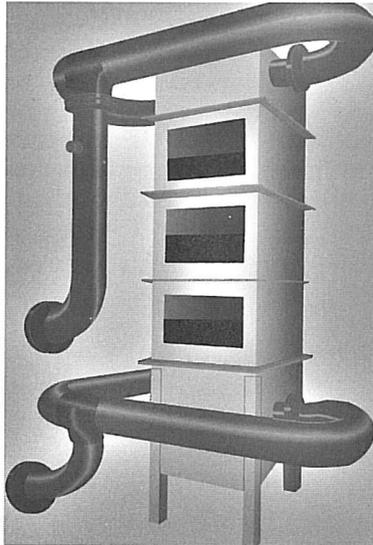




**Fraunhofer** Institut  
Umwelt-, Sicherheits-,  
Energietechnik UMSICHT



Torsten F. Rohleder

Adsorption und Absorption umwelt-  
relevanter Rauchgasbestandteile in  
einem Nassaktivkoksadsorber

Fraunhofer IRB Verlag

430 USR.19:A

Fraunhofer-Institut  
für Umwelt-, Sicherheits- und  
Energietechnik UMSICHT  
- Bibliothek -

Osterfelder Straße 3  
D-46047 Oberhausen





Fraunhofer-Institut für  
Umwelt-, Sicherheits-  
und Energietechnik UMSICHT

**UMSICHT-Schriftenreihe Band 19**

**Adsorption und Absorption umwelt-  
relevanter Rauchgasbestandteile in  
einem Nassaktivkoksadsorber**

von Torsten F. Rohleder

Fraunhofer IRB Verlag

**Kontaktadresse:**

Fraunhofer-Institut für  
Umwelt-, Sicherheits-  
und Energietechnik UMSICHT  
Osterfelder Straße 3, D-46047 Oberhausen  
Telefon (02 08) 85 98 - 0  
Telefax (02 08) 85 98 - 290  
e-mail [info@umsicht.fhg.de](mailto:info@umsicht.fhg.de)  
URL <http://www.umsicht.fhg.de>

D 290

Zugl.: Dortmund, Univ. Diss., 2000

Druck: Satz- und Druckcenter des Fraunhofer-Informationszentrums  
Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften.

Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

© by Fraunhofer IRB Verlag, 2000, ISBN 3-8167-5548-8  
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB  
Postfach 80 04 69, D-70504 Stuttgart  
Nobelstraße 12, D-70569 Stuttgart  
Telefon (07 11) 970 - 25 00  
Telefax (07 11) 970 - 25 08  
e-mail [irb@irb.fhg.de](mailto:irb@irb.fhg.de)  
URL <http://www.irb.fhg.de>

**Adsorption und Absorption umweltrelevanter  
Rauchgasbestandteile in einem  
Naßaktivkoksadsorber**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Dr.-Ing.**  
vom Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Torsten F. Rohleder**

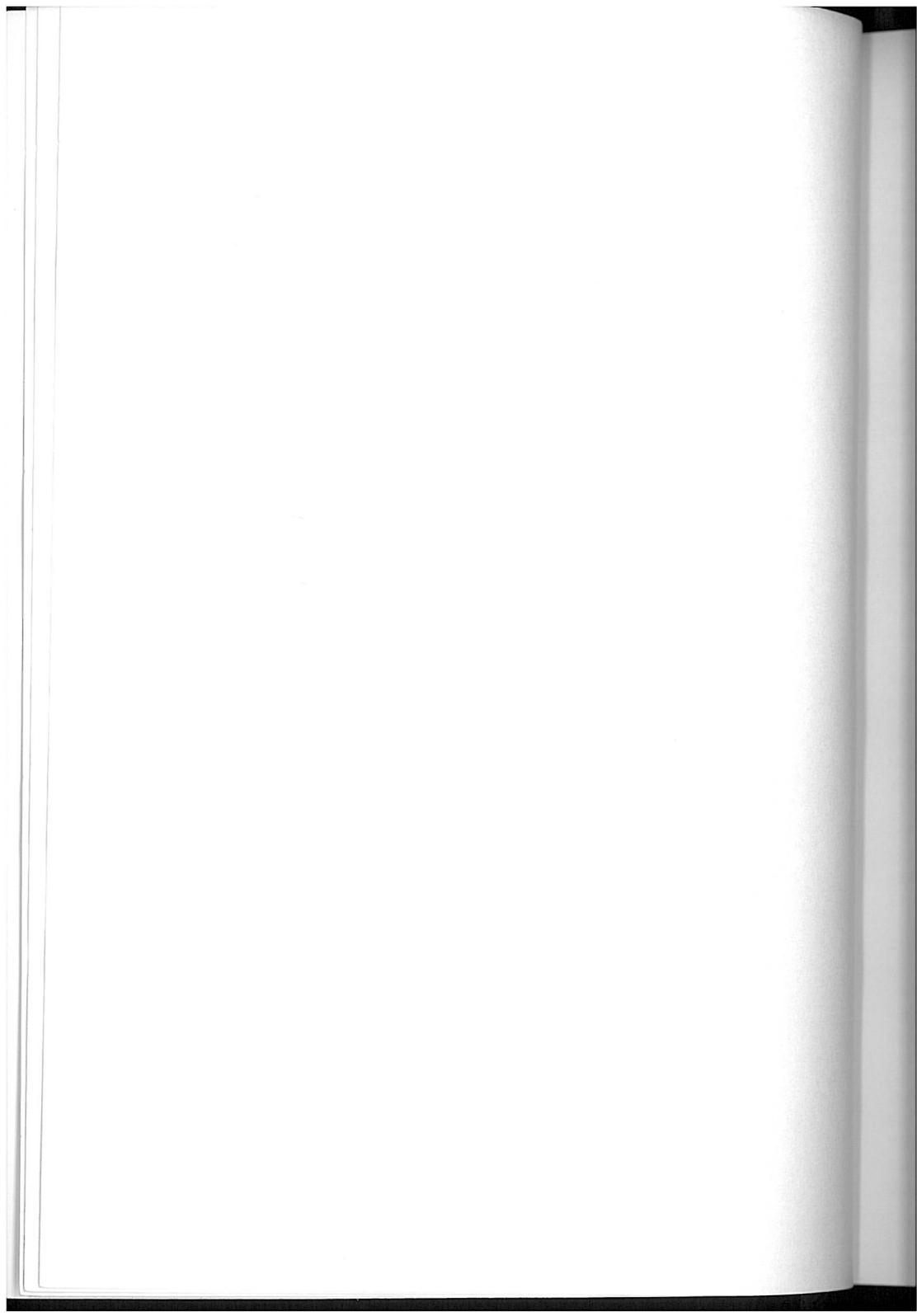
aus

Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1999

1. Gutachter: Prof. Dr. P.-M. Weinspach
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Schmidt-Traub

**Dortmund 1999**



"Sometimes we stare so long at a door that is closing  
that we see too late the one that is open."  
- *Alexander Graham Bell*

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik e.V. (UMSICHT) während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Mein aufrichtiger Dank gilt dem Institutsleiter und Inhaber des Lehrstuhls für Thermische Verfahrenstechnik, Herrn Prof. Dr.-Ing. P.-M. Weinspach, für die Überlassung des Themas der vorliegenden Arbeit, die großzügig gewährte wissenschaftliche Betätigungsfreiheit und die wohlwollende Betreuung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Schmidt-Traub, dem Inhaber des Lehrstuhl Anlagentechnik im Fachbereich Chemietechnik, danke ich für die freundliche Übernahme eines Referates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rolf Kümmel sowie den Herren Doktoren Joachim Guderian, Gorge Deerberg und Juri Tschernjaew für Ihre wertvollen Anmerkungen bei der Abfassung der Arbeit.

Michael Feseker danke ich für seine konstruktive und nie ermüdende Diskussionsbereitschaft.

Bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen sowie der Auswertung der Modellrechnungen und Experimente haben mich Nina Aronet, Andreas Walburg, Christian Horn, Thorsten Lutze, Boris Krosel, Gerd Hildebrand, Horst Grafmans und Torsten Hennig unterstützt. Ihnen, wie auch den hier nicht genannten Kolleginnen und Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Die wichtigste Unterstützung aber bei der Durchführung dieser Arbeit habe ich von meiner Frau Anja erhalten, der ich an dieser Stelle ebenfalls herzlich danken möchte.

Dortmund, im Dezember 1999

*Torsten Rohleder*



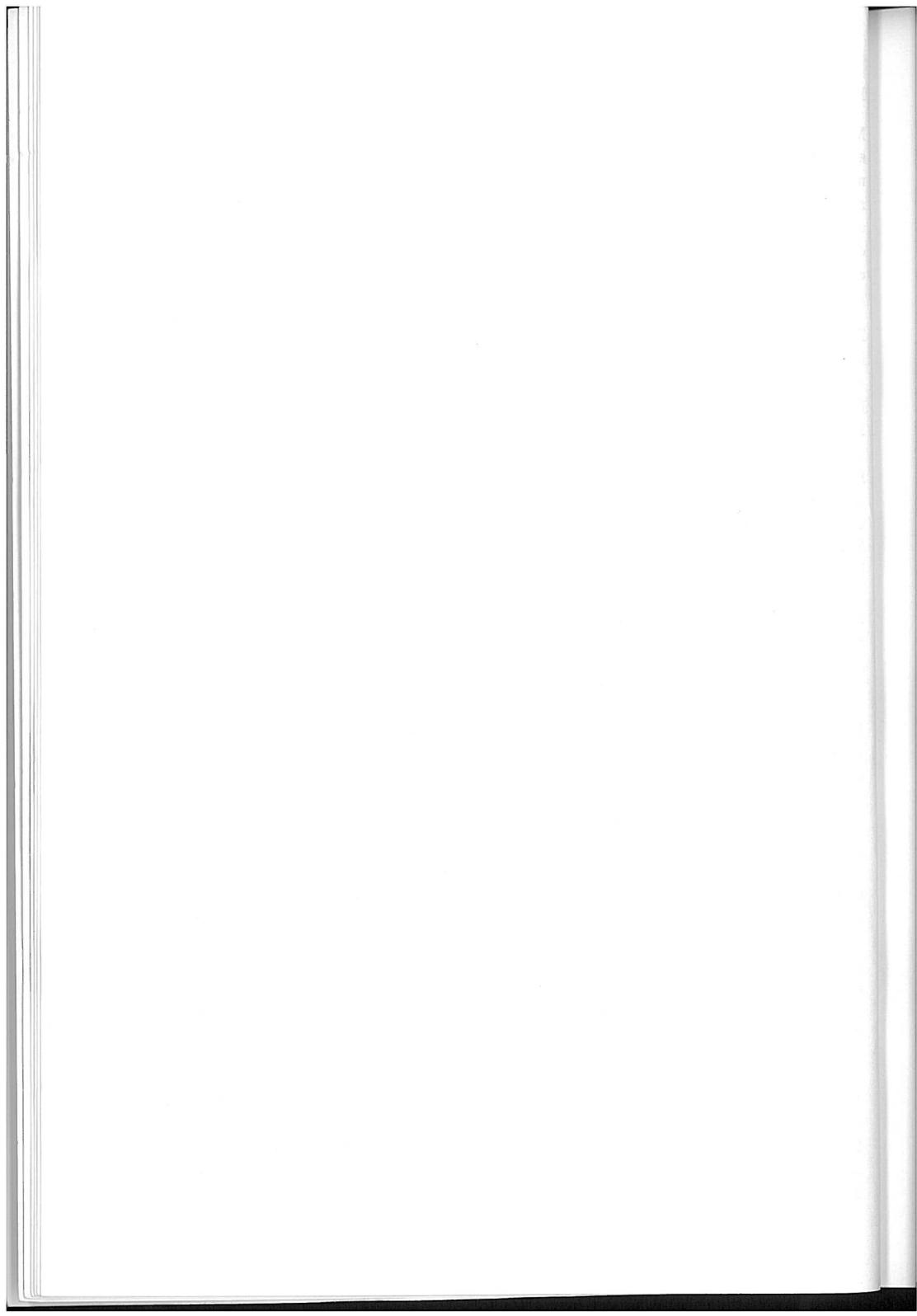
## Kurzreferat

Mit der Flüssigkeitsberieselung einer gasdurchströmten Aktivkoksschüttung stellt der Naßaktivkoksadsorber eine technische Weiterentwicklung konventioneller Adsorber zur Rauchgasnachreinigung dar. Einerseits werden lokale Temperaturexkursionen in der Aktivkoksschüttung sicher vermieden, andererseits können abzuschheidende Rauchgasbestandteile durch das Berieselungswasser unter Einsparung von Adsorptionskapazität abgeführt werden. In dieser Arbeit werden auf Basis modelltheoretischer und experimenteller Untersuchungen erstmals grundlegende Erkenntnisse zur genauen Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten sowie zur Auslegung des Naßaktivkoksadsorbers für die Rauchgasnachreinigung gewonnen.

Zur mathematischen Beschreibung der Abscheidung unterschiedlichster Rauchgasbestandteile im Naßaktivkoksadsorber wird hier das axiale Dispersionsmodell zu Grunde gelegt und für die Abbildung der komplexen Sorptionsvorgänge im vorliegenden Dreiphasensystem erweitert. Die Erprobung des mathematischen Modells umfaßt neben der Sorption organischer auch die Abscheidung saurer Substanzen. Gerade bei letzteren kommt die Berücksichtigung von Reaktionen in der flüssigen Phase zum Tragen. Eine Sensitivitätsanalyse erkennt den Betriebsparameter *Gasleerrohrgeschwindigkeit* als eine charakteristische Auslegungsgröße sowie den Modellparameter *axialer Dispersionskoeffizient in der flüssigen Phase* als eine Größe, deren genaue Bestimmung sowohl für die gaseitigen Abscheidegrade als auch die Form der Durchbruchkurve und die Standzeit des Adsorbens von entscheidender Bedeutung ist. Die Simulationsergebnisse zeigen eine große Abscheidesicherheit für höherchlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Dioxine und Furane. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, weisen dagegen einen geringeren Abscheidegrad auf und sind daher speziell bei der Festlegung der Standzeit des Adsorbens zu berücksichtigen. Erwartungsgemäß werden die sauren Rauchgassubstanzen Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid nahezu vollständig aus dem Gasstrom abgetrennt.

Die zur experimentellen Erprobung konzipierte Versuchsanlage stellt die erstmalige, technische Realisierung des Verfahrenskonzeptes dar und ermöglicht Aussagen über das Langzeitabscheidevermögen und insbesondere den Einfluß des Wassers auf das Sorptionsvermögen der Aktivkoksschüttung. Übereinander angeordnete und separat mit Wasser berieselte Aktivkoksschüttungen werden mit einem im Kreislauf geführten Luftstrom beaufschlagt, in den gezielt die ausgewählten Testsubstanzen dosiert werden. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die Simulationsrechnungen. Die anorganischen Substanzen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff lösen sich spontan im Berieselungswasser, dissoziieren dort und verlassen die Anlage nahezu vollständig über die flüssige Phase. In Bezug auf die Sorption organischer Substanzen konnte im beobachteten Konzentrationsbereich keine Hemmung des Stoffübergangs durch die flüssige Phase festgestellt werden. Da jedoch von den in dieser Arbeit betrachteten organischen Substanzen das Naphthalin ein flaches Konzentrationsprofil im Koks aufweist, werden insbesondere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe die Standzeit des Adsorbens bestimmen.

In einem abschließenden Vergleich der Beladungsprofile konventionell trocken betriebener Adsorptionssysteme mit dem Beladungsprofil eines Naßaktivkoksadsorbers wird deutlich, daß die in trockenen Adsorbem für die Standzeit entscheidende Verdrängungsadsorption der Chloride durch die schwefelsauren Salze in Richtung Adsorberaustritt im nassen Sorptionssystem dieses Rieselbettadsorbers ohne Bedeutung ist und damit die Standzeiten bewässerter Systeme bezüglich saurer Rauchgasbestandteile wesentlich höher liegen.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>SYMBOLVERZEICHNIS .....</b>                                                         | <b>IV</b> |
| <b>1 EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>                                          | <b>1</b>  |
| 1.1 Stand der Rauchgasreinigungstechnologie .....                                      | 1         |
| 1.2 Aktivkokstechnik zur Rauchgasendreinigung .....                                    | 2         |
| 1.3 Abscheidemechanismen in der konventionellen Aktivkokstechnik .....                 | 3         |
| 1.4 Entwicklung des Naßaktivkoksadsorbers .....                                        | 6         |
| <b>2 GRUNDLAGEN DER ABSCHIEDUNG IM NASSAKTIVKOKSADSORBER.....</b>                      | <b>9</b>  |
| 2.1 Grundlagen der Absorption und Adsorption .....                                     | 10        |
| 2.2 Fluiddynamik im Naßaktivkoksadsorber .....                                         | 11        |
| 2.3 Phasengleichgewichte.....                                                          | 11        |
| 2.3.1 Gas-Flüssigkeits-Phasengleichgewichte .....                                      | 12        |
| 2.3.2 Adsorptionsgleichgewichte .....                                                  | 14        |
| 2.3.3 Gemischadsorptionsgleichgewichte .....                                           | 16        |
| 2.3.4 Die pH-Abhängigkeit der Adsorption.....                                          | 17        |
| 2.4 Stofftransport.....                                                                | 18        |
| 2.4.1.Filmmodell für den Stoffübergang von der gasförmigen in die flüssige Phase ..... | 19        |
| 2.4.2 Einfluß chemischer Reaktionen .....                                              | 21        |
| 2.4.3 Stoffübergang bei der Adsorption .....                                           | 22        |
| 2.5 Auslegung, Bilanzierung und Modellierung von Adsorptionsprozessen.....             | 25        |
| 2.5.1 Auslegung von Adsorbern.....                                                     | 25        |
| 2.5.2 Integrale Bilanzen .....                                                         | 27        |
| 2.5.3 Differentielle Stoffbilanzen .....                                               | 28        |
| 2.5.4 Grundlagen der Modellierung von Rieselbettreaktoren .....                        | 29        |
| 2.5.5 Das Dispersionsmodell zur Beschreibung von Rieselbettreaktoren .....             | 31        |
| <b>3 ZIELSETZUNG .....</b>                                                             | <b>34</b> |
| <b>4 MODELLBILDUNG FÜR DEN NASSAKTIVKOKSADSORBER.....</b>                              | <b>35</b> |
| 4.1 Modellvoraussetzungen und Annahmen.....                                            | 35        |
| 4.2 Die Modellgleichungen für den Naßaktivkoksadsorber.....                            | 36        |
| 4.2.1 Grundlagen der Bilanzierung .....                                                | 36        |

|                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.2 Formulierung des Quellterms .....                                                                       | 37        |
| 4.2.3 Modellgleichungen .....                                                                                 | 38        |
| 4.3 Ermittlung der konstitutiven Gleichungen .....                                                            | 40        |
| 4.3.1 Phasenverteilung.....                                                                                   | 40        |
| 4.3.2 Rückvermischung von Gas- und Flüssigkeitsphase .....                                                    | 42        |
| 4.3.3 Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase .....                                                 | 44        |
| 4.3.4 Stoffübergang zwischen Flüssigkeitsphase und Feststoff .....                                            | 45        |
| 4.4 Sorptionsmechanismen ausgewählter Rauchgasinhaltsstoffe.....                                              | 46        |
| 4.4.1 Sorption organischer Substanzen .....                                                                   | 46        |
| 4.4.2 Sorption von Chlorwasserstoff .....                                                                     | 47        |
| 4.4.3 Sorption von Schwefeldioxid .....                                                                       | 49        |
| 4.5 Systemgrößen und Stoffwerte .....                                                                         | 52        |
| 4.6 Numerische Lösung der differentiellen Massenbilanzen .....                                                | 55        |
| <b>5 MODELLRECHNUNGEN.....</b>                                                                                | <b>57</b> |
| 5.1 Einfluß der Modellparameter auf die Konzentrationsverläufe .....                                          | 57        |
| 5.1.1 Axialer Dispersionskoeffizient in der flüssigen Phase.....                                              | 57        |
| 5.1.2 Phasenanteil der flüssigen Phase.....                                                                   | 59        |
| 5.1.3 Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenze gas/flüssig .....                                         | 60        |
| 5.1.4 Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenze flüssig/fest.....                                         | 61        |
| 5.2 Einfluß der unabhängig voneinander variierbaren Betriebsparameter auf die<br>Konzentrationsverläufe ..... | 62        |
| 5.2.1 Gasleerrohrgeschwindigkeit.....                                                                         | 62        |
| 5.2.2 Volumenstrom der Wasserbeaufschlagung.....                                                              | 63        |
| 5.2.3 Eingangskonzentration.....                                                                              | 64        |
| 5.3 Modellrechnungen zur Sorption ausgewählter Rauchgaskomponenten .....                                      | 64        |
| 5.3.1 Modellrechnungen zur Sorption organischer Verbindungen .....                                            | 64        |
| 5.3.2 Modellrechnungen zur Sorption saurer Gaskomponenten .....                                               | 67        |
| 5.4 Fazit der Modellrechnungen .....                                                                          | 70        |
| <b>6 VERSUCHSAUFBAUTEN UND VERSUCHSPROGRAMME .....</b>                                                        | <b>72</b> |
| 6.1 Experimentelle Vorgehensweise .....                                                                       | 72        |
| 6.1.1 Technikumsversuche .....                                                                                | 72        |
| 6.1.2 Feldversuch.....                                                                                        | 74        |
| 6.2 Beschreibung der Anlagentechnik.....                                                                      | 74        |
| 6.3 Probenahme- und Versuchsprogramme .....                                                                   | 79        |
| 6.3.1 Versuchsdurchführung im Technikum .....                                                                 | 79        |
| 6.3.2 Versuchsprogramm des Feldversuches .....                                                                | 81        |

|                                                                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.4 Beschreibung der analytischen Methodiken.....                                                                                   | 81         |
| 6.4.1 Analytik der Gasphase.....                                                                                                    | 81         |
| 6.4.2 Analytik der Koksproben.....                                                                                                  | 84         |
| 6.4.3 Analytik des Wassers.....                                                                                                     | 84         |
| 6.5 Auswertung der Meßergebnisse.....                                                                                               | 84         |
| 6.5.1 Verbleib der Substanzen in der Gasphase.....                                                                                  | 84         |
| 6.5.2 Verbleib der Substanzen im Reaktor.....                                                                                       | 85         |
| <b>7 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>                                                                              | <b>88</b>  |
| 7.1 Abscheidung organischer Substanzen.....                                                                                         | 88         |
| 7.1.1 Gasseitige Abscheidegrade organischer Substanzen.....                                                                         | 88         |
| 7.1.2 Aufnahmevermögen des Aktivkokes für organische Substanzen.....                                                                | 89         |
| 7.1.3 Aufnahmevermögen der Flüssigkeit für organische Substanzen.....                                                               | 89         |
| 7.1.4 Auswertung der experimentellen Untersuchungen und Bilanzierung der<br>Testsubstanzen Hexachlorbenzol und Naphthalin.....      | 89         |
| 7.1.5 Schlußfolgerungen zum Sorptionsmechanismus organischer<br>Substanzen.....                                                     | 91         |
| 7.2 Abscheidung anorganischer Substanzen.....                                                                                       | 92         |
| 7.2.1 Gasseitige Abscheidegrade anorganischer Substanzen.....                                                                       | 92         |
| 7.2.2 Aufnahmevermögen des Aktivkokes für anorganische Substanzen.....                                                              | 93         |
| 7.2.3 Aufnahmevermögen der Flüssigkeit für anorganische Substanzen.....                                                             | 95         |
| 7.2.4 Auswertung der experimentellen Untersuchungen und Bilanzierung der<br>Testsubstanzen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff..... | 96         |
| 7.2.5 Schlußfolgerungen zum Sorptionsmechanismus anorganischer<br>Substanzen.....                                                   | 96         |
| 7.3 Ergebnisse der Feldversuche.....                                                                                                | 98         |
| 7.3.1 Gasseitige Abscheidegrade.....                                                                                                | 98         |
| 7.3.2 Aufnahmevermögen des Kokes.....                                                                                               | 99         |
| 7.3.3 Aufnahmevermögen der Flüssigkeit.....                                                                                         | 99         |
| 7.4 Fazit.....                                                                                                                      | 100        |
| 7.5 Verfahrensperspektiven.....                                                                                                     | 101        |
| <b>8 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>                                                                                                       | <b>106</b> |
| <b>9 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>                                                                                                  | <b>109</b> |
| <b>10 ANHANG.....</b>                                                                                                               | <b>118</b> |

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Symbole

| Symbol       | Einheit                                          | Bedeutung, Erläuterung                                                                                           |
|--------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a$          | $\text{m}^2/\text{m}^3$                          | spezifische Stoffaustauschfläche                                                                                 |
| $\alpha$     | $\text{s}/\text{m}^2$                            | Temperaturleitwert                                                                                               |
| $a_V$        | $\text{m}^2/\text{m}^3, \text{cm}^2/\text{cm}^3$ | volumenbezogene Oberfläche                                                                                       |
| $a_A$        | $\text{mol}/\text{l}$                            | Aktivität der Komponente A                                                                                       |
| $a_p$        | $\text{m}^2/\text{m}^3$                          | Partikeloberfläche bezogen auf Reaktorvolumen                                                                    |
| $a_t$        | $\text{m}^2/\text{m}^3$                          | Partikeloberfläche $a_p$ basierend auf modifiziertem Partikeldurchmesser                                         |
| $a_w$        | $\text{m}^2/\text{m}^3$                          | befeuchtete Partikeloberfläche bezogen auf Reaktorvolumen                                                        |
| $\alpha_i$   |                                                  | Koeffizient der Langmuir-Isotherme in der Gleichung für Gemischadsorptionsgleichgewichte nach MARKHAM und BENTON |
| $b$          | -                                                | Isothermenkonstante                                                                                              |
| $c_i$        | $\text{mol}/\text{m}^3$                          | Konzentration der Komponente i                                                                                   |
| $c^*_i$      | $\text{mol}/\text{m}^3$                          | Konzentration der Komponente i an der Phasengrenzfläche                                                          |
| $c_p$        | $\text{J}/(\text{kg K})$                         | spezifische isobare Wärmekapazität                                                                               |
| $c_S$        | $\text{mol}/\text{m}^3$                          | Konzentration am Rand des Adsorbenskorns                                                                         |
| $d_p$        | $\text{m}$                                       | Partikeldurchmesser des Feststoffes                                                                              |
| $d_p^*$      | $\text{m}$                                       | modifizierter Partikeldurchmesser                                                                                |
| $d_r$        | $\text{m}$                                       | Reaktordurchmesser                                                                                               |
| $D_{ax}$     | $\text{m}^2/\text{s}, \text{cm}^2/\text{s}$      | axialer Dispersionskoeffizient                                                                                   |
| $D_{eff}$    | $\text{m}^2/\text{s}, \text{cm}^2/\text{s}$      | effektiver Dispersionskoeffizient                                                                                |
| $D_{i,l}$    | $\text{m}^2/\text{s}$                            | Diffusionskoeffizient der Komponente i in der flüssigen Phase                                                    |
| $D_p$        | $\text{m}^2/\text{s}$                            | Porendiffusionskoeffizient                                                                                       |
| $D_s$        | $\text{m}^2/\text{s}$                            | Oberflächendiffusionskoeffizient                                                                                 |
| $E$          | -                                                | Beschleunigungsfaktor durch chemische Reaktion                                                                   |
| $f_i$        | $\text{Pa}, \text{bar}$                          | Fugazität der Komponente i                                                                                       |
| $f_{oi}$     | $\text{Pa}, \text{bar}$                          | Fugazität der reinen Komponente i                                                                                |
| $G$          | $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$                 | Massenstrom, auf Querschnitt bezogen                                                                             |
| $\Delta H_L$ | $\text{J}/\text{mol}$                            | molare Lösungsenthalpie                                                                                          |

## Lateinische Symbole (Fortsetzung)

| Symbol       | Einheit                | Bedeutung, Erläuterung                                                                |
|--------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta H_V$ | J/mol                  | molare Verdampfungsenthalpie                                                          |
| $J_{i,x}$    | mol/(m <sup>2</sup> s) | Stoffstromdichte der Komponente i in x-Richtung                                       |
| $k_j$        | m/s                    | Stoffübergangskoeffizient in der Phase j                                              |
| $k_{jf}$     | -                      | Konstante der Freundlich-Isotherme                                                    |
| $k_H$        | -                      | Konstante der Henry-Isotherme                                                         |
| $k_F$        | -                      | Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion                                           |
| $k_o$        | -                      | Stoffübergangskoeffizient der Oberflächendiffusion                                    |
| $K$          | m/s                    | Stoffdurchgangskoeffizient                                                            |
| $K_{S1,2}$   | l/mol                  | Konstante des 1. und 2. Hydrolysegleichgewichtes beim Lösevorgang von SO <sub>2</sub> |
| $L$          | m                      | Reaktorlänge                                                                          |
| $m_A$        | kg                     | Masse des Adsorbens                                                                   |
| $M_i$        | g/mol                  | molare Masse der Komponente i                                                         |
| $n_{fr}$     | -                      | Konstante der Freundlich-Isotherme                                                    |
| $\dot{N}$    | mol/s                  | Molenstrom                                                                            |
| $n_i$        | -                      | Reaktionsordnung bezogen auf die Komponente i                                         |
| $p, p_o$     | Pa                     | Druck                                                                                 |
| $p_i$        | Pa                     | Partialdruck der Komponente i                                                         |
| $p_D$        | Pa                     | Dampfdruck                                                                            |
| $\Delta p_g$ | Pa                     | gaseitiger Druckverlustbeitrag                                                        |
| $\Delta p_l$ | Pa                     | flüssigkeitsseitiger Druckverlustbeitrag                                              |
| $q$          | -                      | Beladung des Adsorbens, adsorbierte Stoffmenge                                        |
| $q_i$        | -                      | Beladung des Adsorbens mit der Komponente i, adsorbierte Stoffmenge i                 |
| $q_B$        | -                      | Beladung bei Durchbruch                                                               |
| $\bar{q}$    | -                      | mittlere Beladung                                                                     |
| $q_m$        | -                      | monomolekulare Beladung des Adsorbens                                                 |
| $R$          | J/(mol K)              | allgemeine Gaskonstante                                                               |
| $r_s$        | m                      | Kornradius                                                                            |
| $S_p$        | -                      | Konstante zur Beschreibung der Partikelgeometrie                                      |
| $H_i$        | bar l/mol              | Henry-Koeffizient der Komponente i                                                    |
| $S_T$        | dyne/cm                | Oberflächenspannung der Flüssigkeit                                                   |
| $T$          | K                      | Temperatur                                                                            |

**Lateinische Symbole (Fortsetzung)**

| Symbol     | Einheit                              | Bedeutung, Erläuterung                                                           |
|------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $t$        | s                                    | Zeit                                                                             |
| $t_b^{id}$ | s                                    | ideale Durchbruchzeit                                                            |
| $u$        | m/s, cm/s                            | Leerrohrgeschwindigkeit                                                          |
| $V$        | m <sup>3</sup>                       | Volumen                                                                          |
| $\dot{V}$  | m <sup>3</sup> /h, m <sup>3</sup> /s | Volumenstrom                                                                     |
| $V_M$      | l/mol                                | molares Volumen                                                                  |
| $v$        | m/s                                  | Fluidgeschwindigkeit                                                             |
| $v_C$      | m/s                                  | Wanderungsgeschwindigkeit eines Konzentrationspunktes im Festbettsorber          |
| $w$        | m/s                                  | effektive Geschwindigkeit                                                        |
| $X_i$      |                                      | summierte Beladung bei Gemischadsorptionsgleichgewichten nach MARKHAM und BENTON |
| $X_{m,i}$  |                                      | Beladung der einzelnen Komponente nach MARKHAM und BENTON                        |
| $x, y, z$  | m                                    | Raumkoordinaten                                                                  |
| $x_i$      | -                                    | Molanteil der Komponente $i$ in der Flüssigkeit                                  |
| $x_1$      | -                                    | Molanteil der Komponente 1 in der Flüssigkeit                                    |

**Griechische Symbole**

| Symbol          | Einheit | Bedeutung, Erläuterung                                                               |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha_L$      | -       | Konstante d. Berechnungsgleichung des Stoffübergangskoeffizienten nach GOTO u. SMITH |
| $\beta$         | m/s     | Stoffübergangskoeffizient                                                            |
| $\gamma_i$      | -       | Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$                                             |
| $\delta_g$      | m       | Grenzfilmdicke in der gasförmigen Phase                                              |
| $\delta_l$      | m       | Grenzfilmdicke in der flüssigen Phase                                                |
| $\varepsilon$   | -       | Phasenverteilungsparameter                                                           |
| $\varepsilon_g$ | -       | Phasenanteil der Gasphase                                                            |
| $\varepsilon_l$ | -       | Phasenanteil der flüssigen Phase                                                     |
| $\varepsilon_s$ | -       | Phasenanteil der festen Phase, Adsorbens                                             |
| $\varepsilon_B$ | -       | Bettporosität                                                                        |
| $\varepsilon_P$ | -       | Porosität der Adsorbenspartikel                                                      |

## Griechische Symbole (Fortsetzung)

| Symbol       | Einheit           | Bedeutung, Erläuterung                                         |
|--------------|-------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\Gamma$     | ...               | Stoffaustausch- und Reaktionsterm                              |
| $\kappa$     | -                 | Verteilungsparameter                                           |
| $\phi$       | -                 | Fugazitätskoeffizient                                          |
| $\eta$       | kg/m s            | dynamische Viskosität                                          |
| $\phi$       | -                 | Assoziationsfaktor                                             |
| $\rho$       | kg/m <sup>3</sup> | Dichte                                                         |
| $\tau_E$     | s                 | effektive Bettkontaktzeit                                      |
| $\chi$       | -                 | Quotient aus gas- und flüssigkeitsseitigem Druckverlustbeitrag |
| $v_{ij}$     | -                 | stöchiometrischer Faktor der Komponente i in der Reaktion j    |
| $\mu$        | g/(cm s)          | dynamische Viskosität                                          |
| $\mu_{gi}$   | J/mol             | chemisches Potential in der Komponente i in der Gasphase       |
| $\mu_{li}$   | J/mol             | chemisches Potential der Komponente i in der Flüssigkeit       |
| $\mu_{oi}^o$ | J/mol             | chemisches Potential der reinen idealen Komponente i           |

## Indices

| Symbol     | Bedeutung, Erläuterung       |
|------------|------------------------------|
| <i>Ab</i>  | Absorption                   |
| <i>Ads</i> | Adsorption                   |
| <i>aq</i>  | in der wäßrigen Phase gelöst |
| <i>A</i>   | Komponente                   |
| <i>Dis</i> | Dispersion                   |
| <i>dyn</i> | dynamisch                    |
| <i>e</i>   | extern                       |
| <i>g</i>   | gasförmige Phase             |
| <i>i</i>   | intern                       |
| <i>i</i>   | Komponente                   |
| <i>j</i>   | Phase                        |
| <i>l</i>   | flüssige Phase               |
| <i>k</i>   | chemische Reaktion k         |

*Indices (Fortsetzung)*

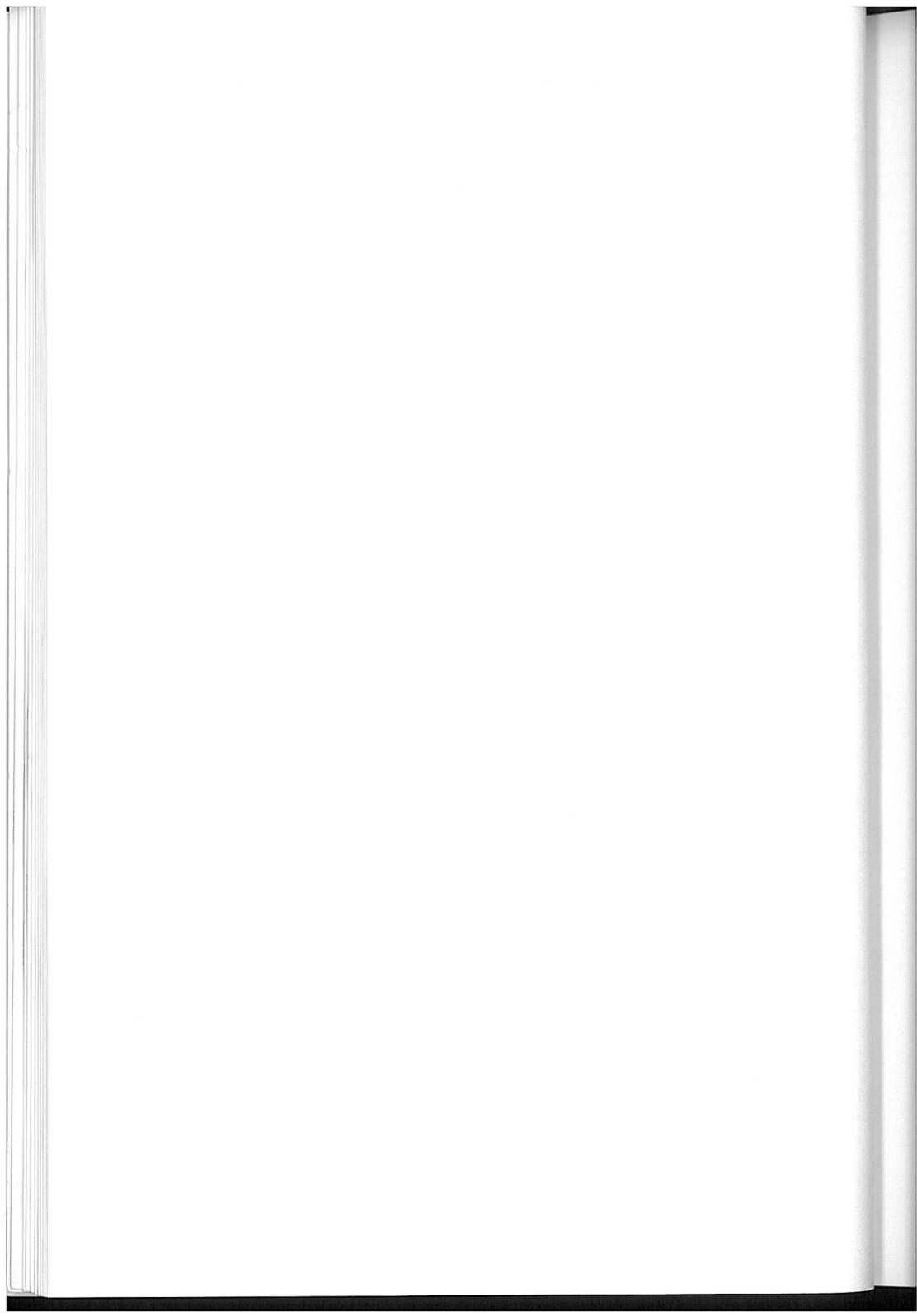
| Symbol      | Bedeutung, Erläuterung         |
|-------------|--------------------------------|
| <i>P</i>    | Partikel                       |
| <i>S</i>    | Komponente S                   |
| <i>s</i>    | feste Phase                    |
| <i>Satt</i> | Sättigungszustand              |
| <i>stat</i> | statisch                       |
| <i>w</i>    | Wasser                         |
| <i>z</i>    | Naphthalin / Hexachlorbenzol   |
| *           | Phasengrenzfläche              |
| **          | Phasengrenzfläche, rechnerisch |

*Dimensionslose Kennzahlen*

| Symbol    | Bedeutung, Erläuterung                                                                                                                                              |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Ga</i> | Galilei-Zahl<br>$Ga_i = \frac{d_p^3 \cdot g \cdot \rho_l^2}{\mu_l^2}$                                                                                               |
| <i>Ha</i> | Hatta-Zahl<br>$Ha = \sqrt{\frac{k \cdot D_{i,l}}{\beta_l^2}}$                                                                                                       |
| <i>Pe</i> | Peclet-Zahl<br>$Pe = Re \cdot Pr = \frac{u \cdot L}{a}$                                                                                                             |
| <i>Pr</i> | Prandtl-Zahl<br>$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}$                                                                                                               |
| <i>Re</i> | Reynolds-Zahl<br>$Re_g = \frac{u_g \cdot \rho_g \cdot d_p}{\mu_g} \text{ (Gasphase)}$ $Re_l = \frac{u_l \cdot \rho_l \cdot d_l}{\mu_l} \text{ (Flüssigkeitsphase)}$ |

**Mathematische Operatorzeichen**

| Symbol                | Bedeutung, Erläuterung    |
|-----------------------|---------------------------|
| $\Delta$              | Differenz                 |
| $d$                   | gewöhnliches Differential |
| $\operatorname{div}$  | Divergenz                 |
| $\delta$              | partielles Differential   |
| $\operatorname{grad}$ | Gradient                  |
| $f$                   | Funktion                  |
| $\Sigma$              | Summe                     |



# 1 Einführung und Problemstellung

Im Bereich der thermischen Abfallbehandlung führt die stetige Weiterentwicklung der Verbrennungstechnologie auch zu Veränderungen im Anforderungsprofil der konventionellen Rauchgasreinigungstechnik. Vor dem Hintergrund sinkender Schadstofffrachten in den einzelnen Rauchgasreinigungsstufen werden integrierte Rauchgasreinigungsverfahren, die in der Lage sind, unterschiedliche Rauchgaskomponenten simultan abzuscheiden, vor allem unter wirtschaftlichen Aspekten in zunehmendem Maße attraktiver.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen Untersuchungen zur Abscheidung umweltrelevanter Rauchgasinhaltsstoffe in einem Gleichstrom-Rieselbettreaktor auf Aktivkohlbasis. Ausgehend vom gegenwärtigen Stand der Technik auf dem Gebiet der Rauchgasreinigung wird zunächst die Entwicklung des in dieser Arbeit als „Naßaktivkohlsadorber“ bezeichneten Adsorptionsapparates vorgestellt.

## 1.1 Stand der Rauchgasreinigungstechnologie

Das Rohgas thermischer Abfallbehandlungsanlagen enthält staub- und gasförmige Verbrennungsprodukte, die teilweise in einer den Verbrennungskesseln nachgeschalteten Rauchgasreinigungsanlage aus dem Rohgas bis auf festgelegte Grenzwerte abgeschieden werden müssen. Charakteristisch für thermische Abfallbehandlungsanlagen sind erhebliche Konzentrationsschwankungen der Verbrennungsprodukte im Rohgas, die durch schwankende Abfallzusammensetzungen und wechselnde Betriebszustände hervorgerufen werden.

