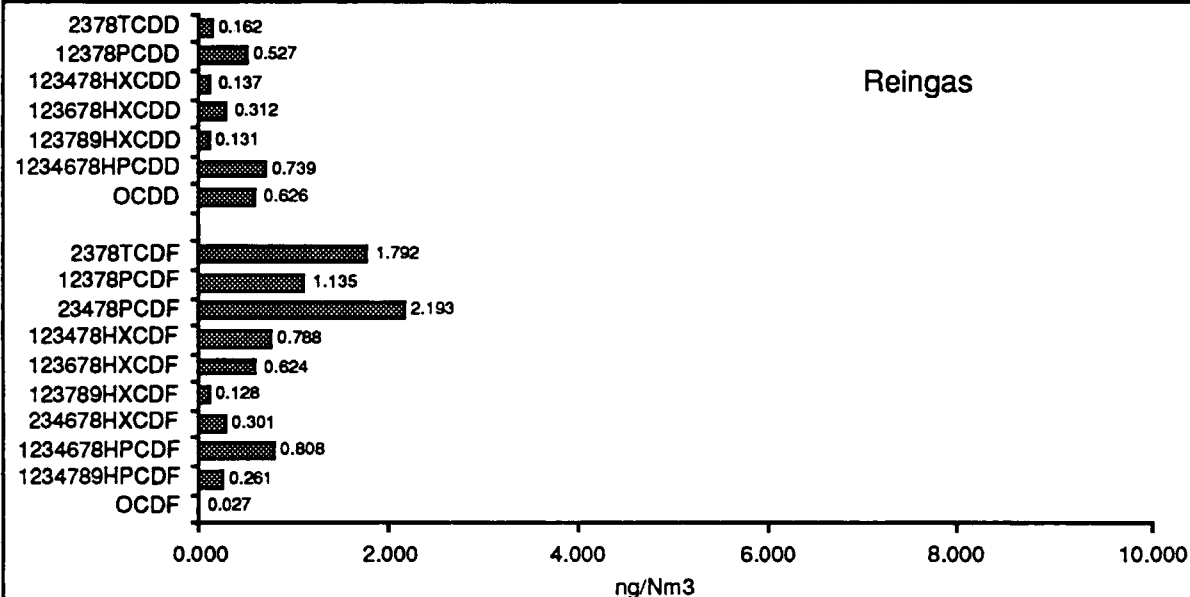
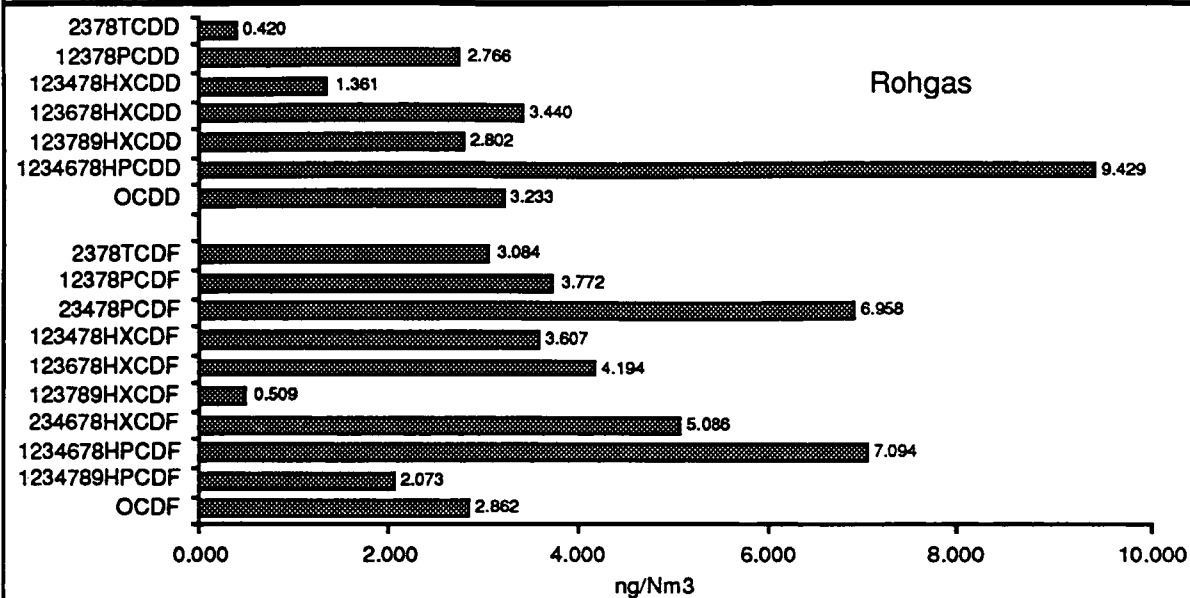


Abbildung 42: Verteilung der toxisch relevanten PCDD/PCDF-Kongenere im Abgas vor und nach einem Gewebefilter bei einer Altholzfeuerung, Sorbalit als Sorptionsmittel
Bemerkung: PCDD/F-Konzentrationen in ng/Nm³ (ohne I-TEF) bei 11 Vol.-% O₂.