Zur Minderung des Staubgehaltes im Rohgas sind in jeder Rauchgasreinigungsanlage zunächst Staubabscheideeinrichtungen wie Zyklone, Elektrofilter oder Gewebefilter enthalten. Häufig wird das Rohgas in einer ersten Reinigungsstufe vorentstaubt, nach anderen Reinigungsstufen folgt dann eine weitere Entstaubung.

Nach der Entstaubung des Rauchgases wird die Mehrzahl der gasförmigen Rauchgaskomponenten, im wesentlichen Halogenverbindungen, Schwermetalle und deren Verbindungen sowie Schwefeloxide, durch unterschiedliche Absorptions- und Adsorptionsverfahren aus dem Rauchgas abgetrennt. Zur Minderung der Emission von Stickoxiden werden Verfahren eingesetzt, die bei Temperaturen von etwa 1000 °C in den ersten Kesselzügen - SNCR-Verfahren - oder üblicherweise in separaten Katalysatoren nach der Rauchgaswäsche oder hinter einer Adsorptionsstufe durchgeführt werden [THOM-94].

Durch die Festlegung von Emissionsgrenzwerten in der 17. BImSchV werden an die Rauchgasreinigung thermischer Abfallbehandlungsanlagen erhöhte Anforderungen gestellt, die in vielen Fällen eine *Rauchgasnachreinigung* als zusätzlichen Verfahrensschritt erforderlich machen. Neben Restgehalten an sauren Rauchgaskomponenten sollen in dieser Rauchgasnachreinigungsstufe insbesondere im Rauchgas verbliebene Schwermetalle, z. B. Quecksilber, und organische Spurenverbindungen wie polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine und -furan (PCDD/F) sowie polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aus dem Rauchgas separiert werden. Tab. 1-1 zeigt die geforderten Grenzwerte in einer Übersicht.

Tab. 1-1 Vergleich der Emissionsgrenzwerte nach TA-Luft und 17. BImSchV. Angaben in  $\text{mg}/\text{m}^3$  i. N. tr. bezogen auf 11% Sauerstoff [BIMS-90, TALU-86]

| Emissionsgrenzwerte                                  | TA-Luft 1986                                                                                                                                   |                        | 17. BImSchV                                                                        |                        |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
|                                                      | Tagesmittelwerte                                                                                                                               | Halbstundenmittelwerte | Tagesmittelwerte                                                                   | Halbstundenmittelwerte |
| Gesamtstaub                                          | 30                                                                                                                                             | 60                     | 10                                                                                 | 30                     |
| $\Sigma C_{\text{org}}$                              | 20                                                                                                                                             | 40                     | 10                                                                                 | 20                     |
| CO                                                   | 100                                                                                                                                            | 200                    | 50                                                                                 | 100 <sup>1</sup>       |
| HCl                                                  | 50                                                                                                                                             | 100                    | 10                                                                                 | 60                     |
| HF                                                   | 2                                                                                                                                              | 4                      | 1                                                                                  | 4                      |
| SO <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> ) | 100                                                                                                                                            | 200                    | 50                                                                                 | 200                    |
| No <sub>x</sub> (NO, NO <sub>2</sub> )               | 500                                                                                                                                            | 1000                   | 200                                                                                | 400                    |
| Schwermetalle                                        | Klasse I:<br>$\Sigma$ 0,2 Hg, Cd, Ti<br>Klasse II:<br>$\Sigma$ 1,0 As, Co, Ni, Se, Te<br>Klasse III:<br>$\Sigma$ 5,0 Pb, Sb, Cr, Cu, Mn, V, Sn |                        | $\Sigma$ 0,05 Cd, Ti, Hg<br><br>$\Sigma$ 0,5 Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn |                        |
| PCDD/F                                               | nicht berücksichtigt                                                                                                                           |                        | 0,1 ng TE/m <sup>3</sup>                                                           |                        |

<sup>1</sup> Stundenmittel

Als Folge dieser legislativen Vorgaben wurden Adsorptionsverfahren auf der Basis aktivkohaltiger Adsorbentien, deren grundsätzliche Eignung zur Abscheidung der oben genannten Stoffe bereits durch den großtechnischen Einsatz im Kraftwerksbereich nachgewiesen worden war, in den letzten Jahren hinsichtlich einer Anwendung als Anlagenkomponente in der Rauchgasnachreinigung in thermischen Abfallbehandlungsanlagen intensiv weiterentwickelt.

## 1.2 Aktivkokstechnik zur Rauchgasnachreinigung

Adsorptive Verfahren sind für die Abtrennung von Substanzen aus der gasförmigen Phase insbesondere dann geeignet, wenn die abzutrennenden Stoffe in niedriger Konzentration vorliegen. Die Bindung erfolgt durch selektive Verdichtung an der Feststoffoberfläche des Adsorbens.

Beim Einsatz der Aktivkokstechnik zur Rauchgasnachreinigung sind der Staubgehalt und die Konzentration an sauren Komponenten und Schwermetallen im Rauchgas beim Eintritt in den Aktivkoksadsorber entsprechend gering und bewegen sich in der Größenordnung der durch die 17. BImSchV festgelegten zulässigen Emissionskonzentrationen.

Die verfahrenstechnische Umsetzung der adsorptiven Rauchgasreinigungstechnik auf Aktivkohlbasis erfolgt durch eine Reihe von unterschiedlichen Verfahren, wobei als prinzipielle Varianten die Flugstrom- und die Wanderbettverfahren zu unterscheiden sind (vgl. Abb. 1-1) [JÜNT-77, THOM-94].

In Flugstromadsorbem wird in den Rauchgasstrom Koksstaub oder eine Mischung aus Koks- und Kalkstaub dosiert und in einem nachgeschalteten Gewebefilter abgeschieden. Hierbei findet die Abtrennung der Schadstoffe sowohl im Flugstrom als auch auf dem Filterkuchen des Gewebefilters statt.

Bei der Wanderbetttechnik sind Varianten im Einsatz, die in ihrer konstruktiven Ausführung jeweils eine Kreuzstrom-, Mehrweg- oder Gegenstromführung von Rauchgas und Aktivkoks ermöglichen. Während in Kreuzstromadsorbem eine horizontale Durchströmung der Koks-schüttung stattfindet, strömt das Rauchgas in Gegenstromadsorbem vertikal durch den Reaktor. Im Normalfall werden die stark beladenen Filterschichten in regelmäßigen Zeitabständen aus den Wanderbettadsorbem entnommen und durch frischen Aktivkoks ersetzt. Im Falle langer Verweilzeiten des Aktivkokses in den Adsorbem ist daher auch die Bezeichnung Festbettadsorber gebräuchlich.

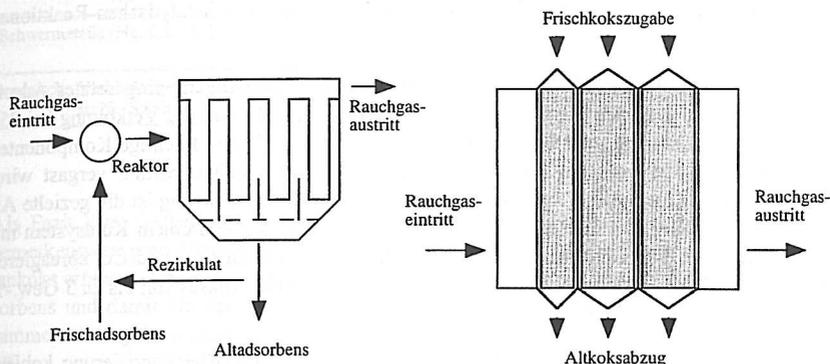


Abb. 1-1 Schematische Darstellung des Flugstrom- (links) und des Wanderbettverfahrens (rechts)

Die Anordnung der Aktivkoksadsorber in den Rauchgasreinigungsanlagen richtet sich im wesentlichen nach dem Planungs- und Ausbauzustand der Anlagen. Entsprechend müssen für die Auslegung der Apparate die Konzentrationen der abzuscheidenden Rauchgasbestandteile sowie ihre chemischen Bindungszustände berücksichtigt werden. Der Verbrauch an Adsorbens, eine wesentliche Auslegungskenngröße, ergibt sich aus der erreichbaren Aktivkokseladung.

### 1.3 Abscheidemechanismen in der konventionellen Aktivkokstechnik

Wesentliche Kennzeichen eines Adsorbens sind die verfügbare spezifische Oberfläche, Art und Konzentration von Oberflächengruppen, die kolloidchemischen Eigenschaften der Adsorbensoberfläche und die Verteilung der Adsorbensporen auf einzelne Radianbereiche [KÜMM-90].

Die verfügbare spezifische Oberfläche setzt sich aus der äußeren und der inneren Adsorbensoberfläche zusammen. Dabei bestimmt die äußere Adsorbensoberfläche maßgeblich den

äußeren Stofftransport, während an der inneren Oberfläche, die um ein Vielfaches größer ist als die äußere, die eigentlichen Adsorptionsprozesse ablaufen. Die innere Oberfläche kohlenstoffhaltiger Adsorbentien entsteht beim Herstellungsprozeß [ESSE-92, RITT-89]. Elementaranalysen ergeben, daß Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis neben den Mineralien der Asche zusätzlich noch Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten [HENN-91]. Aus der mikrokristallinen Struktur geht hervor, daß die Schichtpakete am Rande Kohlenstoffatome enthalten, die chemisch nicht abgesättigt sind. Durch ihren energiereichen Zustand begünstigen diese Gitterfehlstellen - auch „Aktive Zentren“ genannt - unter anderem die Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff zur Entfernung saurer Gaskomponenten. Seit langem ist bekannt, daß Aktivkohlen sauerstoffhaltige funktionelle Oberflächengruppen unterschiedlicher Acidität bzw. Basizität besitzen, hauptsächlich werden saure Oberflächenoxide, d.h. Carboxylgruppen, phenolische Hydroxyl-Gruppen, Lacton- und Chinon-Strukturen erwartet [KÜMM-90; HENN-91]. Diese Veränderung der Polarität der Kohlenstoffoberfläche kann Einfluß auf die Adsorptionskapazitäten und den Ablauf von katalytischen Reaktionen nehmen.

Ein häufig aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten zur Rauchgasreinigung eingesetztes Adsorbens ist Braunkohlenkoks. Dieser wird durch den thermischen Prozeß der Verkokung bei 950 °C aus einer schwefelarmen Braunkohle in Herdöfen erzeugt, indem flüchtige Komponenten ausgetrieben werden und die Kohlenstoffmatrix an wenigen Stellen partiell vergast wird. Entscheidend für die spätere Verwendung des Kokes zur Abgasreinigung ist die gezielte Alterung, die der Koks am Ofenaustritt erfährt. Dazu wird der Koks in einem Kühlsystem mit Wasser und Luft beaufschlagt, wodurch die reaktiven Zentren zu CO<sub>2</sub> und CO abreagieren und zu einer Belegung mit sekundärflüchtigen Bestandteilen des Kokes von bis zu 3 Gew.-% führen [BÖCK-83].

Eine ausführliche Darstellung der Herstellungsverfahren und der Charakterisierung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien findet man beispielsweise in den Publikationen der Firmen RHEINBRAUN [RHEI-91] und CARBOTECH [HENN-91].

Die Eignung und Leistungsfähigkeit der konventionellen Aktivkokstechnik zur Abscheidung unterschiedlicher Rauchgasinhaltsstoffe, wird häufig durch die maximal erreichbaren Reingaskonzentrationen sowie das Aufnahmevermögen des Kokes für die abgetrennten Substanzen charakterisiert und ist in der Literatur bereits umfassend dokumentiert worden [REGL-90, KASS-89, HACK-91, EICK-92, ESSE-92, RHEI-91].

Aufgrund der Oberflächenstruktur des Aktivkokes werden in den ersten Filterschichten einer Aktivkoksschüttung quantitativ Staub und staubgebundene Dioxine, Furane und Schwermetalle abgeschieden. In Bezug auf die sauren Rauchgasbestandteile findet - neben der reinen Adsorption und der Filterung von Stäuben - die katalytische Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub>, verbunden mit einer chemischen Bindung an den basischen Bestandteilen des Kokes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>, HCl-CaCl<sub>2</sub>) statt. Dabei wird für SO<sub>2</sub> und HCl eine gegenseitige Beeinflussung der Beladungsprofile festgestellt, indem durch die Bildung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Chlorwasserstoff wieder freigesetzt und in SO<sub>2</sub>-armen Schichten adsorbiert wird.

Im Hinblick auf die Beladung des Aktivkokes mit Quecksilber wird ein der Schwefelbeladung analoger Effekt beobachtet. So ist bereits eine Schüttungstiefe von 100 bis 200 mm ausreichend, um Quecksilber vollständig aus dem Rauchgas zu entfernen.

Einen Überblick über Abscheidemechanismen und Aufnahmevermögen des Kokes unter den Bedingungen der Rauchgasreinigung gibt Tab. 1-2.

Tab. 1-2 Abscheidemechanismen von Rauchgasinhaltsstoffen an Braunkohlekoks in der Abgasreinigung [RHEI-91]

| Komponente                                    | Mechanismus                                                                 | mögl. Koksbeladung                                                                              |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SO <sub>2</sub>                               | Chemisorption zu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und Sulfatbildung mit Asche | < 30 Gew.-% als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>< 3,8 Gew.-% (gerechnet als SO <sub>2</sub> ) |
| HCl                                           | Adsorption und Chloridbildung mit Asche                                     | ca. 5 Gew.-%<br>< 2 Gew.-% (gerechnet als SO <sub>2</sub> )                                     |
| HF                                            | wie HCl                                                                     | ca. 1 Gew.-%                                                                                    |
| HBr                                           | wie HCl                                                                     | ca. 1,5 Gew.-%                                                                                  |
| H <sub>2</sub> S                              | katalytische Oxidation zu Schwefel                                          | > 50 Gew.-%                                                                                     |
| Schwermetalle (Hg, Cd, As, Pb,...)            | Adsorption und Chemisorption und Filtration                                 | bis 1000 ng/g TE                                                                                |
| Organische Verbindungen, Geruchsstoffe, Staub | Tiefen- oder Kuchenfiltration                                               |                                                                                                 |

Als Fazit kann festgehalten werden, daß alle oben genannten Rauchgaskomponenten eine bemerkenswert gute Abscheidung aus dem Rauchgasstrom durch den Einsatz von Braunkohlenkoks erfahren. Dabei kommen von den Rauchgasinhaltsstoffen, die den Verbrauch an Adsorbens und damit die Standzeit konventioneller Adsorber limitieren, je nach Rauchgaszusammensetzung die Komponenten HCl, SO<sub>2</sub> oder Staub als Führungsgröße in Frage [EICK-90].

Neben einer ausreichenden Abscheideleistung standen in der Vergangenheit für den Einsatz der Aktivkokstechnologie zur Rauchgasreinigung auch sicherheitstechnische Fragestellungen im Mittelpunkt des Interesses. In Flugstrom- oder Wanderbettadsorbern wird neben der adsorptiven Abscheidung von Rauchgaskomponenten eine oxidative Umsetzung der Kohlenstoffmatrix mit dem Luftsauerstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (Autoxidation) beobachtet. Kann die dabei entstandene Wärme nicht mehr vollständig konvektiv mit dem Rauchgasstrom abgeführt werden, kommt es zu einem Temperaturanstieg innerhalb der Schüttung, der schließlich bis zur Selbstentzündung des Aktivkokes führen kann. Zur Gewährleistung eines sicheren Adsorberbetriebes muß daher neben einer maximalen Bettlänge oder einer maximalen Gaseintrittstemperatur eine Mindestströmungsgeschwindigkeit in der Adsorbenschüttung eingehalten werden, um eine ausreichende konvektive Wärmeabfuhr sicherzustellen [LIS-91].

In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß auch bei Einhaltung der jeweils geforderten Mindestströmungsgeschwindigkeit lokale Temperaturexkursionen innerhalb der Aktivkoksfilter aufgetreten sind, was häufig darauf zurückzuführen war, daß sich betriebs- oder konstruktionsbedingt innerhalb des Adsorbers Zonen bilden, in denen eine verminderte Rauchgasdurchströmung oder eine erhöhte Produktion an Reaktionswärme vorliegt.

## 1.4 Entwicklung des Naßaktivkoksadsorbers

Die Entwicklung des Naßaktivkoksadsorbers wurde im wesentlichen durch die beiden folgenden Gesichtspunkte motiviert.

Zum einen wurden angesichts des oben vorgestellten sicherheitstechnischen Hintergrundes Überlegungen angestellt, Aktivkoksadsorber unter verfahrenstechnischen und konstruktiven Gesichtspunkten so zu gestalten, daß bei optimaler Reinigungsleistung lokale Temperaturexkursionen vermieden werden können und somit die erforderliche Betriebssicherheit des Apparates jederzeit gewährleistet ist.

Zum anderen rücken *integrierte* Rauchgasreinigungssysteme immer mehr in den Vordergrund der technischen Entwicklung. Infolge einer stetigen Verbesserung der primären Emissionsminderungstechniken sinken die Schadstofffrachten in den einzelnen Verfahrensschritten der nachgeschalteten Rauchgasreinigung und reduzieren im gleichen Maß den Aufwand, der zur Reinigung betrieben werden muß. Aus ökonomischen Gesichtspunkten erscheint es daher sinnvoll, Filtersysteme zu entwickeln, die in der Lage sind, einige Rauchgaskomponenten, die in konventionellen Anlagen in aufeinanderfolgenden Gasreinigungsstufen abgeschieden werden, simultan in *einem* Verfahrensschritt bzw. Apparat aus dem Rauchgasstrom abzutrennen.

Eine Flüssigkeitsberieselung der Aktivkoksschüttung, deren Funktion darin besteht, sowohl lokal entstehende Reaktions- und Adsorptionswärmen als auch absorptiv gebundene Substanzen und deren Reaktionsprodukte abzuführen, bildet im Naßaktivkoksadsorber einen Schritt zur Weiterentwicklung der Adsorbertechnik in Richtung eines solchen integrierten Reinigungssystems.

Definitionsgemäß ist das vorliegende System ein Pseudo-Dreiphasensystem, für das in der Verfahrenstechnik unterschiedliche Varianten zur Anordnung bzw. Führung der Phasen realisiert werden können [VERF-86]. Im allgemeinen strömen die fluiden Phasen Gas und Flüssigkeit kontinuierlich über den fest im Reaktionsraum angeordneten Feststoff; häufig wird ein solcher Apparat als Dreiphasen-Festbettreaktor oder Rieselbettreaktor bezeichnet.

In Abb. 1-2 sind drei Arten von Dreiphasenreaktoren dargestellt. Man unterscheidet den Rieselgleichstrom-, den Rieselgegenstrom- und den Sumpfreaktor. Beim Sumpfreaktor wird der Feststoff vollständig von der Flüssigkeit umgeben. Das Gas strömt unter Blasenbildung durch die *Suspension*. Bei den anderen beiden Varianten der Strömungsführung rieselt die Flüssigkeit durch die Feststoffschüttung, während die Gasphase die kontinuierliche Phase bildet und entweder im Gleich- oder Gegenstrom zur Flüssigkeit durch den Reaktor geführt wird.

Für das verfahrenstechnische Konzept des Naßaktivkoksadsorbers war in einem ersten Entwicklungsschritt die geeignete Strömungsführung von Rauchgas und Wasser festzulegen, wobei die Gleich- und die Gegenstromvariante zur Entscheidung standen. Während die Strömungsgeschwindigkeit des Gases bei einer Beaufschlagung von oben nach unten (Gleichstrom) nur durch den zulässigen Druckverlust begrenzt wird, liegt die Grenzgeschwindigkeit bei einer Durchströmung des Festbettfilters von unten nach oben (Gegenstrom) dadurch fest, daß aus Gründen der Minderung des Abriebs der Adsorbentien die Auflockergeschwindigkeit für das Festbett nicht überschritten werden sollte. So wird bereits bei

geringen Gasleerrohrgeschwindigkeiten bei der Gegenstromführung ein relativ hoher Druckverlust betrachtet.

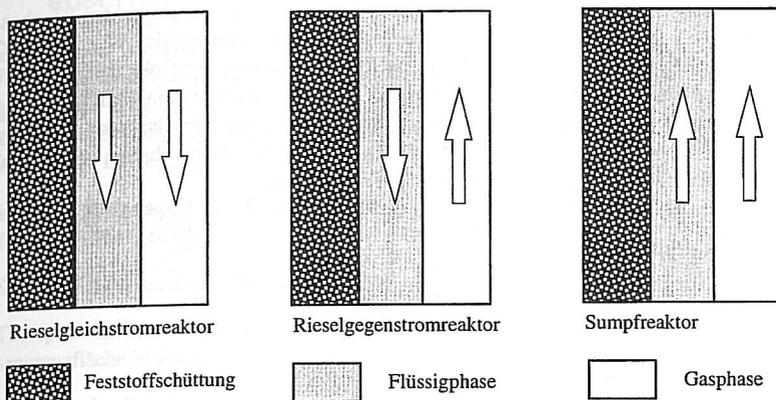


Abb. 1-2 Schematische Darstellung der Strömungsführung in Dreiphasenreaktoren in einem Rieseleichstrom-, einem Rieselgegenstrom- und einem Sumpfreaktor [VERF-86]

Im Hinblick auf einen späteren Einsatz des Verfahrens als Rauchgasreinigungskomponente ist damit der maximal mögliche Rauchgasdurchsatz durch den hohen Druckverlust begrenzt. Darüber hinaus muß bei hohen Gasgeschwindigkeiten mit Verwerfungen auf der Bettoberfläche gerechnet werden, was eine Ungleichverteilung der Gasströmung bedingen und zu einem Austrag von Aktivkokspartikeln führen kann. Die deutlichen Vorteile für den Gleichstrombetrieb werden aus diesen Überlegungen offensichtlich, so daß dieser für den Naßaktivkoksadsorber gewählt wurde.

Die weiteren Untersuchungen sollten sich nun der Problemstellung widmen, welchen Einfluß die Flüssigkeitsberieselung gegenüber einer trockenen Betriebsweise auf den Stoffübergang von Rauchgasinhaltsstoffen aus der Gasphase an den Aktivkoks und auf das Aufnahmevermögen des berieselten Aktivkoks hat.

Zur Beantwortung dieser Frage können vorab folgende Überlegungen hinsichtlich des Stoffübergangs zugrundegelegt werden. Aus der Phasenführung im Naßaktivkoksadsorber, wie sie in Abb. 1-3 schematisch dargestellt ist, resultieren zwei wesentliche Stoffübergangszonen. Als erste Stoffübergangszone fungiert die *Sprühzone* zwischen Düsen- und Schüttungsfläche. Aufgrund kleiner Tropfendurchmesser und hoher Stoffübergangskoeffizienten kann bereits im direkten Kontakt zwischen Gasphase und wäßriger Phase ein nennenswerter Stoffübergang von Rauchgasinhaltsstoffen stattfinden.

Die zweite Stoffübergangszone befindet sich in der bewässerten Aktivkoksschüttung. Auch in dieser Zone wird eine große Oberfläche erzeugt, indem das Berieselungswasser sich auf die Oberfläche der Kokspartikel verteilt und die Gasphase auf der gesamten Oberfläche in Kontakt mit dem Wasserfilm treten kann. Während des Kontaktes des Gases mit der Flüssig-

keit setzt sich der in der Sprühzone begonnene Stoffübergang fort; zudem findet ein Stoffaustausch zwischen Flüssigphase und Aktivkoks statt.

Aufgrund dieser Vorstellung kann angenommen werden, daß die eingebrachten Rauchgasinhaltsstoffe vom Aktivkoks nur dann zurückgehalten werden, wenn sie den Weg aus der Gasphase in die flüssige Phase und dann durch die flüssige Phase an den Koks finden. Dies führt zu einer komplexen Überlagerung verschiedener Absorptions-, Reaktions- und Adsorptionsvorgänge, bei denen neben den gewählten Betriebsparametern wie Gas- und Wasservolumenströmen insbesondere die chemischen und physikalischen Eigenschaften der abzuscheidenden Rauchgasinhaltsstoffe eine wesentliche Rolle spielen.

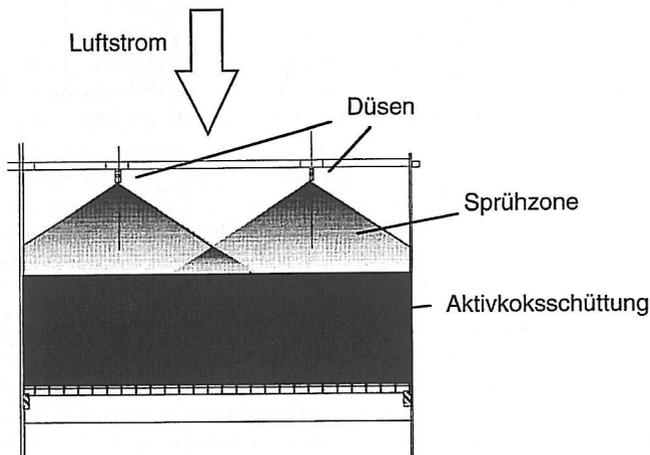


Abb. 1-3 Schematische Darstellung eines Moduls des Naßaktivkoksadsorbers

Die vorliegende Arbeit soll mit einer modelltheoretischen Beschreibung der Abscheidemechanismen sowie mit experimentellen Untersuchungen zu Abscheidegraden und Aufnahmevermögen von berieseltem Aktivkoks unter den Bedingungen der Rauchgasreinigung einen Beitrag zur Klärung der Vorgänge im Naßaktivkoksadsorber leisten und Hinweise für eine zukünftige Auslegung dieses Apparates zur Rauchgasnachreinigung geben.

Als wesentlicher Auslegungsparameter kann das Aufnahmevermögen des Kokes für Rauchgasbestandteile identifiziert werden, da die erforderliche Aktivkoksmenge die Standzeit des Adsorbens bzw. seine Abzugsgeschwindigkeit in Wanderbettadsorbern beeinflusst. Bei den konventionell betriebenen Aktivkoksadsorbern kommen für den Verbrauch an Adsorbens je nach Rauchgaszusammensetzung die Komponenten HCl, SO<sub>2</sub> oder Staub als Führungsgröße in Frage [EICK-90]. Aufgrund der Bewässerung ist die Übertragung dieser Auslegungsprinzipien auf den Naßaktivkoksadsorber a priori nicht möglich. Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit und der Einsatzmöglichkeiten dieses Systems sind somit zusätzliche Erkenntnisse erforderlich.

## 2 Grundlagen der Abscheidung im Naßaktivkoks-adsorber

In einem Naßaktivkoksadsorber laufen beim Vordringen eines abzuscheidenden Stoffes von der Gasphase in das Innere des Adsorbens verschiedene Stofftransport- und Stoffumwandelungsvorgänge in räumlicher und zeitlicher Folge ab. Diese Vorgänge, die in dieser Arbeit unter dem Begriff *Sorptionsvorgänge* zusammengefaßt werden sollen und in Abb. 2-1 in einer schematischen Darstellung veranschaulicht werden, enthalten die folgenden Schritte:

1. konvektiver Transport von Rauchgaskomponenten aus der Gasphase an die Phasengrenzfläche zur flüssigen Phase,
2. Stoffdurchgang durch die Phasengrenzfläche,
3. Transport der Substanzen bzw. ihrer Dissoziations- oder Reaktionsprodukte von der Phasengrenzfläche in den Kern der flüssigen Phase,
4. Transport der Substanzen vom Kern der flüssigen Phase an den Feststoff mit Anlagerung an der Oberfläche des Feststoffes und
5. Transport in der inneren Matrix des porösen Feststoffes vom Rand bis an den Adsorptionsplatz.

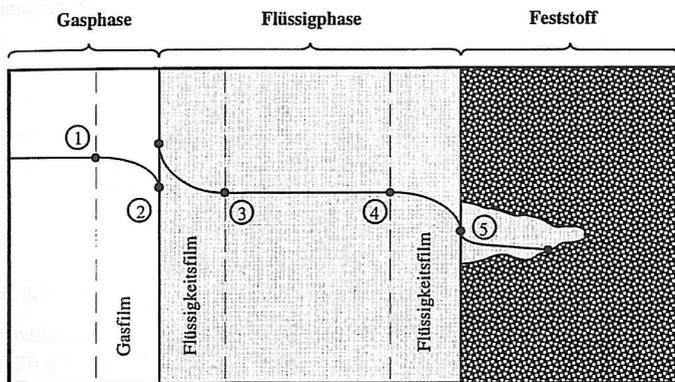


Abb. 2-1 Schematische Darstellung des Sorptionsvorgangs

Zum Verständnis der in einem Naßaktivkoksadsorber hinsichtlich der Abtrennung von Rauchgasinhaltsstoffen ablaufenden Vorgänge werden in diesem Kapitel nach einer Klärung der fluidodynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems die theoretischen Grundlagen zum thermodynamischen Gleichgewicht und zum Stofftransport in den unterschiedlichen Phasen und über die Phasengrenzfläche hinweg vorgestellt. Fundamentale Ausführungen zur Bilanzierung, Auslegung und Modellierung von Adsorptionsprozessen schließen dieses Kapitel ab.

## 2.1 Grundlagen der Absorption und Adsorption

Der - im Hinblick auf die Rauchgasreinigung - komplexe Stofftransport im Naßaktivkoksadsorber umfaßt im wesentlichen Absorptions- und die Adsorptionsvorgänge.

Unter *Sorbieren* versteht man allgemein das Abtrennen einer oder mehrerer Gaskomponenten - des *Sorptivs* - aus einem Gasgemisch durch ein auf die Komponente selektiv wirkendes Sorptionsmittel - das *Sorbens*. Es entsteht ein *Sorbat* oder *Sorpt*. Geht das Sorptiv mit dem Sorbens eine chemische Bindung ein, so wird der Vorgang als *Chemisorption* bezeichnet. Eine rein physikalische Sorption wird als *Physisorption* bezeichnet. Die Physisorption ist vor allem auf VAN DER WAALSsche Wechselwirkungen (Dipolkräfte, Dispersionskräfte, Induktionskräfte) zurückzuführen. Für die Chemisorption wird der Ablauf chemischer Reaktionen zwischen Sorbens und Sorptiv postuliert. Da beide Vorgänge oft gleichzeitig auftreten, läßt sich eine scharfe Grenze zwischen der Physisorption und der Chemisorption nicht ziehen.

Sorptionsvorgänge erhalten je nach Art des Vorgangs die gesonderten Bezeichnungen *Absorption* und *Adsorption*.

*Absorption* bedeutet das Eindringen der Gaskomponente - des *Absorptivs* - über die Phasengrenzfläche hinweg in das flüssige oder auch feste Absorptionsmittel - *Absorbens* - unter Bildung einer molekulardispersen Verteilung - *Absorbat* oder *Absorpt*.

Wird das gasförmige Sorptiv lediglich an der festen Oberfläche des Sorbens angereichert, so wird der Vorgang als *Adsorption* bezeichnet. Sorbens, Sorptiv und Sorbat erhalten dann die zugehörigen Bezeichnungen *Adsorbens*, *Adsorptiv* und *Adsorbat* [VAUC-89]. Die verwendete Terminologie wird in Abb. 2-2 verdeutlicht.

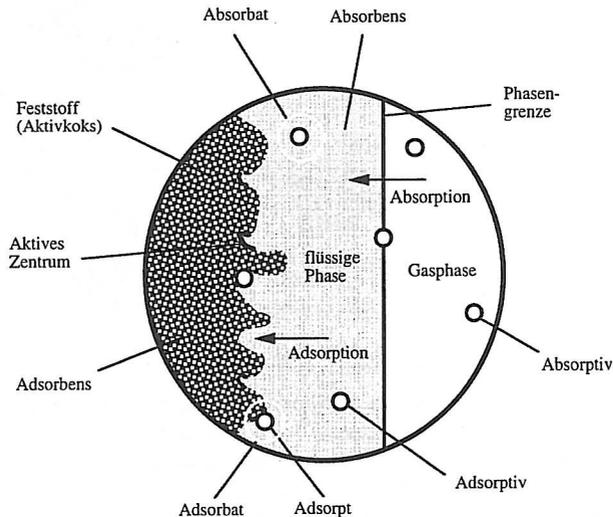


Abb. 2-2 Absorption und Adsorption in der flüssigen Phase - Schematische Darstellung und Begriffsklärung

## 2.2 Fluidodynamik im Naßaktivkoksadsorber

In Dreiphasen-Rieselbettreaktoren kommt es in Abhängigkeit von den Gas- und Flüssigkeitsbelastungen zur Bildung unterschiedlicher Strömungsformen und -zustände. Untersuchungen zu diesen *fluidodynamischen Regimes* wurden vielfach publiziert [WEEK-64, CHAR-69, SATO-73, RAMA-83]. Zu ihrer Klassifizierung werden sogenannte Flow-regime-Diagramme herangezogen. Abb. 2-3 zeigt in einer Auftragung der gasseitigen REYNOLDS-Zahlen als Funktion der flüssigkeitsseitigen REYNOLDS-Zahlen die Geltungsbereiche der unterschiedlichen Strömungsformen.

Der in dieser Arbeit betrachtete Naßaktivkoksadsorber läßt sich demnach in den *Trickle-flow-Bereich* einordnen. Der resultierende Betriebspunkt ist in das Diagramm eingetragen.

Als entscheidende Einflußgrößen für die Bildung der verschiedenartigen fluidodynamischen Regimes in Dreiphasenreaktoren können neben den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Phasen der Durchsatz und die Verteilung der Gas/Flüssigkeitsströme, die Anordnung des Feststoffs, die Art der Phasenführung, der Grad der Rückvermischung in den fluiden Phasen sowie die Geometrie des Reaktors betrachtet werden.

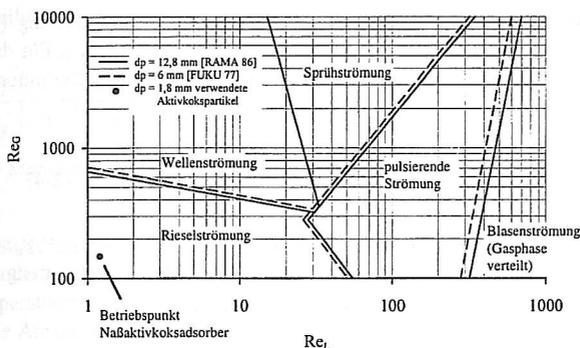


Abb. 2-3 Flüssigkeitsregimes in Dreiphasenreaktoren nach RAMACHANDRAN [RAMA-83]

Zur mathematischen Modellierung des Strömungszustandes in der Gasphase wird in der Regel das Pfropfenströmungsmodell herangezogen. Der Rückvermischungsgrad bzw. das Verweilzeitverhalten der Flüssigphase wird dazu mittels verschiedener Dispersionsmodelle, verschiedener Mehrparametermodelle [FRIE-66] sowie probabilistischer Modelle [BUFF-70, MICH-70, RAO-76] beschrieben.

## 2.3 Phasengleichgewichte

Die Grundlage zur theoretischen Beschreibung von Sorptionsvorgängen bilden Betrachtungen zum stofflichen Gleichgewicht zwischen den beteiligten Phasen. Die Verknüpfung von Gleichgewichtsdaten mit Stoffbilanzen erlaubt die Auslegung von Phasentrennapparaten und stellt damit den Bezug zur praktischen Anwendung her. Darüber hinaus sind die Gleichge-

wichtsbeziehungen für die Beschreibung von Absorptions- und Adsorptionsprozessen von besonderer Bedeutung, da sie Triebkräfte berechenbar machen.

### 2.3.1 Gas-Flüssigkeits-Phasengleichgewichte

Die Ermittlung des Verteilungskoeffizienten eines Stoffes  $i$  zwischen flüssiger und gasförmiger Phase setzt die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts, voraus. Für das Phasengleichgewicht einer Komponente  $i$  im Gemisch gelten die Gleichgewichtsbedingungen

$$T_g = T_l, \quad (2-1)$$

$$p_g = p_l \text{ und} \quad (2-2)$$

$$\mu_{i,g} = \mu_{i,l}. \quad (2-3)$$

$T$  steht darin für die Temperatur,  $p$  für den Druck und  $\mu_i$  für das chemische Potential der Komponente  $i$ . Der Index  $g$  beschreibt den Zustand der Gasphase; Index  $l$  den der Flüssigphase.

Das stoffliche Phasengleichgewicht einer Komponente  $i$  wird durch Gleichung (2-3), den Ausgleich des chemischen Potentials in den beteiligten Phasen, beschrieben. Für das chemische Potential  $\mu$  der Komponente  $i$  in einem einphasigen Gemisch gilt die Definition [SCHU-86]

$$\mu_i = \mu_{0i}^0 + RT \cdot \ln \frac{f_i}{p_0}, \quad (2-4)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu_{0i}^0$  der reinen Komponente  $i$  beim Druck  $p = p_0$ , der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und der Fugazität  $f_i$  der Komponente  $i$ , die bei Betrachtung eines realen Gases anstelle des Partialdrucks  $p_i$  des idealen Gases tritt.

Die Grenzbedingung zum Idealverhalten bei geringem Druck lautet:

$$\lim_{p \rightarrow 0} f_i = p_i \quad (2-5)$$

Aus der Kombination von Gleichung (2-3) und Gleichung (2-4) ergibt sich:

$$f_{i,g} = f_{i,l}. \quad (2-6)$$

Die Identität der Fugazitäten  $f$  der Komponenten  $i$  in den beiden Phasen kann folgendermaßen formuliert werden [VDI-W-94]:

$$y_i \varphi_i p = x_i p_{i,Sat} \varphi_{i,Sat} \exp \left\{ \int_{p_{i,Sat}}^p \frac{\tilde{v}_{i,l}}{RT} dp \right\}. \quad (2-7)$$

Der als POYNTING-Korrektur bezeichnete Exponentialausdruck in (2-7) hat unter normalen Betriebsbedingungen fast immer einen Wert um Eins. Mit der Umformung

1 be-

$$c_{i,g}^* RT \varphi_i = c_{i,l}^* \left( \frac{M_l}{\rho_l} \right) \gamma_i P_{i,Satt} \varphi_{i,Satt}^0 \quad (2-8)$$

läßt sich der Verteilungskoeffizient gemäß der Definition berechnen zu:

irmi-  
Pha-

$$\kappa_i = \left( \frac{c_{i,l}^*}{c_{i,g}^*} \right) = \left( \frac{RT \rho_l}{M_l} \right) \left( \frac{\varphi_i}{\varphi_{i,Satt}^0} \right) \left( \frac{1}{\gamma_i P_{i,Satt}} \right). \quad (2-9)$$

Zur Beschreibung des Gas-Flüssigkeitsphasen-Gleichgewichts kann auch das HENRYSCHE Gesetz verwendet werden:

$$y_i \varphi_i P = \gamma_i^* x_i He_i, \quad (2-10)$$

wobei

Com-  
t.

$$He_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{f_{i,l}}{x_i} \right), \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1 \quad (2-11)$$

gilt. Verteilungskoeffizient und HENRY-Koeffizient stehen damit in der Beziehung

den  
emi-  
HU-

$$\kappa_i = \left( \frac{c_{i,l}^*}{c_{i,g}^*} \right) = \left( \frac{RT \rho_l}{M_l} \right) \left( \frac{\varphi_i}{\gamma_i^* He_i} \right). \quad (2-12)$$

Unter der Modellvoraussetzung einer idealen Gasmischung ist der Fugazitätskoeffizient gleich Eins.

llge-  
i rea-

Das HENRYSCHE Gesetz in der angeführten Form ist eine Näherungsbeziehung und gilt mit hinreichender Genauigkeit nur für Gase von geringer Löslichkeit sowie bei niedrigen Drücken und Temperaturen. Bei sehr gut löslichen Gasen, wie beispielsweise Schwefeldioxid in Wasser, ist die Anwendung des Henryschen Gesetzes nur dann möglich, wenn die Reaktionen in der flüssigen Phase berücksichtigt werden und z.B. nur der Teil des Schwefeldioxids in Betracht gezogen wird, der tatsächlich als „SO<sub>2</sub> (l)“ vorliegt.

Die Bestimmung der HENRY-Koeffizienten erfolgt größtenteils experimentell [GOSS-87]. Daneben sind zwischenzeitlich Berechnungsverfahren entwickelt worden, die es erlauben, HENRY-Koeffizienten für organische und anorganische Substanzen in verschiedenen Lösungen zu ermitteln [YAWS-91, LI-91, GOSS-87, MACK-81, MAIE-91].

maßen

Aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtszustandes folgt auch eine entsprechende Abhängigkeit des HENRY-Koeffizienten. Die Temperaturabhängigkeit des HENRY-Koeffizienten folgt näherungsweise der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Einkomponenten-Systemen.

nalen

Daher kann die Beschreibung des HENRY-Koeffizienten  $H_A$  gemäß der CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung mit Hilfe der molaren Lösungsenthalpie  $\Delta H_L$  der Komponente  $A$  in der Flüssigkeit anstelle der molaren Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  erfolgen [VAUC-89]

$$\left( \frac{\partial \ln He}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H_L}{RT^2}, \quad (2-13)$$

aber auch mit Hilfe empirischer Ansätze z.B.

$$\ln He = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (2-14)$$

berechnet werden. Die empirischen Konstanten A, B, C und D sind für viele Stoffe tabelliert; sie haben allerdings nur einen begrenzten Gültigkeitsbereich von etwa 10 K [YAWS-91].

### 2.3.2 Adsorptionsgleichgewichte

Der Zusammenhang zwischen Adsorptivkonzentration in der Fluidphase und Stoffmenge der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens (Beladung) wird durch das *Adsorptionsgleichgewicht* beschrieben (vgl. Abb. 2-4). Die Lage des Gleichgewichtes hängt von der Stärke der Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung ab und wird maßgeblich durch die Eigenschaften des Adsorptivs und des Adsorbens beeinflusst. Für ein System mit der adsorbierbaren Komponente  $i$  kann die Gleichgewichtslage durch die Adsorptivkonzentration  $c_i$ , die Adsorbensbeladung  $q_i$  und die Temperatur  $T$  charakterisiert werden. Im allgemeinen wird die Temperatur als konstante Größe vorgegeben und das Gleichgewicht durch die *Adsorptionsisotherme*

$$q_i = f(c_i); T = \text{konstant} \quad (2-15)$$

beschrieben. Man erhält die Adsorptionsisotherme aus experimentellen Daten. Die Auftragung der Wertepaare  $q$  und  $c$  für eine festgehaltene Temperatur ergibt die grafische Darstellung der Adsorptionsisotherme.

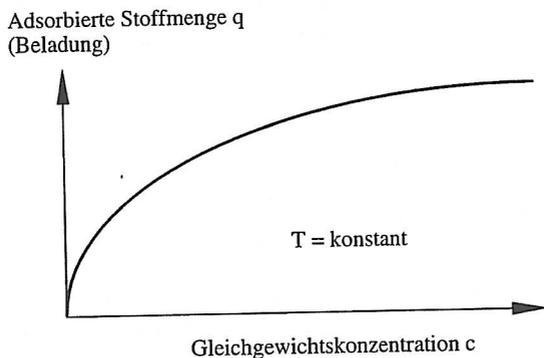


Abb. 2-4 Grafische Darstellung einer Adsorptionsisotherme

Der Verlauf solcher Adsorptionsisothermen wird in verschiedenen Modellen und Funktionen theoretisch beschrieben, welche teilweise auf rein empirischen Beschreibungsmethoden basie-

ren, aber auch bis hin zu thermodynamisch begründbaren Abhängigkeiten reichen [FREU-06, LANG-16, JOSS-78, TOTH-71].

Neben dem einparametrischen linearen Ansatz der HENRY-Isotherme

$$q_i = k_H \cdot c_i \quad (2-16)$$

wird zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen von FREUNDLICH eine empirische Beziehung in der Form

$$q_i = k \cdot c_i^n \quad (2-17)$$

vorgeschlagen, wobei  $k$  und  $n$  empirische, temperaturabhängige Konstanten für das spezielle Stoffsystem darstellen [FREU-06, KAST-88, WEIS-93].

Den ersten halbempirischen Ansatz zur Beschreibung einer Adsorptionsisotherme entwickelte LANGMUIR. Seinem Vorschlag liegen die folgenden vereinfachenden Annahmen zugrunde [LANG-16, GANS-86]:

- Die Adsorbensoberfläche enthält eine bestimmte Anzahl von Adsorptionsplätzen, bei deren vollständiger Belegung die maximal adsorbierbare Stoffmenge in einer monomolekularen Schicht vorliegt;
- Jeder Adsorptionsplatz kann nur von einem einzigen Molekül besetzt werden;
- Alle Adsorptionsplätze werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt und weisen gleiche Bindungsenergien auf;
- Zwischen den adsorbierten Molekülen bestehen keine Wechselwirkungen.

Zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts leitet er die Gleichung

$$q_i = \frac{q_m b c_i}{1 + b c_i} \quad (2-18)$$

mit den Parametern  $q_m$  und  $b$  her. Bei niedrigen Konzentrationen  $c$  geht diese Gleichung in die HENRY-Isotherme (2-16) über.

Der Grenzfall der maximalen Beladung des Adsorbens ergibt sich bei einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche. Entsprechend nähert sich die Adsorptionsisotherme nach dem Modellansatz von LANGMUIR asymptotisch dem Grenzwert der maximalen Beladung an und stellt damit nur einen der allgemein möglichen Kurvenverläufe von Adsorptionsisothermen dar.

Sollen die Isothermen für einen größeren Konzentrationsbereich (mehrere Zehnerpotenzen) gültig sein, kann der Verlauf nicht mehr mit einem einzigen Parametersatz beschrieben werden. Als Alternative bietet sich die Unterteilung in Abschnitte mit Definition abschnittsbezogener Parameter oder die Anwendung dreiparametrischer Isothermengleichungen an. Bei letzteren handelt es sich häufig um modifizierte LANGMUIR-FREUNDLICH-Gleichungen [KÜMM-90].

Da die Lage des Adsorptionsgleichgewichts sowohl von den Eigenschaften des Adsorptivs als auch des Adsorbens bestimmt wird, sind exakte Voraussagen über das Adsorptionsverhalten eines bestimmten Adsorptiv-Adsorbens-Systems schwierig, zum Teil sogar unmöglich. Allerdings lassen sich einige allgemeine Trends angeben:

- Die Adsorbierbarkeit eines Adsorptivs steigt in der Regel mit zunehmender innerer Oberfläche bzw. zunehmendem Mikroporenvolumen des Adsorbens.
- An den am häufigsten eingesetzten hydrophoben Aktivkohlen werden bevorzugt hydrophobe Adsorptive gebunden.
- Die Adsorbierbarkeit der Adsorptive nimmt im allgemeinen mit steigender molarer Masse zu und mit steigender Löslichkeit, Polarität und Molekülverzweigung ab.
- An Aktivkohlen werden aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des Adsorptivs und der graphitähnlichen Struktur des Adsorbens Aromaten wesentlich besser adsorbiert als Aliphaten vergleichbarer molarer Masse [KÜMM-90].

Eine mathematische Beschreibung dieser Befunde wurde vielfach versucht. So wurde für den Zusammenhang zwischen den Parametern der FREUNDLICH-Isotherme die Gleichung

$$n = -0,186 \cdot \lg k + 0,572 \quad (2-19)$$

ermittelt, mit  $k$  in  $mg^{1-n} l^n g^{-1}$ .

Hier läßt sich  $k$  durch die Beziehung

$$\begin{aligned} \lg k = & 0,4931N_C - 0,08622N_H + 0,05833N_N \\ & - 0,2192N_O + 0,5438N_{Br} + 0,3068N_{Cl} - 0,5666 \end{aligned} \quad (2-20)$$

beschreiben, wobei  $N$  die Anzahl der Atome im Molekül der betreffenden Substanz bedeutet. Aus dieser Gleichung läßt sich der allgemeine Trend ableiten, daß die Adsorbierbarkeit mit steigender Zahl der Kohlenstoff-, Stickstoff-, Brom- und Chloratome zunimmt und mit steigender Zahl der Wasserstoff- und Sauerstoffatome abnimmt [KÜMM-90].

### 2.3.3 Gemischadsorptionsgleichgewichte

Die Berechnungsmodelle für Gemischadsorptionsgleichgewichte werden in zwei Gruppen, die erweiterten Isothermengleichungen und die thermodynamischen Isothermengleichungen, eingeteilt.

Haben die zu adsorbierenden Komponenten ein ähnliches Bindungsverhalten gegenüber dem Adsorbens, so läßt sich das Adsorptionsgleichgewicht bei der Mehrkomponenten-Adsorption einfach mit Hilfe einer Erweiterung der oben vorgestellten Modelle für die Einkomponenten-Adsorption beschreiben. So haben z.B. MARKHAM und BENTON [MARK-31] das Modell von Langmuir wie folgt erweitert:

$$X_i = X_{m,i} \frac{a_i p_i}{1 + \sum_i a_i p_i} \quad (2-21)$$

Darin entsprechen  $a_i$  und  $X_{m,i}$  den Werten bei der Darstellung der jeweiligen Einzelisothermen. Es bleibt jedoch anzumerken, daß mit Gleichungen dieser Art in vielen Fällen zwar eine mathematische Beschreibung, aber keine Vorausberechnung der Gemischadsorptionsgleichgewichte möglich ist.

In der anderen Gruppe befinden sich die thermodynamischen Gemischadsorptionsmodelle wie die Ideal-Adsorbed-Solution-Theory (IAS-Theorie), die Vacancy-Solution-Theory (VS-Theorie) und die Potentialtheorie. Von den genannten Modellen wird die IAS-Theorie, die von MYERS und PRAUSNITZ [MYER-65] für die Gasphasenadsorption entwickelt und von RADKE und PRAUSNITZ [RADK-72] auf die Adsorption aus verdünnten Lösungen übertragen wurde, am häufigsten angewendet. Sie ermöglicht die Vorausberechnung der Mehrkomponentenadsorptionsgleichgewichte auf der Basis von Einzeladsorptionsdaten, ohne dabei an ein bestimmtes Einzelisothermenmodell gebunden zu sein. Eine detaillierte Zusammenstellung der oben genannten Berechnungsmodelle mit Lösungsvorschlägen gibt KÜMMEL [KÜMM-90].

### 2.3.4 Die pH-Abhängigkeit der Adsorption

Polare Wasserinhaltsstoffe wie z.B. schwache organische Säuren und Basen werden in ihrem Adsorptionsverhalten stark von der Wasserstoffionenaktivität in der wäßrigen Lösung beeinflusst. Aufgrund der Komplexität des Zusammenwirkens adsorptiv- und adsorbensseitiger Effekte ist eine umfassende theoretische Behandlung dieses Phänomens jedoch kompliziert [MUEL-85, MUEL-85b]. Man begnügt sich häufig mit der Betrachtung des Einflusses des pH-Wertes auf die Adsorptiveigenschaften, was in vielen Fällen zur Modellierung pH-abhängiger Adsorptionsgleichgewichte ausreicht [WORC-83, WORC-86].

Bei Protolysereaktionen existieren pH-Bereiche, in denen entweder nur neutrale oder neutrale und geladene Teilchen vorliegen. Bei der Betrachtung pH-abhängiger Adsorptionsgleichgewichte wird dem Rechnung getragen, indem bei der Adsorption zwischen zwei Bereichen der Einzeladsorption (geladene und neutrale Teilchen) und einem dazwischenliegenden Bereich der Mehrkomponentenadsorption unterschieden wird. Letzterer Bereich kann mit den vorgestellten Mehrkomponentenmodellen berechnet werden. Aufgrund des universellen Charakters der IAS-Theorie ist diese besonders gut dazu geeignet. Voraussetzung für die Berechnung pH-abhängiger Adsorptionsgleichgewichte ist darüber hinaus die Kenntnis der Randisothermen der neutralen und geladenen Teilchen, welche sich nach den bekannten Modellen berechnen lassen, sowie des  $pK_S$ - bzw. des  $pK_B$ -Wertes. Es folgt für die Gesamtbeladung  $q$  beider Teilchensorten

$$q = q_1 + q_2 = \bar{n}(c_1' + c_2')^{\bar{n}} \quad (2-22)$$

wobei für  $n$  und  $c_i$  wieder gilt:

$$\bar{n} = \frac{n_1 c_1' + n_2 c_2'}{c_1' + c_2'} \quad (2-23)$$

und

$$c_i' = c_i \left( \frac{k_i}{n_i} \right)^{1/n_i} \quad (2-24)$$

Bei Verwendung der IAS-Theorie kann nach dem gleichen Prinzip auch die pH-Abhängigkeit von Gemischadsorptionsgleichgewichten berechnet werden.

## 2.4 Stofftransport

Der vorausgehende Abschnitt 2.3 behandelte Gleichgewichtszustände unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung innerhalb jeder der beteiligten Phasen den Gleichgewichtsbedingungen gehorcht und zeitlich unverändert bleibt. Reale Sorptionsprozesse verlaufen jedoch nur bei gestörtem Gleichgewicht. In diesem Fall verändert sich die Zusammensetzung jeder Phase innerhalb des von ihr eingenommenen Volumens. Die Phasengleichgewichtsbeziehungen dienen dann als Maßstab für die maximal erreichbaren Sorptivkonzentrationen, mittels derer die Wirksamkeit des Sorptionsapparates und die verfahrenstechnischen Parameter bewertet werden.

An *Fest-Fluid-Phasengrenzen* bildet sich eine Grenzschicht aus, die der festen Phasengrenzfläche aufliegt. Dagegen entstehen an *Fluid-Fluid-Phasengrenzen* beiderseits der fluiden Grenzfläche Grenzschichten. Konzentrationsgefälle zwischen Phase und Phasengrenze wirken als Triebkräfte des *Stofftransports*, der häufig auch *Stoffübertragung* oder *Stoffaustausch* genannt wird.

Die Grenzschichten setzen dem Stofftransport einen Widerstand entgegen. Durch die Grenzschicht hindurch geschieht der Stofftransport als molekularer Vorgang (Diffusion), während innerhalb der fluiden Phasen freie oder erzwungene Strömung (Konvektion) den Konzentrationsausgleich herbeiführt [SATT-95].

Die molekulare Triebkraft der *Grenzschichtdiffusion* resultiert aus dem Konzentrationsgefälle zwischen der Kernzone der fluiden Phase und der Phasengrenzfläche. An der Phasengrenzfläche wird meist Phasengleichgewicht angenommen.

In der Praxis führen jedoch kinetisch bedingte Widerstände häufig zu geringeren Sorbatkonzentrationen, als sie durch das Phasengleichgewicht vorhergesagt werden. Zudem gestaltet sich die quantitative Ermittlung des Stofftransports durch den komplexen Einfluß von Diffusions-, Konvektions- und chemischen Reaktionsvorgängen äußerst schwierig. Dabei werden die Transportvorgänge durch Konzentrationsgradienten im Gas, in der flüssigen Phase und im Feststoff, durch fluiddynamische Einflußgrößen sowie durch chemische Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflusst.

Der Vorgang des Stofftransports vom Kern einer Phase an die Phasengrenzfläche bzw. in umgekehrter Richtung kann allgemein mit einer Massenbilanz bezüglich einer Komponente  $i$  um ein differentielles Volumenelement  $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$  formuliert werden. Unter der Voraussetzung konstanter Dichte gilt unter Berücksichtigung von Konvektion, Diffusion und chemischer Reaktion der Ansatz [BAER-87]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\underline{u}c_i) + \text{div}(D_i \text{grad } c_i) + \sum_j v_{ij}r_j. \quad (2-25)$$

Der Stoffstrom pro Flächeneinheit eines Volumenelementes wird als Stoffstromdichte  $J$  bezeichnet und berechnet sich bei molekularer Gegendiffusion unter Vernachlässigung des konvektiven Stofftransports entsprechend dem 1. FICK'schen Gesetz zu

$$J_{i,x} = -D_i \left. \frac{dc_i}{dx} \right|_x. \quad (2-26)$$

Für den eindimensionalen Fall des Stoffaustausches parallel zur Phasengrenze gilt folgende Vereinfachung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\underline{u} \frac{dc_i}{dx} + D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} + \sum_j v_{ij}r_j. \quad (2-27)$$

Die Gleichungen (2-25) und (2-27) sind nur für spezielle Randbedingungen lösbar. In der Vergangenheit wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt, mit deren Hilfe eine Näherungslösung berechenbar ist. Zu nennen sind an dieser Stelle die *Zweifilmtheorie* [GRAS-74, MERS-80, LEWI-24], das *Penetrationsmodell* [GRAS-74, HIGB-35, DANC-70] sowie eine Kombination beider Modelle von TORR und MARCHELLO [TORR-58]. Im folgenden soll lediglich auf die Zweifilmtheorie von LEWIS und WITHMAN eingegangen werden.

#### 2.4.1 Filmmodell für den Stoffübergang von der gasförmigen in die flüssige Phase

In dem mikroskopischen Bild der Filmtheorie wird angenommen, daß unter stationären Verhältnissen an der Grenzfläche ein ruhender oder laminar strömender Film vorliegt, durch den der Stofftransport allein durch Diffusion erfolgen kann. Aus der Bilanzgleichung (2-25) läßt sich für diesen Film die Gleichung

$$0 = D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} + \sum_j v_{ij}r_j \quad (2-28)$$

ableiten. Unter Vernachlässigung einer chemischen Reaktion reduziert sich Gleichung (2-28) auf den Ausdruck

$$0 = D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2}. \quad (2-29)$$

Die Wegstrecke, in der der ausschließlich durch Diffusion bedingte Konzentrationsabfall auftritt, bezeichnet man als Film- oder Grenzfilmdicke  $\delta$ . Wird eine Integration der Gleichung (2-29) jeweils für die Gas- und die flüssige Seite durchgeführt, so erhält man unter der Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichts die Lösungen für die gas- bzw. flüssigkeitsseitigen Stoffstromdichten:

$$j_l = k_l(c_{li} - c_l) \quad (2-30)$$

und

$$j_g = k_g(p - p_l) \quad (2-31)$$

In den Gleichungen (2-30) und (2-31) ist der Stoffübergangskoeffizient  $k_j$  ( $j = g$  oder  $l$ ) definiert als:

$$k_l = \frac{D_l}{\delta_l} \quad (2-32)$$

Der Konzentrationsverlauf des Filmmodells und der tatsächliche Verlauf sind in Abb. 2-5 schematisch dargestellt.

Als Definitionsgleichung wird der Stoffübergangskoeffizient auch häufig in der Form

$$k_l = \frac{\text{Diffusionsfluß}}{\text{Konzentrationsdifferenz}} = \frac{-D_l \frac{dc_l}{dx}}{(c_{li} - c_l)} \quad (2-33)$$

angegeben, da mit der Konzentration im Kern der Flüssigphase  $c_l$

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{(c_{li} - c_l)}{\delta_l} \quad (2-34)$$

gilt.

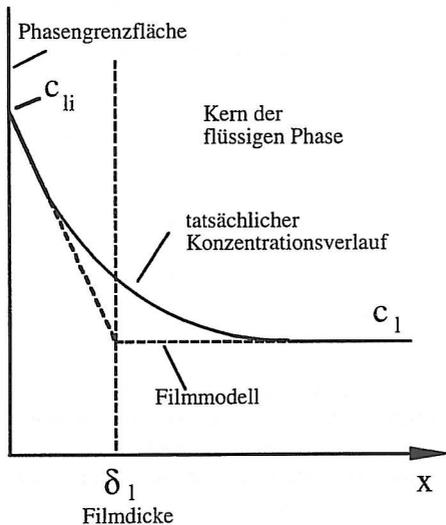


Abb. 2-5 Schematische Darstellung des Filmmodells

Im stationären Fall sind die Stoffflüsse gleich. Mit der Annahme, daß sich an der Phasengrenzfläche das Gleichgewicht spontan einstellt und das HENRYsche Gesetz gilt, folgt für den Massefluß

$$j = K_l (c_i^* - c_l), \tag{2-35}$$

wobei für den auf die Flüssigphase bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten  $K_l$

$$\frac{1}{K_l} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{He \cdot k_g} \tag{2-36}$$

und für den auf die Gasphase bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten  $K_g$

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{He}{k_l} \tag{2-37}$$

gilt.  $1/K_g$  und  $1/K_l$  müssen als Widerstände aufgefaßt werden, die sich additiv aus den Teilwiderständen zwischen Gasphase und Phasengrenze sowie zwischen Phasengrenze und Flüssigkeitsphase zusammensetzen. Abb. 2-6 veranschaulicht die beiden Konzentrationsverläufe.

In vielen Fällen kann angenommen werden, daß bei Stoffaustauschvorgängen in Gas/Flüssigsystemen der Widerstand überwiegend auf der flüssigen Seite liegt. In diesem Fall kann anstelle  $K_l$  auch der Stoffübergangskoeffizient  $k_l$  angesetzt werden [DECK-85].

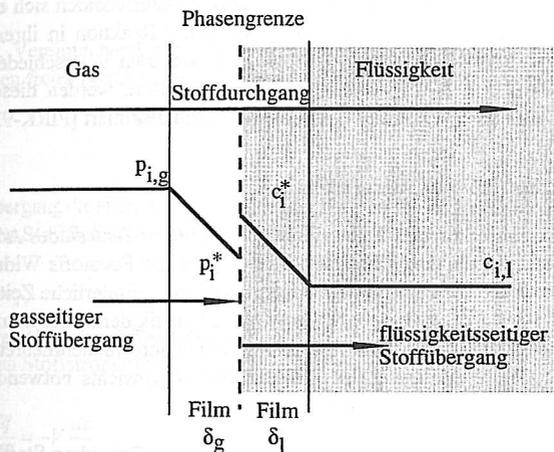


Abb. 2-6 Konzentrationsverlauf im Zweifilmmodell

### 2.4.2 Einfluß chemischer Reaktionen

Erfahren die Moleküle des gelösten Gases stoffliche Umwandlungen wie chemische Reaktionen, Dissoziationen oder Assoziationen, so treten mitunter erhebliche Abweichungen vom idealen Lösungsverhalten auf. Der Einfluß dieser Umwandlungen besteht prinzipiell in einer

Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit, da die Konzentration im Kern der Flüssigphase herabgesetzt wird und entsprechend die treibende Konzentrationsdifferenz steigt.

Abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit und vom Verhältnis des Filmvolumens zum Flüssigkeitsvolumen kann jedoch schon im Grenzfilm eine merkliche Reaktion stattfinden, was zu einem *Durchbiegen* des Konzentrationsverlaufs im Grenzfilm führt und den Stoffübergangskoeffizienten verändert. Man trägt dem durch Einführen des *Enhancement-factors*  $E$

$$E = \frac{\text{Stoffaustauschgeschwindigkeit mit Reaktion}}{\text{Stoffaustauschgeschwindigkeit ohne Reaktion}} \quad (2-38)$$

Rechnung, der zu folgendem Ausdruck für die Stoffstromdichte in Zusammenhang mit einer chemischen Reaktion führt:

$$j = E \cdot K_l \cdot (c_l^* - c_l) \quad (2-39)$$

Als weitere Konstante zur Beschreibung dieses Effektes wird die dimensionslose Kennzahl *Hatta-Zahl*  $Ha$

$$Ha = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Stoffaustauschgeschwindigkeit}} \quad (2-40)$$

verwendet. Die Hatta-Zahl und der Beschleunigungsfaktor  $E$  unterscheiden sich entsprechend dem verwendeten Stofftransportmodell und der Ordnung der Reaktion in ihrer Definition. Prinzipiell werden vier unterschiedliche Fälle von Reaktionsarten unterschieden, in denen diese Kennzahlen charakteristische Werte annehmen. Von PIRKL werden diese Fälle ausführlich am Beispiel der Rauchgaswäsche von Schwefeldioxid diskutiert [PIRK-92].

### 2.4.3 Stoffübergang bei der Adsorption

Dem Transportvorgang von Stoffen aus dem Fluid an die *aktiven Zentren* des Adsorbens stehen in der Grenzschicht um die feste Phase sowie im Inneren des Feststoffs Widerstände entgegen, deren Art und Größe die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit bestimmen. Der zeitliche Ablauf eines Adsorptionsprozesses wird als Kinetik der Adsorption bezeichnet. Experimentelle Untersuchungen der *Adsorptionskinetik* und ihre modelltheoretische Erfassung sind neben der Charakterisierung des Adsorptionsgleichgewichts notwendige Voraussetzungen für die Auslegung technischer Adsorber.

Adsorptionskinetische Messungen dienen insbesondere der Aufklärung von Stofftransportmechanismen und der zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption benötigten Stoffparameter. Bei diesen Stoffparametern handelt es sich um Stoffübergangs- und Diffusionskoeffizienten, die als Anpassungsparameter in kinetischen Modellen Verwendung finden und somit Aussagen zum dominierenden Transportmechanismus ermöglichen.

Als Transportmechanismen treten in erster Linie die Filmdiffusion, die Porendiffusion und die Oberflächendiffusion auf. Von wesentlicher, geschwindigkeitsbestimmender Bedeutung sind der Transport durch den Grenzfilm an die äußere Adsorbensoberfläche, der als der äußere

Stofftransport oder auch als *Filmdiffusion* bezeichnet wird und der Transportvorgang im Feststoff, der den Weitertransport des Sorptivs von der äußeren Oberfläche in das Porensystem des porösen Adsorbensmaterials, auch innerer Stofftransport oder *Korndiffusion* genannt, beschreibt.

Bei der experimentellen Untersuchung der Adsorptionskinetik wird ein Lösungsvolumen  $V$  mit der Adsorbensmasse  $m_A$  in Kontakt gebracht. Bis zur Einstellung des Beladungsgleichgewichts wird in bestimmten Zeitabständen die Konzentrationsabnahme in der Lösung gemessen. Als Ergebnis läßt sich die folgende Stoffbilanz erstellen:

$$q(t) = \frac{V}{m_A} [c_0 - c(t)]. \quad (2-41)$$

Zur Formulierung der Transportgleichung, die den Stoffübergang von der freien Lösung an das Adsorbens beschreibt, wird als Grundlage das bereits beschriebene Filmmodell angenommen. Solange die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens nicht erreicht ist, ist die Konzentration des Sorptivs in unmittelbarer Nähe der äußeren Oberfläche, bedingt durch den ablaufenden Adsorptionsprozeß, niedriger als in der freien Lösung. Triebkraft des resultierenden Stofftransportes ist der sich über der Grenzschicht  $\delta$  ausbildende Konzentrationsgradient. Unter der Annahme des 1. FICKSchen Gesetzes läßt sich für die Stoffstromdichte  $j$  der Ausdruck

$$j = D_l \frac{dc}{d\delta} \quad (2-42)$$

formulieren. Vereinfachend kann der Konzentrationsgradient als lineares Konzentrationsgefälle zwischen freier Lösung und Adsorbensrand ausgedrückt werden. Mit

$$k_F = \frac{D_l}{\delta}, \quad (2-43)$$

dem Stoffübergangskoeffizienten der Filmdiffusion, ergibt sich aus Integration der Gleichung (2-42) für den Stofffluß an das Adsorbens

$$j = k_F (c_l - c_s). \quad (2-44)$$

Unter Verwendung der differentiellen Form der Stoffbilanz Gleichung (2-42) folgt für den übergehenden Stoffstrom mit  $\bar{q}$  als mittlerer Beladung

$$\dot{N}_F = m_A \frac{d\bar{q}}{dt} = -V \frac{dc}{dt} \quad (2-45)$$

und für die Stoffstromdichte  $j$

$$j = \frac{\dot{N}_F}{A_s} = \frac{m_A}{A_s} \frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{V}{A_s} \frac{dc}{dt}. \quad (2-46)$$

Nach Gleichsetzen von (2-47) mit (2-45) ergibt sich mit der volumenbezogenen Oberfläche  $a_V = A_s/V$  für die Adsorptionsgeschwindigkeit

$$\frac{dc}{dt} = k_F a_V (c_l - c_S) \quad (2-47)$$

und

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_F a_V \frac{V}{m_A} (c_l - c_S). \quad (2-48)$$

Unter der Annahme einer schnellen Korndiffusion kann die mittlere Beladung der Gleichgewichtsbeladung am Kornrand gleichgesetzt werden. Für die Adsorptionsisotherme gilt damit

$$q_S = \bar{q} = f(c_S). \quad (2-49)$$

Um die Kapazität eines Adsorbenskorns nutzen zu können, muß die aus der Lösung herant transportierte Stoffmenge von der äußeren Oberfläche weiter ins Korninnere transportiert werden, wo sich der überwiegende Teil der Sorptionsplätze befindet. Dieser Diffusionsvorgang kann beispielsweise durch eine Transportgleichung beschrieben werden, bei der angenommen wird, daß sich der Stofftransport im Korninneren im adsorbierten Zustand abspielt. Für die Stoffstromdichte  $j$  gilt dann mit der scheinbaren Partikeldichte  $\rho_S$  und dem Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_S$

$$j = \rho_S \cdot D_S \cdot \frac{\partial q}{\partial r}. \quad (2-50)$$

Unter Berücksichtigung einer Stoffbilanz um eine Kugelschale des Adsorbenskorns erhält man schließlich für die Adsorptionskinetik bei dominierender Oberflächendiffusion und unter der Annahme eines konstanten Oberflächendiffusionskoeffizienten den Ausdruck

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_S}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{dq}{dr} \right). \quad (2-51)$$

Dieser Ansatz wird als *Modell der Oberflächendiffusion* bezeichnet. Triebkraft des Vorgangs ist der Gradient  $\partial q / \partial r$ .

Eine mathematische Vereinfachung des Oberflächendifusionsmodells ist möglich, wenn man den Beladungsgradienten durch eine lineare Triebkraft - *LDF-Modell* - ersetzt, wobei L D F für *linear driving force* steht. Entsprechend der Filmtheorie ist der Stoffübergang auf einen gedachten Feststofffilm konzentriert. Damit ergibt sich mit dem Stoffübergangskoeffizienten der Oberflächendiffusion  $k_O$

$$j_O = \rho_S \cdot k_O \cdot (q_S - \bar{q}). \quad (2-52)$$

Hier wirkt die Differenz zwischen der Beladung am Kornrand, die mit der Adsorbensrandkonzentration im Gleichgewicht steht, und der mittleren Beladung des Adsorbenskorns als Triebkraft. Der Stoffübergang ist dabei in einem gedachten *Festphasenfilm* konzentriert. Für die zeitliche Änderung der Beladung ergibt sich

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{V}{m_A} \rho_s \cdot k_o a_v \cdot (q_s - \bar{q}) \quad (2-53)$$

mit

$$a_v = \frac{A_s}{V} = \frac{3 \cdot m_A}{\rho_s \cdot k_s \cdot V} = \frac{3 \cdot V_A}{r_s \cdot V}, \quad (2-54)$$

wobei  $r_s$  der Kornradius ist. Diese mathematische Beschreibung liefert nur für wenige Anwendungsfälle gute Näherungslösungen. Sie bietet jedoch den Vorteil einer besseren mathematischen Zugänglichkeit und reicht häufig zur Abschätzung, ob externe oder interne Transportwiderstände geschwindigkeitsbestimmend sind, aus. Beschränkt man sich bei der Anwendung des *LDF-Modells* auf enge Konzentrations- und Beladungsbereiche oder berücksichtigt die Abhängigkeit des Stofftransportkoeffizienten von diesen Größen, so kann die Adsorptionskinetik meist zufriedenstellend beschrieben werden.

In vielen wäßrigen Systemen hat sich das Modell der homogenen Oberflächendiffusion zur Beschreibung des inneren Stofftransportes als sehr geeignet erwiesen. Für weitere Erläuterungen wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [KÜMM-90].

## 2.5 Auslegung, Bilanzierung und Modellierung von Adsorptionsprozessen

### 2.5.1 Auslegung von Adsorbern

Die Adsorption in Festbetten ist ein zeit- und ortsabhängiger Vorgang, bei dem sich Konzentrations- bzw. Beladungsprofile ausbilden, welche durch den Adsorber wandern. Die Kenntnis dieser Profile und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit ist eine wesentliche Voraussetzung für die Auslegung von Festbettadsorbern.

Während des Adsorptionsvorgangs wandert die Zone, in der sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorbens und Adsorbat einstellt, in Strömungsrichtung durch das Adsorbensbett, welches in drei Bereiche aufgeteilt werden kann:

- Der Bereich 1 befindet sich an der Eintrittsseite des Adsorbers. In ihm ist die maximale Aufnahmefähigkeit des Adsorbens erreicht.
- Der Bereich 2 ist die sogenannte *Adsorptions- oder Massenübergangszone* (MÜZ). Hier findet die Abscheidung des Adsorptivs auf der Adsorbensoberfläche statt.

Der Bereich 3 befindet sich an der Austrittsseite. Er ist noch weitgehend unbeladen. In Abb. 2-7 ist eine schematische Darstellung der mit der Zeit  $t$  durch das Festbett fortschreitenden Durchbruchskurve skizziert [GANS-86].

Hat die Spitze dieser sogenannten *Massenübergangszone* (MÜZ) das Adsorbende erreicht, so tritt der *Durchbruch* des Adsorbers ein. Bei einem einstufigen Adsorber muß der Beladevorgang abgebrochen werden, sobald eine bestimmte Durchbruchkonzentration erreicht ist, da sonst ein zu großer Adsorptiv-Anteil den Adsorber passieren kann.

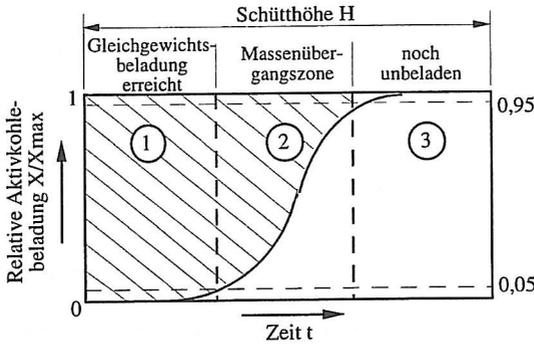


Abb. 2-7 Schematische Darstellung der Durchbruchkurve in einem Festbett [GANS-86]

Würde sich das Adsorptionsgleichgewicht spontan einstellen, so würde sich bei angenommenem Kolbenprofil der Strömung eine ideale Durchbruchkurve ergeben, wie sie in Abb. 2-8 (links) dargestellt wird. Diese auch als stöchiometrische Front bezeichnete Kurve ergibt ein maximal ausgenutztes Adsorbentbett, dessen Beladung mit der Eingangskonzentration im Gleichgewicht steht.

Aufgrund des Einflusses der Adsorptionskinetik ergibt sich ein in der Abbildung als reale Durchbruchkurve bezeichneter Konzentrationsverlauf, dessen Form im wesentlichen von den Einflußgrößen abhängt, die die Adsorptionskinetik mitbestimmen.

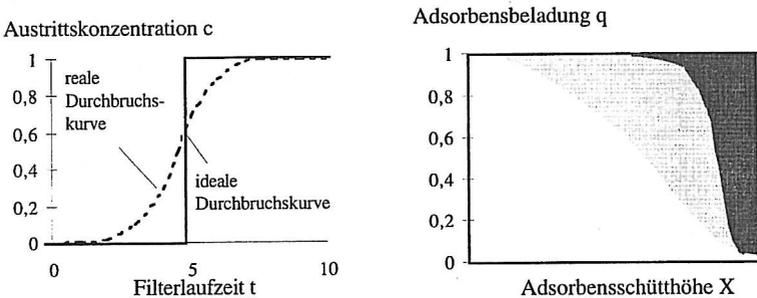


Abb. 2-8 Zeitlicher Konzentrationsverlauf im Reingas und örtlicher Verlauf der Beladung bei idealisiertem und realem Adsorptionsverhalten [FRIC-82]

Wie der Abb. 2-8 (rechts) zu entnehmen ist, wird beim Vorliegen einer realen Durchbruchskurve die Kapazität des Adsorbentbetts nicht voll genutzt. Die grauen Flächen sind jeweils proportional dem nicht genutzten Adsorbentvolumen. Es ist zu erkennen, daß die Länge der

Adsorptionsfront und ihre Form den Grad der Nichtausnutzung wesentlich bestimmen. Daher wird eine möglichst schmale Adsorptionsfront angestrebt.

Die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Frontlänge bzw. die Auswirkungen bestimmter Systemparameter lassen sich am besten unter Verwendung dimensionsloser Kennzahlen verdeutlichen [CRIT-80]. Die Modellkennzahlen

$$\text{Verteilungsparameter } D_g = \frac{\rho_p \cdot \varepsilon_s \cdot q_0}{(1 - \varepsilon_s) \cdot c_0}, \quad (2-55)$$

$$\text{Diffusionsmodul } E_d = \frac{\tau \cdot D_s \cdot D_g}{R^2} \quad (2-56)$$

und

$$\text{STANTON-Zahl } St = \frac{3\varepsilon_s}{(1 - \varepsilon_s) \cdot R} \beta_l \cdot \tau \quad (2-57)$$

enthalten Kornkenngrößen und Sorptiveigenschaften, die das Adsorptionsgleichgewicht, die Adsorptionskinetik sowie die Abhängigkeit von betriebsspezifischen Größen beschreiben.

Die Auswirkung von Parametern auf die *Breite der Adsorptionsfront* kann auf anschauliche Art mit den beiden unabhängigen Kennzahlen *Stantonzahl St* und *Diffusionsmodul E<sub>d</sub>* transparent gemacht werden. Eine Erhöhung dieser beiden Kennzahlen führt zu  *kürzeren*  Adsorptionsfronten. Die Optimierung des Betriebs erfolgt dann durch Maßnahmen zur Verringerung der Korngröße, Erhöhung der effektiven Aufenthaltszeit oder Erhöhung der Filtergeschwindigkeit. Weitere Ausführungen zur Beeinflussung der Durchbruchkurven werden in der Literatur von FRICK [FRIC-82] vorgestellt.

Die mathematische Modellierung des Durchbruchverhaltens erfordert die Berücksichtigung von Massenbilanzen. Diese können für den gesamten Adsorber - *integrale Bilanzen* - oder für differentielle Adsorbenschichten - *differentielle Bilanzen* - aufgestellt werden. Aus integralen Stoffbilanzen, Gleichgewichtsdaten und experimentell bestimmten Durchbruchkurvenparametern lassen sich Methoden der Maßstabsübertragung entwickeln, die eine Adsorberauslegung auf der Basis von Labormessungen zulassen. Differentielle Bilanzen erlauben in Kombination mit kinetischen Ansätzen und Gleichgewichtsisothermen eine Vorausberechnung des Durchbruchkurvenverlaufs [KÜMM-90].

### 2.5.2 Integrale Bilanzen

Die integrale Bilanz für einen fluiddurchströmten Festbettadsorber ergibt sich aus der Bedingung, daß die zugeführte Masse gleich der durch Adsorption akkumulierten und der in der Fluidphase der Kornzwischenräume gespeicherten Masse sein muß [KÜMM-90]. Für den Fall einer idealen Durchbruchkurve, d.h. bei Vorliegen einer scharfen Grenze zwischen beladenem und unbeladenem Adsorbens, gilt mit der idealen Durchbruchzeit  $t_b^{id}$

$$c_0 V t_b^{id} = m_A q_0 + c_0 \varepsilon_B V_R. \quad (2-58)$$

Mit der effektiven Bettkontaktzeit  $\tau_E$

$$\tau_E = \frac{\varepsilon_B \dot{V}_R}{\dot{V}} \quad (2-59)$$

ergibt sich für die Durchbruchzeit der idealen Durchbruchskurve

$$t_b^{id} = \frac{m_A q_0}{\dot{V} c_0} + \tau_E. \quad (2-60)$$

Als Bilanzgleichung der realen Durchbruchskurve ergibt sich

$$c_0 \dot{V} \int_{t=0}^{t=\infty} (1 - c/c_0) dt = m_A q_0 + c_0 \varepsilon_B \dot{V}_R. \quad (2-61)$$

Unter Vernachlässigung der um Größenordnungen kleineren Akkumulation und mit der Beziehung

$$c_0 \dot{V} t_A = m_A q_b, \quad (2-62)$$

in der  $q_b$  die Beladung bis zum Durchbruch darstellt, kann man für die Gleichgewichtsbeladung schreiben

$$m_A q_0 = m_A q_b + c_0 \dot{V} \int_{t=0}^{t=\infty} (1 - c/c_0) dt. \quad (2-63)$$

Der in der Praxis häufig verwendete Adsorberwirkungsgrad  $\eta$  ist definiert als

$$\eta = \frac{q_b}{q_0}, \quad (2-64)$$

dem Verhältnis der praktischen Beladung zur maximal möglichen (vgl. Abb. 2-8).

### 2.5.3 Differentielle Stoffbilanzen

Zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit eines Konzentrationspunktes im Adsorbensbett mit dem Ziel, ein Konzentrationsprofil zu erhalten, kann eine Bilanzierung um ein differentielles Volumenelement des Adsorbers herangezogen werden. Hierbei wird davon ausgegangen, daß die pro Zeiteinheit im Volumenelement des Adsorbers  $dV$  durch Speicherung in den Kornzwischenräumen und die durch Adsorption aufgenommene Stoffmenge gleich der Differenz zwischen dem ein- und austretenden Stoffstrom ist, der sich aus einem konvektiven und einem dispersiven Anteil zusammensetzt [KÜMM-90]:

$$\text{Speicherterm} + \text{Adsorptionsterm} = \text{Dispersionsterm} + \text{Konvektionsterm}. \quad (2-65)$$

Für die einzelnen Terme lassen sich die folgenden Gleichungen formulieren. Es gilt

der Speicherterm:  $\dot{N}_s = \varepsilon_s dV \frac{\partial \bar{c}(t, z)}{\partial t}$ , (2-66)

der Adsorptionsterm:  $\dot{N}_A = \rho_s dV \frac{\partial \bar{q}(t, z)}{\partial t}$ , (2-67)

der Dispersionsterm in differentieller Schreibweise

$\dot{N}_D = D_z \varepsilon_s dV \frac{\partial^2 c(t, z)}{\partial z^2}$  und (2-68)

der differentielle Konvektionsterm

$\dot{N}_K = -v_j dV \frac{\partial \bar{c}(t, z)}{\partial z}$ . (2-69)

Mit diesen Termen resultiert aus Gleichung (2-64) die differentielle Bilanzgleichung

$$\varepsilon_B \frac{\partial c}{\partial t} + v_l \frac{\partial c}{\partial z} + \rho_B \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} - D_z \varepsilon_B \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0. \tag{2-70}$$

Unter Vernachlässigung von Dispersions- und Rückvermischungseffekten erhält man mit der modifizierten Ortskoordinate  $z'$

$$z' = z - v_c t \tag{2-71}$$

und durch Differentiation nach  $t$  und  $z$

$$v_l \frac{\partial c}{\partial z'} = v_c \varepsilon_B \frac{\partial c}{\partial t} + v_c \rho_B \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \tag{2-72}$$

einen Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit  $v_c$  eines Konzentrationspunktes

$$v_c = \frac{v_l}{\varepsilon_B + \rho_B \frac{\partial \bar{q}}{\partial c}}. \tag{2-73}$$

## 2.5.4 Grundlagen der Modellierung von Rieselbettreaktoren

Die komplexen Vorgänge im Rieselbettreaktor lassen sich auf sehr unterschiedliche Weise durch mathematische Modelle wiedergeben. Nahezu sämtliche Modelle, über die in der Literatur berichtet wird, können dem deterministischen Typ zugeordnet werden, wobei der Rieselbettreaktor entweder vollständig als Kontinuum, vollständig diskret wie z.B. bei Zellmodellen oder in einer Mischform aus beidem betrachtet werden kann.

In einem Kontinuumsmodell wird versucht, ein System auf Phasenebene mit Hilfe von Differentialgleichungen zu modellieren. Das System kann hierbei entweder der gesamte Rieselbettreaktor (makroskopische Perspektive) oder die Region um ein einzelnes Partikel (mikroskopische Perspektive) darstellen. Einfache Kontinuumsmodelle betrachten den Reak-

tor als quasihomogen und berücksichtigen nur Gradienten in eine Raumrichtung, im allgemeinen die Reaktorlänge. Aufwendigere Modelle berücksichtigen die Mehrphasigkeit des Systems oder beinhalten mehrdimensionale Ansätze.