A6 Handprotokolle

A6.1 Einstellungen Gewebefilter (Februar bis April 1994)

Allgemeine Bemerkungen:

- Das Gewebefilter weist insgesamt 96 Filterschläuche auf (12 Reihen à 8 Stück; Gesamte Filterfläche: 73 m²).
- Pro Abreinigungspuls werden jeweils 2 Schlauchreihen mit Druckluft gespült. D.h.: Das Reinigungsintervall pro Filterschlauch ist nach 6 Abreinigungsspülzyklen (=T13 bzw. T14) erreicht.
- Bedeutung der Gewebefilter Timer-Werte (sämtliche Werte in Sekunden):
 - T6 = Intervall zwischen zwei Dosierungen des Sorptionsmittels bei Teillastbetrieb
 - T7 = Intervall zwischen zwei Dosierungen des Sorptionsmittels bei Vollastbetrieb
 - T13 = Max. Intervall bis zur Schlauchabreinigung (spätestens nach ..)
 - T14 = Min. Intervall bis zur Schlauchabreinigung (nicht bevor ..)
 - T15 = Dauer des Druckluftstosses
 - T19 = Dosierzeit für Sorptionsmittelzugabe
 - T30 = Zeitintervall bis Abgas nach Inbetriebnahme via Filter geführt wird.
 - T32 = Pause nach Ablauf von T19, bis Klopfer einschaltet
 - T33 = Intervall bis zum nächsten Klopfvorgang innerhalb der Zeitspanne von T19
- Wegen eines Fehlers in der Steuerung des Filters erfolgte die Sorptionsmitteldosierung im Teillastbetrieb nach den Vorgaben im Vollastbetrieb (d.h. Teillastbetrieb: Dosierintervall gemäss Vorgabe von T7 statt T6).
- Die Schlauchabreinigung erfolgt nach Erreichen eines Differenzdruckes von 15 mbar zwischen den Timerintervallen T13 und T14. Erreicht der Differenzdruck vor oder nach den Timerintervallen einen Wert von 15 mbar, so werden die Schläuche aufgrund des entsprechenden Timerintervalles T14 mit Druckluft rückgespült.
- Das Sorptionsmittelsilo ist mit einem Klopfmechanismus ausgerüstet. Um pro Dosiervorgang nur 1 Klopfintervall auszulösen muss folgende Bedingung erfüllt sein: $2 \cdot T32 + T33 > T19$. 1 Dosiereinheit von 15 Sekunden Länge entspricht 46.0 g Calciumhydrat oder 31.4 g Sorbalit.
- In den Tabellen sind nur die Änderungen der Filterparameter aufgeführt. Die neuen Werte gelten ab dem Änderungsdatum. Die Standardeinstellungen wurden mindestens seit Beginn der Heizperiode (Okt. 1994) nicht mehr geändert.

	Steuerparameter für das Gewebefilter (Ofenlinie 1)									
Datum	T6	T7	T13	T14	T15	T19	T30	T32	T33	Bemerkungen
01.02.	1200	600	300	30	0.3	15	300	2	2.5	Standardeinstellungen
02.02.	1200	600	300	30		15				Versuch GF-Optimierung
03.02.										
04.02.										
05.02.										
06.02.										
07.02.										
08.02.						15				Ab 17:00: GF mit 190 g/h Sorbalit (Kalk bisher: 280 g/h), Filterstaub in GF noch nicht entfernt.
09.02.										
10.02.										
11.02.						0				Sorbalitzufuhr abgestellt
12.02.										
13.02.										
14.02.										
15.02.										
16.02.										
17.02.										GF-Reinigung (13 bis 18 h), mind. 60 kg Filterasche entnommen;
18.02.										
19.02.										
20.02.										
21.02.										
22.02.	1200	600	300	30		0		2	4	Ab 10 Uhr: T14 = 180 s
23.02.										
24.02.	1200	600	300	180	0.1	0		2	4	Versuch GF-Projekt (9 bis 13 h, ohne Sorbalit); Ab 20 Uhr: Zugabe von 9.2 kg Sorbalit + Änderung Filterparameter (ab 20 Uhr; u.a. 95 g/h Sorbalit)
25.02.	2400	1200	300	90	0.1	15		4	8	Werte gültig ab 24.2., 20 Uhr
26.02.										
27.02.										
28.02.							60			Gültig ab 8 Uhr

	Steuerparameter für das Gewebefilter (Ofenlinie 1)									
Datum	T6	T7	T13	T14	T15	T19	T30	T32	T33	Bemerkungen
01.03.										
02.03.										
03.03.				90						
04.03.	2400	1200	300	180	0.1	15	60	4	8	Werte gültig ab 7 Uhr; Versuch GF-Projekt (7 bis 13 h; 95 g/h Sorbalit)
05.03.										
06.03.										
07.03.										
08.03.	2400	1200	300	180	0.3	15	60	7	2.5	Werte gültig ab 0:00 Uhr
09.03.										
10.03.										
11.03.										
12.03.										
13.03.										
14.03.	2400	1200	430	420	0.3	15	60	7	2.5	Werte gültig ab 21:30 Uhr
15.03.										permanente Δp -Störungen
16.03.										
17.03.			40	30						Ab ca. 10:30 Uhr: T13 = 320 s, T14 = 300 s
18.03.	2400	1200	40	30						Ab 21:30 Uhr: T13 = 320 s, T14 = 300 s
19.03.			320	300						permanente Δp -Störungen
20.03.										
21.03.			320	300						Ab 21 Uhr: T14 = 180 s
22.03.			320	180						Ab 7 Uhr: T14 = 300 s; 7 bis 12 Uhr: Versuche (Staub-/HCl-Messungen)
23.03.			320	300						
24.03.			620	600						Werte gültig ab 9:30 Uhr
25.03.			620	600						6:30 bis 11:30 h: Versuch PCDD/F-Abscheidung (Sorbalit); Ab 11:30: T13 = 300 s, T14 = 180 s
26.03.			300	180						
27.03.										
28.03.										
29.03.										
30.03.										
31.03.										

	Steuerparameter für das Gewebefilter (Ofenlinie 1)									
Datum	T6	T7	T13	T14	T15	T19	T30	T32	T33	Bemerkungen
01.04.										
02.04.										
03.04.										
04.04.										
05.04.										
06.04.										
07.04.										
08.04.										
09.04.										
10.04.										
11.04.										
12.04.										
13.04.										
14.04.										
15.04.										
16.04.										
17.04.										
18.04.										
19.04.										
20.04.										
21.04.										
22.04.										
23.04.										
24.04.										
25.04.	2400	1200	300	180	0.3	15	60	7	2.5	Werte gültig ab 11:30 Uhr
26.04.				120			120			Werte gültig ab 16 Uhr
27.04.				290						Werte gültig ab 06:30 Uhr; 6:30 bis 10 Uhr: Versuch GF-Projekt (AH+ PVC); Ab 11 Uhr: T14 = 120 sec
28.04.				120						
29.04.										
30.04.										

A6.2 Protokoll Feuerungsbetrieb (Februar bis April 1994)

Im Handprotokoll sind die Bemerkungen von sporadischen Kontrollgängen bei der Feuerungsanlage sowie die Belegung der FTIR-Probenahmesonde aufgeführt.

Bemerkungen:

- Die Feuerungsanlage besteht aus zwei 850 kW Vorschubrostfeuerungen gleicher Bauart und Abgasreinigung. Die Messungen erfolgten nur auf der Ofenanlage 1.
- Während der Heizperiode 1993/94 waren immer beide Feuerungen in Betrieb, wobei eine Anlage, i.d.R. Ofenlinie 2, im Feuerunterhalt gehalten wurde.
- Um den Wärmespeicher vor Versuchen zu leeren, wurden beide Ofen jeweils ca. 10 Stunden zuvor ausser Betrieb genommen.
- Sondenbelegung für die FTIR-Probenahme:
 - 0 = ausser Betrieb
 - 1 = Rohgas nach Zyklon, vor Bypass
 - 2 = Rohgas nach Falschlufzufuhr, vor Gewebefilter
 - 3 = Reingas nach Gewebefilter

Datum	Bemerkungen	Sonde			
		0	1	2	3
01.02.1994	ca. 20 h: Ofen abgestellt für Versuche				X
02.02.1994	06:45 h: Betriebsstundenzähler Ofen 1: 1785.6 h (Teillast), 880.7 h (Vollast). Versuch GF-Optimierung (08:30 bis 12:50)				X
03.02.1994					X
04.02.1994					X
05.02.1994					X
06.02.1994	Ab 00:00 Kompressor-Defekt (d.h. wahrscheinlich keine brauchbaren FTIR-/FAG-Messwerte)				X
07.02.1994	Ab 22:50 Pressluft für FTIR und FAG ab Kompressor Gewebefilter; 23 h: Ofen abgestellt für Versuche				X
08.02.1994	Versuch mit Grasbriketts (07:00 bis ca. 12:00). Zwischen 12:20 und 15:45 keine FTIR-Abgasmessung. Ab 17:00: GF mit 190 g/h Sorbalit (Kalk bisher: 290 g/h), Filterstaub in GF noch nicht entfernt.				X
09.02.1994					X
10.02.1994					X
11.02.1994	Sorbalitzufuhr abgestellt				X
12.02.1994					X
13.02.1994					X
14.02.1994					X
15.02.1994					X
16.02.1994					X
17.02.1994	Ofen1 abgestellt (11:30); GF-Reinigung (13 bis 18 h), mind. 60 kg Filterasche entnommen; keine FTIR/FAG-Messung (11 bis 17 h); 16:30 h: Inbetriebnahme Anlage + Filter (ohne Sorbalitzugabe)				X
18.02.1994	Ab 8 Uhr permanente Δp -Störung bei GF (d.h. Abgas via Bypass)				X
19.02.1994	Permanente Δp -Störung bei GF (d.h. Abgas via Bypass)				X
20.02.1994	Permanente Δp -Störung bei GF (d.h. Abgas via Bypass)				X
21.02.1994	Permanente Δp -Störung bei GF bis 11:30 h				X
22.02.1994	8 bis 11 Uhr: Vorversuche mit variabler Abreinigungszeit beim GF (bisher: 30 s; neu: 180 s)				X
23.02.1994					X
24.02.1994	Versuch GF-Projekt (9 bis 13 h, ohne Sorbalit); Reinigung FTIR-Sonde (13 bis 16 h), Ab 16 h wieder Betrieb Ofen1; Ab 20 Uhr: Zugabe von 9.2 kg Sorbalit + Änderung Filterparameter (u.a. 95 g/h Sorbalit)			X	
25.02.1994				X	
26.02.1994				X	
27.02.1994	20 Uhr: Ofen abgestellt für Versuche; Reinigung FTIR-Sonde (20 bis 21 h)			X	
28.02.1994	Versuch1 mit Sonderbrennstoff (7 bis 13 h); 08 Uhr: Änderung GF-Inbetriebnahme (alt: 5 min ab Ofenstart; neu: 1 min); Ab 13 Uhr: Ofen abgestellt für Versuche			X	