Ausgangspunkt des Reaktormodells ist meist die Bestimmung eines geeigneten fluiddynamischen Modells. Auf Basis fluiddynamischer Modelle kann ein vollständiges Reaktormodell, das Reaktionen, Sorptionsvorgänge und Abläufe zur Wärme- und Stoffübertragung einschließt, entwickelt werden. Als Resultat wird ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem erhalten, zu dessen Berechnung Kenntnisse über die chemischen Gleichgewichte und die Kinetik einzelner Reaktionen sowohl für die flüssige (Reaktionen) als auch für die feste Phase (Sorptionsvorgänge) erforderlich sind. Das vollständige Modell erlaubt dann die Bestimmung sich zeitlich und örtlich verändernder Adsorptionsfronten in kontinuierlich durchströmten Rieselbettreaktoren.

Theoretische Arbeiten zur Modellierung von Mehrphasenreaktoren wurden von LANGEMANN [LANG-67a/b, LANG-68] veröffentlicht. Er entwickelte für Zwei- und Dreiphasenreaktoren auf der Basis der von DAMKÖHLER aufgestellten Bilanzgleichungen zur Einphasenströmung *eindimensionale Reaktormodelle*, bei denen die Strömungsgeschwindigkeiten der fluiden Phasen sowie die axiale Rückvermischung über dem Reaktorquerschnitt als konstant betrachtet werden. Darüber hinaus sind verschiedene neuere Modelle vorgestellt worden, mit denen in ster Linie der Einfluß fluiddynamischer Erscheinungsformen im Reaktionssystem und deren Auswirkungen auf das Reaktorverhalten bzw. auf die -leistung von Rieselbettreaktoren untersucht worden sind [SCHW-73, GOTO-75].

Die in der Umgebung eines porösen Adsorbenskorns im stationären Betriebszustand bei isothermer Reaktionsführung ablaufenden Teilprozesse sind in Abb. 2-9 für eine einfache Reaktion schematisch dargestellt.

Zur quantitativen Beschreibung der äußeren, d.h. der außerhalb der festen Phase ablaufenden Stofftransportvorgänge kann man sich der Analogie zu den Wärmetransporterscheinungen bedienen. Durch additives Verknüpfen der Transportwiderstände der innerhalb und zwischen den Phasen ablaufenden Stofftransportvorgänge läßt sich ein effektiver Stoffdurchgangswiderstand definieren. Unter den Annahmen

- einer einheitlichen Gasphasenzusammensetzung,
- der Gültigkeit der Zweifilmtheorie an der Phasengrenzfläche gas/flüssig,
- einer durchmischten Flüssigphase sowie
- eines linearen Triebkraftgesetzes für den Stoffübergang flüssig/fest

wird der Stoffdurchgangskoeffizienten  $K$  der Komponente  $i$  definiert zu

$$\frac{1}{K_{i,ls}A_s} = \frac{1}{\beta_{i,g}A_{lg}} + \frac{l_f}{D_{rM}A_s} + \frac{1}{\beta_{i,s}A_s}. \quad (2-74)$$

Die Triebkraft für den äußeren Stofftransport ist dann durch die Differenz zwischen den Konzentrationen in der Gasphase und auf der Feststoffoberfläche gegeben.

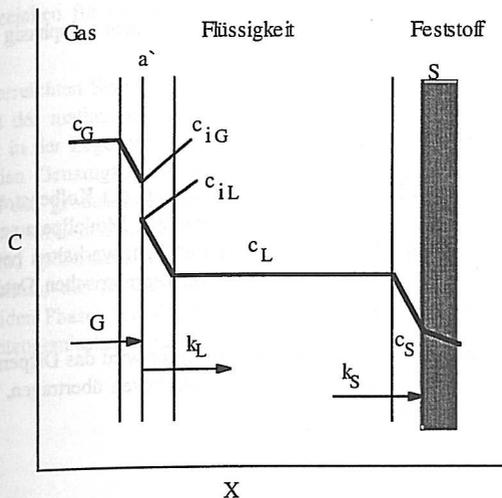


Abb. 2-9 Konzentrationsverlauf und Transportwiderstände im Dreiphasensystem

Zudem ist aus technisch durchgeführten Synthesen bekannt, daß auch die Stofftransportprozesse aus der Gasphase an die Phasengrenzfläche gas/flüssig keinen signifikanten Einfluß auf die Geschwindigkeit des Prozeßablaufes ausüben und im Vergleich zu den anderen Transportwiderständen klein werden [SATT-75, HOFM-75].

Während somit der *äußere Stofftransport* größtenteils durch Grenzschichtwiderstände der Gas- und Flüssigphase bestimmt wird, hängen die *innerhalb der festen Phase* ablaufenden Stofftransportvorgänge im wesentlichen von den physikalischen Eigenschaften der fluiden Phasen (Stoffwerte, Diffusionsvermögen) und den Feststoffeigenschaften ab und sind unabhängig von den außerhalb der festen Phase herrschenden fluiddynamischen Verhältnissen. Zur Beschreibung der Stofftransportabläufe in der festen Phase [SATT-70] wird gewöhnlich das für heterogenkatalytische Gasphasenreaktionen entwickelte *Konzept des Katalysatornutzungsgrades* [PETE-65, SCHL-74] verwendet.

Die bei den bisherigen Betrachtungen aufgestellte Annahme, daß die Feststoffpartikel vollständig von einem Flüssigkeitsfilm umgeben sind, ist bei den Rieselbettreaktoren nur selten erfüllt. Durch die unvollständige Benetzung besteht zusätzlich die Möglichkeit des Ablaufes von Gas/Feststoff-Reaktionen. Zur Klärung der dabei ablaufenden Transport- und Reaktionsmechanismen bedarf es noch intensiver Forschungsarbeiten. Einige grundlegende Untersuchungen in diese Richtung wurden in [SEDR-73, GERM-74] veröffentlicht.

### 2.5.5 Das Dispersionsmodell zur Beschreibung von Rieselbettreaktoren

Zur Beschreibung realer Einphasenströmungen in Rohren und Festbetten wurde das axiale Dispersionsmodell entwickelt. Die grundlegende Modellgleichung zur Beschreibung einer

Konzentrationsverteilung  $c_i(t, x)$  einer Komponente  $i$  in einem einphasig und axial durchströmten Rohrreaktor lautet demzufolge [LEVE-63]

$$\frac{dc_i}{dt} = -w^{(ax)} \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{eff} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}. \quad (2-75)$$

In dieser Modellvorstellung wird die Beschreibung des von der Kolbenströmung abweichenden Strömungsverhaltens der Fluide durch einen einzigen Modellparameter, den Dispersionskoeffizienten  $D_{eff}$  realisiert. Dieser das Rückvermischungsverhalten beschreibende Koeffizient wird in Abhängigkeit von Betriebsparametern, geometrischen Daten und stofflichen Eigenschaften der Fluide bestimmt.

Auf die mehrphasige Strömung in einem Rieselbettreaktor wird das Dispersionsmodell durch die Definition flächengemittelter Strömungsgeschwindigkeiten übertragen, wobei der Index  $j$  für die jeweils betrachtete Phase steht

$$w_j \equiv \frac{\dot{V}_j}{A_R \varepsilon_j}. \quad (2-76)$$

Auf der Basis von Gleichung (2-74) läßt sich für eine beliebige Phase im Dreiphasensystem des Rieselbettreaktors die folgende partielle Differentialgleichung formulieren

$$\varepsilon_j \frac{dc_{i,j}}{dt} = -w_j^{(ax)} \frac{\partial c_{i,j}}{\partial x} + \varepsilon_j D_{eff} \frac{\partial^2 c_{i,j}}{\partial x^2} + \Gamma_{i,j}, \quad (2-77)$$

in der nun auch ein Quellterm enthalten ist.

Die Größe  $\Gamma_{ij}$  bezeichnet diesen Quellterm, der sich additiv aus den durch Stoffaustausch und chemische Reaktion in die jeweilige Phase ein- bzw. ausgetragenen volumenbezogenen Stoffmolenströmen zusammensetzt und daher als Stoffaustausch- und Reaktionsterm bezeichnet wird. Für die durch chemische Reaktion in der flüssigen Phase in der Zeiteinheit gebildete (verbrauchte) Masse  $i$  gilt

$$\dot{N}_{i,R} = \varepsilon_l \frac{v_{i,k}}{v_{S,k}} \sum_{k=1}^R R_{S,k}, \quad (2-78)$$

worin  $R_{S,k}$  die Reaktionsrate einer Schlüsselkomponente  $S$  in der Reaktion  $k$  und  $v_{s,k}$  und  $v_{i,k}$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten  $S$  und  $i$  in der Reaktion  $k$  sind.

Der aufgrund des Stofftransportes zwischen der Gas- und der flüssigen Phase ausgetauschte Stoffstrom hat mit dem Beschleunigungsfaktor  $E_i$  und dem Stoffübergangskoeffizienten  $k_{ga}$ , die Form

$$\dot{N}_{i,Ab} = \pm k_{i,l} a_l E_i (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \quad (2-79)$$

und verkoppelt zusammen mit dem aufgrund chemischer Reaktion entstandenen Stoffstrom die stoffliche Bilanz mit der Vermischungscharakteristik des Dreiphasensystems. Dabei gilt

das positive Vorzeichen für die flüssige und das negative Vorzeichen für die gasförmige Phase.

Trotz des bisher erreichten Stand des Wissens bei der Untersuchung von Mehrphasenreaktionsprozessen und der mathematischen Beschreibung von einzelnen Teilprozeßabläufen ist man derzeit nicht in der Lage, technische Dreiphasenreaktoren mit einer für praktische Belange ausreichenden Genauigkeit vorauszuberechnen. Auch bei der Übertragung von Laborergebnissen in den großtechnischen Maßstab treten im allgemeinen große Unterschiede zwischen tatsächlich erreichter und berechneter Leistung auf. Diese mehr oder weniger großen Abweichungen sind größtenteils auf die großen Unsicherheiten bei der Abschätzung der Transportkoeffizienten, der Beschreibung des Vermischungsgrades bzw. der Verweilzeitverteilung der fluiden Phasen und der Beschreibung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in Mehrkomponentengemischen zurückzuführen.

Im Anschluß an die Darstellung der physikalischen Vorgänge in den drei Phasen werden die Sorptionsmechanismen, die bei der Adsorption von Gasen an Koks auftreten, kurz besprochen. Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig. Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig.

Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig. Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig. Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig.

Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig. Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig. Die Sorptionsmechanismen sind in der Regel von der Temperatur und der Partialdruck der Gase abhängig.

1. Die Phasenmodelle in Dreiphasenreaktoren
2. Die Schichtung im Dreiphasenreaktor
3. Die Stoffaustausch zwischen den Phasen

### 3 Zielsetzung

Wie man den vorausgegangenen Darstellungen zur Rauchgasreinigungstechnologie und den Ausführungen zu Sorptionsvorgängen von Substanzen aus einer Gasphase in eine wäßrige Phase bzw. aus einer wäßrigen Phase an einen Feststoff entnehmen kann, liegen experimentelle und theoretische Erkenntnisse zu Grundlagen, die für den Naßaktivkoksadsorber von hoher Bedeutung sind, im einzelnen vor. Darüber hinaus existieren theoretische Arbeiten zur Modellierung von Mehrphasenreaktoren. Doch trotz des bisher erreichten ist man gegenwärtig noch nicht in der Lage, ohne gezielte experimentelle und theoretische Untersuchungen Dreiphasenreaktoren mit der für technische Belange hinreichenden Genauigkeit vorzuberechnen.

Auch die Problematik der Gasreinigung an bewässerten Adsorbentien erfordert daher gesonderte Untersuchungen zur Entwicklung geeigneter Modellvorstellungen, die eine zuverlässige Auslegung solcher Systeme erlauben.

Ziel dieser Arbeit ist es somit, den Einfluß der Flüssigkeitsberieselung auf das Aufnahmevermögen des Aktivkoks aufzudecken und die Sorptionsvorgänge ausgewählter Rauchgasinhaltsstoffe durch geeignete Modellvorstellungen wiederzugeben.

Die entwickelten Modellvorstellungen sind anschließend durch Experimente zu verifizieren, in denen gaseitige Abscheidegrade von Rauchgaskomponenten sowie adsorptionsdynamische Untersuchungen vorgenommen werden. Dazu werden zunächst im Rahmen von Technikumversuchen Testsubstanzen in einen Luftstrom eingebracht, der durch einen bewässerten Aktivkoksadsorber geleitet wird, um gezielt die Auswirkungen bestimmter Rauchgaszustände auf das Abscheideverhalten des Adsorbers untersuchen zu können. Dabei ist es von wesentlicher Bedeutung, durch eine vollständige Bilanzierung der ein- und austretenden Ströme unter Berücksichtigung der im Adsorber akkumulierten Mengen auf der Grundlage einer umfassenden Analytik den Verbleib der Testsubstanzen in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase zu ermitteln.

In einem weiteren Schritt werden in dem Teilstrom einer Rauchgasreinigungslinie Messungen der roh- und reingaseitigen Konzentrationen umweltrelevanter Rauchgasinhaltsstoffe durchgeführt. Die zufälligen Schwankungen der Meßgrößen sollen dabei genutzt werden, grundlegende Zusammenhänge zwischen Wasserberieselung und Abscheideverhalten abzuleiten.

Schließlich sollen die Konsequenzen der nassen Betriebsweise von bewässerten Aktivkoksadsorbentien für die technologische Anwendung als Alternative zu den konventionell trocken betriebenen Adsorbentien betrachtet werden. In erster Linie sind dabei die besonderen Anforderungen an das Wassermanagement zu spezifizieren.

## 4 Modellbildung für den Naßaktivkoksadsorber

Das mathematische Modell zur Abscheidung von Rauchgasinhaltsstoffen in einem Naßaktivkoksadsorber soll die Vorhersage von gaseitigen Abscheidegraden sowie der Beladung des Aktivkokes als Funktion des Ortes und der Zeit ermöglichen.

Dazu wird in diesem Kapitel auf der Grundlage des Dispersionsmodells der Stofftransport im Naßaktivkoksadsorber beschrieben, indem für jede beteiligte Phase differentielle Stoffmengenbilanzen aufgestellt werden. Die Lösung des sich ergebenden gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystems führt zu örtlichen Konzentrationsprofilen der zu betrachtenden Substanzen in den drei Phasen in zeitlicher Abhängigkeit.

Im Anschluß an die Darstellung der Modellgleichungen werden die konstitutiven Gleichungen vorgestellt. Hierbei wird die Problematik der Auswahl geeigneter Gebrauchsgleichungen hervorgehoben, die für eine Berechnung eine entscheidende Rolle spielt. Im Abschnitt 4.4 werden die Sorptionsmechanismen ausgewählter Rauchgaskomponenten dargelegt, wobei der Schwerpunkt auf der Betrachtung organischer und saurer Gaskomponenten liegt. Den Abschluß bilden Aufstellungen der in den Modellrechnungen verwendeten Stoffwerte sowie Ausführungen zur numerischen Lösungsmethode.

### 4.1 Modellvoraussetzungen und Annahmen

Generell werden die Veränderungen von Konzentration, Temperatur und Druck auf der Grundlage von Stoff-, Energie- und Impulsbilanzen berechnet. Im vorliegenden Fall eines isothermen Rieselbettreaktors mit einer zu vernachlässigenden Druckdifferenz zwischen Gas-eintritt und -austritt von maximal 20 mbar - was etwa 2 % des Gesamtdruckniveaus entspricht - entfallen Energie- und Impulsbilanzen. Ebenso wird in den hier vorliegenden Fällen eine Gesamtmassenbilanz jeweils nicht spezifiziert, da die aus dem Rauchgasstrom entfernten Gasmengen den Gesamtvolumenstrom nur unwesentlich verringern und die Strömungsgeschwindigkeit praktisch konstant bleibt.

Die Anwendung einfach berechenbarer Modellgleichungen macht die Einführung der folgenden, technisch sinnvollen Annahmen und Vereinfachungen notwendig:

1. Die Fluidodynamik der Gas- und Flüssigphase läßt sich durch das axiale Dispersionsmodell beschreiben.
2. Das System verhält sich isotherm.
3. Die Druckdifferenz zwischen Gasein- und Gasaustritt wird vernachlässigt.
4. Die Phasenanteile in der Schüttung sind örtlich und zeitlich konstant.
5. Die Schüttung ist vollständig benetzt.
6. Der Stoffaustausch zwischen den Phasen ist mittels linearer Triebkraftgesetze beschreibbar.

7. Verdampfung von Flüssigkeit oder Kondensation von Gas tritt nicht auf.
8. Chemische Reaktionen laufen ausschließlich in der Flüssigphase ab.
9. Die Stoffdaten sind zeitlich und örtlich konstant.
10. Bei den Gleichgewichtsbeziehungen bleiben Wechselwirkungen der Substanzen untereinander aufgrund ihrer hohen Verdünnung unberücksichtigt.

## 4.2 Die Modellgleichungen für den Naßaktivkoksadsorber

### 4.2.1 Grundlagen der Bilanzierung

Das partielle Differentialgleichungssystem resultiert aus der Bilanzierung an dem in Abb. 4-1 dargestellten differentiellen Volumenelement. Der Koordinatenursprung ( $x=0$ ) befindet sich am Eintritt der fluiden Phasen. Das Volumenelement umschließt nach der Kontinuumshypothese die Gas-, Flüssigkeits- und Feststoffphase entsprechend den flächengemittelten Größen  $\varepsilon_g$ ,  $\varepsilon_l$ , und  $\varepsilon_s$ . Es gilt:

$$\varepsilon_g + \varepsilon_l + \varepsilon_s = 1. \quad (4-1)$$

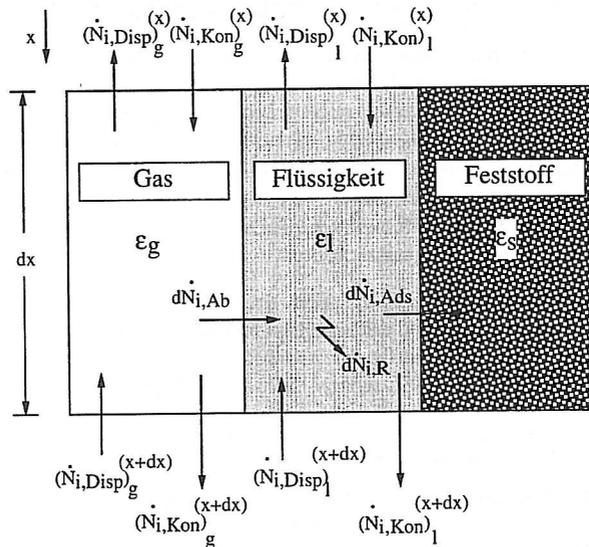


Abb. 4-1 Differentielles Bilanzvolumen für die (stoffliche) Bilanzierung nach dem axialen Dispersionsmodell

Auf der Grundlage der in Abschnitt 4.1 genannten Vereinfachungen ergibt sich ein Randwertproblem, bestehend aus drei partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung von der Form

$$\varepsilon_j \frac{\partial c_{i,j}}{\partial t} = -w_j^{(ax)} \frac{\partial c_{i,j}}{\partial x} + \varepsilon_j D_{eff} \frac{\partial^2 c_{i,j}}{\partial x^2} + \Gamma_{i,j} \quad (4-2)$$

für jede in den drei Phasen zu bilanzierende stoffliche Komponente  $i$ , wobei die Terme folgendermaßen zu bezeichnen sind:

$$\varepsilon_j \frac{\partial c_{i,j}}{\partial t} \equiv \text{Speicherterm,}$$

$$w_j^{(ax)} \frac{\partial c_{i,j}}{\partial x} \equiv \text{konvektiver Term,}$$

$$\varepsilon_j D_{eff} \frac{\partial^2 c_{i,j}}{\partial x^2} \equiv \text{dispersiver Term und}$$

$$\Gamma_{i,j} \equiv \text{Quellterm.}$$

#### 4.2.2 Formulierung des Quellterms

Der Quellterm setzt sich aus einem Stoffaustausch- und einem Reaktionsterm zusammen.

Zur Bestimmung der zwischen Gasphase und Flüssigkeit übertretenden Stoffströme wird die Transportgleichung der Zweifilmtheorie herangezogen

$$d\dot{N}_i = A_R dx (\beta_l a)_i E_i (c_{i,l}^* - c_{i,l}) \Leftrightarrow A_R dx (\beta_g a)_i (c_{i,g} - c_{i,g}^*). \quad (4-3)$$

Der Enhancementfaktor  $E$  ist nur für den flüssigkeitsseitigen Grenzfilm anzusetzen, da entsprechend den Modellvoraussetzungen keine Gasphasenreaktionen betrachtet werden. Die Größen  $c_{i,l}^*$  und  $c_{i,g}^*$  bedeuten die an der Phasengrenzfläche im Gleichgewicht zueinander stehenden Grenzflächenkonzentrationen der Komponente  $i$ . Ihr Verhältnis kann über einen Verteilungsparameter  $\kappa$  oder auch den HENRY-Koeffizienten  $H_e$  beschrieben werden [SCHL-92]

$$\kappa_i \equiv \left( \frac{c_{i,l}}{c_{i,g}} \right)_{\text{thermodynamisches Gleichgewicht}} \rightarrow \kappa_i = \left( \frac{c_{i,l}^*}{c_{i,g}^*} \right). \quad (4-4)$$

In der Praxis wird die Lösung des Stoffübergangsstroms aus Gründen der Übersichtlichkeit in Form von Stoffdurchgangsgleichungen dargestellt. Hierbei wird die treibende Konzentrationsdifferenz entweder rein flüssigkeitsseitig oder rein gasseitig definiert. Dabei werden die Konzentrationen an der Phasengrenzfläche  $c_{i,j}$  nicht benötigt. Die auftretenden fiktiven Grenzflächenkonzentrationen sind direkt aus der Kernkonzentration der jeweils anderen Phase unter Kenntnis der Phasengleichgewichtsverhältnisse abzuleiten (vgl. Kapitel 2.3.1).

Für Rieselbettreaktoren ist die Annahme gerechtfertigt, daß der Widerstand überwiegend auf der flüssigen Seite liegt.

Voraussetzung zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten zwischen den fluiden Phasen ist die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts, welches nach den Berechnungsmethoden

der Mischphasenthermodynamik berechnet wird (vgl. Kapitel 2). Verteilungskoeffizient und HENRY-Koeffizient stehen in der Beziehung:

$$\kappa_i = \left( \frac{c_{i,l}^*}{c_{i,g}^*} \right) = \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \right) \left( \frac{\varphi_i}{\gamma_i^* He_i} \right). \quad (4-5)$$

Der übergangende Molenstrom läßt sich somit durch die Beziehung

$$\dot{N}_{i,Ab} = \pm(k_l a)_i E_i (c_{i,l}^* - c_{i,l}) = \pm(k_l a)_i E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right) \quad (4-6)$$

ausdrücken.

Analog der Berechnung des Phasengleichgewichtes zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase mit Hilfe des HENRY-Koeffizienten kann das Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und dem Feststoff, das Adsorptionsgleichgewicht, zum Beispiel mit einer Isothermengleichung nach FREUNDLICH bestimmt werden. Der Austauschterm erhält dann die Form:

$$\dot{N}_{i,Ads} = \pm(k_s a)_i (c_{i,l}^* - c_{i,s}) = \pm(k_s a)_i \left( k_{fr} c_l^{1/n_{fr}} - c_{i,s} \right). \quad (4-7)$$

Die chemische Umsetzung einer Komponente i in der Reaktion k wird formal über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben. Für den Reaktionsterm wird mit der chemischen Umsetzungsrate einer Komponente i mit N chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase der Ausdruck

$$\dot{N}_{i,R} = \varepsilon_l \sum_{k=1}^N \nu_{i,k} R_k$$

formuliert [SCHL-92].

### 4.2.3 Modellgleichungen

Zusammengefaßt ergibt sich das folgende Differentialgleichungssystem:

die Stoffmengenbilanz für die Komponente i in der Gasphase

$$\varepsilon_g \frac{dc_{i,g}}{dt} = -w_g \frac{\partial c_{i,g}}{\partial x} + \varepsilon_g D_{i,g} \frac{\partial^2 c_{i,g}}{\partial x^2} + \Gamma_{i,g} \quad (4-8)$$

$$\text{mit } \Gamma_{i,g} = -\varepsilon_l (k_l a)_i \cdot E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right),$$

die Stoffmengenbilanz für die Komponente  $i$  in der Flüssigkeitsphase

$$\varepsilon_l \frac{dc_{i,l}}{dt} = -w_l \frac{\partial c_{i,l}}{\partial x} + \varepsilon_l D_{i,l} \frac{\partial^2 c_{i,l}}{\partial x^2} + \Gamma_{i,l} \quad (4-9)$$

mit

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,l} = & \varepsilon_l \sum_{k=1}^R v_{i,k} R_{i,k} \\ & + \varepsilon_l (k_l a)_i \cdot E_i \left( c_g \left( \frac{RT r_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right) \\ & - \varepsilon_s (k_s a)_i \cdot \left( k_{fr} c_{i,l}^{1/n_{fr}} - c_{i,s} \right), \end{aligned}$$

und die Stoffmengenbilanz für die Komponente  $i$  im Feststoff

$$\varepsilon_s \frac{dc_{i,s}}{dt} = \Gamma_{i,s} \quad (4-10)$$

$$\text{mit } \Gamma_{i,s} = \varepsilon_s (k_s a)_i \cdot \left( k_{fr} c_{i,l}^{1/n_{fr}} - c_{i,s} \right).$$

Es gelten die Anfangsbedingungen

$$c_{i,g}(t=0) = \bar{c}_{i,g}^0, \quad (4-11)$$

$$c_{i,l}(t=0) = \bar{c}_{i,l}^0 \quad \text{und} \quad (4-12)$$

$$c_{i,s}(t=0) = \bar{c}_{i,s}^0 \quad (4-13)$$

sowie die Randbedingungen

$$\varepsilon_g D_{i,g} \frac{\partial c_{i,g}}{\partial x} = w_g (c_{i,g}|_{x=0} - c_{i,g}^{ein}), \quad (4-14)$$

$$\frac{\partial c_{i,g}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad (4-15)$$

$$\varepsilon_l D_{i,l} \frac{\partial c_{i,l}}{\partial x} = w_l (c_{i,l}|_{x=0} - c_{i,l}^{ein}) \quad \text{und} \quad (4-16)$$

$$\frac{\partial c_{i,l}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0. \quad (4-17)$$

### 4.3 Ermittlung der konstitutiven Gleichungen

Die Simulation des Verhaltens ausgewählter Rauchgasinhaltsstoffe im Naßaktivkoksadsorber erfordert neben anlagenspezifischen Parametern - den geometrischen und betrieblichen Daten des Reaktors - sowie den stofflichen und kinetischen Daten des eingesetzten Stoff- und Reaktionssystems eine Reihe fluiddynamischer Modellparameter zur Beschreibung von Strömungszuständen und Stoffübergangsprozessen. Im einzelnen handelt es sich um

die Phasenverteilungsparameter  $\varepsilon_g$ ,  $\varepsilon_l$  und  $\varepsilon_s$ ,

die Koeffizienten der Rückvermischung (Dispersionskoeffizienten)  $D_{ax,g}$  und  $D_{ax,l}$  sowie

die Stoffübergangskoeffizienten  $k_{fA}$  und  $k_{fS}$ .

#### 4.3.1 Phasenverteilung

In Dreiphasenreaktoren wird zwischen einem *Flüssigkeits-* und einem *Gasholdup* unterschieden, die durch den Zusammenhang

$$\varepsilon_l + \varepsilon_g = I \quad (4-18)$$

miteinander verknüpft sind. Der Flüssigkeitsholdup bedeutet meist das Verhältnis des im Adsorber vorhandenen Flüssigkeitsvolumens bezogen auf das gesamte Adsorbervolumen (Schütttschicht).

Es ist aber auch üblich, den Flüssigkeitsholdup auf das freie Volumen in der Schütttschicht zu beziehen. Bei Verwendung von porösen Partikeln unterscheidet man beim Gesamtflüssigkeitsholdup einen internen Anteil  $\varepsilon_{l,i}$  innerhalb der Poren und einen externen Anteil  $\varepsilon_{l,e}$  außerhalb der Poren. Der interne Holdup berechnet sich unter der Voraussetzung einer Flutung aller Poren zu

$$\varepsilon_{l,i} = \varepsilon_p (I - \varepsilon_s), \quad (4-19)$$

worin  $\varepsilon_p$  die Porosität der Adsorbenspartikeln und  $\varepsilon_s$  der Leerraumanteil der Schüttung bedeutet. In den Rieselbetreaktoren fließt aber nicht der gesamte externe Flüssigkeitsholdup durch die Schütttschicht, da ein Teil der Flüssigkeit zwischen den Katalysatorpartikeln in Totzonen und Zwickeln haften bleibt. Diesen Anteil bezeichnet man als statischen  $\varepsilon_{l,stat}$ , den strömenden Anteil als dynamischen Holdup  $\varepsilon_{l,dyn}$ . Es gilt:

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_{l,i} + \varepsilon_{l,e} = \varepsilon_{l,i} + (\varepsilon_{l,stat} + \varepsilon_{l,dyn}). \quad (4-20)$$

Charakteristische Zahlenwerte für poröse Feststoffe liegen für den internen Holdup in Abhängigkeit von der Porosität des Feststoffs bei 15 bis 40 %, für den statischen Holdup bei 2 bis 5 % und für den dynamischen Holdup bei 5 bis 50% [MICH-72].

Zur Berechnung des *statischen Holdups* in Abhängigkeit von der Art der Schüttung, der Partikelgröße und ihrer Benetzbarkeit sowie von den Fluideigenschaften gibt es nur wenige Korrelationsgleichungen [MOHU-65, BUCH-67]. Dagegen läßt sich die Abhängigkeit des *dynamischen Flüssigkeitsholdups* von den fluiddynamischen und stofflichen Einflußgrößen

durch eine Vielzahl von Korrelationsbeziehungen angeben [GOTO-75, SCHW-76, SATT-72]. Von MICHELL [MICH-72] wird zur Verwendung in Reaktorberechnungsmodellen die Berechnung des externen Flüssigkeitsholdup nach Korrelationsbeziehungen empfohlen, die auf der Basis der Druckverluste der fluiden Phasen entwickelt wurden [LARK-61, SATO-73, REYN-71, CHAR-75].

Grundlage der Berechnung des *totalen Flüssigkeitsholdups*  $\epsilon_1$  ist die Druckverlustbeziehung nach ERGUN [ERGU-52]

$$\Delta p = \frac{150(1 - \epsilon_s)^2}{\epsilon_s^3} \frac{u \mu}{d_p^2} + \frac{1,75(1 - \epsilon_s)}{\epsilon_s^3} \frac{u^2 \rho}{d_p} \quad (4-21)$$

Zur Charakterisierung des Verhältnisses von flüssigkeitsseitigem zu gasseitigem Druckverlustbeitrag wird der Parameter  $\chi$  eingeführt:

$$\chi = \left( \frac{\Delta p_l}{\Delta p_g} \right)^{1/2} \quad (4-22)$$

Auch RAMACHANDRAN empfiehlt für die Berechnung des Flüssigkeitsholdups die Beziehung von SATO [SATO-73] und MIDOUX [MIDO-76]. Während die Gebrauchsgleichungen von SATO auf der Grundlage von Untersuchungen an Glaskugeln mit Durchmessern zwischen 2,6 und 24,3 mm entwickelt wurden, korrelierte MIDOUX Daten aus Experimenten mit zylindrischen Partikeln mit den Abmessungen 1,8 mal 6 und 1,4 mal 5 mm.

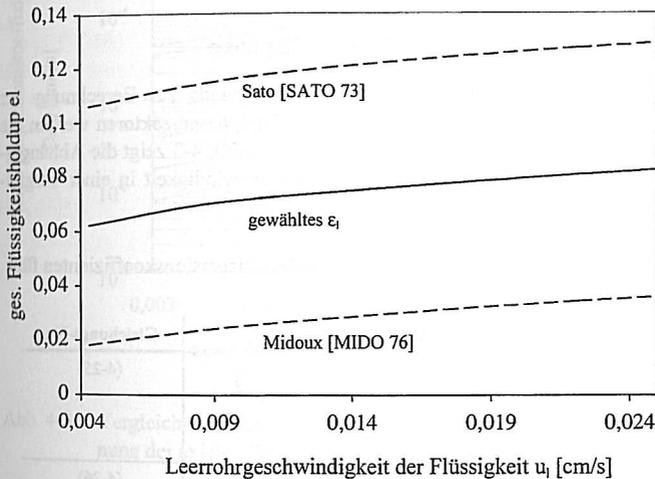


Abb. 4-2 Gesamter Flüssigkeitsgehalt in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit nach den Gebrauchsgleichungen von SATO und MIDOUX.

Für den in dieser Arbeit vorliegenden Fall von porösen Aktivkokspartikeln mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,8 mm kann so zumindest ein Bereich für den *tatsächlichen* Flüssigkeitsgehalt angegeben werden. Abb. 4-2 zeigt den Verlauf der jeweils berechneten  $\varepsilon_1$ -Werte in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit  $u_l$ . An dieser Stelle wurde die Auswahl des  $\varepsilon_1$  bereits vorweggenommen. Der Einfluß dieses Wertes in den Modellrechnungen wird später aufgezeigt.

Tab. 4-1 Gebrauchsgleichungen zur Berechnung des Flüssigkeitsholdups

| Autoren              | Gebrauchsgleichung                                                                                                                                                                                   | Gleichungs-Nr. |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| SATO<br>[SATO-73]    | $\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_s} = 0,185 a_t^{1/3} \chi^{0,22} \quad \text{mit}$ $a_t = \frac{6(1 - \varepsilon_s)}{d_p^*}$ $\text{und } d_p^* = \frac{d_p}{1 + 4d_p / 6d_T(1 - \varepsilon_s)}$ | (4-23)         |
| MIDOUX<br>[MIDO-76]. | $\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_s} = \frac{0,66 \chi^{0,81}}{1 + 0,66 \chi^{0,81}}$ <p>für den Bereich <math>0,1 &lt; x &lt; 80</math></p>                                                         | (4-24)         |

### 4.3.2 Rückvermischung von Gas- und Flüssigkeitsphase

Eine zusammenfassende Bewertung des derzeitigen Kenntnisstands zur Berechnung der axialen Dispersion gibt RAMACHANDRAN [RAMA-83]. Für Dreiphasenreaktoren werden die in Tab. 4-2 aufgeführten Gebrauchsgleichungen vorgeschlagen. Abb. 4-3 zeigt die Abhängigkeit der axialen Dispersionskoeffizienten von der Leerrohrgeschwindigkeit in einer vergleichenden Darstellung der vorgeschlagenen Gebrauchsgleichungen

Tab. 4-2 Gebrauchsgleichungen zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten für die flüssige Phase

| Autoren                                                      | Gebrauchsgleichung                                                                                          | Gleichungs-Nr. |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| FURZER u. MICHELL<br>[FUR-70]<br>(bevorzugt)                 | $\frac{u_l \cdot d_p}{D_{ax,l}} = Pe_l' = 13 \cdot Re_l^{0,4} \cdot Ga_l^{-1/3}$                            | (4-25)         |
| FURZER u. MICHELL<br>[FUR-72]<br>(für vorläufige Berechnung) | $\frac{u_l \cdot d_p}{D_{ax,l}} = \left( \frac{Re_l}{\varepsilon_{l,dyn}} \right)^{0,7} \cdot Ga_l^{-0,32}$ | (4-26)         |

Fortsetzung: Gebrauchsgleichungen zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten für die flüssige Phase

| Autoren                                        | Gebrauchsgleichung                                                                                                                                     | Gleichungs-Nr. |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| SATER u. LEVENSPIEL<br>[SATE-66]               | $\frac{u_l \cdot d_p}{D_{ax,l}} = 7,58 \cdot 10^{-3} \cdot Re_l^{0,703}$                                                                               | (4-27)         |
| HOCHMANN u. EFFRON<br>[HOCH-69]<br>(bevorzugt) | $\frac{u_l \cdot d_p}{D_{ax,l}} = 0,034 \cdot Re_l^{0,5} \cdot 10^{0,003 \cdot Re_g}$                                                                  | (4-28)         |
| BUFFHAM u. RATHOR<br>[BUFF-78]                 | $\frac{u_l \cdot d_p}{\varepsilon_l \cdot D_{ax,l}} = 0,45 \cdot \left( \frac{\left( \frac{u_l}{\varepsilon_l} \right)^2}{d_p \cdot g} \right)^{0,27}$ | (4-29)         |

Für die Rieselbettströmung empfiehlt RAMACHANDRAN die Beziehung von BUFFHAM und RATHOR [BUFF-78]. Insbesondere hier wird der Einfluß des Flüssigkeitsholdups berücksichtigt.

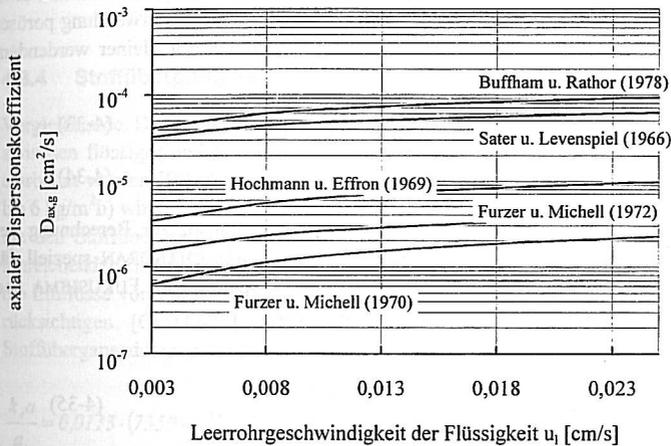


Abb. 4-3 Vergleichende Darstellung unterschiedlicher Gebrauchsgleichungen zur Berechnung der axialen Dispersionskoeffizienten für die flüssige Phase

In einigen Fällen kann auch der Einfluß des axialen Dispersionskoeffizienten der Gasphase signifikant sein. Zur Bestimmung dieses Modellparameters existieren vereinzelte Korrelationen wie die von HOCHMANN und EFFRON [HOCH-69]

$$\frac{u_g \cdot d_p}{D_{ax,g}} = 1,8 \cdot Re_g^{-0,7} \cdot 10^{-0,005 Re_L} \quad (4-30)$$

### 4.3.3 Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase

Grundlegende Untersuchungen zu den Stofftransportvorgängen in Rieselgleichstromreaktoren wurden von SYLVESTER und PITAYGULSARN [SYLV-75] durchgeführt. Beide Autoren bestätigten, daß der Stofftransport zwischen der Gas- und der Flüssigkeitsphase stärker von der Flüssigkeits- als durch die Gasbelastung beeinflusst wird. Folgende Korrelationsgleichung wurde ermittelt:

$$k_1 a = 1,397 \cdot 10^{-5} (G_1)^{1/2} (G_g)^{0,3} \quad (4-31)$$

Es gilt der Bereich  $815 \text{ kg/m}^2\text{h} < G_g < 3345 \text{ kg/m}^2\text{h}$  und  $12.729 \text{ kg/m}^2\text{h} < G_1 < 70.892 \text{ kg/m}^2\text{h}$ .

Für wesentlich geringere Fluidbelastungen empfehlen SMITH et al. [GOTO-75] die von SHERWOOD et al. [SHER-40] für einen Rieselgegenstrombetrieb ermittelte Beziehung

$$\frac{k_1 a}{D_{i,l}} = n_1 \left( \frac{G_1}{\mu_1} \right)^{n_2} \left( \frac{\mu_1}{\rho_l D_{i,l}} \right)^{1/2} \quad (4-32)$$

Bei kleinen Partikeldurchmessern  $d < 0,5 \text{ cm}$  ist  $n_2$  für poröse und nicht poröse Partikel etwa gleich und hat den Wert 0,4. Die Werte für den Parameter  $n_1$  liegen bei Verwendung poröser Partikeln deutlich über denen bei unporösen Partikeln und nehmen mit kleiner werdendem Korndurchmesser zu. Es gilt:

$$\text{für } d = 0,054 \text{ cm} \quad n_1 = 7,8 \text{ cm}^{(n_2-2)} \quad (4-33)$$

$$\text{für } d = 0,29 \text{ cm} \quad n_1 = 6,0 \text{ cm}^{(n_2-2)} \quad (4-34)$$

In einer ausführlichen Zusammenstellung von Gebrauchsgleichungen zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten in Dreiphasenreaktoren schlägt RAMACHANDRAN speziell für den Fall einer Rieselströmung (*trickle-flow-regime*) eine Gleichung von FUKUSHIMA und KUSAKA [FUKU -77] vor, die in dieser Arbeit verwendet wird,

$$\frac{k_1 a \cdot d_p^2}{D \cdot \left( 1 - \frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_s} \right)} = 2 \left( \frac{S_p}{d_p^2} \right)^2 \cdot Re_l^{0,73} \cdot Re_g^{0,2} \cdot \left( \frac{\mu_l}{\rho_l \cdot D} \right)^{0,5} \cdot \left( \frac{d_p}{d_t} \right)^{0,2} \quad (4-35)$$

mit den REYNOLDS-Zahlen für die Gas- und die Flüssigkeitsphase

$$\text{und mit } \frac{S_p}{d_p^2} = \pi \text{ für sphärische Partikel.} \quad (4-36)$$

Abb. 4-4 zeigt in einer vergleichenden Darstellung für Gleichungen unterschiedlicher Autoren die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit.

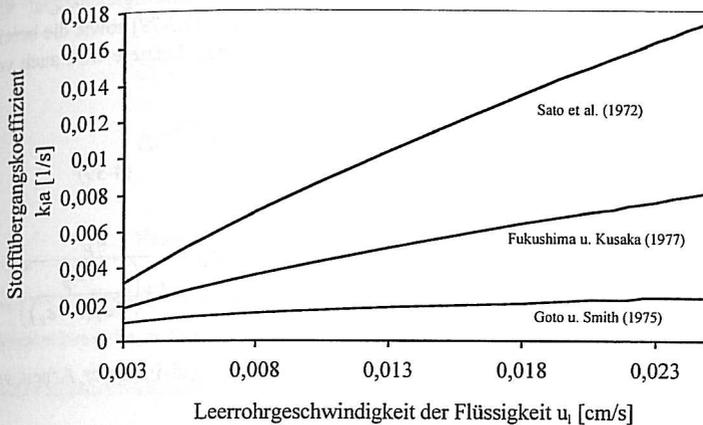


Abb. 4-4 Korrelation des  $k_{ia}$ -Wertes in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit

#### 4.3.4 Stoffübergang zwischen Flüssigkeitsphase und Feststoff

Vergleichende Darstellungen mit Korrelationsbeziehungen für Stoffübergangskoeffizienten zwischen flüssiger und fester Phase sind unter anderem von BUSCH und RAMACHANDRAN erarbeitet worden [RAMA-83, VERF-86]. Für den Bereich geringer Gasbelastungen ( $G = 0,6$  bis  $6 \text{ kg/m}^2\text{h}$ ) wird von VANKREVELEN und KREKELS [VANK-48] eine Gleichung angeboten, die den Stoffübergangskoeffizienten unter den Bedingungen einer ruhenden Gasphase mit hinreichender Genauigkeit wiedergibt. Ihre Gestalt wurde von SMITH et al. modifiziert, um die Einflüsse von Partikelgröße und -form sowie der Gasphase auf den Stoffübergang zu berücksichtigen [GOTO-75]. SYLVESTER und PITAYAGULSARM [SYLV-77] korrelierten Stoffübergangsdaten in der Form

$$\frac{k_s a}{a_t} = 0,0113 \cdot (7350 \cdot u_l)^{\gamma'} \quad \text{mit} \quad \gamma' = \frac{-0,78}{1 + e^{4,64 \cdot u_l}} \quad (4-37)$$

Speziell für die Rieselströmung formulierten SATTERFIELD et al. [SATT-78] die Beziehung

$$\frac{k_s \cdot d_p}{D} \cdot \frac{a_w}{a_p} = 0,815 \cdot Re_l^{0,822} \cdot \left( \frac{\mu_l}{\rho_l \cdot D} \right)^{1/3} \quad (4-38)$$

Eine alternative Berechnungsmöglichkeit, die auf der Penetrationstheorie beruht, schlagen WILSON und GEANKOPLIS [WILS-66] bzw. NELSON und GALLOWAY [NELS-75] vor.

In einer zusammenfassenden Bewertung der verschiedenen Korrelationsgleichungen zur Bestimmung des  $k_s a$ -Wertes favorisiert RAMACHANDRAN die Gebrauchsgleichungen von LEMAY et al. [LEMA-75], SYLVESTER [SYLV-77], CHOU et al. [CHOU-79] sowie die bereits genannte Beziehung von VANKREVELEN und KREKELS [VANK-48]. Letztere wird auch von WEIß in [VERF-86] in der Form

$$\frac{k_s a}{D \cdot a_t^2} = 1,8 \left( Re_l' \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{\mu_l}{\rho_l \cdot D} \right)^{1/3}, \quad (4-39)$$

$$\text{mit } Re_l' = \frac{\rho_l \cdot u_l}{\mu_l \cdot a_t}, \quad a_t = \frac{\delta \cdot (1 - \varepsilon_s)}{d_p^*} \quad \text{und} \quad d_p^* = \frac{d_p}{1 + \left( \frac{4d_p}{6d_t(1 - \varepsilon_s)} \right)},$$

für den REYNOLDS-Zahlenbereich  $0,013 < Re_l' < 12,6$  empfohlen und in dieser Arbeit verwendet.

## 4.4 Sorptionsmechanismen ausgewählter Rauchgasinhaltsstoffe

Ausgehend von einer Darstellung der Abscheidung umweltrelevanter Rauchgasinhaltsstoffe in trockenen Adsorbentien werden in diesem Abschnitt die Sorptionsmechanismen organischer und saurer Rauchgasinhaltsstoffe im Naßaktivkoksadsorbent erörtert und daraus die zur mathematischen Beschreibung der Vorgänge geeigneten Quellterme der differentiellen Bilanzen entwickelt.

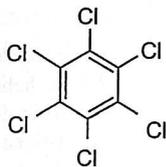
### 4.4.1 Sorption organischer Substanzen

Die Abtrennung toxischer organischer Verbindungen aus dem Rauchgasstrom - polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie polychlorierte Dioxine und Furane - erfolgt bei konventioneller Aktivkoksadsorbententechnologie überwiegend in den vorderen Filterschichten der Aktivkoksschüttung [EICK-92]. Je nach vorliegendem Aggregatzustand werden die Substanzen als Gase adsorptiv an den Kokspartikeln bzw. als Stäube aufgrund der Tiefenfilterwirkung der Koksschüttung aus dem Rauchgasstrom abgeschieden.

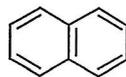
Im Fall des Naßaktivkoksadsorbentens können die genannten Abscheidenvorgänge für organische Substanzen an Aktivkoks nicht in dieser Weise ablaufen, da der direkte Weg zur Aktivkokssoberfläche durch die wäßrige Phase „versperrt“ ist. Zur Beschreibung des Abscheidenvorgangs muß daher eine Kopplung von Ab- und Adsorptionsschritten in Betracht gezogen werden. Die Abscheidung dieser Substanzen hängt dann in erster Linie von ihrem Lösungsverhalten im Wasser und im weiteren von ihrer Affinität gegenüber der Aktivkokssoberfläche ab.

Als einfache polyaromatische Verbindung wird Naphthalin (NAP) betrachtet, die Klasse der Dioxine und Furane sowie die der polychlorierten Biphenyle wird durch Hexachlorbenzol

(HCB) repräsentiert. Beide organischen Substanzen HCB und NAP lösen sich auf der Grundlage physikalischer Vorgänge zunächst im Wasser und adsorbieren in einem weiteren Schritt am Aktivkoks. Eine Beschleunigung des Stoffübergangs infolge einer chemischen Reaktion in der Flüssigkeit kann ausgeschlossen werden. Daher wird in den mathematischen Gleichungen auf den Reaktionsterm sowie auf den Enhancement-Faktor verzichtet.



Hexachlorbenzol



Naphthalin

Abb. 4-5 Strukturformel der Moleküle Hexachlorbenzol und Naphthalin

Entsprechend dieser Modellvorstellung werden folgende Quellterme formuliert:

Stoffübergangsterm in der Stoffmengenbilanz organischer Substanzen in der Gasphase

$$\Gamma_{i,g} = -\varepsilon_l (k_l a)_i E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right), \quad (4-40)$$

Stoffübergangsterm in der Stoffmengenbilanz organischer Substanzen in der Flüssigkeitsphase

$$\Gamma_{i,l} = \varepsilon_l (k_l a)_i E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right) - \varepsilon_s (k_s a)_i \cdot \left( k_{fr} c_{i,l}^{1/n_{fr}} - c_{i,s} \right) \quad (4-41)$$

und Stoffübergangsterm in der Stoffmengenbilanz organischer Substanzen am Feststoff

$$\Gamma_{i,s} = -\varepsilon_s (k_s a)_i \cdot \left( k_{fr} c_{i,l}^{1/n_{fr}} - c_{i,s} \right). \quad (4-42)$$

#### 4.4.2 Sorption von Chlorwasserstoff

An trockenem Aktivkoks wird Chlorwasserstoff zusammen mit Fluorwasserstoff chemisch adsorbiert. Eine Bindung an den Aktivkoks ist durch Reaktionen mit basischen Aschebestandteilen zu den jeweiligen Chloriden bzw. Fluoriden möglich [THEI-93]



Bei Anwesenheit von Schwefeldioxid werden jedoch zum einen adsorbierte Halogenwasserstoffe durch Schwefelsäure verdrängt, zum anderen Aschechloride und -fluoride in entsprechende Sulfate umgewandelt. Dabei werden HCl und HF wieder freigesetzt und in tiefere, schwefeldioxidfreie Aktivkoksschichten verdrängt



Als Ergebnisse seiner Adsorptionsuntersuchungen gibt LÖSER [LÖSE-91] eine maximal mögliche Beladung auf trockenem Aktivkoks für saure Gasbestandteile in Höhe von 5 Gew.-% - als Summe Schwefel und Chlor gerechnet - an. THEIS ermittelte eine maximale Beladung allein für die Halogenwasserstoffsäuren von 5 Gew.-% [THEI-93].

Im Naßaktivkoksadsorber dagegen verhindert der Wasserfilm einen direkten Kontakt der Chlorwasserstoffmoleküle mit der Aktivkoksoberfläche. Aufgrund des hohen und schnellen Lösungsvermögens des Wassers für Chlorwasserstoff kommt es bereits in der Sprühzone des Apparates zu einem Stoffaustausch zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase, wobei die übergegangenen Gasbestandteile in der Flüssigkeit spontan dissoziieren.

Damit stehen im Berieselungswasser die Dissoziationsprodukte Chloridionen und Hydronium-Ionen als mögliche Partner für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Eine nennenswerte Sorption der Wasserstoff- und Chloridionen am Koks ist zunächst nicht zu erwarten. Die gelösten Substanzen werden eher mit dem Wasserstrom den Adsorber verlassen. Von Bedeutung wären allenfalls Reaktionen der Chloridionen mit ebenfalls im Wasser gelösten basischen Aktivkoksbestandteilen.

Unter der Annahme, daß keine Fällungsreaktionen auftreten, kann zusammengefaßt der folgende, vereinfachte Sorptionsmechanismus angenommen werden: Chlorwasserstoff löst sich spontan im Wasser und dissoziiert vollständig zu Chlorid- und Hydroniumionen. Es stellen sich daher niedrige Grenzflächenkonzentrationen ein, die für eine hohe Triebkraft für den Stoffübergang von der Gasphase in die Flüssigkeit sorgen.

Für die Gas- und die Flüssigphase wird eine Chloridbilanz aufgestellt. Die Triebkraft für den Stoffübergang in die flüssige Phase nimmt aufgrund der spontanen Dissoziation einen maximalen Wert an. Dem wird durch die Einführung des Enhancement-Faktors Rechnung getragen.

Entsprechend dieser Modellvorstellung werden folgende Quellterme formuliert:

#### Stoffmengenbilanz von Chlorwasserstoff in der Gasphase

$$\Gamma_{i,g} = -\varepsilon_i (k_l a)_i E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right) \quad (4-45)$$

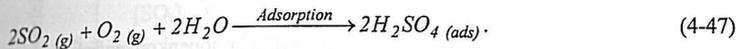
#### und Stoffmengenbilanz von Chloridionen in der Flüssigkeitsphase

$$\Gamma_{i,l} = \varepsilon_i (k_l a)_i E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right). \quad (4-46)$$

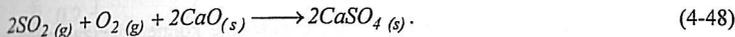
Die Sorption von Chloriden an der Aktivkoksoberfläche wird vernachlässigt, so daß die Feststoffmengenbilanz entfällt.

#### 4.4.3 Sorption von Schwefeldioxid

Bei der Adsorption von Schwefeldioxid aus dem Rauchgas in konventionellen Aktivkoksadsorbern wird das saure Gas nicht nur physikalisch adsorbiert. Unter Mitwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf findet eine Chemisorption statt, wobei der Aktivkoks als Katalysator wirkt [DRAT-66, SIED-65, DAVT-61]. Das Reaktionsprodukt Schwefelsäure reichert sich in den Poren des Aktivkokes an, wobei unter Rauchgasbedingungen (120 – 150 °C) Beladungen von bis zu 15 Gew.-% (gerechnet als SO<sub>2</sub>) erreicht werden [KNOB-80]. Entscheidend für dieses Verhalten ist der gegenüber Schwefeldioxid viel niedrigere Sättigungspartialdruck der Schwefelsäure



Alternativ ist die Abscheidung des Schwefeldioxids an Calciumoxid nach dem folgenden Mechanismus bekannt



RICHTER [RICH-90] und LÖSER [LÖSE-91] ermittelten Verläufe der Beladungskurven für die Komponenten Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid in Abhängigkeit der Bettiefe. Beide Autoren stimmen überein, daß die Mehrkomponentenadsorption in Bezug auf saure Gasbestandteile durch eine Verdrängungsadsorption der Chlorspezies durch die Schwefelspezies charakterisiert ist. Die mittels Umsetzung von Schwefeldioxid mit Sauerstoff aus dem Rauchgas gebildete Schwefelsäure wird im Porensystem gespeichert, wobei Maximalbeladungen von bis über 20 Gew.-% möglich sind.

Im Naßaktivkoksadsorber kann analog zur Chlorwasserstoffsorption bereits in der Sprühzone ein nennenswerter Stoffübergang von Schwefeldioxid in das Berieselungswasser stattfinden. Die Absorption von SO<sub>2</sub> wird dabei maßgeblich durch den pH-Wert der Lösung und den SO<sub>2</sub>-Partialdruck bestimmt. Gemäß den Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichten des Schwefeldioxids wird mit zunehmender Protonenaktivität und abnehmendem SO<sub>2</sub>-Partialdruck eine Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit beobachtet. So entsteht bei der physikalischen Lösung von Schwefeldioxid in Wasser zunächst eine saure Lösung



Hydratisiertes Schwefeldioxid dissoziiert in Abhängigkeit vom pH-Wert entsprechend Gleichung 4-50 und 4-51 zu Hydrogensulfit (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)



und Sulfit (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)



Die resultierenden Hydrolysegleichgewichte des Schwefeldioxids sind für die Geschwindigkeit der Absorption von entscheidender Bedeutung, da es sich hierbei um eine Momentanreaktion handelt [CHAN-81, HIKI-78, PEAR-51, HUSS-77]

$$K_{S,1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]}, \quad (4-52)$$

$$K_{S,2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}. \quad (4-53)$$

Die Gleichungen (4-52) und (4-53) gelten nur im Falle geringer Ionenkonzentrationen, da dann im Dissoziationsgleichgewicht Aktivitätskoeffizienten von eins angenommen werden können. Die Aktivitäten der einzelnen Spezies dürfen dann mit den Konzentrationen gleichgesetzt werden [HUSS-77].

Die Korrelationen zur Berechnung der Dissoziationsgleichgewichte können der zahlreichen Literatur [HIKI-78, RABE-63, PEAR-51] entnommen werden. Die Ergebnisse der einzelnen Autoren unterscheiden sich nur unwesentlich. Für den ersten Dissoziationsschritt erscheint im Hinblick auf eine mathematische Beschreibung des Systems der einfache Berechnungsvorschlag von PEARSON ET AL. [PEAR-51] aufgrund seines geringen Fehlers und der Berücksichtigung des Temperatureinflusses geeignet [PIRK-92b]

$$\log K_{S,1}(T) = -4,71507 + \frac{843,33}{T}. \quad (4-54)$$

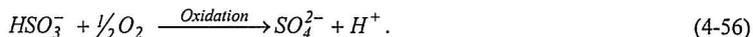
Für die weitere Dissoziation erhält man durch Extrapolation der Gleichung von SCHMIDT [SCHM-72] folgenden Ausdruck zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante

$$\log K_{S,2}(T) = -7,87172 + \frac{512,548}{T}. \quad (4-55)$$

Abb. 4-6 zeigt die resultierende Konzentrationsverteilung der Ionen bei 60 °C. Deutlich wird die Dominanz des Hydrogensulfits im sauren Bereich. Ab pH-Werten < 4 ist mit physikalisch gelöstem Schwefeldioxid zu rechnen. In diesem Bereich wird also die Absorptiongeschwindigkeit von der SO<sub>2</sub>-Hydrolyse, dem ersten Hydrolyseschritt bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Dissoziation wird von unterschiedlichen Autoren widersprüchlich dargestellt. Allgemein wird die Schwefeldioxid-Hydrolyse jedoch als eine Momentanreaktion angesehen [SCHW-81, HIKI-78, WANG-64].

Zwischen pH 2 und pH 7 kann Hydrogensulfit mit im Wasser gelöstem Sauerstoff zum Sulfat (HSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) weiterreagieren. Neben dem pH-Wert sind die Temperatur und katalytisch wirkende Substanzen wie Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> von wesentlichem Einfluß auf die Oxidation [BEIL-75, HUSS-82, LITT-88, REIT-73, WAAL-66]



Das Geschwindigkeitsgesetz ist stark umstritten [BUB-79]. So reicht die Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffpartialdrucks von null bis zwei [ONDA-72, BRAG-82]. Dennoch ist ein deutlicher Abfall der Oxidationsgeschwindigkeit festzustellen, sobald der pH-Wert auf 4,5 reduziert wird. Den Stand des Wissens zur Sulfitoxidation faßt die Arbeit von BUB [BUB-79] zusammen.

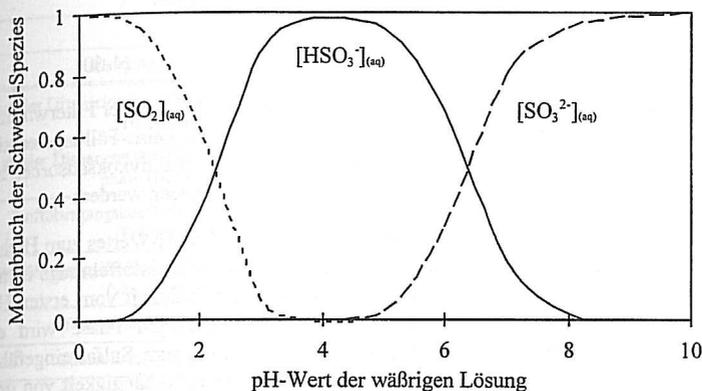


Abb. 4-6 Sulfit / Hydrogensulfid-Gleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert [PIRK-92]

Die Dissoziation der Schwefelsäure erfolgt ebenfalls zweistufig. Der erste Dissoziationsschritt verläuft bei  $\text{pH} \leq 1$  nahezu vollständig zu  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{H}^+$ . Der zweite Schritt führt zur schwachen Säure entsprechend



NAIR und NANCOLLAS [NAIR-58] geben folgende Korrelation zur Berechnung des Gleichgewichts dieses Schrittes an:

$$\ln K_{S,2}(T) = -14,202 + \frac{2894,4}{T} \quad (4-58)$$

Ab einem pH-Wert größer als 2 dissoziiert die Schwefelsäure vollständig, so daß dann die Sulfatbildung nahezu quantitativ erfolgt.

Die beschriebenen Vorgänge zeigen, daß die Hydrolyse- und Dissoziationsreaktionen des Schwefeldioxid und seiner Derivate in großem Maß vom pH-Wert des Berieselungswassers gesteuert werden. Eine quantitative Betrachtung dieser Reaktionen kann demnach nur unter Berücksichtigung aller weiteren Reaktionen im Wasser, und zwar insbesondere der Dissoziationsreaktionen des Chlorwasserstoffs, erfolgen.

Eine physikalische Adsorption der Sulfate und Sulfite am Aktivkoks ist nur gering. Auch ein Verbleib der gebildeten Schwefelsäure in den Poren des Kokes kann ausgeschlossen werden, da sie leicht mit dem Berieselungswasser ausgetragen werden kann. Unter bestimmten

Bedingungen können Fällungsreaktionen der Sulfate und Sulfiten mit Schwermetallen oder Aktivkohlebestandteilen, z.B. Calciumionen, als ein Sorptionsschritt in Erwägung gezogen werden. In letzterem Fall wäre die folgende Reaktion denkbar:



oder auch die bereits erwähnte Verdrängung des Chlorids durch das Sulfat



Die Abscheidung in der Schüttung würde in diesen Fällen hauptsächlich auf der Filterwirkung der Aktivkohlematrix - Sperreffekt - beruhen. Unter der Annahme, daß keine Fällungsreaktionen auftreten, kann daher für die Schwefeldioxidabscheidung im Naßaktivkohleadsorber zusammenfassend folgender vereinfachter Sorptionsmechanismus angegeben werden:

Schwefeldioxid dissoziiert in der flüssigen Phase in Abhängigkeit des pH-Wertes zum Hydrogensulfit und oxidiert im weiteren zum Sulfat. Aufgrund des Chlorwasserstoffeintrags ist mit niedrigen pH-Werten zu rechnen, wodurch die Absorptionsgeschwindigkeit vom ersten Hydrolyseschritt des gelösten Schwefeldioxids abhängt. In der flüssigen Phase wird ein Reaktionsterm zur Beschreibung der komplexen Reaktion des  $SO_2$  zum Sulfat eingeführt. FUKUSHIMA reduziert das Geschwindigkeitsgesetz auf eine einfache Abhängigkeit von dem Angebot an dem im Berieselungswasser gelösten Schwefeldioxid [FUKU-74]. Für den Reaktionsterm gilt:

$$\dot{N}_{i,R} = \varepsilon_l \sum_{k=1}^R \nu_{i,k} R_k = -k_R c_{SO_2} (l) \quad \text{mit } k_R = 5,84 \text{ s}^{-1}. \quad (4-61)$$

Für den Quellterm ergibt sich damit folgende Form:

Stoffmengenbilanz von Schwefeldioxid in der Gasphase

$$\Gamma_{i,g} = -\varepsilon_l (k_l a)_i \cdot E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right) \quad (4-62)$$

und Stoffmengenbilanz von Schwefeldioxid in der Flüssigkeitsphase

$$\Gamma_{i,l} = -\varepsilon_l k_l c_{i,l} + (k_l a)_i \cdot E_i \left( c_g \left( \frac{RT\rho_l}{M_l} \frac{1}{He_i} \right) - c_{i,l} \right). \quad (4-63)$$

Die Sorption von Sulfaten an der Aktivkohleoberfläche wird vernachlässigt. Daher entfällt die Feststoffmengenbilanz.

## 4.5 Systemgrößen und Stoffwerte

In den Tabellen 4-4 und 4-5 sind die Systemgrößen und Stoffwerte zusammengefaßt, die den Modellrechnungen zur Sorption organischer und saurer Rauchgaskomponenten zugrunde liegen [VDI-W-94, VERF-86/5].

Tab. 4-3 Eingabedaten zur Simulation der Sorption von Hexachlorbenzol und Naphthalin

| Betriebsparameter:                                                    |                |                       | HCB                    | NAP                   |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Gasleerrohrgeschwindigkeit                                            | $u_g$          | [m/s]                 | 0,5                    | 0,5                   |
| Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit                                   | $u_l$          | [m/s]                 | $1,3 \cdot 10^{-04}$   | $1,3 \cdot 10^{-04}$  |
| Eingangskonzentration des Rauchgases                                  | $c_{ge}$       | [mol/m <sup>3</sup> ] | $7,022 \cdot 10^{-10}$ | $1,56 \cdot 10^{-06}$ |
| Temperatur                                                            | T              | [°C]                  | 60                     | 60                    |
| <b>Modellparameter:</b>                                               |                |                       |                        |                       |
| axialer Dispersionskoeffizient in der Gasphase (Hochmann)             | $D_{ax,g}$     | [m <sup>2</sup> /s]   | $7,54 \cdot 10^{-03}$  | $7,54 \cdot 10^{-03}$ |
| axialer Dispersionskoeffizient in der Flüssigphase (Buffham)          | $D_{ax,l}$     | [m <sup>2</sup> /s]   | $7,27 \cdot 10^{-05}$  | $7,27 \cdot 10^{-05}$ |
| Stoffübergangskoeffizient Gas/Flüssigkeit (Fukushima)                 | $k_{ga}$       | [1/s]                 | $4,86 \cdot 10^{-03}$  | $5,09 \cdot 10^{-03}$ |
| Stoffübergangskoeffizient Flüssigkeit/ Feststoff (van Krevelen)       | $k_{sa}$       | [1/s]                 | $1,49 \cdot 10^{-02}$  | $1,59 \cdot 10^{-02}$ |
| Phasenanteil der Gasphase                                             | $\epsilon_g$   | [-]                   | 0,456                  | 0,456                 |
| Phasenanteil der Flüssigkeit                                          | $\epsilon_l$   | [-]                   | 0,074                  | 0,074                 |
| Phasenanteil der Feststoffes                                          | $\epsilon_s$   | [-]                   | 0,470                  | 0,470                 |
| Diffusionskoeffizient für Hexachlorbenzol in der Flüssigphase (Wilke) | $D_{i,l}$      | [cm <sup>2</sup> /s]  | $7,99 \cdot 10^{-06}$  | $8,75 \cdot 10^{-06}$ |
| <b>Parameter zur Beschreibung der Reaktorgeometrie:</b>               |                |                       |                        |                       |
| Reaktordurchmesser                                                    | $d_r$          | [m]                   | 0,8                    | 0,8                   |
| <b>stoffspezifische Daten:</b>                                        |                |                       |                        |                       |
| Partikeldurchmesser des Aktivkokses                                   | $d_p$          | [cm]                  | 0,18                   | 0,18                  |
| Dichte der flüssigen Phase                                            | $\rho_l$       | [g/cm <sup>3</sup> ]  | 0,98                   | 0,98                  |
| Dichte der Gasphase                                                   | $\rho_g$       | [g/cm <sup>3</sup> ]  | $1,05 \cdot 10^{-03}$  | $1,05 \cdot 10^{-03}$ |
| dynamische Viskosität der Flüssigkeit                                 | $\mu_l$        | [g/(cm s)]            | $4,67 \cdot 10^{-03}$  | $4,67 \cdot 10^{-03}$ |
| dynamische Viskosität der Gasphase                                    | $\mu_g$        | [g/(cm s)]            | $1,97 \cdot 10^{-04}$  | $1,97 \cdot 10^{-04}$ |
| Molmasse                                                              | $M_{HCB}$      | [g/mol]               | 284,8                  | 128,19                |
| Dichte am normalen Siedepunkt                                         | $\rho_{HCB,s}$ | [g/cm <sup>3</sup> ]  | 1,96                   | 1,03                  |

Tab. 4-4 Eingabedaten zur Simulation der Sorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

| Betriebsparameter:                                              |                |                       | Schwefeldioxid        | Chlorwasserstoff      |
|-----------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Gasleerrohrgeschwindigkeit                                      | $u_g$          | [m/s]                 | 0,5                   | 0,5                   |
| Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit                             | $u_l$          | [m/s]                 | $1,3 \cdot 10^{-04}$  | $1,3 \cdot 10^{-04}$  |
| Eingangskonzentration des Rauchgases                            | $c_{ge}$       | [mol/m <sup>3</sup> ] | $6,25 \cdot 10^{-04}$ | $1,95 \cdot 10^{-04}$ |
| Temperatur                                                      | T              | [°C]                  | 60                    | 60                    |
| <b>Modellparameter:</b>                                         |                |                       |                       |                       |
| axialer Dispersionskoeffizient in der Gasphase (Hochmann)       | $D_{ax,g}$     | [m <sup>2</sup> /s]   | $7,54 \cdot 10^{-03}$ | $7,54 \cdot 10^{-03}$ |
| axialer Dispersionskoeffizient in der Flüssigphase (Buffham)    | $D_{ax,l}$     | [m <sup>2</sup> /s]   | $7,27 \cdot 10^{-05}$ | $7,27 \cdot 10^{-05}$ |
| Stoffübergangskoeffizient Gas/Flüssigkeit (Fukushima)           | $k_{ga}$       | [1/s]                 | $6,98 \cdot 10^{-03}$ | $7,79 \cdot 10^{-03}$ |
| Stoffübergangskoeffizient Flüssigkeit/ Feststoff (van Krevelen) | $k_{sa}$       | [1/s]                 | $2,41 \cdot 10^{-02}$ | $2,79 \cdot 10^{-02}$ |
| Phasenanteil der Gasphase                                       | $\epsilon_g$   | [-]                   | 0,456                 | 0,456                 |
| Phasenanteil der Flüssigkeit                                    | $\epsilon_l$   | [-]                   | 0,074                 | 0,074                 |
| Phasenanteil der Feststoffes                                    | $\epsilon_s$   | [-]                   | 0,470                 | 0,470                 |
| Diffusionskoeffizient in der Flüssigphase (WILKE)               | $D_{i,l}$      | [cm <sup>2</sup> /s]  | $1,64 \cdot 10^{-05}$ | $8,75 \cdot 10^{-06}$ |
| <b>Parameter zur Beschreibung der Reaktorgeometrie:</b>         |                |                       |                       |                       |
| Reaktordurchmesser                                              | $d_r$          | [m]                   | 0,8                   | 0,8                   |
| <b>stoffspezifische Daten:</b>                                  |                |                       |                       |                       |
| Partikeldurchmesser des Aktivkokes                              | $d_p$          | [cm]                  | 0,18                  | 0,18                  |
| Dichte der flüssigen Phase                                      | $\rho_l$       | [g/cm <sup>3</sup> ]  | 0,98                  | 0,98                  |
| Dichte der Gasphase                                             | $\rho_g$       | [g/cm <sup>3</sup> ]  | $1,05 \cdot 10^{-03}$ | $1,05 \cdot 10^{-03}$ |
| dynamische Viskosität der Flüssigkeit                           | $\mu_l$        | [g/(cm s)]            | $4,67 \cdot 10^{-03}$ | $4,67 \cdot 10^{-03}$ |
| dynamische Viskosität der Gasphase                              | $\mu_g$        | [g/(cm s)]            | $1,97 \cdot 10^{-04}$ | $1,97 \cdot 10^{-04}$ |
| Molmasse                                                        | $M_{HCl}$      | [g/mol]               | 64                    | 36                    |
| Dichte am normalen Siedepunkt                                   | $\rho_{HCl,s}$ | [g/cm <sup>3</sup> ]  | 1,46                  | 1,19                  |
| Reaktionsgeschwindigkeitskonstante                              | $k_R$          | [1/s]                 | 5,84                  | -                     |

#### 4.6 Numerische Lösung der differentiellen Massenbilanzen

Zur Vereinfachung werden oftmals physikalisch begründete mathematische Modelle auf eine oder zwei Ortskoordinaten beschränkt und nur der stationäre Zustand betrachtet. In dem hier vorliegenden Fall ist jedoch die Betrachtung der Dynamik für das Verständnis des Naßaktivkoksadsorbers besonders wichtig. Darüber hinaus liefert die Mitnahme der Dynamik gelegentlich sogar eine sicherere Konvergenz der Lösung als eine rein stationäre Berechnung [DIET-92]. Diese Tatsache rechtfertigt schon den häufig nur geringen Berechnungsmehraufwand.

Die dynamische Simulation läßt sich nach einem weitgehend einheitlichen Schema, der sogenannten „method of lines“ - vertikale Linienmethode - durchführen. Sie basiert auf der Ersetzung der örtlichen Differentialquotienten durch eine geeignete Diskretisierung und einer anschließenden Zeitintegration des resultierenden Systems gewöhnlicher Differentialgleichungen. In Abb. 4-7 ist dies vereinfachend dargestellt.

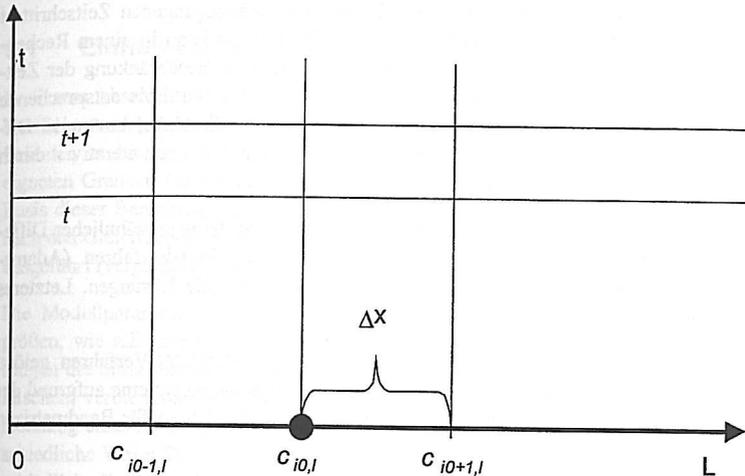


Abb. 4-7 Ortsdiskretisierung und Zeitintegration nach der „method of lines“

Die Berechnung des bei der Modellbildung erhaltenen partiellen Differentialgleichungssystems erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe des PDE-Solvers MOL1D. Dieses FORTRAN-Programm arbeitet mit der „method of lines“ und ermöglicht die direkte Vorgabe der partiellen Differentialgleichungen ohne eigene Diskretisierung durch den Benutzer. Das System der gekoppelten Differentialgleichungen wird hier für ein bestimmtes Zeitintervall numerisch integriert. Zu vorher festgelegten Zeitpunkten können die Konzentrationen in der Gas- und der flüssigen Phase sowie im Feststoff in einer Datei ausgegeben werden. Aus dieser werden nach Ende der Berechnung die Konzentrationsverläufe und Durchbruchkurven ausgelesen und grafisch aufbereitet.

Die Teilschritte der „method of lines“ sind dabei:

1. Ortsdiskretisierung des partiellen Differentialgleichungssystems,

2. Zeitdiskretisierung des entstehenden Systems gewöhnlicher Differentialgleichungen,
3. Aufstellen des resultierenden, nichtlinearen Gleichungssystems und
4. Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems durch Lösung einer Folge von linearen Gleichungssystemen.

Die partiellen Differentialgleichungen werden zunächst durch eine Ortsdiskretisierung auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen zurückgeführt. Zur Diskretisierung der Ortsableitungen existieren eine Vielzahl von Methoden, wie z.B. Finite-Differenzen-Verfahren oder Finite-Elemente-Verfahren. Im Fall von MOL1D wird eine Finite-Differenzen-Diskretisierung durchgeführt.

In einem zweiten Schritt werden die Zeitableitungen diskretisiert. Hierbei wird zwischen impliziten und expliziten Verfahren unterschieden. Werden die zu berechnenden Größen zum Zeitpunkt  $t+1$  direkt aus den bereits bekannten Größen des vorangegangenen Zeitschritts  $t$  berechnet, handelt es sich um ein explizites Verfahren. Die Lösung kann in einem Rechenschritt erhalten werden. Allerdings ist hierbei im allgemeinen eine Beschränkung der Zeitschrittweite erforderlich, damit diese Verfahren numerisch stabil bleiben. Eine entsprechende Beschränkung tritt bei impliziten Verfahren nicht auf. Hier werden alle Unbekannten der Differentialgleichung zur neuen Zeit  $t+1$  eingesetzt und sind damit nur noch iterativ - durch Lösen eines nichtlinearen Gleichungssystems - ermittelbar.

Das hier angewandte Programm MOL1D stellt zur Lösung des Systems gewöhnlicher Differentialgleichungen Mehrschrittverfahren zur Verfügung - das AMD-Verfahren (Adams-Bashfort-Moulton) für nicht-steife und das GEAR-Verfahren für steife Lösungen. Letzteres Verfahren wird in dieser Arbeit angewandt.

Das entstehende nichtlineare Gleichungssystem wird mit dem NEWTON-Verfahren gelöst, wobei für die in jedem Iterationsschritt zu lösenden linearen Gleichungssysteme aufgrund der schwachen Besetztheit der JACOBI-Matrix ein spezielles GAUß-Verfahren für Bandmatrizen zur Anwendung kommt.

## 5 Modellrechnungen

Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse wird zunächst der Einfluß einzelner Modellparameter auf das Berechnungsergebnis der Simulation untersucht. Grundlage dieser Betrachtungen bilden die Kalkulationen zu organischen Rauchgasinhaltsstoffen. Da sich diese Substanzen inert verhalten, d.h. nicht an Reaktionen beteiligt sind, und damit in allen drei Phasen existent sind, lassen sich Stofftransportlimitierungen aufgrund der Wechselwirkungen der drei Phasen einfach herausstellen.

Daran anschließend werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen realistischer Betriebsfälle vorgestellt. Gegenstand dieser Berechnungen ist neben der Sorption organischer Substanzen die Sorption saurer Gaskomponenten unter Einbeziehung der Absorptionsbeschleunigung durch eine Reaktion in der wäßrigen Phase.

### 5.1 Einfluß der Modellparameter auf die Konzentrationsverläufe

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Modellparameter, d.h. die axialen Dispersionskoeffizienten  $D_{ax,g}$  und  $D_{ax,l}$ , der Phasenverteilungsparameter  $\epsilon_i$  sowie die Stoffübergangskoeffizienten an der Phasengrenze gas/flüssig  $k_{ja}$  und an der Phasengrenze flüssig/fest  $k_{fa}$  in geeigneten Grenzen variiert und ihre Auswirkungen auf die Konzentrationsverläufe aufgezeigt. Basis dieser Berechnungen bilden die Modellgleichungen (4-8 bis 4-10) mit dem Quellterm nach den Gleichungen (4-40 bis 4-42). Die Berechnungen werden am Beispiel von Naphthalin ausgeführt (vergleiche Tab. 4-3).

Die Modellparameter stehen häufig in funktionalem Zusammenhang zu anderen Betriebsgrößen, wie z.B. zur Gas- oder Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Da jedoch willkürliche Änderungen der einzelnen Parameter das Ergebnis losgelöst vom physikalischen Hintergrund verfälschen, verbieten sich vergleichende Betrachtungen dieser Art. Stattdessen werden zur Berechnung eines Modellparameters alternative Gebrauchsgleichungen herangezogen, um unterschiedliche Werte für einen Parameter zu erhalten, wodurch sich in den meisten Fällen unterschiedliche Kurvenverläufe ergeben.

#### 5.1.1 Axialer Dispersionskoeffizient der flüssigen Phase

Die für den Einsatz in Rieselbettreaktoren vorgeschlagene Gebrauchsgleichung von BUFFHAM zur Bestimmung des axialen Dispersionskoeffizienten in der flüssigen Phase wird mit den Ansätzen von FURZER und HOCHMANN verglichen. Abb. 5-1 zeigt die Konzentrationsverläufe in den drei Phasen nach einer willkürlich gewählten Betriebsdauer von 200 h.

In der Gasphase zeigen alle drei Kurven einen ähnlichen Verlauf. Nach einem steilen Abfall im ersten Drittel der Schüttung flacht der Kurvenverlauf zum Adsorberaustritt ab. Während mit den alternativen Gebrauchsgleichungen ein Abscheidegrad von 63 % berechnet wird, erreicht die Berechnung mit der empfohlenen Gleichung von BUFFHAM nur einen Abscheidegrad von 57 %. Somit läßt sich mit einem um eine Zehnerpotenz kleineren Wert für den Dispersionskoeffizienten eine Verbesserung des Abscheidegrads um ca. 6 % berechnen.

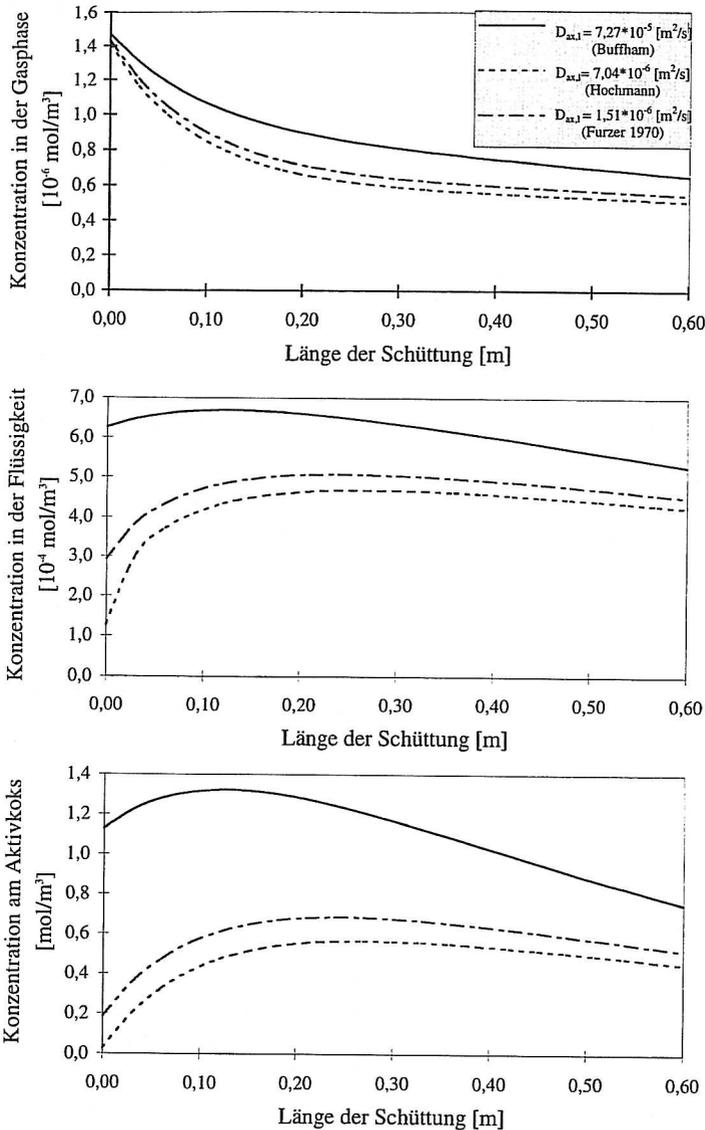


Abb. 5-1 Örtlicher Konzentrationsverlauf von Naphthalin in der Gasphase, der flüssigen Phase und im Aktivkoks bei Verwendung unterschiedlicher Gebrauchsgleichungen für den axialen Dispersionskoeffizienten

Im Gegensatz dazu weisen die Konzentrationsverläufe in der flüssigen Phase größere Unterschiede zueinander auf. Es bildet sich ein charakteristisches Maximum in der Nähe des Ad-

sorbereintritts aus. Dieses Maximum ist mit kleiner werdendem Dispersionskoeffizienten in „tieferen“ Adsorbenschichten verschoben. Während ein höherer Wert für den Dispersionskoeffizienten in „tieferen“ Schichten zu einer leicht abfallenden Konzentration in der flüssigen Phase innerhalb der Schüttung führt, zeigen die kleineren Dispersionskoeffizienten deutlich, daß die Rückvermischung nicht ausreicht, bereits am Adsorbereintritt einen nennenswerten Stoffübergang zu erzielen. So steigt bei ihnen die Konzentration im ersten Viertel der Schüttung erst langsam an, bevor sie ein über der gesamten Schüttung gleichmäßiges, aber absolut gesehen niedrigeres Niveau erreicht. Ein Konzentrationsmaximum, hervorgerufen durch eine Limitierung des Stoffübergangs am Eintritt, ist bei kleinem Dispersionskoeffizienten weniger stark ausgeprägt.