Datum	Bemerkungen	Sonde			
		0	1	2	3
01.03.1994	Versuch2 mit Sonderbrennstoff (7 bis 11 h); 12 Uhr: Ofen abgestellt; Beheizung FTIR-Sonde abgestellt (ab 13 h)			X	
02.03.1994	Ab 12 h FTIR wieder betriebsklar; 12:30 h Kaltstart Ofen1 mit reduzierten Luftmengen			X	
03.03.1994	19:30 Uhr: Ofen abgestellt für Versuche			X	
04.03.1994	Versuch GF-Projekt (7 bis 13 h; 95 g/h Sorbalit); 8 h: Bis auf weiteres keine FTIR-Messung möglich (Störung)	X			
05.03.1994		X			
06.03.1994		X			
07.03.1994	Ab 16 h: FTIR-Sonde im Reingas montiert (Messungen fraglich, Störung ?)				X
08.03.1994					X
09.03.1994					X
10.03.1994					X
11.03.1994					X
12.03.1994					X
13.03.1994					X
14.03.1994	21:30 Uhr: Neue Parameter für GF-Betrieb (Schlauchabreinigung nach 7 min)				X
15.03.1994	Ab 0 Uhr: Permanente Δp -Störung bei GF (d.h. Abgas via Bypass)				X
16.03.1994	Permanente Δp -Störung bei GF (d.h. Abgas via Bypass,				X
17.03.1994	Permanente Δp -Störung bei GF (d.h. Abgas via Bypass, Ofen1 ausgeschaltet (ab ca. 11 h); Keine Datenübermittlung von FAG (Filterband voll)				X
18.03.1994	21 h: Ofen1 wieder in Betrieb genommen. Ab 22:30 h: Ofen1 nur noch Feuerunterhalt				X
19.03.1994					X
20.03.1994					X
21.03.1994	22 h: Ofen 1 abgestellt, Datenübertragung FAG sollte wieder i.O. sein (Filterband eingelegt)				X
22.03.1994	7 bis 12 Uhr: Versuche (Staub-/HCl-Messungen); Ab 9:40 h: Ofenleistung (Teillast) um ca. 30% reduziert				X
23.03.1994	18:30 h: Δp -Störungen bei GF (trotz reduzierter Leistung), Ofen1 abgestellt				X
24.03.1994	7 bis 12 h: Weitere Versuche bei reduzierter Teillast; 12 h: Ofen1 abgestellt				X
25.03.1994	6:30 bis 11:30 h: Versuch PCDD/F-Abscheidung (mit Sorbalit); 11:30 h: Ofen abgestellt; Ab 23:40 h: Start Ofen 1 mit üblicher Leistung und etwas reduzierten Luftmengen				X
26.03.1994	9 Uhr: Ofen 1 abgestellt				X
27.03.1994	21 Uhr: Ofen in Betrieb genommen				X
28.03.1994					X
29.03.1994	16 Uhr: Ofen abgestellt				X
30.03.1994	7:20 h: Anfeuern Ofen1				X
31.03.1994					X

Datum	Bemerkungen	Sonde			
		0	1	2	3
01.04.1994					X
02.04.1994					X
03.04.1994					X
04.04.1994					X
05.04.1994					X
06.04.1994					X
07.04.1994					X
08.04.1994	17:30 h: FTIR-Probenahme unterbrochen				X
09.04.1994	Ab 00:30 h: Probenahme FTIR im Rohgas			X	
10.04.1994				X	
11.04.1994				X	
12.04.1994				X	
13.04.1994				X	
14.04.1994				X	
15.04.1994	18:30 h: Betriebsstundenzähler Ofen1: 2367 (Teillast), 961.7 (Vollast)			X	
16.04.1994				X	
17.04.1994				X	
18.04.1994				X	
19.04.1994				X	
20.04.1994				X	
21.04.1994				X	
22.04.1994				X	
23.04.1994	kein Feuerungsbetrieb (zu warm)			X	
24.04.1994	kein Feuerungsbetrieb (zu warm)			X	
25.04.1994	kein Feuerungsbetrieb (zu warm)			X	
26.04.1994	16 Uhr: Ofen abgestellt			X	
27.04.1994	6:30 bis 10 Uhr: Versuch GF-Projekt (AH+PVC); 07:30 Uhr: Betriebsstundenzähler Ofen 1: 2430.2 (Stufe 1), 972.6 (Stufe 2)			X	
28.04.1994				X	
29.04.1994				X	
30.04.1994				X	

Tabellenverzeichnis

	Seite
<u>Tabelle 1:</u> Bezeichnungen von calciumhaltigen Adsorbentien	17
<u>Tabelle 2:</u> Vergleich von Porenvolumina und den mittleren Adsorptionsvolumina von verschiedenen Aktivkohlen gemäss [Schäfer 1989]	41
<u>Tabelle 3:</u> Zusammenfassung der Filterbetriebsbedingungen und der Versuchsergebnisse	55
<u>Tabelle 4:</u> Filterbetriebsbedingungen und PCDD/F-Abscheidegrade bei einem Gewebefilter nach einer Altholzfeuerung	58
<u>Tabelle 5:</u> Bestimmung der 2,3,7,8-TCDD-Gehalte in der Flugasche und im Herdofenkoks, ausgehend von den Gehalten in den Gewebefilteraschen	60
<u>Tabelle 6:</u> Vergleich von berechneter und gemessener HOK-Beladung mit 2,3,7,8-TCDD	61
<u>Tabelle 7:</u> Berechnete, maximal adsorbierbare Menge von 2,3,7,8-TCDD an HOK durch Gasfilmdiffusion bei den vorliegenden Versuchsbedingungen	63
<u>Tabelle 8:</u> Berechnete, maximal adsorbierbare Mengen von 2,3,7,8-TCDD auf HOK durch Gasfilm- und Porendiffusion in der Schütttschicht auf der Filterschlauchoberfläche	65
<u>Tabelle 9:</u> Vergleich der berechneten, maximal adsorbierbaren Mengen von 2,3,7,8-TCDD auf HOK durch Gasfilmdiffusion in der Schütttschicht auf der Filterschlauchoberfläche mit der gemessenen Menge	65
<u>Tabelle 10:</u> Filtersysteme, Betriebsbedingungen und PCDD/F-Abscheidegrade bei Gewebefiltern mit und ohne Additivzugabe nach Kehrrechtverbrennungsanlagen	67
<u>Tabelle 11:</u> Bestimmung der Froude- und Reynoldszahl im Umlenkreaktor des untersuchten Gewebefilters	76
<u>Tabelle 12:</u> Spezifische Oberflächen einiger Adsorbentien	77
<u>Tabelle 13:</u> Oberflächen und Porenvolumina von Aktivkohlen gemäss [Kast 1988]	80
<u>Tabelle 14:</u> Oberflächen und Porenvolumina von Herdofenkoks gemäss [Franke et al. 1977], [Nethe et al. 1994]	81
<u>Tabelle 10:</u> Atomare und strukturelle Inkremente nach Sudgen zur Bestimmung des Parachors einer Verbindung gemäss [Landolt-Börnstein 1956]	88

<u>Tabelle 16:</u>	Berechnete Parachore und Affinitätskoeffizienten β für einige organische Verbindungen sowie Vergleich mit experimentell bestimmten Werten	88
<u>Tabelle 17:</u>	Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dampfdrucke einiger Dioxine und Furane gemäss [Wiesmüller 1990]	89
<u>Tabelle 18:</u>	Atomare und strukturelle Inkremente zur Bestimmung des Diffusionsvolumens (Σv) [Reid et al. 1977]	91
<u>Tabelle 19:</u>	Volumeninkremente zur Bestimmung des Molvolumens V_b	93
<u>Tabelle 20:</u>	Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 1)	100
<u>Tabelle 21:</u>	Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 2)	104
<u>Tabelle 22:</u>	Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 3)	108
<u>Tabelle 23:</u>	Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 4)	110
<u>Tabelle 24:</u>	Abgaszusammensetzung und Gewebefilter-Betriebsbedingungen (Versuch 5)	114
<u>Tabelle 25:</u>	Luftüberschusszahlen und berechneter Wassergehalt der Verbrennungsabgase	118
<u>Tabelle 26:</u>	Meteodaten und berechneter Wassergehalt der Verbrennungsluft	118
<u>Tabelle 27:</u>	Wassergehalte im Abgas und der Falschlufte sowie berechnete Abgasfeuchte f	119
<u>Tabelle 28:</u>	Parameter zur Bestimmung der Filterkuchenschichtdicke und der Kontaktzeiten	122
<u>Tabelle 28:</u>	PCDD/F-Kongenerenverteilungen im Roh- und Reingas bei einem Gewebefilter nach einer 850 kW Vorschubrostfeuerung für Altholz	124
<u>Tabelle 30:</u>	PCDD/F-Kongenerenverteilungen in Gewebefilteraschen aus der 850 kW Altholzfeuerung gemäss [Wunderli et al. 1995]	125