Die Konzentrationsprofile im Aktivkoks zeigen einen der flüssigen Phase ähnlichen Verlauf. An Stellen mit Konzentrationsmaxima in der flüssigen Phase ergeben sich Beladungsmaxima im Aktivkoks. Eine Limitierung bzw. Verzögerung des Stoffübergangs, wie zwischen gasförmiger- und flüssiger Phase kennzeichnend, wird hier nicht beobachtet. Allerdings wird das Phänomen der Anreicherung der Substanzen im Feststoff bzw. im Aktivkoks deutlicher. Ein höherer Dispersionskoeffizient bewirkt eine stärkere Beladung im ersten Drittel der Schüttung, die dann in Richtung Adsorberaustritt stark abflacht. Entsprechend dem niedrigeren Konzentrationsniveau in der flüssigen Phase zeigen auch die mit dem kleineren Dispersionskoeffizienten berechneten Konzentrationsverläufe im Feststoff eine niedrigere Beladung, die am Anfang der Schüttung zunächst stark ansteigt, dann aber nur langsam abflacht.

Zusammenfassend läßt sich bezüglich des Einflusses des axialen Dispersionskoeffizienten in der flüssigen Phase folgern, daß ein größerer Dispersionskoeffizient, d. h. eine stärkere Rückvermischung in der flüssigen Phase zunächst zu einem geringeren Abscheidegrad aus der Gasphase führt. Andererseits wird hier von Beginn an gegenüber kleineren Dispersionskoeffizienten ein höheres Konzentrationsniveau in der flüssigen Phase erreicht, was wiederum eine höhere Beladung des Adsorbens bewirkt.

Einer genauen Berechnung des Dispersionskoeffizienten kommt daher in der Simulation des Sorptionsverhaltens eines bewässerten Aktivkoksadsorbens eine besondere Bedeutung zu, da sowohl der Abscheidegrad aus der Gasphase als auch die Standzeit der Aktivkoksschüttung und die Form der Durchbruchkurve von diesem Wert entscheidend beeinflusst werden.

### 5.1.2 Phasenanteil der flüssigen Phase

Die Berechnung des Phasenanteils der flüssigen Phase erfolgt auf der Grundlage von Druckverlustbeziehungen. Zur Beurteilung des Einflusses des Phasenanteils der flüssigen Phase auf die Simulation werden an dieser Stelle die in Kapitel 4 vorgestellten Gebrauchsgleichungen von SATO und MIDOUX verwendet. Beide Gleichungen, die im übrigen empirisch gewonnen wurden und denen unterschiedliche experimentelle Versuchsanordnungen zu Grunde liegen, ergeben unterschiedliche Werte für den Phasenanteil der flüssigen Phase.

Die mit diesen voneinander abweichenden Werten berechneten Konzentrationsverläufe zeigen jedoch weder in der gasförmigen noch in der flüssigen Phase signifikante Unterschiede. Aus diesem Grund wurde auf eine Darstellung hier verzichtet. Lediglich im Feststoff zeigt sich der

Trend, daß der kleinere Flüssigkeitsholdup zu einer größeren und absolut gesehen höheren Beladung führt.

Als Konsequenz für die Simulation des Sorptionsverhaltens bleibt festzuhalten, daß die flüssige Phase zwar zu einem zusätzlichen Stoffübergangswiderstand für die abzureinigenden Komponenten führt, die Auswirkungen auf die Form der Durchbruchskurve jedoch gering sind und damit Abschätzungen des Flüssigphasenanteils mit einer für technische Belange ausreichenden Genauigkeit durchgeführt werden können.

Vor diesem Hintergrund wurde für das hier vorliegende System poröser Aktivkokspartikel mit einem mittleren Durchmesser von 1,8 mm in den weiteren Simulationsrechnungen für den Phasenanteil der flüssigen Phase ein Mittelwert aus beiden Gebrauchsgleichungen, wie bereits in Abbildung 4.2 dargestellt, gewählt.

### 5.1.3 Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenze gas/flüssig

Die für die Simulation des Naßaktivkoksadsorbers ausgewählte Berechnungsgleichung für den Stoffübergangskoeffizienten an der Phasengrenze gas/flüssig  $k_{ga}$  von FUKUSHIMA wird im folgenden mit den Ansätzen von GOTO und SATO verglichen. Während der nach GOTO berechnete Wert um ein Drittel kleiner ist als der Wert nach FUKUSHIMA, ist der Wert nach SATO in etwa doppelt so hoch.

Signifikante Unterschiede ergeben sich vor allem in der Gasphase. Hier werden bei größerem Stoffübergangskoeffizienten für die Abscheidung gerade in den ersten Schüttungshorizonten sehr hohe Stoffübergangsraten ermittelt, was sich in einem starken Abfall der Konzentrationskurve äußert. Die Überschneidung der beiden Kurven von FUKUSHIMA und SATO ist dabei auf die unterschiedliche Struktur der beiden Gebrauchsgleichungen zurückzuführen. Die Gradienten der Kurvenverläufe mit den kleineren Stoffübergangskoeffizienten verlaufen erwartungsgemäß in abgestufter Reihenfolge etwas flacher. Dieser Einfluß setzt sich in der flüssigen Phase fort und spiegelt sich verstärkt im Konzentrationsprofil des Aktivkoks wider. Ein kleiner Stoffübergangskoeffizient impliziert einen höheren Stoffübergangswiderstand in der flüssigen Phase. Hierdurch nimmt die Konzentration mit zunehmender Schüttiefe erst zu, bevor sie dann langsam geringer wird, so daß der Kurvenverlauf abflacht. Mit einem hohen Stoffübergangskoeffizienten wird schon am Adsorbereintritt eine hohe Beladung in der Flüssigkeit berechnet, die dann mit zunehmender Schüttiefe infolge des Stoffübergangs an den Aktivkoks geringer wird. Die in der flüssigen Phase beobachteten Phänomene zeigen sich verstärkt im Konzentrationsprofil des Aktivkoks. Hohe Stoffübergangskoeffizienten zwischen Gas und Flüssigkeit erwirken hohen Flüssigkeitsbeladungen, woraus hohe Feststoffbeladungen resultieren.

Für die Simulation des bewässerten Aktivkoksreaktors hat die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten Gas/Flüssigkeit  $k_{ga}$  daher vor allem einen erheblichen Einfluß auf die Dimensionierung des Adsorptionsapparates, und dabei insbesondere auf die erforderliche Schüttungstiefe. Daneben zeichnen sich Auswirkungen auf die Standzeit des Adsorbers und die Form der Durchbruchskurve ab.

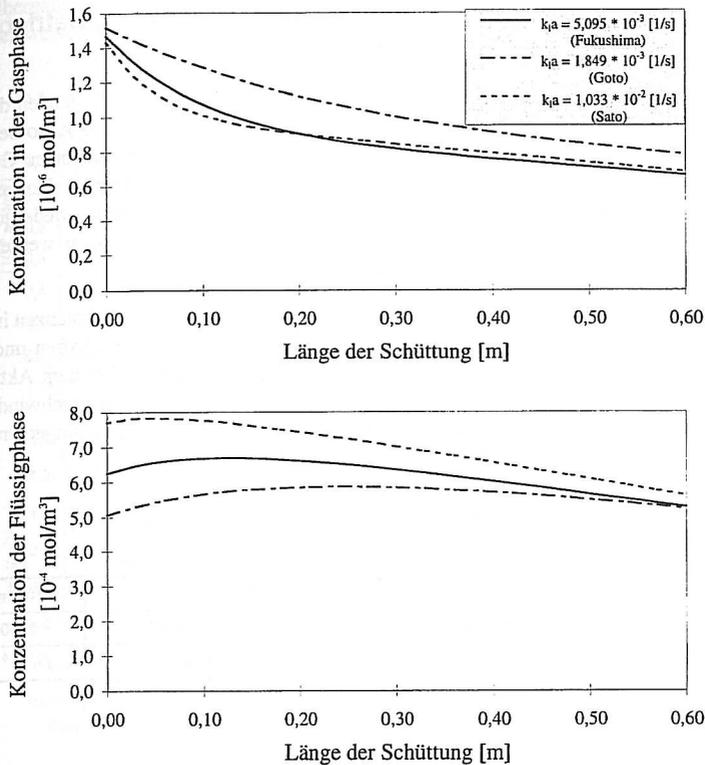


Abb. 5-2 Örtlicher Konzentrationsverlauf von Naphthalin in der Gasphase (oben) und der flüssigen Phase (unten) bei Verwendung unterschiedlicher Gebrauchsgleichungen für Stoffübergangskoeffizienten gas/flüssig

#### 5.1.4 Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenze flüssig/fest

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten an der Phasengrenze flüssig/fest  $k_{sg}$  im Bereich der Rieselfläche werden in der Literatur die Ansätze von VAN KREVELEN/KREKELS und von SYLVESTER genannt. Der hier ausgewählte Wert nach VAN KREVELEN/KREKELS ist dabei um etwa die Hälfte kleiner als der Wert von SYLVESTER.

Allerdings zeigen die resultierenden Konzentrationsverläufe in keiner der beteiligten Phasen signifikante Unterschiede. Offenbar bietet der Ansatz des ldf-Modells hier nicht genügend Spielraum. Es ist anzunehmen, daß die Berücksichtigung von Oberflächen- oder Korndiffusionseffekten hier zu spezielleren Lösungen führen könnte.

## 5.2 Einfluß der unabhängig voneinander variierbaren Betriebsparameter auf die Konzentrationsverläufe

Zur Vervollständigung der modelltheoretischen Betrachtungen werden im folgenden die wesentlichen systemabhängigen Betriebsparameter wie Gasgeschwindigkeit im Adsorber, Volumenstrom der Flüssigkeitsbeaufschlagung und Rohgaskonzentration in geeigneten Grenzen variiert und die resultierenden Auswirkungen auf die zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverläufe bewertet. Grundlage der folgenden Berechnungen bildet wiederum die Komponente Naphthalin. Die Eingabedaten können der Tab. 5-1 entnommen werden. Der Ausgangszustand ist in Fettdruck hervorgehoben.

Aufgrund des Fehlens chemischer Reaktionen ist die Sorption organischer Substanzen im Rieselbetreaktor neben den Betriebsgrößen allein von den stofflichen Eigenschaften und zwar insbesondere vom Lösungsverhalten im Wasser und der Affinität gegenüber dem Aktivkoks abhängig. Daher können allein durch Variation der Betriebsgrößen Gasgeschwindigkeit, Flüssigkeitsmenge und Eingangskonzentration mögliche Stofftransporthemmungen im Hinblick auf die Simulation des Sorptionsverhaltens beurteilt werden.

Tab. 5-1 Eingabedaten zur Sensitivitätsanalyse der Betriebsparameter

| Betriebsgröße                               | Eingabedaten                        |                                                       |                                     |
|---------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Gasgeschwindigkeit im Reaktor               | 0,1 m/s                             | 0,3 m/s                                               | <b>0,5 m/s</b>                      |
| Volumenstrom der Flüssigkeitsbeaufschlagung | 200 l/h                             | <b>300 l/h</b>                                        | 1000 l/h                            |
| Eingangskonzentration Naphthalin            | $7,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3$ | <b><math>1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3</math></b> | $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3$ |

### 5.2.1 Gasleerrohrgeschwindigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Gasleerrohrgeschwindigkeit wurden der Wertebereich zwischen 0,1 und 0,5 m/s betrachtet. Abb. 5-3 zeigt die Auftragung der Berechnungsergebnisse.

Kleinere Gasgeschwindigkeiten führen vor allem zu einem besseren Stoffübergang in den ersten Schüttungshorizonten. Im Kurvenverlauf für die Gasphase wird dies durch einen steileren Abfall der Konzentration deutlich. Höhere Gasgeschwindigkeiten bedingen dagegen eine schlechtere Abscheidung aus der Gasphase. Da bei einer kleineren Geschwindigkeit auch das Angebot an organischer Substanz geringer ist, stellt sich in der flüssigen Phase ein entsprechend niedrigeres Konzentrationsniveau ein. Folglich nimmt auch die Beladung des Feststoffes nur niedrige Werte an. Somit wird deutlich, daß der Konzentrationsabfall bei der kleineren Geschwindigkeit stärker ausgeprägt ist, da die bis zu diesem Zeitpunkt insgesamt in das System eingebrachte und am Koks adsorbierte Substanzmenge geringer ist und über die Gleichgewichtsbeziehungen flüssig/fest und gas/flüssig auf den Konzentrationsverlauf in der Gasphase wirkt. Ebenfalls ist zu beachten, daß bei einer Änderung der Gasleerrohrgeschwindigkeit auch einige mit der Gasleerrohrgeschwindigkeit verbundene Modellparameter andere Werte annehmen. So erhöhen sich mit zunehmender Gasleerrohrgeschwindigkeit die Werte für den axialen Dispersionskoeffizienten der flüssigen Phase und den

Stoffübergangskoeffizienten an der Phasengrenzfläche gas/flüssig. Diese Einflüsse führen beispielsweise zu einer Verschiebung der Konzentrationsmaxima in der flüssigen Phase.

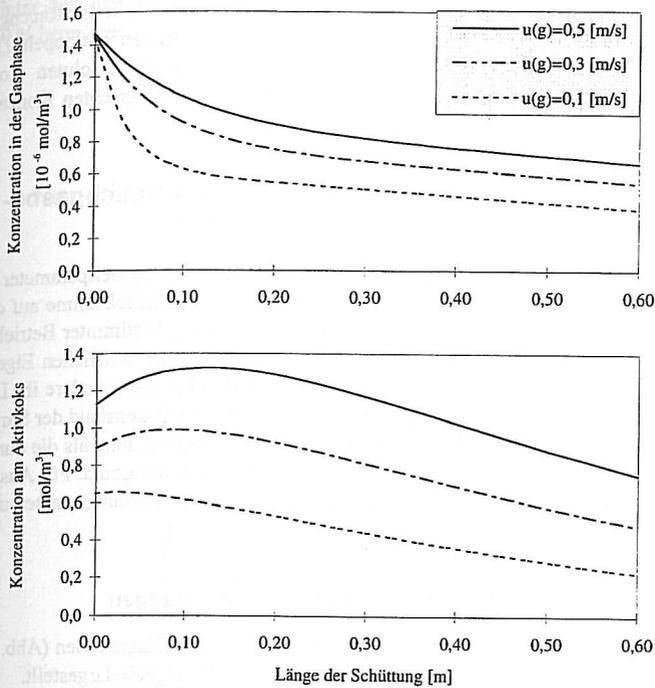


Abb. 5-3 Örtlicher Konzentrationsverlauf von Naphthalin nach 200 Betriebsstunden in der Gasphase und im Feststoff bei unterschiedlichen Gasleerrohrgeschwindigkeiten

### 5.2.2 Volumenstrom der Wasserbeaufschlagung

Die Änderung des Volumenstroms der Wasserbeaufschlagung bietet die Möglichkeit, bei konstantem Eintrag an Substanz über die Gasphase das Zusammenwirken von axialem Dispersionskoeffizienten und Stoffübergangskoeffizienten an der Phasengrenzfläche gas/flüssig zu erörtern. Dabei wird der Wasservolumenstrom in einem Bereich von 200 l/h bis 1000 l/h variiert. Die Berechnungsergebnisse zeigen, daß bei größeren Flüssigkeitsgeschwindigkeiten die genannten Modellparameter zwar ansteigen und in den ersten Filterschichten eine bessere Abscheidung aus der Gasphase bewirken. Die am Austritt des Adsorbers erreichbaren Gasabscheidegrade unterscheiden sich jedoch infolge des gegenüber der Gasphase deutlich geringeren Phasenanteils der flüssigen Phase erwartungsgemäß nicht wesentlich.

Die Variation des Volumenstroms läßt somit zumindest die Tendenz erkennen, daß höhere Ströme zwar den Stoffübergang aus der Gasphase verbessern, aber aufgrund des Verdünnungseffektes zu einer geringeren Beladung der Flüssigkeit oder des Aktivkokes führen.

### 5.2.3 Eingangskonzentration

Im Rahmen der Simulation des Naßaktivkoksadsorbers wurde die gewählte Gaskonzentration, die in etwa der Konzentration polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Rauchgas entspricht, in einem Berechnungsgang um die Hälfte reduziert und im anderen verdoppelt. Die dabei ermittelten Kurvenverläufe unterscheiden sich lediglich in ihrem absoluten Konzentrationsniveau. Auffällige Änderungen der Gradienten können im untersuchten Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden.

## 5.3 Modellrechnungen zur Sorption ausgewählter Rauchgasbestandteile

In den vorausgegangenen Abschnitten 5.1 und 5.2 wurden die einzelnen Modellparameter in geeigneten Grenzen variiert, um Hinweise zu erhalten, inwieweit eine Einflußnahme auf die Ergebnisse durch Auswahl der Modellgrößen einerseits und Einstellung bestimmter Betriebszustände andererseits möglich ist. Im folgenden ist allein der Einfluß der stofflichen Eigenschaften der aus dem Gasstrom abzuschheidenden Substanzen und dabei insbesondere ihr Lösungsverhalten im Wasser und ihre Affinität gegenüber dem Aktivkoks Gegenstand der Simulation. In den vorliegenden Fällen steht dabei weniger die Parameterbestimmung als die durch das Naßaktivkoksadsorber-Modell ermöglichte Profilwiedergabe im Vordergrund. Für Auslegungszwecke sind gassetige Abscheidegrade, Konzentrationen im Berieselungswasser und Beladungen des Aktivkokes von Bedeutung.

### 5.3.1 Modellrechnungen zur Sorption organischer Verbindungen

Tab. 5-2 gibt einen Überblick über die gewählten Eingabedaten. In den Diagrammen (Abb. 5-4 und 5-5) sind die örtlichen Konzentrationsprofile in zeitlicher Abhängigkeit dargestellt.

Tab. 5-2 Simulationsparameter zur Berechnung der Sorption von Hexachlorbenzol HCB und Naphthalin NAP im Naßaktivkoksadsorber

| Parameter                     | Wert                                  |                                      |
|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Schichtdicke                  | 0,6 m                                 |                                      |
| Temperatur im Gaskreislauf    | 60 °C                                 |                                      |
| Gasgeschwindigkeit im Reaktor | 0,5 m/s                               |                                      |
| Temperatur in Wasserkreislauf | 60 °C                                 |                                      |
| Wasservolumenstrom            | 300 l/h                               |                                      |
|                               | HCB                                   | Naphthalin                           |
| Eingangskonzentration         | $7,02 \cdot 10^{-10} \text{ mol/m}^3$ | $1,56 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3$ |
| HENRY-Koeffizient             | $6,42 \cdot 10^{-3}$                  | $3,20 \cdot 10^{-3}$                 |
| FREUNDLICH-Koeffizient        | $K = 132; n = 0,42$                   | $K = 450; n = 0,60$                  |

Infolge der niedrigen Löslichkeit des Naphthalins in der flüssigen Phase kommt es nur zu Beginn des Adsorptionsprozesses zu einer hinreichenden Abscheidung aus der Gasphase. Mit fortschreitender Dauer adsorbiert Naphthalin aus der flüssigen Phase am Aktivkoks, wodurch

das Aufnahmevermögen des Aktivkokes sukzessive abnimmt. Mit geringer werdender Adsorption am Aktivkoks verbleibt eine stetig steigende Konzentration in der flüssigen Phase, was wiederum eine laufende Verschlechterung der Abscheidung aus der Gasphase bedingt. Unter den gegebenen Betriebsbedingungen werden maximale Abscheidegrade von bis zu 50 % berechnet.

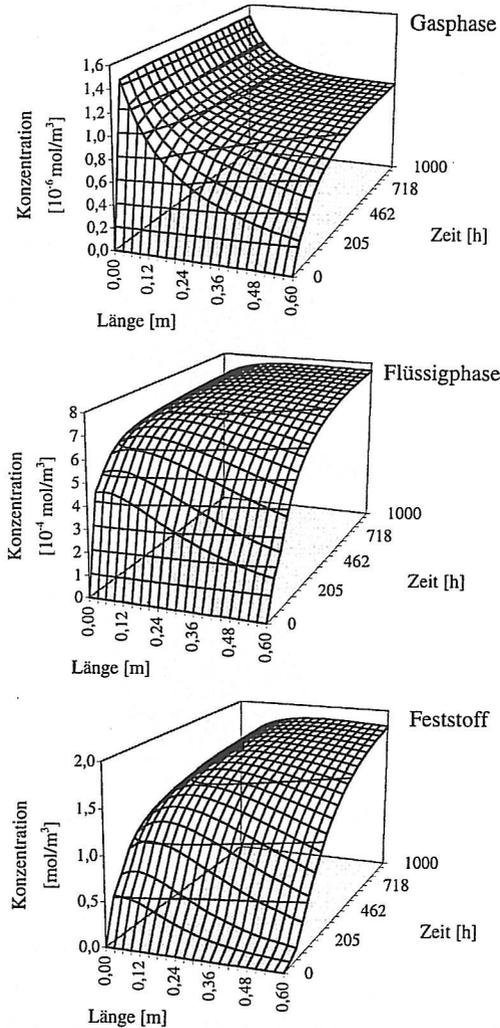


Abb. 5-4 Sorption von Naphthalin in Gasphase (o.), Flüssigkeit (m.) und Feststoff (u.)

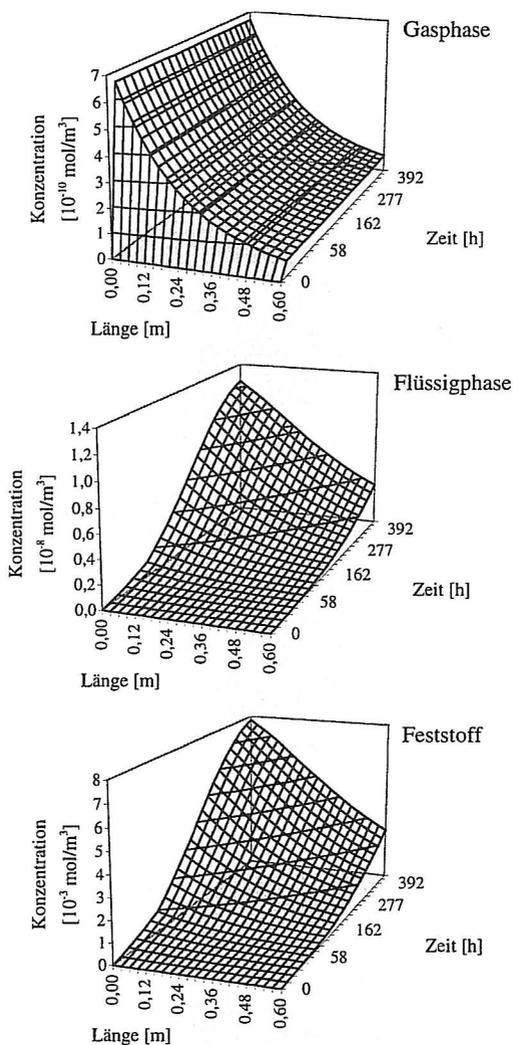


Abb. 5-5 Sorption von Hexachlorbenzol; Gasphase (o.), Flüssigkeit (m.) und Feststoff (u.)

Die Berechnungen für Hexachlorbenzol (Abb. 5-5) zeigen ein deutlich höheres Aufnahmevermögen in der flüssigen Phase. Nicht zuletzt aufgrund der niedrigeren Gaskonzentration des Hexachlorbenzols weist die Gasphase über den gesamten Sorptionszeitraum eine sehr hohe, konstante Abscheidung auf. Erst im Verlauf des Adsorptionsprozesses kommt es zu einer Anreicherung der organischen Substanz vor allem in den vorderen Schichten der Schüttung in der Flüssigkeit und entsprechend im Aktivkoks. Für die Hexachlorbenzol-Sorption werden

somit unter den gegebenen Betriebsbedingungen maximale Abscheidegrade von bis zu 95% ermittelt.

Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf den praktischen Einsatzfall der Rauchgasreinigung läßt erwarten, daß für höherchlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Dioxine und Furane, deren chemische und physikalische Eigenschaften mit denen von Hexachlorbenzol vergleichbar sind, mit dem Gleichstrom-Rieselbettreaktor eine hohe Abscheidesicherheit bestehen wird. Dagegen werden sich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe weniger gut abscheiden lassen, so daß diesen Substanzen speziell bei der Festlegung der Standzeit des Adsorbens besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist.

### 5.3.2 Modellrechnungen zur Sorption saurer Gaskomponenten

Wesentliches Merkmal der Sorption von Chlorwasserstoff im Naßaktivkoksadsorber ist die spontane Dissoziation des Moleküls in der flüssigen Phase zu Chlorid- und Wasserstoffionen. Neben dem HENRY-Koeffizienten wird der Enhancementfaktor E zur Beschreibung der Absorptionsbeschleunigung in die Modellgleichungen eingeführt. Für spontane Reaktionen werden Werte ab 10 empfohlen. Abb 5.6 zeigt das sich in der Gasphase einstellende Konzentrationsprofil bei unterschiedlichen Enhancementfaktoren.

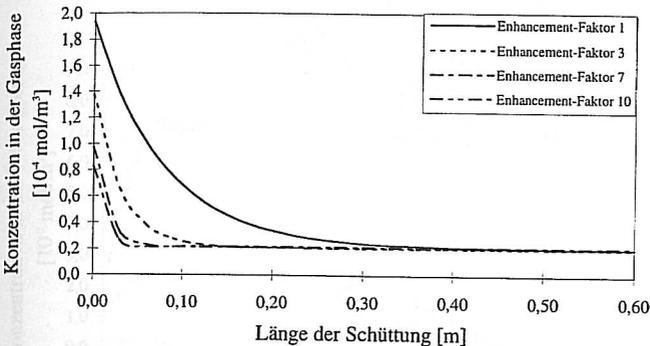


Abb. 5-6 Örtlicher Konzentrationsverlauf von Chlorwasserstoff in der Gasphase bei unterschiedlichen Enhancementfaktoren E

Im Diagramm (Abb. 5-6) wird deutlich, daß Enhancementfaktoren im Naßaktivkoksadsorber-Modell geeignet sind, die Absorptionsbeschleunigung zu beschreiben. Mit zunehmendem Enhancementfaktor wird der Konzentrationsgradient größer. Das im Reingas erreichbare Konzentrationsniveau bleibt konstant, so daß der Abscheidegrad dadurch nicht beeinflusst wird. Für den hier simulierten Einsatzfall wird ein Abscheidegrad von 93 % erreicht.

In Abb. 5-7 werden der Abfall in der Gasphase und der Anstieg in der Flüssigphase auch im zeitlichen Verlauf deutlich.

Tab. 5-3 Simulationsparameter zur Berechnung der Sorption von Chlorwasserstoff HCl im Naßaktivkoksadsorber

| Parameter                     | Wert                                 |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Tiefe der Aktivkoksschüttung  | 0,6 m                                |
| Temperatur im Gas             | 60 °C                                |
| Gasgeschwindigkeit im Reaktor | 0,5 m/s                              |
| Temperatur im Wasser          | 60 °C                                |
| Wasservolumenstrom            | 300 l/h                              |
| Eingangskonzentration HCl     | $1,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ |
| Enhancementfaktor E           | 1,3 und 10                           |

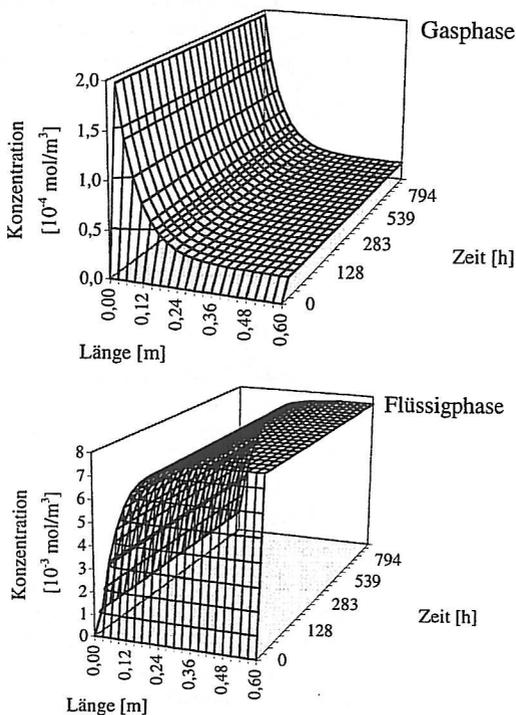


Abb. 5-7 Sorption von Chlorwasserstoff; Konzentrationsverläufe in der Gasphase (oben) und in der flüssigen Phase (unten) mit dem Enhancementfaktor  $E = 1$

Die Sorption von Schwefeldioxid im Naßaktivkoksadsorber ist dadurch gekennzeichnet, daß im Wasser gelöstes Schwefeldioxid zum Sulfit hydrolysiert und im weiteren zum Sulfat oxidiert.

diert. Zur Berücksichtigung dieser Reaktion in der flüssigen Phase wird in der Modellgleichung ein Reaktionsterm entsprechend Gleichung (4-77) eingesetzt.

In Abbildung 5-8 sind die Konzentrationsverläufe von Schwefeldioxid in der Gasphase und der flüssigen Phase für drei unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  dargestellt. Neben dem Literaturwert  $k = 5,84 \text{ s}^{-1}$  [BERR-84] wird ein Zehntel dieses Wertes und ein anderes Mal der zehnfache Zahlenwert in den Reaktionsterm eingesetzt.

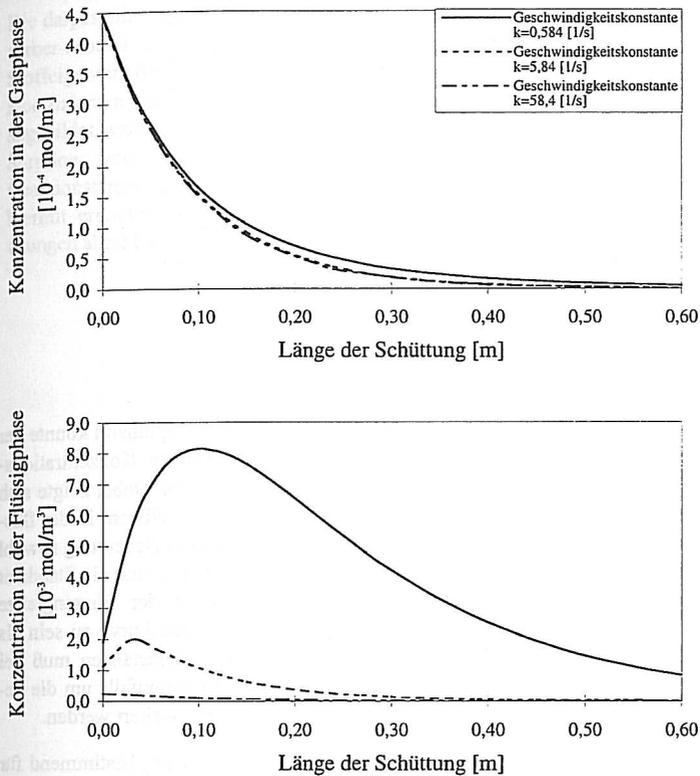


Abb. 5-8 Örtlicher Konzentrationsverlauf von Schwefeldioxid in der Gasphase (oben) und in der flüssigen Phase (unten) bei unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_R$

In der Gasphase liegen alle drei Konzentrationsverläufe eng zusammen. Schwefeldioxid wird vollständig aus der Gasphase entfernt.

In der flüssigen Phase zeigen sich deutlichere Unterschiede im Konzentrationsverlauf. Mit zunehmender Geschwindigkeitskonstante wird der Kurvenverlauf flacher, da bei schneller ablaufenden Reaktionen bereits in den ersten Adsorbenschichten die absorbierte Schwefeldioxid-

menge umgesetzt wird. Dieser Vorgang ist bei langsameren Reaktionen in tiefere Adsorbenschichten verschoben.

Tab. 5-4 Simulationsparameter zur Berechnung der Sorption von Schwefeldioxid im Naßaktivkoksadsorber

| Parameter                             | Wert                                    |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| Tiefe der Aktivkoksschüttung          | 0,6 m                                   |
| Temperatur im Gas                     | 60 °C                                   |
| Gasgeschwindigkeit im Reaktor         | 0,5 m/s                                 |
| Temperatur im Wasser                  | 60 °C                                   |
| Wasservolumenstrom                    | 300 l/h                                 |
| Eingangskonzentration SO <sub>2</sub> | $6,25 \cdot 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup> |
| Enhancementfaktor E                   | 1                                       |
| Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k  | 5,84 1/s                                |

## 5.4 Fazit der Modellrechnungen

Im Rahmen von Simulationsrechnungen zur Abscheidung der Substanz Naphthalin konnte der Einfluß der Modell- und der Betriebsparameter auf die zu berechnenden Konzentrationsprofile in den drei Phasen des Naßaktivkoksadsorbers verdeutlicht werden. Dabei zeigte sich aus der Gruppe der Modellparameter vor allem der axiale Dispersionskoeffizient in der flüssigen Phase als eine Größe, deren genaue Bestimmung von entscheidender Bedeutung sowohl für die gaseitigen Abscheidegrade als auch die Form der Durchbruchskurve und die Standzeit des Adsorbers ist. Ebenso scheint der Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenze gas/flüssig nach dieser Studie maßgeblicher für die Form der Durchbruchskurve zu sein als der Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenze flüssig/fest. Unter Umständen muß bei letzterem der hier gewählte Ansatz des IdF-Modells überprüft und gegebenenfalls um die genauere Berücksichtigung von Korn- und Oberflächendiffusionseffekten erweitert werden.

Der Einfluß des Flüssigkeitsphasenanteils zeigt sich dagegen genauso wenig bestimmend für die Form der Konzentrationsprofile wie die Auswirkungen, die eine Modulation der Flüssigkeitsgeschwindigkeit im Bereich der Rieselströmung hat. Die Variation dieser Größe läßt zwar erkennen, daß niedrige Flüssigkeitsgeschwindigkeiten von Vorteil sind, da Stofftransportwiderstände reduziert und höhere Beladungen in der Flüssigkeit und damit im Koks erreicht werden. Andererseits bedingen höhere Flüssigkeitsgeschwindigkeiten höhere Werte für den axialen Dispersionskoeffizienten in der flüssigen Phase und den Stoffübergangskoeffizienten gas/flüssig, was sich in einer Verschiebung des Beladungsmaximums in Richtung Gaseintritt äußert. Im Hinblick auf die Auslegung von Naßaktivkoksadsorbern ist der Einfluß der Flüssigkeitsmenge für den Bereich der Rieselströmung allein unter dem Gesichtspunkt des Stoffübergangs von geringer Bedeutung. Abschätzungen bei der Bestimmung dieser beiden Parameter, d.h. der Flüssigkeitsgeschwindigkeit und des Phasenanteils der Flüssigkeit, reichen damit für die Genauigkeit technischer Belange aus.

Im Gegensatz dazu stellt sich die Gasleerrohrgeschwindigkeit als charakteristische Auslegungsgröße heraus. Kleine Gasgeschwindigkeiten begünstigen offenbar den Stoffübergang aus der Gasphase, indem sie die Beladungsmaxima in der flüssigen und der festen Phase in Richtung Gaseintritt des Adsorbers verschieben. Damit wird der Kurvenverlauf im Koks steiler und die Ausnutzung des Adsorbens besser. Dem steht jedoch aus praktischen Gesichtspunkten gegenüber, daß eine Erniedrigung der Gasgeschwindigkeit größere Apparateabmessungen erforderlich macht.

Die dargestellten Sorptionsvorgänge lassen sich durch das eindimensionale Naßaktivkoksadsorber-Modell unter qualitativen Gesichtspunkten gut approximieren. In Abhängigkeit der Stoffeigenschaften, und zwar insbesondere der Gleichgewichtsdaten wie HENRY-Koeffizienten und Adsorptionisothermen, können Abscheidegrade und Beladungsverläufe abgebildet werden. Auch der Einfluß chemischer Reaktionen, wie sie beispielsweise bei der Sorption von anorganischen Substanzen auftreten, kann durch Einführung eines Reaktionsterms und eines Enhancementfaktors in der Simulation berücksichtigt werden. Die hiermit erreichte Wiedergabegenauigkeit kann jedoch erst nach experimentellen Untersuchungen abschließend beurteilt werden.

## 6 Versuchsaufbauten und Versuchsprogramme

Zur Überprüfung des im vorausgegangenen Abschnitts entwickelten Naaktivkoksadsorber-Modells wurde ein Versuchsprogramm konzipiert, mit dessen Hilfe experimentelle Aussagen

- zu gaseitigen Abscheidegraden und
- zum Aufnahmevermögen des nassen Aktivkokes

bereitgestellt werden.

Zu Beginn dieses Kapitels wird die experimentelle Vorgehensweise erläutert. Dazu wird zunächst die verwendete Apparatur in ihrer Funktion und ihren wesentlichen Auslegungsmerkmalen beschrieben. Hinweise zur Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung folgen im zweiten Abschnitt dieses Kapitels. Den Abschluß bilden eine ausführliche Beschreibung der analytischen Methodik sowie grundsätzliche Hinweise zur Auswertung der experimentellen Befunde und zur Erstellung der Gesamtbilanzen.

### 6.1 Experimentelle Vorgehensweise

Den Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen bildet eine Versuchsreihe im Fraunhofer UMSICHT-Technikum mit der Zielrichtung, im Naaktivkoksadsorber das Sorptionsverhalten von gezielt in einen Luftstrom eingebrachten Substanzen zu ermitteln. Durch eine geschlossene Bilanzierung aller Eingangs- und Ausgangsmassenströme wird der Verbleib der einzelnen Stoffgruppen in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase verfolgt. In einer zweiten Versuchsphase konnten im Rahmen eines Feldversuches ergänzende Messungen im Teilstrom einer Rauchgasreinigungslinie durchgeführt werden. In allen Versuchen wird als Adsorbens Aktivkoks, Typ: Feinkoks, der Firma RHEINBRAUN verwendet. Eine Analyse der chemischen Bestandteile befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

#### 6.1.1 Technikumsversuche

Die Auswahl der Testsubstanzen für die Technikumsversuche orientiert sich an der Zusammensetzung realer Rauchgase aus Müllverbrennungsanlagen. Dabei sollen sie einfach in den Luftkreislauf eingebracht werden können und die Eigenschaften des Rauchgases hinreichend genau nachbilden. Als Referenzort wurde der Rauchgasaustritt des Wäschers in der Rauchgasreinigungslinie einer Sondermüllverbrennungsanlage gewählt. Hinter den Rauchgasreinigungsstufen Entstaubung und Naßwäsche weist das Rauchgas neben Stickstoff, Wasserdampf, Sauerstoff sowie geringen Restkonzentrationen an sauren Gaskomponenten, wie Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff, noch toxische organische Spurenverbindungen, Schwermetalle und Stäube auf.

*Chlorwasserstoff* wird als Testsubstanz herangezogen, da es aufgrund seiner Acidität auch in geringen Konzentrationen die sauren Eigenschaften eines Rauchgases prägt. Zudem kann es als Leitsubstanz für sämtliche Halogenwasserstoffverbindungen fungieren. Die Testsubstanz

*Schwefeldioxid* wird ausgewählt, da sie ebenso wie Chlorwasserstoff im erheblichen Maße das saure Verhalten eines Rauchgases charakterisiert, jedoch gegenüber Chlorwasserstoff ein pH-sensibleres Stoffübergangsverhalten aufweist. Da *Kohlendioxid* aufgrund seines hohen Partialdrucks eine der Hauptkomponenten im Rauchgas darstellt und die Chemie der wäßrigen Phase maßgeblich mitbestimmt, kommt auch Kohlendioxid als Testsubstanz zur Anwendung.

Aus der Gruppe der organischen Substanzen sind polyaromatische und polychlorierte Verbindungen von wesentlichem Interesse für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Adsorbers. Als einfache polyaromatische Verbindung kann *Naphthalin* ( $C_{10}H_8$ ) eingesetzt werden. Die Klasse der polychlorierten Dioxine und Furane sowie die der polychlorierten Biphenyle kann durch *Hexachlorbenzol* (HCB) repräsentiert werden, da es sich aufgrund der chemisch/physikalischen Ähnlichkeit - hoher Chlorierungsgrad, hohe molare Masse, ähnliche Löslichkeiten und Dampfdrücke - als Vergleichssubstanz für die Adsorptionsversuche anbietet [KAUN-94].

Tab. 6-1 zeigt in einer Übersicht die nach der 17. BImSchV geforderten Reingaskonzentrationen, die nach dem Wäscher möglichen Restkonzentrationen sowie die Zielkonzentrationen für ausgewählte Testsubstanzen.

Tab. 6-1 Übersicht über geforderte Reingaswerte, Restkonzentrationen im Rauchgas hinter dem Wäscher einer SMVA und die gewählte Zusammensetzung der Testluft

| Stoffgruppe im Rauchgas                   | Grenzwert am Kamin                      | Feldmessung (hinter Naßwäsche)     | Testsubstanz im Technikum | Konzentration in der Testluft        |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| PCDD/F                                    | 0,1 ng/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup> TE | 500 ng/m <sup>3</sup>              | Hexachlorbenzol           | 200 ng/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup> |
| PCB                                       | 20 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup>     | 57 ng/m <sup>3</sup>               |                           |                                      |
| Chlorbenzole                              |                                         | 3 250 ng/m <sup>3</sup>            |                           |                                      |
| PAK (ohne C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ) | 0,1 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup>    | 0,1 mg/m <sup>3</sup>              | Naphthalin                | 0,2 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup> |
| HCl                                       | 10 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup>     | 1,6 mg/m <sup>3</sup> <sup>1</sup> | HCl                       | 5 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup>   |
| HF                                        | 1 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup>      | 0,5 mg/m <sup>3</sup> <sup>1</sup> |                           |                                      |
| SO <sub>2</sub>                           | 50 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup>     | 32 mg/m <sup>3</sup> <sup>1</sup>  | SO <sub>2</sub>           | 20 mg/N <sub>r</sub> m <sup>3</sup>  |
| CO <sub>2</sub>                           |                                         | 8 Vol.-%                           |                           |                                      |

Hexachlorbenzol soll in der Technikumsanlage eine Rohgaskonzentration annehmen, wie sie annähernd der realen Konzentration polychlorierter Dioxine und Furane im aus dem Wäscher austretenden Rauchgasstrom entspricht. Damit ergibt sich ein Wert von 200 ng/N<sub>r</sub>m<sup>3</sup>. Für die als Leitsubstanz sämtlicher polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in der Technikumsanlage einzustellende Zielkonzentration von Naphthalin wird aus analytischen Gründen ein um den

<sup>1</sup> am Kamin gemessen

Faktor zwei erhöhtes Konzentrationsniveau eingestellt. Auch Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid sollen Konzentrationen annehmen, die um den Faktor zwei gegenüber dem üblicherweise am Referenzort vorzufindenden Niveau erhöht sind.

### 6.1.2 Feldversuch

Im Feldversuch wurden als Beurteilungskriterien die Grenzwerte der 17. BImSchV und der TA Luft herangezogen. Dabei sollten die zufälligen Schwankungen der Meßgrößen, die in erster Linie aus dem Müllinput, dem Wirkungsgrad der vorgeschalteten Rauchgasreinigungsstufen Staubabscheidung und Naßreinigung sowie den Feuerungsbedingungen resultieren, genutzt werden, um daraus Zusammenhänge und Grenzbereiche zu erkennen und weitere Erkenntnisse zu Betriebsverhalten und Leistungsfähigkeit bei Vorliegen eines realen Rauchgases zu gewinnen.

Der Schwerpunkt des Feldversuches zielte vor allem auf die Ermittlung der Abscheideleistungen bezüglich der Rauchgasbestandteile polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Biphenyle (PCB) ab.

Eine Aussage bezüglich des Durchbruchverhaltens des Adsorbers war aufgrund der begrenzten Zeit für den Versuchsbetrieb nicht möglich. Daher konnte seine Leistungsfähigkeit nur für den Zeitabschnitt untersucht werden, in dem sich die Massentransferzone (vgl. Kapitel 2) noch in den oberen Schichten der Aktivkoksschüttung befindet.

## 6.2 Beschreibung der Anlagentechnik

Um die Versuchsanlage transportieren und einfach mit Aktivkoks befüllen zu können, wurde eine modulare Bauweise gewählt. Die Anlage setzt sich im wesentlichen aus den Elementen

- Ventilatorbaugruppe,
- Naßaktivkoksadsorber und
- Volumenstrommeßstrecke

zusammen. Da in den Technikumsversuchen wie auch im Feldversuch dieselbe Versuchsanlage eingesetzt werden sollte, wurde sie für den Kreislaufbetrieb im Technikum zum Einbringen von Testsubstanzen zusätzlich um eine Dosiereinrichtung und einen statischen Gasmischer erweitert. Im Feldversuch hingegen wurden zusätzliche Anschlüsse für den Rauchgas-eintritt und -austritt installiert.

Der Seitenansicht (Abb. 6-1) kann die Positionierung der einzelnen Baugruppen entnommen werden. In der Abbildung wurde auf die Darstellung des Wasserkreislaufs verzichtet. Der Grundriß der Gesamtanlage hat eine Abmessung vom 1780 x 5932 mm<sup>2</sup>. Die Bauhöhe beträgt 4000 mm.

Abb. 6.2 zeigt ein Foto der Anlage.

### Ventilatorbaugruppe

Der Kreislaufuftstrom wird mittels der beiden in Serie geschalteten Radialventilatoren V 600 und V 700 (Gebhardt-Industrie-Radialventilator Typ: A13BQ/RU 100 RPCE der Industrieklasse mit einer Leistung von je 7,5 kW; Werkstoff 1.4571 und 1.4541) gefördert.

### Dosiereinrichtung mit Gasmischer

Unmittelbar nach dem Austritt des Luftstromes aus der Ventilatorbaugruppe werden die Testsubstanzen zudosiert. Hierzu sind in einem Rohrleitungsstück, ausgeführt in DN 100, fünf Stutzen mit Anschlüssen für Edelstahlrohre eines Durchmessers von 6 mm angebracht, über welche die Testsubstanzen - aus den Dosiereinrichtungen kommend - in den Luftkreislauf eingebracht werden. An diesen Rohrabschnitt schließt sich der statische Rohrmischer R 500 (Ingenieurbüro ERDMANN Typ: 600.04.100/200.3.2TS; Werkstoff 1.4571) an. Dieser ist in DN 200 ausgeführt, dreistufig aufgebaut und verfügt über einen fest eingebauten Mischkörper mit Turbulenzstrecken zwischen den Mischelementen. Die eingebrachten Testsubstanzen werden hier mit dem Luftstrom vermischt, bevor dieser über einen Bogen durch eine 3200 mm lange Steigleitung (DN 200) in den oberen Gasverteiler geführt wird, der wiederum im Reaktorkopf des Naßaktivkoksadsorbers mündet.

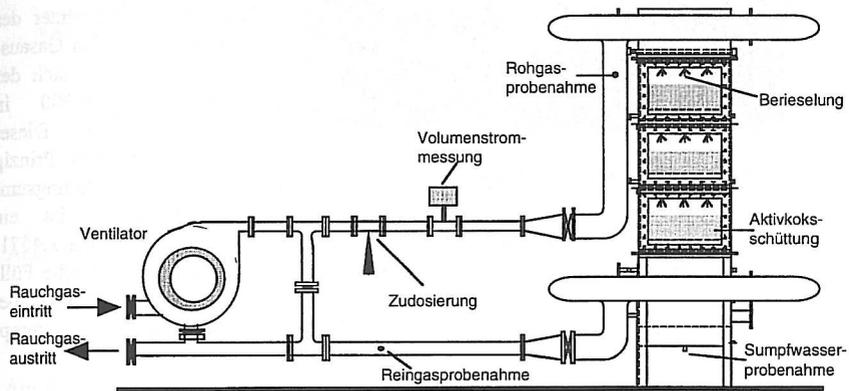


Abb. 6-1 Seitenansicht der Versuchsanlage (Version „Feldversuch“)

Im oberen Gasverteiler befindet sich der beheizte Gasentnahmeblock für die rohgasseitige Online-Analytik. Die zusätzlich zu Kontrollzwecken und zur rohgasseitigen HCB-Probenahme eingerichtete Gasentnahmestelle (Q 504) befindet sich im Bogen vor der Steigleitung.

### Naßaktivkoksadsorber

Der Naßaktivkoksadsorber weist eine Gesamthöhe von 4000 mm und eine freie Querschnittsfläche von  $800 \times 807 \text{ mm}^2$  auf und setzt sich aus fünf Modulen zusammen. Im einzelnen sind dies der Reaktorkopf, der Reaktorsumpf und drei Adsorbermodule.

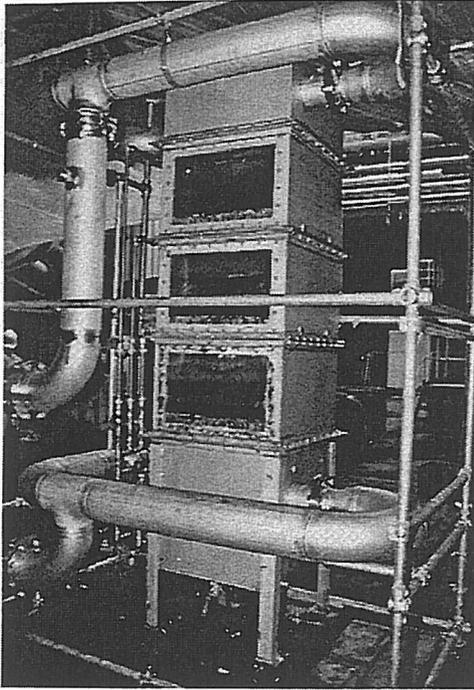


Abb. 6-2 Foto: Versuchsanlage im Technikum

Der Reaktorkopf und der Reaktorsumpf sind mit zwei gegenüberliegenden, versetzt angeordneten DN 150 Stutzen für die Luftanschlüsse versehen, um den Hordenreaktor gleichmäßig mit Luft zu beaufschlagen und die Sprühzone nicht zu stören. Über Erweiterungen auf DN 200 erfolgt die Ankopplung an das Rohrleitungssystem.

Der Luftstrom durchströmt den Naßaktivkoksadsorber von oben nach unten und verläßt diesen über zwei gegenüberliegende Stutzen in den unteren Gassammler. Hier ist der beheizte Gasentnahmeblock für die reingasseitige On-line-Analytik installiert. Unmittelbar hinter der Vereinigung der beiden Gasaustrittsleitungen befindet sich der Aerosolabscheider F 900 in Nennweite DN 300. Dieser funktioniert nach dem Prinzip der doppelten Strömungsumlenkung. Zusätzlich ist ein

Drahtgestrick (UMFOTEC GmbH Typ 130/100/28, Durchmesser 318 mm, Werkstoff 1.4571) zur Tropfenabscheidung eingesetzt. Der Tropfenabscheider verfügt über eine optische Füllstandsanzeige sowie einen Füllstandschalter, der bei Bedarf das abgeschiedene Wasser über die Pumpe P 990 (LOVARA Blockkreiselpumpe Typ CM 70/33) zurück in den Reaktorsumpf leitet.

### Volumenstrommeßstrecke

Nach dem Tropfenabscheider verengt sich der Rohrquerschnitt für die Volumenstrommeßstrecke auf DN 80. Mittels des Wirbelfrequenzdurchflußmessers FIR 901 (KROHNE Typ VFM 1080; DN 80) wird an dieser Stelle der Luftvolumenstrom gemessen. Die Meßstrecke weist eine Gesamtlänge von 1710 mm auf.

Nach der Auslaufstrecke der Volumenstrommessung wird der Luftstrom weiter zum ersten Ventilator geführt. Zwischen Ventilator und Auslaufstrecke ist ein Rohrleitungs-T-Stück installiert. An dieser Stelle ist ein Bypass installiert. Dieser Bypass enthält zwei Absperklappen und ermöglicht einen *Kurzschluß* zwischen Saug- und Druckleitung der Ventilatorbaugruppe.

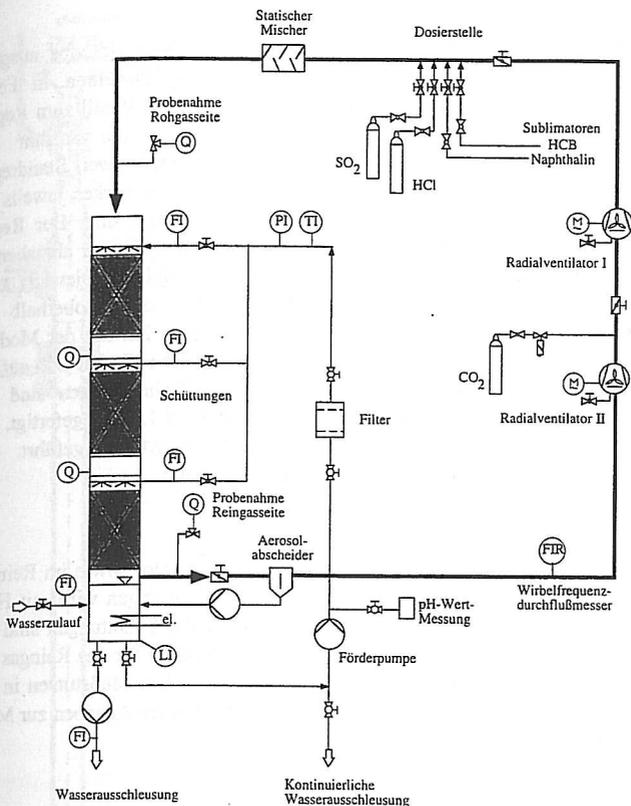


Abb. 6-3 Schematische Darstellung der Versuchsanlage im Technikumsbetrieb

### Flüssigkeitsberieselung des Naßaktivkoksadsorbens

Am Reaktorsumpf sind auf einer Höhe drei Stutzen mit Flanschanschlüssen der Nennweite DN 20 angebracht. An einem der Stutzen ist die Saugleitung der Kreiselpumpe P 200 zur Beschickung des Düsenystems angeschlossen. Ein weiterer Stutzen ist erforderlich, um den Wasserfüllstand im Reaktorsumpf zu regulieren und einen Frischwasserzufluß zu ermöglichen. Über den dritten Stutzen wird Wasser, das im Tropfenabscheider hinter dem Reaktorsumpf angefallen ist, wieder in den Kreislauf zurückgeführt.

Die Höhe der Aktivkoksschüttung in den Adsorbermodulen beträgt 200 mm. Der Aktivkoks lagert auf Gitterrosten, auf die zusätzlich ein Drahtgewebe (Maschenweite 1 mm, Werkstoff 1.4571) gelegt wird. Über den drei Aktivkoksschüttungen sind jeweils vier Vollkegelspritzdüsen für die gleichmäßige Zerstäubung des Kreislaufwassers angeordnet. Der Wasserkreislauf zur Berieselung der Schüttungen ist aus Rohren mit dem Nenndurchmesser DN 20 gefertigt. Mittels einer Kreiselpumpe wird das Berieselungswasser aus dem Reaktorsumpf gesaugt und

zu den Verteilerdüsen gepumpt. Die Sammelleitung, die von der Kreiselpumpe ausgeht, zweigt sich dabei in drei Leitungen auf, die zu den einzelnen Modulen führen. In diesen Zuflußleitungen sind jeweils ein Schwebekörperdurchflußmesser und ein Ventil zum Regeln des Durchflusses eingebaut. Über das Bodenablaßventil erfolgt die Abfuhr des Kreislaufwassers. Zur Regelung des Wasserstandes sind am Sumpf zwei Standregler installiert. Die Standregler sind unterhalb der Gasstutzen angebracht. Sie wirken jeweils auf Magnetventile, die in den Wasserzufuhr- und ablaufleitungen installiert sind. Der Regler betätigt zudem eine Förderpumpe, um auch bei Unterdruck im Reaktor Wasser abziehen zu können. Zur Beobachtung der Vorgänge im Reaktor sind die Module mit jeweils zwei Bullaugen und einem Sichtfenster versehen. Die Bullaugen sind direkt oberhalb der Koksschüttung angeordnet. Sie ermöglichen zudem einen Zugang zum Inneren der Module, um beispielsweise Koksproben entnehmen zu können. Die Sichtfenster befinden sich auf der gegenüberliegenden Seite der Bullaugen. Der Reaktor und die Rohrleitungen sind mit Ausnahme der Sichtfenster und der Bullaugen aus Edelstahl (Werkstoff 1.4571) gefertigt. Die Sichtfenster und Bullaugen sind in Glas (ESG Werkstoff FLOAT) ausgeführt. Die Abdichtungen der Sichtfenster und Bullaugen bestehen aus Moosgummi.

### Meßtechnik

Druck und Temperatur werden im Rohgas vor und hinter dem Ventilator sowie im Reingas bestimmt. Der Druckverlust des Luftstroms über den Aktivkoksschüttungen wird mit Hilfe von U-Rohr-Manometern gemessen. Zur Temperaturüberwachung der Schüttungen sind zusätzliche Meßstellen in jeder Schüttung installiert. Die Probenahmestelle für das Reingas befindet sich in der Rauchgasrückführung. Die Rohgasproben werden dem Meßstutzen in der senkrechten Rohrleitung, die zum Reaktorkopf führt, entnommen. Weitere Angaben zur Meß- und Analysetechnik sind dem Kapitel 6.3 zu entnehmen.

### Technik der Zudosierung von Testsubstanzen

Die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzubringenden Substanzen machen die Anwendung verschiedener Verfahren der Dosierung notwendig.

*Kohlendioxid* (Schweiß- $\text{CO}_2$ ) ist in Druckgasflaschen lieferbar und kann direkt über eine Leitung in den Kreislaufgasstrom eingebracht werden. Die Dosierstelle befindet sich zwischen den beiden Ventilatoren, so daß eine gute Durchmischung gewährleistet ist. Zur Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Luftkreislauf wird von einem Analysegerät (HARTMANN und Braun Typ URAS 10 E) ein Teilstrom abgesaugt und analysiert. Die Meßstelle befindet sich am Gasaustritt des zweiten Ventilators. Das Meßsignal wird zu einem Sollwertregler übertragen, der ein Regelventil (Firma KÄMMER) in der  $\text{CO}_2$ -Zufuhrleitung steuert.

*Schwefeldioxid* und *Chlorwasserstoff* werden in Druckgasflaschen bereitgestellt. Der Druck dieser gasförmigen Substanzen wird mittels Flaschendruckminderer zunächst auf einen Wert von ca. 1.100 mbar abs. reduziert. Der gewünschte Massenfluß der Gase wird durch einen thermischen Massendurchflußmesser und -regler (MFC) eingestellt. Ein handbetätigtes Druckhalteventil steuert den Nachdruck des MFC. Nach Durchlaufen eines zweiten Druckhalteventils strömen die gasförmigen Testsubstanzen bei ca. 800 mbar abs. in den Luftkreislauf.

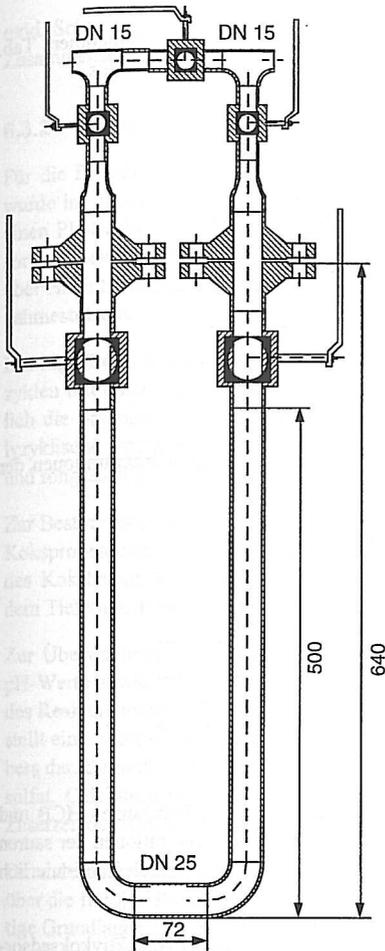


Abb. 6-4 Schematische Darstellung eines Sublimators

Die Substanzen *Hexachlorbenzol* und *Naphthalin* liegen bei Normaltemperatur im festen Zustand vor. Die Substanzen werden jeweils in einem Sublimator vorgelegt, dessen Wandtemperatur eingestellt werden kann und der zudem von einem Trägergas (Stickstoff) durchströmt wird. Abb. 6-4 zeigt die schematische Darstellung eines Sublimators. Der Durchfluß in die Anlage wird von einem thermischen Massendurchflußmesser und -regler (MFC) auf einem vorgegebenen Sollwert gehalten. Die Realisierung der Zielkonzentrationen der Testsubstanzen im Luftstrom kann durch Einstellung der Sublimatorwandtemperatur und des Trägergasdurchflusses erfolgen. Die Verweilzeiten der Trägerluft im Sublimator liegen im Bereich mehrerer Sekunden, so daß sich im Idealfall eine Konzentration in der Nähe der Sublimationsgleichgewichte einstellt und die Dosierung nicht von der Geschwindigkeit des Stoffübergangs abhängt.

Naphthalin wird zu Tabletten (Durchmesser ca. 3 - 5 mm) gepreßt und in dieser Form in den Sublimator gefüllt. Hexachlorbenzol wird zunächst in Diethylether gelöst. Anschließend wird die etherische Lösung im Kontakt mit Siedesteinen verdunstet. Nach restloser Verdunstung des Ethers werden die dann mit einer Schicht der Testsubstanz überzogenen Siedesteine im Abzug des Labors in den Sublimator gefüllt, welcher in geschlossenem Zustand zur Versuchsanlage im Technikum gebracht und dort über Flanschverbindungen DN 25 angeschlossen wird.

## 6.3 Probenahme- und Versuchsprogramme

### 6.3.1 Versuchsdurchführung im Technikum

Der Versuchsbetrieb im Technikum umfaßte einen Zeitraum von 6 Wochen (etwa 1000 h) In dieser Zeit wurden die Versuchsbedingungen auf gleichem Niveau gehalten. Die

Rohgaskonzentrationen der eingebrachten Testsubstanzen sind Tab. 6-1 zu entnehmen. Tab. 6-2 weist die während des Versuchsbetriebes eingestellten Betriebsbedingungen aus.

Tab. 6-2 Betriebsbedingungen während des Dauerversuchs

| Parameter                     | Wert                              |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Druck in der Anlage           | ca. 700 bis 1100 mbar abs         |
| Temperatur im Gaskreislauf    | ca. 60 °C                         |
| Temperatur im Wasserkreislauf | ca. 60 °C                         |
| Gasvolumenstrom               | 1150 m <sup>3</sup> /h im Betrieb |
| Gasgeschwindigkeit im Reaktor | bis zu 0,5 m/s                    |

Tab. 6-3 zeigt im Überblick die Analyseoptionen zur Bestimmung der Konzentrationen der Testsubstanzen im Kreislaufstrom.

Tab. 6-3 Analyseoptionen für die eingebrachten Testsubstanzen

| Testsubstanz     | on line       | off line             |
|------------------|---------------|----------------------|
| Hexachlorbenzol  | -             | GC/MS                |
| Naphthalin       | FID           | GC/FID               |
| Chlorwasserstoff | Leitfähigkeit | Ionenchromatographie |
| Schwefeldioxid   | Leitfähigkeit | Ionenchromatographie |

Die *Rein- und Rohgaskonzentrationen* der eingebrachten organischen Substanzen HCB und Naphthalin wurden einmal wöchentlich off line bestimmt. Die Gaskonzentrationen der sauren Rauchgaskomponenten konnten neben wöchentlichen Off-line-Analysen auch kontinuierlich (on line) gemessen werden.

Als wesentliche Grundlage zur Beurteilung des Abscheidevermögens des Naßaktivkoksadsorbers und zur Ermittlung der Abscheidemechanismen dient die Auswertung von Konzentrationsprofilen der *Testsubstanzen in der Koksschüttung* (Konzentration der Testsubstanzen in Abhängigkeit von der Schichthöhe). Dazu wurden Kartuschen (d = 50 mm) konstruiert, welche mit unbeladenem Aktivkoks befüllt, dabei aber von allen Seiten von Gas und Wasser durchströmt werden können. Vor Beginn des regulären Meßbetriebes wurden vier dieser Kartuschen symmetrisch in die unbeladenen Schüttungen des Adsorbers eingesetzt. Während des Versuchsbetriebes wurden zu insgesamt vier Versuchszeitpunkten (1/4, 1/2, 3/4, 1/1 der geplanten Versuchsdauer) einzelne Kartuschen der Schüttung entnommen, im tiefgefrorenen Zustand in elf Horizonte unterteilt und zum Versuchsende gemeinsam ausgewertet. Zudem werden aus dem Aktivkoks Bett Mischproben entnommen.

Das *Kreislaufwasser* wird auf die Hauptionen (Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) untersucht. Durch die Analysen kann festgestellt werden, in welchem Umfang die zudosierten Substanzen Kohlendi-

oxid, Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff sowie das Elutionsverhalten des Aktivkokes die Zusammensetzung des Kreislaufwassers beeinflussen.

### 6.3.2 Versuchsprogramm des Feldversuches

Für die Entnahme von Rauchgas aus der zur Verfügung stehenden Rauchgasreinigungslinie wurde im unteren Teil des Gaswäschers ein Stutzen der Nennweite DN 200 installiert. Über einen PU-Schlauch wurde ein Rauchgasteilstrom abgesaugt und durch den Naßaktivkoksadsorber geleitet. Die Rückführung des ausgekoppelten Teilstromes in den Gaswäscher erfolgte über einen Stutzen der Nennweite DN 200 in einer Höhe von 6 m oberhalb des Rauchgasentnahmestutzens.

Der reguläre Meßbetrieb im Feldversuch verlief über 48 Stunden und gliederte sich in 6 Meßzyklen mit einer Dauer von jeweils 8 Stunden. In der *Gasphase* unterlagen dabei hauptsächlich die organischen Substanzen polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Biphenyle (PCB) rein- und rohgasseitig einer analytischen Überwachung.

Zur Bestimmung des *Aufnahmevermögens des Kokes* wurden am Ende des Versuchsbetriebs Koksproben entnommen. Die Koksproben setzen sich aus Sammelp Proben von der Oberfläche des Koksбетtes, Schichtproben zur Wiedergabe des Tiefenprofils sowie Mischproben über dem Tiefenprofil zusammen.

Zur Überwachung der Abscheidung saurer Gasbestandteile in der *Wasserphase* wurden die pH-Werte sowie die Chlorid- und Sulfatkonzentrationen im Kreislaufwasser und im Wasser des Reaktorsumpfes regelmäßig bestimmt. Die Kontrolle der Ionenkonzentrationen im Wasser stellt eine wesentliche Voraussetzung für einen zuverlässigen Betrieb des Naßaktivkoksadsorbers dar. So muß sichergestellt werden, daß vor allem die Löslichkeitsprodukte von Calciumsulfat, Calciumcarbonat bzw. Natriumhydrogencarbonat nicht überschritten werden, um ein Zusetzen der Aktivkoksschüttung als Folge von Fällungsreaktionen zu vermeiden.

Da zudem der Stoffübergang der Testsubstanzen aus der Gasphase an den festen Aktivkoks über die flüssige Phase erfolgt, können analytische Untersuchungen der wäßrigen Phase wichtige Grundlagen zum Verständnis der Abscheidemechanismen liefern.

Zusätzlich wurden die wesentlichen Betriebsdaten halbstündlich protokolliert.

## 6.4 Beschreibung der analytischen Methodiken

### 6.4.1 Analytik der Gasphase

Die Ermittlung der Konzentrationen von Naphthalin, Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff erfolgt im Luftkreislauf hauptsächlich mit On-line-Analyseverfahren. Zu Kontrollzwecken werden diese Substanzen in regelmäßigen Zeitabständen auch off line analysiert. Die Konzentration von Hexachlorbenzol im Technikumsbetrieb sowie von PCDD/F, PCB und PAK im Feldversuch können nur mittels einer Off-line-Methode bestimmt werden.

### **Off-line-Bestimmung anorganischer Gasbestandteile (Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff)**

In den Probenahmestutzen der Anlage befinden sich zwei Gasentnahmesonden. Zur Probenahme von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid wird an diese Sonden ein System aus drei hintereinander geschalteten Waschflaschen angeschlossen. Sie enthalten jeweils 60 ml Absorptionsflüssigkeit. Die Probenahmedauer beträgt 30 Minuten bei einem Teilvolumenstrom von ca. 10 l/min. Als Sorptionsmittel für Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff wird Natronlauge (0,5 M) vorgelegt.

Im Anschluß an die Probenahme werden die Sorptionsmittel aus den drei Waschflaschen jeweils quantitativ vereinigt und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Die Bestimmung der Anionen erfolgt nach DIN 38405 Teil 19 und Teil 20 (DEV D19 und D20) mittels Ionenchromatographie.

### **Off-line-Bestimmung organischer Gasbestandteile (Naphthalin, HCB)**

Die Probenahmen im Rein- und Rohgas sind in Anlehnung an die VDI-Richtlinien Nr. 3868, Blatt 2, und Nr. 3499, Blatt 2, durchgeführt worden. Die Gasproben wurden off line über die Probenahmestutzen auf der Roh- und auf der Reingasseite der Versuchsanlage entnommen.

Die Probenahmeapparatur für die Gasanalysen auf organische Komponenten besteht aus einem wassergekühlten Glaskühler mit nachgeschaltetem Kondensatabscheider. Daran schließen sich zwei in Reihe geschaltete Glaskartuschen an, gefüllt mit jeweils ca. 10 g Feststoffadsorbens XAD-4. Es folgt die Pumpeneinheit. Die Probenahmedauer beträgt 120 Minuten auf der Reingasseite und 60 Minuten auf der Rohgasseite bei einem Teilvolumenstrom von jeweils ca. 12 l/min.

Nach der Probenahme werden die beladenen XAD-Portionen im Soxhletapparat mit jeweils 250 ml Hexan extrahiert. Dem Extraktionsmittel werden jeweils 250 ng Pentachlorbenzol als interner Standard für Hexachlorbenzol zugesetzt. Die Dauer des Extraktionsvorganges beträgt 24 Stunden. Der Hexanextrakt wird am Rotationsverdampfer auf einige Milliliter aufkonzentriert und anschließend unter einem Stickstoffstrom im GC-Probefläschchen auf ca. 500 µl eingeeengt und gaschromatographisch bestimmt.

Die Bestimmung von Hexachlorbenzol erfolgt am GC-MS mit Pentachlorbenzol als internem Standard. Naphthalin wird am GC-FID mit externen Standards bestimmt.

### **Off-line-Bestimmung organischer Gasbestandteile (PCDD/F, PAK, PCB)**

Die Meßstellen wurden weitgehend nach den Anforderungen der VDI-Richtlinie Nr. 2066 eingerichtet. Die Bestimmung erfolgte in Anlehnung an VDI-Richtlinie Nr. 3499, Blatt 2, „Messen von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Dibenz(o,p)dioxinen (PCDD) -Filter-Kühler-Methode-“.

Nach diesen Richtlinien wurde ebenfalls die Bestimmung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) durchgeführt. Die Probenahme der PAK und der PCDD/F erfolgte gleichzeitig. Der Extrakt zur Analyse der PAK ergab sich aus der Probenaufbereitung für die PCDD/F-Bestimmung.

Die Bestimmung der PCB erfolgte nach VDI-Richtlinie 3499, Blatt 2, Vorentwurf „Messen von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Dibenzo(p)dioxinen (PCDD) in Emissionen industrieller Anlagen - Kondensationsmethode -“.

### **On-line-Probenahme**

Der zu analysierende Gasstrom wird durch einen Gassammelblock (M&C Products Analysetechnik GmbH, Gasentnahmesonde Typ SP 2000-H mit außenliegendem Filterelement Typ 2-2K 150) aus dem Kreislaufgasstrom ausgekoppelt und über eine beheizte Leitung (M&C Products Analysetechnik GmbH, elektrisch beheizte Entnahmeleitung Typ 4M6/8, PTFE-Schlauch DN 6/8 mm) zu einem beheizten Gasverteilerblock (M&C Products Analysetechnik GmbH, elektrisch beheizter Gasverteilerblock, 1 \* Gaseingang, 3 \* Gasausgang) geführt. Hier wird der Gasstrom in zwei Teilströme aufgeteilt.

Ein Teilstrom wird zum FID (AIRMOTEC, CHROMADET mit Flammenionisationsdetektor) zur Ermittlung des Gesamtkohlenstoffgehaltes geleitet. Der zweite Teilstrom wird in das SO<sub>2</sub>/HCl-Analysegerät (WÖSTHOFF, Mikrogas-SO<sub>2</sub> + HCl Typ MA) eingespeist.

Für die Entnahme und Aufteilung des Probegasstroms werden auf der Roh- und Reingasseite jeweils identische Systeme eingesetzt, so daß jedem Analysegerät jeweils die Teilströme von Roh- und Reingasseite zugeführt werden können. An das FID können beide Ströme direkt angeschlossen werden; die Umschaltung von Roh- auf Reinganalytik erfolgt am Gerät. Bei dem SO<sub>2</sub>/HCl-Analysator muß manuell der Probenahmeschlauch des Geräts in den entsprechenden Abgang des Gasverteilerblocks montiert werden.

### **On-line-Analytik anorganischer Gasbestandteile (Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff)**

Der SO<sub>2</sub>/HCl-Analysator der Firma WÖSTHOFF ermittelt nach einem chemisch-physikalischen Meßprinzip den Summenwert der SO<sub>2</sub>- und HCl-Konzentration und wandelt diesen in ein 4-20 mA-Normsignal um, welches vom Meßwerterfassungssystem registriert und zur Anzeige gebracht wird.

Das zu analysierende Gas wird vor Eintritt in das Analysegerät durch einen beheizten Filterblock geführt. In diesem kann das Gas optional durch ein Kondensationsfilter geleitet werden, das selektiv HCl aus dem Rauchgasprobenstrom abscheidet, so daß in das Analysegerät nur noch ein SO<sub>2</sub>-haltiger Gasstrom eintritt. Das Analysegerät ermittelt in diesem Fall einzig einen Wert für die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Gas. Durch Bildung von Konzentrationsdifferenzen aufgrund von Messungen mit und ohne Kondensationsfilter kann die HCl-Konzentration ermittelt werden.

Das Umschalten von Messungen mit und ohne Kondensationsfilter erfolgt manuell durch Betätigen der Ventile am beheizten Filterblock.

### **On-line-Analytik organischer Gasbestandteile (Naphthalin)**

Naphthalin wird über eine quasikontinuierliche Summenmessung von Kohlenwasserstoffen durch den direktanzeigenden Gasanalysator CHROMADET bestimmt. Um die physikalischen Meßgrößen in ein elektrisches Signal umzuwandeln, wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Das Meßsignal wird mittels eines Rechners (BORWIN-Software) ausgewertet, zur Anzeige gebracht und registriert.

Der angezeigte Wert entspricht dem Gesamtkohlenstoffgehalt nicht voroxidiertes Kohlenstoffatome im Gas und muß daher stöchiometrisch korrigiert werden, um Konzentrationsangaben in der Einheit  $\text{mg}/\text{N}_T \cdot \text{m}^3$  zu gewinnen.

Für den Fall, daß sich noch weitere organische Substanzen mit nicht voroxidierten Kohlenstoffatomen im Gas befinden, muß der angezeigte Gesamtkohlenstoffwert um die Konzentration dieser organischen Substanzen korrigiert werden.

#### 6.4.2 Analytik der Koksproben

##### Bestimmung anorganischer Parameter ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{C}_{\text{anorg}}$ )

Der Aufschluß erfolgt für alle Koks- und Kohleproben (Einwaage ca. 3 g) mit 20 ml 65 %iger Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und 6 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Die Bestimmung der Metalle Calcium und Natrium wird nach DIN 38406 Teil 22 (DEV E22) mittels ICP-AES durchgeführt. Die Ermittlung der Sulfatkonzentration erfolgt über eine Schwefelbestimmung nach DIN 38406 Teil 22 (DEV E22) mittels ICP-OES; Chloride werden photometrisch bestimmt.

##### Bestimmung organischer Parameter (Naphthalin, Hexachlorbenzol)

Ca. 20 g Aktivkoks bzw. 30 g Aktivkohle jeder Probe werden über Nacht an der Luft getrocknet und im Soxhletapparat mit je 250 ml Hexan extrahiert. Dem Extraktionsmittel werden 10  $\mu\text{g}$  Fluoren als interner Standard zugesetzt. Die Dauer des Extraktionsvorganges beträgt 24 Stunden. Der Hexanextrakt wird am Rotationsverdampfer auf einige Milliliter aufkonzentriert und anschließend unter einem Stickstoffstrom im GC-Probefläschchen auf ca. 1 ml eingengt.

Die Hexachlorbenzol- und Naphthalinkonzentrationen werden gaschromatographisch am GC-MS mit Fluoren als internem Standard gemessen.

#### 6.4.3 Analytik des Wassers

Calcium- und Natriumkonzentrationen werden nach DIN 38406 Teil 22 (DEV E22) mittels ICP-OES ermittelt. Die Bestimmung der Anionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) erfolgt nach DIN 38405 Teil 19 und Teil 20 (DEV D19 und D20) mittels Ionenchromatographie.

Die Ermittlung der Konzentration anorganischen Kohlenstoffs wird mittels Feststoff-TOC durchgeführt.

### 6.5 Auswertung der Meßergebnisse

#### 6.5.1 Verbleib der Substanzen in der Gasphase

In dieser Arbeit wird als ein Maß für die Beurteilung des Adsorptionsvermögens des Aktivkoks der Abscheidegrad einer Substanz herangezogen. Er ist wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{c_{i,roh} - c_{i,rein}}{c_{i,roh}} \cdot 100\% \quad (6-1)$$

mit:  $\alpha$  Abscheidegrad,  
 $c_{i,roh}$  Konzentration der Substanz i im Rohgas und  
 $c_{i,rein}$  Konzentration der Substanz i im Reingas.

Wird der Abscheidegrad als Funktion der Zeit dargestellt, so ergibt sich die Durchbruchskurve eines Adsorbers am Ort des Betaustritts.

### 6.5.2 Verbleib der Substanzen im Reaktor

Um einen umfassenden Einblick in die Abscheidemechanismen zu erhalten, wird für die ausgewählten Substanzen jedoch nicht nur der Abscheidegrad, sondern auch das Konzentrationsprofil in den Aktivkoksschüttungen ermittelt. Darüber hinaus werden für jede der Testsubstanzen Gesamtbilanzen erstellt, anhand derer die Abscheidevorgänge überprüft und bewertet werden können. Aufgrund der im Rauchgas vorliegenden Schwankungen der Konzentrationen der Bestandteile sowie der Zusammensetzung kann eine geschlossene Bilanzierung nur für die Technikumsversuche sinnvoll durchgeführt werden.

Die Erstellung der Gesamtbilanz für jede der zugeführten Testsubstanzen macht eine Betrachtung sämtlicher Quellen und Senken notwendig. Die Sublimatoren, die Gasflaschen und die Frischwasserzufuhr können dabei als Quellen, der Aktivkoks der Schüttungen, die Wandungen der Anlage, der abgeführte Gasstrom und die Flüssigkeitsausschleusung als Senken angesehen werden. Die Gleichung (6-3) stellt die mathematische Formulierung der Gesamtbilanz dar. Die Bilanz der Komponente i um den Naßaktivkoksadsorber für die gesamte Versuchsdauer  $\Delta t$  lautet demnach:

$$m_{i,eingesetzt} = \Delta m_{i,Wand} + \Delta m_{i,Aktivkoks} + \Delta m_{i,Fluessigkeit} + \Delta m_{i,Filter} + m_{i,ausgeschleust} \quad (6-2)$$

Die Einzelterme können auf unterschiedliche Art und Weise bestimmt werden. Die eingesetzte Stoffmenge  $m_{i, eingesetzt}$  kann entweder aus der Massendifferenz des Sublimators bzw. der Gasflasche vor und nach dem Versuchsbetrieb oder durch die Integration des Produktes aus Volumenstrom und Konzentrationsdifferenz zwischen Roh- und Reingasseite ermittelt werden. Im letzteren Fall können sowohl die online (HCl, SO<sub>2</sub>) als auch die off line (HCl, SO<sub>2</sub>, HCB, Naphthalin) gemessenen Konzentrationsdaten als Grundlage dienen

$$m_{i,eingesetzt} = \int_{Start}^{Ende} \dot{V}_{Gas} \cdot (c_{i,roh} - c_{i,rein}) dt \quad (6-3)$$

Die Genauigkeit des Terms  $m_{i, eingesetzt}$  ist über die Bestimmung der Massendifferenz am höchsten, da lediglich Wiegefehler auftreten können, die deutlich geringer als diejenigen Fehler ausfallen, die bei der Berechnung des Terms aus Gaskonzentrationen zu erwarten sind. Zudem müssen bei der Bildung der Massendifferenz keine Stillstandszeiten der Anlage und keine Volumenstromschwankungen berücksichtigt werden.

Die Stoffmengen, die aus dem Gas an den Wänden abgeschieden werden, lassen sich über das Produkt der Wandbeladungsdifferenz vor und nach dem Dauerversuch und der Wandfläche abschätzen

$$\begin{aligned}\Delta m_{i,Wand} &= A_{Wand,Rohgas} \cdot \Delta X_{i,Wand,Rohgas} \\ &+ A_{Wand,Reingas} \cdot \Delta X_{i,Wand,Reingas} \\ &+ A_{Wand,Fluessigkeit} \cdot \Delta X_{i,Wand,Fluessigkeit}\end{aligned}\quad (6-4)$$

Die Wandbeladung konnte durch entsprechende Referenzproben, die in den Reaktor für die Dauer des Versuches eingebracht wurden, ermittelt werden.

Die im Aktivkoks des Naaktivkoksadsorbers abgeschiedene Stoffmenge setzt sich aus der Masse der einzelnen Schüttungen, multipliziert mit den Differenzbeladungen des Aktivkoks vor und nach dem Versuch, zusammen

$$\Delta m_{i,Aktivkoks} = \sum_{j=1}^3 m_{Aktivkoks,j} \cdot \Delta x_{i,Aktivkoks,j} \quad (6-5)$$

Der sich in der flüssigen Phase befindliche Mengenanteil der Komponente  $i$   $m_{i,Fluessigkeit}$  wird durch einen Term, der die Konzentrationsdifferenz in der Flüssigkeit berücksichtigt, beschrieben

$$\Delta m_{i,Fluessigkeit} = m_{Fluessigkeit} \cdot \Delta x_{i,Fluessigkeit} \quad (6-6)$$

Der Term  $\Delta m_{i,Filter}$  erfaßt die Beladung des in der Gasausschleusung positionierten und mit der Komponente  $i$  beaufschlagten Aktivkohlefilters

$$\Delta m_{i,Filter} = m_{Aktivkohle} \cdot \Delta x_{i,Aktivkohle} \quad (6-7)$$

Der Ausdruck  $m_{i,Ausschleusung}$  gibt Auskunft darüber, welche Stoffmenge der Komponente  $i$  während der Versuchsdauer mit der ausgeschleusten Flüssigkeit und dem ausgeschleusten Gasstrom ausgetragen wird. Dabei müssen besonders die über die Flüssigkeitsausschleusung in Form von  $Cl^-$  und  $SO_4^{2-}$ -Ionen entfernten Stoffmengen von  $HCl$  und  $SO_2$  berücksichtigt werden

$$\begin{aligned}m_{i,ausgeschleust} &= \int_{Start}^{Ende} \dot{V}_{Gas,Ausschleusung} \cdot c_{i,hinter Filter} dt \\ &+ \int_{Start}^{Ende} \dot{V}_{Fluessigkeit,Ausschleusung} \cdot c_{i,Kreislaufwasser} dt.\end{aligned}\quad (6-8)$$

In Tab. 6-4 sind die Anlagen- und Betriebsdaten aufgeführt, die den Bilanzierungsrechnungen zugrunde gelegt werden:

Die Bestimmung der Einzelterme aus Gleichung 6-2 erfolgt auf Basis unterschiedlichster Messungen, deren Ergebniswerte mit Fehlern behaftet sind. Diese Fehler resultieren aus der

Wahl des Probenahmeortes (Liegt eine repräsentativ ausgewählte Probenahmestelle vor?), des Probenahmezeitpunkts (Liegen repräsentative Informationen aus dem Versuchszeitraum vor?), der eigentlichen Probenahme (Beeinflußt die Probenahme das Meßergebnis?) und der Analytik (Ist das Analyseverfahren geeignet und liefert es exakte Ergebnisse?). Eine Fehleranalyse hat ergeben, daß vor allem der Konzentrationsbestimmung im Koks und der Bestimmung von Volumenströmen und Konzentrationen im Gas- und Flüssigkeitskreislauf besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Es ist jedoch beispielsweise nicht notwendig, eine hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der an Wandflächen adsorbierten Testsubstanzen anzustreben, da diese Terme nur einen sehr geringen Beitrag zum Bilanzausgleich liefern.