Abbildungsverzeichnis

<u>Abbildung 1:</u>	Gleichgewichtskonstanten K_p' der Reaktion von HCl und SO ₂ mit calciumhaltigen Sorbentien als Funktion der Temperatur gemäss [Barin et al. 1973]	19
<u>Abbildung 2:</u>	Einfluss der Temperatur auf den Umsetzungsgrad von Ca(OH) ₂ -Pellets bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff gemäss [Balekdjian 1987]	21
<u>Abbildung 3:</u>	Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf den Umsetzungsgrad von Ca(OH) ₂ -Pellets für die Reaktion mit Chlorwasserstoff bei 150°C gemäss [Balekdjian 1987]	22
<u>Abbildung 4:</u>	Einfluss der Temperatur auf die HCl-Abscheidung an Ca(OH) ₂ -Pulver gemäss [Balekdjian 1987]	24
<u>Abbildung 5:</u>	Einfluss der Verweilzeit auf die HCl-Abscheidung an CaO-Pulver bei einer Temperatur von 400°C gemäss [Balekdjian 1987]	26
<u>Abbildung 6:</u>	Schematische Konzentrationsverläufe des gasförmigen Reaktionspartners bei heterogenen Reaktionen (gas/fest) für sphärische, nicht schrumpfende Partikel gemäss [Levenspiel 1980]	28
<u>Abbildung 7:</u>	Zeitliche Verläufe des Umsetzungsgrades bei heterogenen Reaktionen (gas/fest) für sphärische, nicht schrumpfende Partikel gemäss [Levenspiel 1980]	29
<u>Abbildung 8:</u>	Grafische Darstellung der Gleichungen 14 und 15 für die Reaktionen von Ca(OH) ₂ -Pellets mit HCl bei einer Temperatur von 250°C	31
<u>Abbildung 9:</u>	Einfluss der Temperatur auf die SO ₂ -Abscheidung an Ca(OH) ₂ -Pulver gemäss [Balekdjian 1987]	33
<u>Abbildung 10:</u>	Simultane Abscheidung von HCl und SO ₂ an Ca(OH) ₂ -Pulver bei einer Temperatur von 400°C gemäss [Balekdjian 1987]	34
<u>Abbildung 11:</u>	Adsorptionsbegriffe	38
<u>Abbildung 12:</u>	Adsorptionsisothermen nach Dubinin von 2,3,7,8-TCDD auf Herdofenkoks bei Temperaturen von 100°C bis 150°C	42
<u>Abbildung 13:</u>	Gleichgewichtsbeladung von Herdofenkoks mit 2,3,7,8-TCDD in Abhängigkeit der Temperatur für einen 2,3,7,8-TCDD-Restgehalt im Abgas von 0.01 ng/Nm ³	43
<u>Abbildung 14:</u>	Konzentrations- und Beladungsverlauf für ein sphärisches Adsorbenspartikel	45

<u>Abbildung 15:</u>	Abweichung von Stoff- bzw. Wärmeübergang zwischen Feststoff und Fluid im Flie遥ett und in Schüttgut im Vergleich zu den Werten des Einzelkorns [Reh 1977]	47
<u>Abbildung 16:</u>	Beladungsverlauf an einem sphärischen Adsorbens	48
<u>Abbildung 17:</u>	Zeitlicher Verlauf der Beladung von HOK mit 2,3,7,8-TCDD gemäss Gleichung 24 bei einer Temperatur von 120°C	50
<u>Abbildung 18:</u>	850 kW-Altholzfeuerung mit Zyklon und Gewebefilter zur Staubabscheidung	51
<u>Abbildung 19:</u>	Flachschlauchfilter der Firma Lühr (Typ DF) mit Umlenkreaktor und Additivzugabevorrichtung	53
<u>Abbildung 20:</u>	Zustandsdiagramm in Gas-/Feststoff-Reaktoren nach Reh	75
<u>Abbildung 21:</u>	Korngrössenverteilung von Sorbalit mit 5 Gew.-% HOK und 10 Gew.-% HOK gemäss den Angaben der Lieferfirma (Märker Umwelttechnik GmbH, Harburg, Deutschland)	79
<u>Abbildung 22:</u>	Verhältnis der BET-Oberflächen O/O_a in Abhängigkeit des Abbrandes bei der Herdofenkoks-Herstellung gemäss [Franke et al. 1977]	82
<u>Abbildung 22:</u>	Integrale Porenvolumenverteilung von verschieden stark abgebranntem Herdofenkoks in Abhängigkeit des Porenradius (bis 100 Å) gemäss [Franke et al. 1977]	83
<u>Abbildung 24:</u>	Integrale Porenvolumenverteilung von verschieden stark abgebranntem Herdofenkoks in Abhängigkeit des Porenradius (Porenradien von 100 Å bis 10 ⁶ Å) gemäss [Franke et al. 1977]	84
<u>Abbildung 25:</u>	Adsorbensspezifische Konstante B in Abhängigkeit des Mikro-/Mesoporenvolumens V_o gemäss den Angaben von [Dubinin 1965]	85
<u>Abbildung 26:</u>	Berechnete Diffusionskoeffizienten D von 2,3,7,8-TCDD in Luft bei Temperaturen zwischen 25°C und 200°C	94
<u>Abbildung 27:</u>	Konzentrationsabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} von 2,3,7,8-TCDD bei einer Temperatur von 120°C gemäss Gleichung 42	96
<u>Abbildung 28:</u>	Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 1)	101
<u>Abbildung 20:</u>	Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 1)	101
<u>Abbildung 30:</u>	Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 1 (2.2.1994)	102

<u>Abbildung 31:</u>	Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 2)	105
<u>Abbildung 32:</u>	Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 2)	105
<u>Abbildung 33:</u>	Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 2 (24.2.1994)	106
<u>Abbildung 34:</u>	Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 4)	111
<u>Abbildung 35:</u>	Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 4)	111
<u>Abbildung 36:</u>	Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 4 (25.3.1994)	112
<u>Abbildung 37:</u>	Zeitlicher Verlauf der Abgastemperatur im Gewebefilter (Versuch 5)	115
<u>Abbildung 38:</u>	Zeitlicher Verlauf des Abgasvolumenstromes bei Betriebsbedingungen (Versuch 5)	115
<u>Abbildung 39:</u>	Zeitlicher Verlauf einiger Abgaskomponenten während Versuch 5 (27.4.1994)	116
<u>Abbildung 40:</u>	Sauerstoffgehalte im Abgas vor und nach dem Falschlufzutritt (Messung vom 24.3.1994)	120
<u>Abbildung 41:</u>	Verteilung der toxisch relevanten PCDD/PCDF-Kongenere im Abgas vor und nach einem Gewebefilter bei einer Altholzfeuerung gemäss [Hasler et al. 1994a], Calciumhydroxid als Sorptionsmittel	126
<u>Abbildung 42:</u>	Verteilung der toxisch relevanten PCDD/PCDF-Kongenere im Abgas vor und nach einem Gewebefilter bei einer Altholzfeuerung, Sorbalit als Sorptionsmittel	127

Literaturverzeichnis

Balekdjian, O.: Abscheidung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid an Calciumhaltigen Absorbentien, Dissertation Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), 1987

Barin, I.; Knacke, O.: Thermodynamic Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag Berlin (1973)

Bühler, R.; Jenni, A.; Nussbaumer, Th.; Kasser, U.; Vock, W.; Stahel, R.: Altholzkonzept Kanton Zürich, Direktion der öffentlichen Bauten des Kantons Zürich, Amt für Gewässerschutz und Wasserbau, Juli 1990

Bratzler, K.: Adsorption von Gasen und Dämpfen, Steinkopff Verlag, Dresden 1944

deBoer, J. H.: The Dynamical Character of Adsorption, Oxford 1953

Denbigh, K.: Prinzipien des chemischen Gleichgewichts, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1974, S. 123ff.

Dubin, M. M.: Theory of the bulk saturation of microporous activated charcoals during adsorption of gases and vapours, Russ. J. Phys. Chem 39/6, 697-704 (1965)

Franke, F.H.; Mohtadi, M.; Böhnke, B.: Einsatz von Braunkohlen-Herdofenkoks als Adsorptionskoks zur Reinigung kommunaler Abwässer, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2678, Westdeutscher Verlag GmbH, Opladen, 1977

Fritz, W.; Kern, H.: Reinigung von Abgasen, 2. Auflage, Vogel Buchverlag, Würzburg, 1990

Gans, W.: Gleichgewicht und Kinetik bei der Adsorption organischer Dämpfe an Aktivkohle. VDI-Fortschrittsberichte Nr. 116, Reihe 3: Verfahrenstechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1986

Grassmann, P.; Widmer, F.: Einführung in die thermische Verfahrenstechnik, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin u.a. (1974)

Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R.: Dioxinmissionen von Holzfeuerungen, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Schriftenreihe Umwelt Nr. 208, 3003 Bern, 1993

Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th. 1994a: Dioxin- und Furanemissionen bei Altholzfeuerungen, DIANE 8 – Energie aus Altholz und Altpapier, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, EDMZ-Nr. 805. 174d, April 1994

Hasler, Ph.; Kasser, U. 1994b: Rückstände aus der Altholzverbrennung - Charakterisierung und Entsorgungsmöglichkeiten, DIANE 8 – Energie aus Altholz und Altpapier, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, EDMZ-Nr. 805. 175 d, Juni 1994

Hasler, Ph. 1994c: Dioxin- und Furanemissionen bei Holz- und Altholzfeuerungen. In: Neue Erkenntnisse zur thermischen Nutzung von Holz (Hrsg. Th. Nussbaumer), Tagungsband zum 3. Holzenergie-Symposium vom 21.10.1994, ETH Zürich, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, 1994

Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R. 1995a: Vergleich von FTIR- und FAG-Messtechnik mit konventionellen Methoden im Abgas einer Altholzfeuerung, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, 1995

Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R. 1995b: Langzeitemissionen einer 850 kW Altholz-Rostfeuerung, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, 1995

Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase – Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1988

Kempin, Th.: Betriebsergebnisse zur NO_x und Dioxin-/Furan-Minimierung der MVA Berlin-Ruhleben. Vortrag anlässlich VDI-Seminar "Dioxin- und NO_x-Minimierungstechniken", Düsseldorf, 3./4. Juni 1991

Kerber, G.: Rauchgasreinigung nach dem Trockenverfahren mit Sorbalit-Einsatz zur Dioxinminderung am Beispiel des MHKW Würzburg. Vortrag anlässlich VDI-Seminar "Dioxin- und NO_x-Minimierungstechniken", Düsseldorf, 3./4. Juni 1991

Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, 3. Teil, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, Springer-Verlag, Berlin 1956, 432-433

Levenspiel, O.: Chemical Reaction Engineering, 2nd ed. (1980), John Wiley&Sons, N.Y. a.o., chapter 12, 357-377

Mehlmann, M.: Untersuchung der Effektivität von Kalkprodukten für die trockene Rauchgasreinigung, Dissertation Technische Universität Clausthal, 1988

Mosch, H.: PCDD/F-Minimierung im Abgas und Reststoffe der Müllverbrennung. Dioxine - Belastung, Quellen, Verbleib, Symposium 6./7. Oktober 1992, Stuttgart (Veranstalter: Eco-plan, TÜV Stuttgart)

NATO-CCMS: International Toxicity Equivalency Factor Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds, Report no. 176 (1988)

Nethe, L.P.: Sorbalit – Modifiziertes Calciumhydroxid zur Rauchgasreinigung hinter Verbrennungsanlagen – Kombination mit Aktivkohlen. In: Müllverbrennung und Umwelt 4, ed. K.J. Thomé-Kozmiensky, EF-Verlag, Berlin 1990, 299-314

Nethe, L.P.; Rüsse, W.: Sorbalit Combi – Neues Sorptionsmittel zur kombinierten Dioxin- und Quecksilberabscheidung im Flugstromverfahren. Sonderdruck Umwelt Technologie Aktuell UTA 5 (1994), 281-283

Nussbaumer, Th.: Anforderungen an emissionsarme Holzenergie-Anlagen, In: Neue Konzepte zur schadstoffarmen Holzenergie-Nutzung (Hrsg. Th. Nussbaumer), Tagungsband zum 2. Holzenergie-Symposium vom 23.10.1992, ETH Zürich, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, 1992

Nussbaumer, Th.; Hasler, Ph.; Jenni, A.; Erny, M.; Vock, W.: Emissionsarme Altholznutzung in 1 – 10 MW Anlagen, DIANE 8 – Energie aus Altholz und Altpapier, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, EDMZ-Nr. 805. 180d, August 1994

Reh, L.: Das Wirbeln von körnigem Gut im schlanken Diffusor als Grenzzustand zwischen Wirbelschicht und pneumatischer Förderung, Dissertation TH Karlsruhe, 1961

Reh, L.: Wirbelschichtreaktoren für nichtkatalytische Systeme. In: Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 3 (1973), 433-460

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Sherwood, T.K.: The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., N.Y. a.o. 1977

Ripperger, S.: Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle aus einem Luftstrom mit geringer Gaskonzentration, Fortschrittsberichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 3 (Verfahrenstechnik), Nr. 70, 1982

Schäfer, M.: Sorptionsverhalten halogener Kohlenwasserstoffe an Aktivkohlen. Dissertation Universität Essen, 1989

Thomé, E.: Apparate für Rauchgasreinigungssysteme. In: Müllverbrennung und Umwelt 4, ed. K.J. Thomé-Kozmiensky, EF-Verlag, Berlin 1990, 299-314

VDI: VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 3. Auflage (1977), VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, Blatt Bc4, Bc8, Db7

Vicinius, J.; Knoche, R.: Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen in einer Gasreinigung, Müll und Abfall 4 (1991), 229-235

Wagner, D.; Nussbaumer, Th.: Messverfahren zur Erfassung des Emissionsverhaltens von Holzfeuerungen, Forschungsprogramm Feuerung und Verbrennung, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, Mai 1994

Wiesmüller, Th.: Untersuchungen zur katalytischen Dechlorierung von Octachlordibenzo-p-dioxin und Octachlordibenzofuran und Anwendung der erhaltenen Gemische in toxikologischen Studien, Dissertation Eberhard-Karls Universität Tübingen, 1990

Wunderli, S.; Wolfensberger, M.: Dioxinmessungen in Rückständen bei Emittenten, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 1995 (in Vorbereitung)