Tab. 6-4 Ausgewählte Anlagen- und Betriebsdaten

| Parameter                                                     | Zahlenwert                                                   |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Wandfläche Rohgasseite                                        | 14,1 m <sup>2</sup>                                          |
| Wandfläche Reingasseite                                       | 7,7 m <sup>2</sup>                                           |
| Benetzte Wandfläche                                           | 1,2 m <sup>2</sup>                                           |
| Gasvolumenstrom                                               | 1154 m <sup>3</sup> /h; 660 N <sub>t</sub> m <sup>3</sup> /h |
| Ausgeschleuster Gasstrom                                      | 0,775 N <sub>t</sub> m <sup>3</sup> /h                       |
| Masse Aktivkoks obere Horde                                   | 60,135 kg                                                    |
| Masse Aktivkoks mittlere Horde                                | 60,275 kg                                                    |
| Masse Aktivkoks untere Horde                                  | 60,440 kg                                                    |
| insgesamt ausgetauschte Wassermenge während der Versuchsdauer | 108255 l                                                     |
| Masse Aktivkohle im Filter                                    | 2,604 kg                                                     |

## 7 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse aus den Untersuchungen zu den gaseitigen Abscheidegraden und zum Aufnahmevermögens des Kokes hinsichtlich organischer und saurer Substanzen vorgestellt. Anschließend werden die experimentellen Befunde mit den Modellrechnungen verglichen, die Ergebnisse diskutiert und Verfahrensperspektiven aufgezeigt.

### 7.1 Abscheidung organischer Substanzen

#### 7.1.1 Gaseitige Abscheidegrade organischer Substanzen

In Abb. 7-1 sind für den Naßaktivkoksadsorber die Abscheidegrade bezüglich der organischen Testsubstanzen grafisch dargestellt. Die zugehörige Tabelle mit sämtlichen Einzelwerten kann dem Anhang entnommen werden.

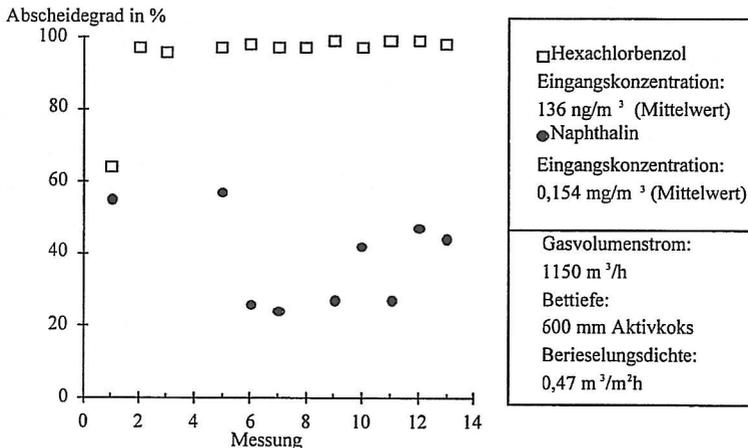


Abb. 7-1 Gaseitige Abscheidegrade von Naphthalin und Hexachlorbenzol

Die gemessenen Eintrittskonzentrationen von Naphthalin lagen in einem Bereich von 0,1 bis 0,2 mg/Nm<sup>3</sup>. Der Abscheidegrad für Naphthalin erreicht in diesem Konzentrationsbereich Werte zwischen 25 und 57 % an.

Die gemessenen Konzentrationen der Testsubstanz Hexachlorbenzol liegen im Mittel bei 136 ng/Nm<sup>3</sup> im Rohgas (Eintritt) und 2,5 ng/Nm<sup>3</sup> im Reingas. Die resultierenden Abscheidegrade nehmen für Hexachlorbenzol deutlich höhere Werte als die von Naphthalin an und liegen zwischen 96 und 99 %.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Abscheidegrades von der Eingangskonzentration wurde für Hexachlorbenzol zudem eine Konzentration von ca.  $550 \text{ ng/N}_T\text{m}^3$  im Rohgas eingestellt. Im Reingas ergab sich eine Konzentration von  $7 \text{ ng/N}_T\text{m}^3$ . Ein nennenswerter Einfluß der Eintrittskonzentration auf den Abscheidegrad konnte jedoch nicht erkannt werden. Nur bei einer Messung mit einer Eintrittskonzentration von  $14,7 \text{ ng/N}_T\text{m}^3$  wurde lediglich ein Abscheidegrad von 64 % erreicht.

### 7.1.2 Aufnahmevermögen des Aktivkoks für organische Substanzen

In dem aus drei übereinanderliegenden Schüttungen aufgebauten Naßaktivkoksadsorber reichert sich Naphthalin in allen drei Aktivkoksschüttungen an, wobei die Beladung von der oberen zur unteren Schüttung deutlich abnimmt. Die Adsorption von Hexachlorbenzol erfolgt dagegen fast ausschließlich in der oberen Schüttung.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind die Analysewerte von Naphthalin und Hexachlorbenzol in den Diagrammen Abb. 7-2 graphisch dargestellt.

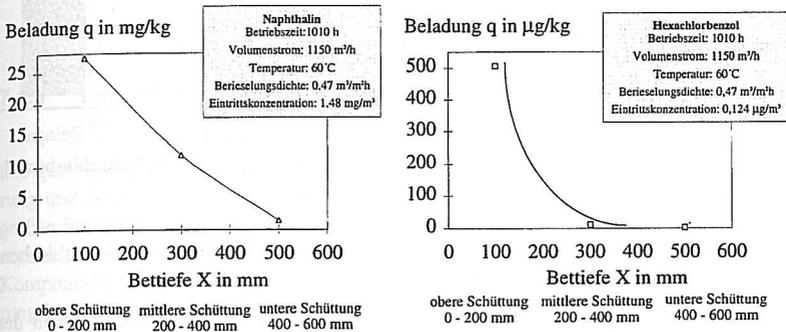


Abb. 7-2 Beladung des Aktivkoks mit Naphthalin (links) und Hexachlorbenzol (rechts) nach einer Betriebszeit von 1010 h

### 7.1.3 Aufnahmevermögen der Flüssigkeit für organische Substanzen

Die in den Technikumsversuchen eingesetzten Testsubstanzen Naphthalin und Hexachlorbenzol sind im Wasser nicht nachweisbar.

### 7.1.4 Auswertung der experimentellen Untersuchungen und Bilanzierung der Testsubstanzen Hexachlorbenzol und Naphthalin

Grundlage einer Aufklärung der Abscheidemechanismen bildet der Nachweis des Verbleibs der eingebrachten Substanzen in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase. Die Roh- und Reingaskonzentrationen von Naphthalin und Hexachlorbenzol werden off line gemessen. Mit Hilfe dieser Off-line-Werte lassen sich die eingesetzten Mengen von Naphthalin und Hexachlorbenzol abschätzen.

Gestützt durch die Off-line-Analytik kann eine Mengenverteilung der eingebrachten Substanzen auf die drei Phasen angegeben werden. Abb. 7-3 zeigt in einer schematischen Darstellung

die resultierende Stoffmengenverteilung vor und hinter dem Naßaktivkoksadsorber. Der Auftragung liegen die über dem Versuchszeitraum gemittelten Gaskonzentrationen zugrunde. Dabei wird angenommen, daß die Substanzmenge, die im austretenden Gasstrom nicht mehr wiedergefunden wird, im Koks abgeschieden wird. Darüber hinaus wird die sehr gute Abscheidung des Hexachlorbenzols gegenüber der schlechteren Abscheidung von Naphthalin deutlich.

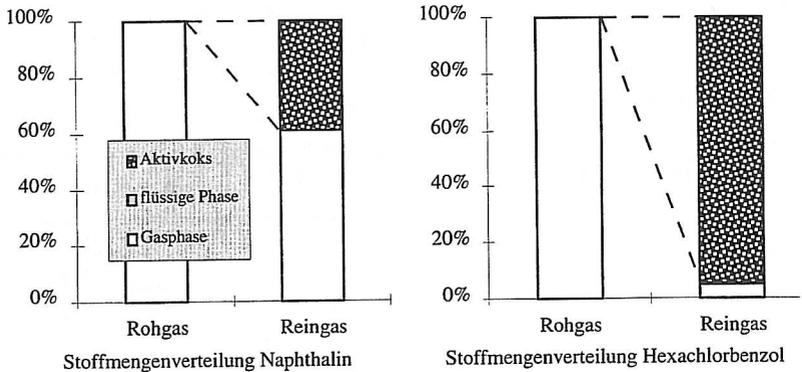


Abb. 7-3 Darstellung der Stoffmengenverteilung von Naphthalin (links) und Hexachlorbenzol (rechts) auf die drei Phasen

In Tab. 7-1 sind die Ergebnisse dieser Bilanzierungsbetrachtungen angegeben. Neben den zudosierten Mengen werden die vom Koks, den Wandungen und dem Flüssigkeitsinhalt zurückgehaltenen oder freigesetzten Mengen dargestellt und die Bilanzabweichung bestimmt. Bei Naphthalin besteht zusätzlich zu der Off-line-Analytik die Möglichkeit, die zudosierte Menge aus einer Wägung des Sublimators vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende zu bestimmen. Diese Möglichkeit ist bei Hexachlorbenzol wegen der geringen zu desublimierenden Menge nicht gegeben.

Tab. 7-1 zeigt, daß der Verbleib von Naphthalin nicht zweifelsfrei geklärt werden kann. Es wird zwar der Beweis erbracht, daß Naphthalin in den Luftkreislauf eingebracht wird und es nur in geringem Umfang die Anlage verläßt bzw. an anderer Stelle akkumuliert. Naphthalin geht jedoch möglicherweise irreversible Bindungen zur Aktivkoksmatrix ein, so daß deshalb der zur Analytik erforderliche Extraktionsschritt unvollständig abläuft und folglich die Wiederfindungsrate von Naphthalin im Aktivkoks niedrig ist.

Im Gegensatz dazu kann trotz eines äußerst niedrigen Inputs von nur 74 mg der Verbleib von Hexachlorbenzol vergleichsweise gut geklärt werden. Immerhin können im Koks 31 mg Hexachlorbenzol nachgewiesen werden, so daß 43 % der eingebrachten Menge wiedergefunden werden.

Tab. 7-1 Bilanzergebnisse für Naphthalin und Hexachlorbenzol

|                                                    | Vorzeichen | Naphthalin [g] | Hexachlorbenzol [mg] |
|----------------------------------------------------|------------|----------------|----------------------|
| zudosierte Menge, ermittelt aus Wägung             |            | 60,3           | -                    |
| zudosierte Menge, ermittelt mit Off-line-Messungen |            | 36,2           | 74                   |
| Zufuhr durch Frischwasser                          | +          | .1             | .1                   |
| Abfuhr durch Wasserausschleusung                   | -          | .1             | < 0,325              |
| Abfuhr durch Gasausschleusung                      | -          | < 0,060        | < 0,0074             |
| Akkumulation im Aktivkoks                          | -          | 2,4            | 31,1                 |
| Akkumulation in der Aktivkohle                     | -          | 0,00003        | 0,015                |
| Akkumulation an Wandungen                          | -          | < 0,00046      | < 0,023              |
| Bilanzabweichung (Wägung)                          |            | 57,9           | -                    |
| Bilanzabweichung (Off-line-Werte)                  |            | -              | 42,9                 |

### 7.1.5 Schlußfolgerungen zum Sorptionsmechanismus organischer Substanzen

Die geschilderten Ergebnisse bestätigen die phänomenologischen Erkenntnisse der Modellierung und lassen für die beiden Stoffe Naphthalin und Hexachlorbenzol die unterschiedlich großen Stoffübergangswiderstände bezüglich der Sorption aus der Gasphase an den Aktivkoks erkennen. Hinsichtlich der Sorption von Hexachlorbenzol wirkt sich die zusätzliche Komponente Wasser nicht nachteilig auf das Abscheidevermögen aus, so daß die Eliminierung bereits vollständig in der oberen Schüttung stattfindet und hohe gaseitige Abscheidegrade ermittelt werden. Da die Wiederfindungsrate für Hexachlorbenzol im Koks wesentlich höher ist als die von Naphthalin, kann weiterhin angenommen werden, daß die Adsorption vorwiegend auf physikalischen Mechanismen beruht.

Völlig anders stellen sich die Verhältnisse für Naphthalin dar. Es werden gaseitige Abscheidegrade von maximal 57 % ermittelt, und das Konzentrationsprofil im Aktivkoks verläuft wesentlich flacher als das von Hexachlorbenzol. Bei Naphthalin ist der Stoffübergang von der Gasphase in die Flüssigphase und von der Flüssigphase an den Aktivkoks limitiert, so daß ein Teil der Naphthalinfracht mit dem Luftstrom und dem Kreislaufwasser in die mittlere und die untere Schüttschicht transportiert und dort abgeschieden wird. Im Betrieb muß daher mit einem Durchbruch dieses Rauchgasinhaltsstoffes gerechnet werden.

Für polyaromatische Kohlenwasserstoffe müssen daher Stofftransportlimitierungen vermutet werden, die - aufgrund der unpolaren Struktur von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen - ihre Ursache möglicherweise in dem niedrigen Diffusionskoeffizienten im elektrolytreichen

<sup>1</sup>nicht nachweisbar

Wasserkreislauf haben. Da die Wiederfindungsrate für Naphthalin im Koks sehr gering ist, scheint die Abtrennung vorwiegend auf chemisorptiven Mechanismen zu beruhen.

## 7.2 Abscheidung anorganischer Substanzen

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der Feld- und Technikumsversuche zu gaseitigen Abscheidegraden, zum Aufnahmevermögen des nassen Aktivkokses und zum Verbleib der sauren Rauchgasbestandteile bzw. der Testsubstanzen Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Chlorwasserstoff (HCl) in der flüssigen Phase vorgestellt.

### 7.2.1 Gaseitige Abscheidegrade anorganischer Substanzen

In Tab. 7-2 werden die Wochenmittelwerte der on line ermittelten Roh- und Reingaskonzentrationen für HCl und SO<sub>2</sub> genannt. Zusätzlich zu den On-line-Messungen wurden stichprobenartige Gasproben der Roh- und der Reingasseite entnommen und im Labor auf saure Bestandteile untersucht. Die Befunde dieser Off-line-Analysen sind in Tab. 7-3 aufgeführt.

Die Wochenmittelwerte der Rohgaskonzentrationen bewegen sich in engen Grenzen um die Gesamtmittelwerte von 6,6 mg/N<sub>t</sub>m<sup>3</sup> (HCl) und 25,3 mg/N<sub>t</sub>m<sup>3</sup> (SO<sub>2</sub>).

Die on line bestimmten Konzentrationswerte für die Reingasseite lagen während der gesamten Versuchsdauer unterhalb der Nachweisgrenzen von 0,2 mg/N<sub>t</sub>m<sup>3</sup> (HCl) bzw. 0,3 mg/N<sub>t</sub>m<sup>3</sup> (SO<sub>2</sub>). Der von der Firma WÖSTHOFF genannte maximal auftretende relative Fehler beträgt 1,5 %. Daraus ergibt sich für die sauren Rauchgasbestandteile ein Abscheidegrad > 96,5 % für Chlorwasserstoff bzw. > 98,5 % für Schwefeldioxid.

Die Mittelwerte der off line bestimmten Rohgaskonzentrationen liegen mit 19,3 mg/N<sub>t</sub>m<sup>3</sup> (HCl) bzw. 37,5 mg/N<sub>t</sub>m<sup>3</sup> (SO<sub>2</sub>) deutlich höher als die On-line-Analyseergebnisse.

Tab. 7-2 On-line-Analysewerte der HCl- und SO<sub>2</sub>-Gaskonzentrationen

| Messung | HCl-Konzentration<br>[mg/N <sub>t</sub> m <sup>3</sup> ] |         | SO <sub>2</sub> -Konzentration<br>[mg/N <sub>t</sub> m <sup>3</sup> ] |         |
|---------|----------------------------------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------|---------|
|         | Rohgas                                                   | Reingas | Rohgas                                                                | Reingas |
| 1       | 6,6                                                      | < 0,2   | 24,0                                                                  | < 0,3   |
| 2       | 8,2                                                      | < 0,2   | 24,4                                                                  | < 0,3   |
| 3       | 6,6                                                      | < 0,2   | 26,5                                                                  | < 0,3   |
| 4       | 5,8                                                      | < 0,2   | 25,1                                                                  | < 0,3   |
| 5       | 6,1                                                      | < 0,2   | 25,1                                                                  | < 0,3   |
| 6       | 6,0                                                      | < 0,2   | 26,7                                                                  | < 0,3   |

Auf Basis dieser Analysen ergeben sich mit lediglich einer Ausnahme für Chlorwasserstoff Abscheidegrade zwischen 67 und 73 %. Die Abscheidegrade für Schwefeldioxid liegen wie bei den On-line-Messungen immer über 96 %.

Tab. 7-3 Off-line-Analysewerte der HCl- und SO<sub>2</sub>-Gaskonzentrationen

| Messung | HCl-Konzentration<br>[mg/N <sub>r</sub> ,m <sup>3</sup> ] |         | SO <sub>2</sub> -Konzentration<br>[mg/N <sub>r</sub> ,m <sup>3</sup> ] |         |
|---------|-----------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------|---------|
|         | Rohgas                                                    | Reingas | Rohgas                                                                 | Reingas |
| 1       | 30                                                        |         | 72                                                                     |         |
| 2       | 11                                                        | 7,3     | 37                                                                     | 1,3     |
| 3       | 15                                                        | 4,6     | 34                                                                     | < 0,1   |
| 4       | 30                                                        | 8,1     | 29                                                                     | < 0,1   |
| 5       | 12                                                        | 3,6     | 25                                                                     | < 0,1   |
| 6       | 18                                                        | 6,0     | 28                                                                     | < 0,1   |

Beim Vergleich der beiden Methoden On-line- und Off-line-Messung rückt die besondere Problematik der Herkunft experimenteller Analysedaten in den Vordergrund. Obwohl beide Methoden wissenschaftlich abgesichert und nach den entsprechenden Richtlinien durchgeführt werden, zeigen sich erhebliche Diskrepanzen.

Kontrollmessungen der Gaskonzentrationen zwischen den einzelnen Schütt-schichten ergaben, daß der Stoffübergang der sauren Gaskomponenten in die wäßrige Phase weitgehend in der obersten Schüttung vollzogen wird. Tab. 7-4 zeigt die ermittelten Konzentrationen.

Tab. 7-4 HCl- und SO<sub>2</sub>-Rohgaskonzentrationen zwischen erster und zweiter Schütt-schicht

| Kontrollmessung | HCl-Konzentration<br>[mg/N <sub>r</sub> ,m <sup>3</sup> ] |                        | SO <sub>2</sub> -Konzentration<br>[mg/N <sub>r</sub> ,m <sup>3</sup> ] |                        |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------|
|                 | Rohgas                                                    | nach 1. Schütt-schicht | Rohgas                                                                 | nach 1. Schütt-schicht |
|                 | 4,25                                                      | < 0,2                  | 27,6                                                                   | < 0,3                  |

## 7.2.2 Aufnahmevermögen des Aktivkokes für anorganische Substanzen

Die Ergebnisse der Koksanalysen werden anhand von Darstellungen, in denen die Beladung des Kokes mit Sulfaten und Chloriden in Abhängigkeit vom jeweiligen Schüttungshorizont aufgetragen ist, vorgestellt.

### Aufnahmevermögen für Sulfate

Die beiden Diagramme in Abb. 7-4 zeigen die Beladungen des Aktivkokes mit Sulfaten. Die Analyse des Ausgangszustandes des ausgewaschenen Kokes ergab Beladungen zwischen 5 und 6,3 g Sulfat pro kg Koks.

Die Tiefenprofilproben weisen nach der Hälfte der Versuchszeit (504 Stunden) gegenüber dem Waschkoks eine erhöhte Sulfatbelastung auf. Ursache ist der Stoffübergang von Schwefeldioxid aus der Luft in das Berieselungswasser. Sulfate werden aber im wesentlichen in den obersten Schichten der oberen Schüttung gefunden. Dies läßt sich durch ausgefallene Sulfatverbindungen (z.B. Gips) erklären, die zu Versuchsbeginn aufgrund der Berieselung mit ionenreichem Sumpfwasser entstanden sein können.

Nach Versuchsende ist nur noch im Aktivkoks der oberen Schüttung eine erhöhte Sulfatbelastung feststellbar. Auf der mittleren und unteren Schüttung liegt die Sulfatbelastung in der Größenordnung der Beladung des Waschkokses.

Diese Reduzierung der Werte kann - trotz eines hohen Schwefeldioxidangebots - sowohl auf die Auswaschung des Kokses mit Frischwasser, wie es in der zweiten Versuchshälfte zur Berieselung der oberen Schüttung verwandt wurde, als auch auf die hohen Wasseraus-schleuseraten, wie sie zu diesem Versuchszeitpunkt eingestellt wurden, zurückgeführt werden.

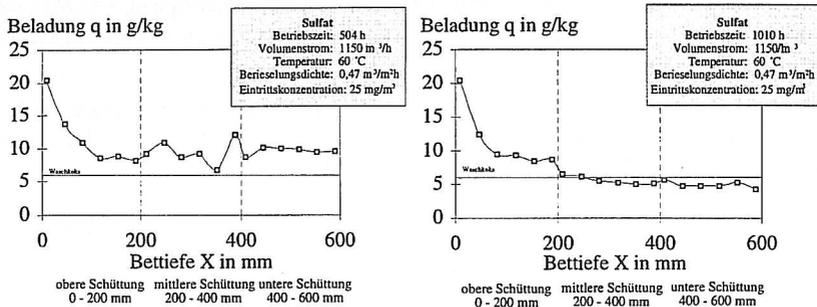


Abb. 7-4 Beladung des Aktivkokses mit Sulfat nach 504 und nach 1010 Betriebsstunden

### Aufnahmevermögen für Chloride

Aus den Diagrammen in Abb. 7-5 gehen die Beladungen des Aktivkokses mit Chloriden hervor.

Gegenüber dem Waschkoks findet in den Koksschüttungen - ebenso wie beim Sulfat - aufgrund des Stoffübergangs aus der Gasphase eine Anreicherung von Chloriden statt. Das im Vergleich zum Sulfat kleinere Konzentrationsniveau korreliert mit dem niedrigeren Chlorwasserstoffkonzentrationsniveau der Gasphase. Auch der Vergleich der Ergebnisse zu Versuchsmitte und zu Versuchsende führt zu vergleichbaren Deutungen.

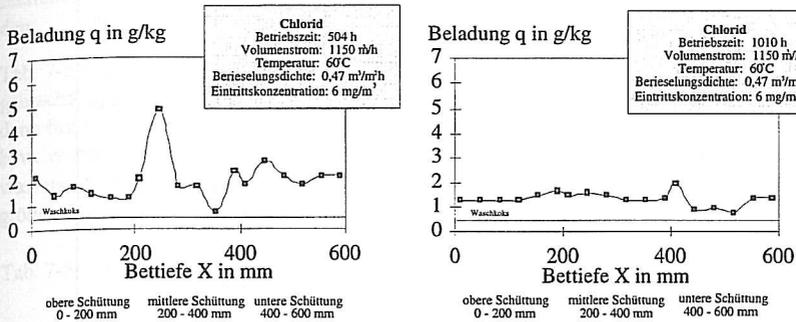


Abb. 7-5 Beladung des Aktivkokes mit Chloriden nach 504 und nach 1010 Betriebsstunden

### 7.2.3 Aufnahmevermögen der Flüssigkeit für anorganische Substanzen

Das Aufnahmevermögen der Flüssigkeit kann anschaulich mittels der Historie des Versuchsaufbaus beschrieben werden.

Aufgrund der Schwefeldioxidabsorption steigt die Sulfatkonzentration im Kreislaufwasser zunächst an, um nach vier Tagen ihr Maximum bei 3790 mg/l zu erreichen. Im weiteren Verlauf fällt die Sulfatkonzentration ab und schwankt um einen Wert von 1700 mg/l.

Auffällig ist die Konzentrationsspitze nach 500 Betriebsstunden. Ursache hierfür sind Calciumcarbonatablagerungen in den Düsen, die einen Berieselungsausfall für die obere Schüttung bewirkten. Schwefeldioxid gelangte deshalb nicht vollständig in die Flüssigphase, sondern wurde vom ausgetrockneten Koks zurückgehalten. Die Wiederinbetriebnahme der oberen Düsen führte dann zu einer Auswaschung des Schwefeldioxids und damit zu hohen Sulfatkonzentrationen im Kreislaufwasser. Nach 600 Betriebsstunden wurde die Versuchsanlage modifiziert. Auf die obere Schüttung wurde statt Kreislaufwasser Frischwasser aufgegeben, um das Zusetzen der Düsen der oberen Schüttung nachhaltig zu vermeiden. Folglich wurden pro Stunde ca. 300 l Kreislaufwasser ausgeschleust. Daraus resultiert ein deutlicher Abfall der Sulfatkonzentration im Kreislaufwasser auf Werte, die im Bereich zwischen 200 und 300 mg/l schwanken.

Der zeitliche Verlauf der Chloridkonzentration weist Parallelen zum Verlauf der Sulfatkonzentration auf und wird daher auf dieselben Ursachen zurückgeführt. Zunächst steigt die Chloridkonzentration auf einen Wert von 1430 mg/l an. Dann stabilisiert sich die Chloridkonzentration auf einem Niveau um 350 mg/l. Nach 500 Stunden erfolgt ein Anstieg auf 650 mg/l, der seine Ursache in dem Ausfall der Bedüsung der oberen Schüttung hat. Nach Wiederinbetriebnahme der Düsen und Erhöhung der Wasserausschleuseraten fällt die Chloridkonzentration auf Werte um 100 mg/l ab und nähert sich damit Beladungen, die auch das Frischwasser aufweist (63 bis 90 mg/l).

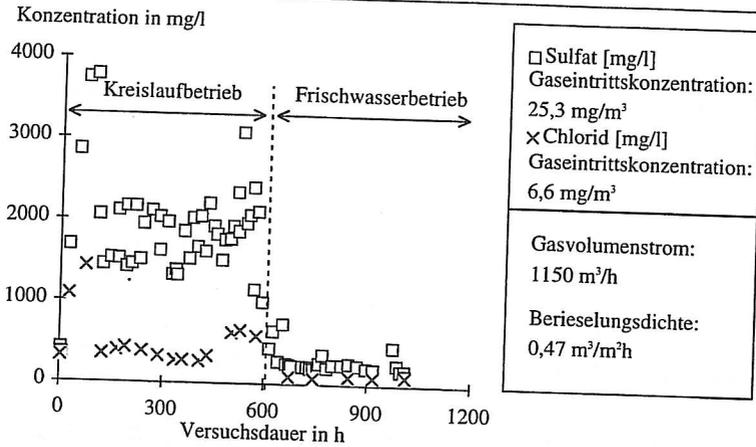


Abb. 7-6 Verlauf der Sulfat- und Chloridkonzentrationen im Kreislaufwasser während des Dauerversuches

#### 7.2.4 Auswertung der experimentellen Untersuchungen und Bilanzierung der Testsubstanzen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

Zur Analyse der Verteilung der Substanzen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff in gasförmigen, flüssigen und festen Phasen der Technikumsanlage werden nachfolgend Sulfat- und Chloridbilanzen erstellt. Im Gegensatz zu den organischen Substanzen, die im Reaktor keinen Stoffumwandlungen unterworfen sind, lassen sich Reaktionsprodukte der eingebrachten anorganischen Substanzen in der wässrigen Phase, im Koks und an den Wandungen des Adsorbers finden. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff bzw. Sulfate und Chloride nicht nur über die Dosiereinrichtungen, sondern auch, allerdings in grenzwertigen Mengen, durch das Frischwasser zugeführt werden. Abb. 7-7 zeigt die resultierende Verteilung der eingebrachten Stoffmengen auf die drei Phasen.

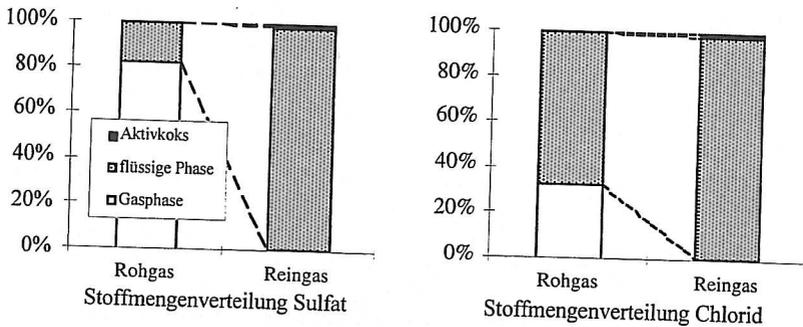


Abb. 7-7 Darstellung der Stoffmengenverteilung von Schwefeldioxid bzw. Sulfaten (links) und Chlorwasserstoff bzw. Chloriden (rechts) auf die drei Phasen

Nach Versuchsende wurden die Schwefeldioxid- und Chlorwasserstoffflasche ausgewogen und die zudosierten Mengen an sauren Gasen berechnet. Dabei ist die Gaskomponente Schwe-

feldioxid mit dem Molekulargewichtsverhältnis von Schwefeldioxid zu Sulfat korrigiert worden.

Tab. 7-5 zeigt, daß der Verbleib von Schwefeldioxid nachvollziehbar ist. Die gasförmig eingebrachte Testsubstanz wird vom Berieselungswasser aufgenommen und verläßt die Anlage dann fast vollständig als Sulfat in flüssiger Phase; nur geringe Anteile werden vom Aktivkoks bzw. von den Wandungen adsorbiert. Eine analoge Aussage kann für die Testsubstanz Chlorwasserstoff getroffen werden. Allerdings muß - im Vergleich zum Schwefeldioxid - eine größere Bilanzabweichung in Kauf genommen werden.

Tab. 7-5 Bilanzergebnisse des Verbleibs der sauren Testsubstanzen

|                                                    | Vorzeichen | Sulfat [g]                | Chlorid [g]                |
|----------------------------------------------------|------------|---------------------------|----------------------------|
| <b>zudosierte Menge, ermittelt aus Wägung</b>      | +          | <b>34986</b>              | <b>5473</b>                |
| zudosierte Menge, ermittelt aus On-line-Messungen  | +          | 23820                     | 4042                       |
| zudosierte Menge, ermittelt mit Off-line-Messungen | +          | 28565                     | 8207                       |
| Zufuhr durch Frischwasser                          | +          | 7456                      | 8266                       |
| Abfuhr durch Wasserausschleusung                   | -          | 40629                     | 11130                      |
| Abfuhr durch Gasausschleusung                      | -          | 0,6                       | 6                          |
| Akkumulation im Aktivkoks                          | -          | 494                       | 136                        |
| Akkumulation in der Aktivkohle                     | -          | -                         | 3,6                        |
| Akkumulation an Wandungen                          | -          | 68,5                      | 157,4                      |
| <b>Bilanzabweichung (Wägung)</b>                   |            | <b>+ 1251<br/>(2,9 %)</b> | <b>+ 2306<br/>(16,8 %)</b> |
| Bilanzabweichung (On-line-Werte)                   |            | - 9916<br>(-31,7 %)       | + 875<br>(7,2 %)           |
| Bilanzabweichung (Off-line-Werte)                  |            | - 5171<br>(-14,4 %)       | + 5040<br>(30,6 %)         |

## 7.2.5 Schlußfolgerungen zum Sorptionsmechanismus anorganischer Substanzen

Eine wesentliche Schlußfolgerung ist, daß bei wasserberieselten Aktivkoksschüttungen durch die Beteiligung der wäßrigen Phase ein gaseitiger Durchbruch der sauren Rauchgaskomponenten Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff nicht erwartet werden muß, solange die Betriebsbedingungen eine Absorption im Wasser zulassen und der pH-Wert im Berieselungswasser größer als zwei ist.

Im Naßaktivkoksadsorber befindet sich somit schon in der Sprühzone zwischen Düsenoberfläche und Schüttungsoberfläche eine erste Stoffübergangszone. Aufgrund kleiner Tropfendurchmesser (hohe Oberfläche) und hoher Stoffübergangskoeffizienten kann im direkten Kontakt zwischen Gasphase und wäßriger Phase ein erster nennenswerter Stoffübergang der sauren Rauchgasbestandteile stattfinden. Während des Kontakts des Gases mit der Flüssigkeit setzt

sich der in der Sprühzone begonnene Stoffübergang in der zweiten Stoffübergangszone, der bewässerten Aktivkoksschüttung, fort.

Die Substanzen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff weisen im Vergleich zu den organischen Testsubstanzen in Luft hohe Diffusionskoeffizienten sowie in Wasser hohe Löslichkeiten und ebenfalls hohe Diffusionskoeffizienten auf. Da die aufgeführten sauren Gaskomponenten zudem in der flüssigen Phase nahezu spontan hydratisiert werden und dann im Gleichgewicht mit ihren Dissoziationsprodukten stehen, stellen sich niedrige Grenzflächenkonzentrationen ein, so daß insgesamt eine hohe Triebkraft für den Stoffübergang aus der Gas- in die Wasserphase vorliegt.

Bei Anwesenheit von Metallkationen im Wasser können beim Überschreiten der Löslichkeitsprodukte die entsprechenden Salze (z.B. als Sulfate) ausfallen. Als Kationen kommen im Naßaktivkoksadsorber Calcium, Natrium und Kalium in Frage, die aus dem Koks ausgewaschen oder über das Frischwasser zugeführt werden.

Beispielsweise kann Calcium im unteren pH-Wertebereich, in dem überwiegend Sulfate vorliegen, bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bilden. Dabei handelt es sich um eine Reaktion, die bei Naßwäschern gezielt zur Rauchgasentschwefelung angestrebt wird, im Naßaktivkoksadsorber jedoch genauestens gesteuert werden muß, um ein Zusetzen der Koksschüttung zu verhindern.

Sowohl die vorgestellten Analysen der Tiefenprofilproben aus den Aktivkoksschüttungen als auch die durchgeführten Bilanzierungsrechnungen zeigen, daß die Reaktionsprodukte saurer Gase weitgehend in der wäßrigen Phase verbleiben und nicht physikalisch vom Koks adsorbiert werden. Wenn Konzentrationsspitzen von z.B. Sulfaten im Koks nachgewiesen werden, haben diese ihre Ursache aller Wahrscheinlichkeit nach in ausgefallenen Verbindungen (z.B.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Hinsichtlich der Abscheidemechanismen im Naßaktivkoksadsorber bleibt somit festzuhalten, daß die Abtrennung saurer Gaskomponenten durch die flüssige Phase geschieht und nicht, wie bei konventionellen Aktivkoksadsorbern, durch Chemisorption an basischen Aschebestandteilen im Koks. Dieser fundamentale Unterschied zu den trocken betriebenen Aktivkoksadsorbern bedeutet nun, daß das Durchbruchverhalten des Adsorbers bezüglich saurer Gase, welches bisher die Standzeit einer Aktivkoksschüttung limitierte, bei Bewässerung der Schüttung unberücksichtigt bleiben kann.

## 7.3 Ergebnisse der Feldversuche

### 7.3.1 Gasseitige Abscheidegrade

Die erreichten Abscheidegrade für polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/F) liegen zwischen 86 und 99,8 %.

Bei den polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) liegt der Abscheidegrad zwischen 45 und 99 %. Der Grenzwert, der in der TA Luft mit  $0,1 \text{ mg/m}^3$  für die karzinogenen Stoffe

Benzo[a]pyren und Dibenzo[a,h]anthracen angegeben wird, wurde im Roh- und Reingas in jedem Zyklus deutlich unterschritten.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) werden weniger gut abgetrennt. Hier werden Abscheidegrade zwischen 19 und 73 % erzielt. Der in der TA Luft genannte Grenzwert von 20 mg/m<sup>3</sup> für die Summe der PCB und der Chlorbenzole wird jedoch rein- und rohgasseitig deutlich eingehalten. Dabei ist zu beachten, daß die PCB-Konzentration im Rohgas mit durchschnittlich 10,2 ng/m<sup>3</sup> sehr gering ist und deshalb eventuell vorhandene Ungenauigkeiten bei der Be-  
probung bzw. Analyse stärker zur Geltung kommen. Chlorbenzole werden im Naßaktivkoksadsorber in einer Größenordnung zwischen 95,5 und 99,99 % sehr gut abgeschieden.

Es ist eine Abhängigkeit zwischen den Abscheidegraden und den Ausgangskonzentrationen erkennbar. So korreliert beispielsweise bei den PCDD/F-Werten der niedrigste Abscheidegrad von 86 % mit der geringsten Ausgangskonzentration von 4,8 ng TE/m<sup>3</sup>. Diese Tendenz zeigt sich auch bei den PCB.

### 7.3.2 Aufnahmevermögen des Koks

Gegenüber dem Uraktivkoks kann keine PAK-Anreicherung nachgewiesen werden. Einzig von Naphthalin werden nennenswerte Anteile ermittelt. Allerdings trägt Naphthalin zur Gesamtbelastung im Urkoks mit 86 % und in der Sammelprobe mit 80 % bei. Im Rahmen der Einschätzung der dargestellten Ergebnisse zur PAK-Analytik sollte berücksichtigt werden, daß die herangezogenen Analyseverfahren nicht quantifizierbare Fehler aufweisen. Vor allem die vollständige Extraktion der PAK mittels Hexan ist schwierig, da mit irreversiblen Bindungen der Substanzen an die Kohlenstoffmatrix gerechnet werden muß.

Im Gegensatz zu PAK sind PCB im Uraktivkoks nicht nachweisbar. In der Sammelprobe der oberen Koksschüttung können jedoch drei von sechs PCB nachgewiesen werden. Die Belastung des Aktivkoks mit PCB ist allerdings sehr gering, da auch im Rauchgas die PCB-Konzentration um den Faktor 1000 kleinere Werte als die PAK-Konzentration annimmt. Im Anhang sind die Belastung des Uraktivkoks und der Sammelprobe der oberen Aktivkoks-schüttung mit PCB dargestellt.

### 7.3.3 Aufnahmevermögen der Flüssigkeit

Im Feldversuch hat im Sumpfwasser keine Anreicherung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) stattgefunden. Da rauchgasseitig eine Abscheidung von PAK nachgewiesen wurde, kann gefolgert werden, daß PAK vom Aktivkoks adsorbiert wurden, obwohl die Koksanalysen auf PAK dies nicht zweifelsfrei bestätigen können.

Bei den polychlorierten Biphenylen (PCB) ist ebenso wie bei den PAK keine Anreicherung im Sumpfwasser feststellbar.

Der Wert der Chloridkonzentration im Sumpfwasser nimmt im Verlauf des Versuches von 409 mg/l auf 699 mg/l, der der Sulfatkonzentration von 4271 mg/l auf 7240 mg/l zu. Die Erhöhung dieser Werte resultiert aus dem Eintrag von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid durch das Rauchgas in den Naßaktivkoksadsorber. Diese Komponenten verursachen zusammen mit dem Eintrag von Kohlendioxid das Absinken des pH-Wertes von 12 auf Werte

zwischen 7 und 8, nachdem der Naßaktivkoksadsorber mit Rauchgas beaufschlagt worden ist. Auch im Kondensat liegen die Chlorid- und Sulfationen in hoher Konzentration vor, so daß bereits vor Eintritt in den Reaktor eine HCl- und SO<sub>2</sub>-Abscheidung stattgefunden haben wird. Das eingesetzte Brauchwasser weist nur eine geringe Anionenkonzentration auf, so daß das Brauchwasser als Quelle für den Anioneneintrag in das Sumpfwasser ausscheidet.

## 7.4 Fazit

Bei den experimentellen Untersuchungen zur Abscheidung organischer Substanzen im Naßaktivkoksadsorber konnten Naphthalin und Hexachlorbenzol im Aktivkoks nachgewiesen werden. Erwartungsgemäß unterscheiden sich diese Substanzen in ihrem Abscheideverhalten von den sauren Rauchgaskomponenten, indem sie zunächst von der flüssigen Phase gelöst, dann jedoch vom Koks adsorbiert werden und dort verbleiben. Die Ergebnisse lassen für die beiden Stoffe Naphthalin und Hexachlorbenzol auf unterschiedlich große Stoffübergangswiderstände bezüglich der Sorption aus der Gasphase an den Aktivkoks schließen. Naphthalin reichert sich in allen drei Aktivkoksschüttungen an, wobei die Beladung von der oberen zur unteren Schüttung deutlich abnimmt. Hier ist möglicherweise der Stofftransport an den Aktivkoks limitiert. Die Adsorption von Hexachlorbenzol erfolgt wiederum fast ausschließlich in der oberen Schüttung. Daher ist zu schließen, daß sich die zusätzliche Komponente Wasser auf die Adsorption von Hexachlorbenzol nicht nachteilig auswirkt.

Die anorganischen Rauchgaskomponenten Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff werden im Naßaktivkoksadsorber spontan vom Berieselungswasser aufgenommen und verlassen die Sorptionszone fast vollständig über die flüssige Phase. Daher muß bei wasserberieselten Aktivkoksschüttungen - ein ausreichender Wasservolumenstrom vorausgesetzt - ein gasseitiger Durchbruch saurer Rauchgaskomponenten nicht erwartet werden. Dies gilt jedoch nur solange, wie der pH-Wert im Berieselungswasser die Absorption von Schwefeldioxid zuläßt. So können bei pH-Werten von niedriger als zwei durchaus höhere Schwefeldioxidkonzentrationen im Reingas auftreten.

Die im Feldversuch ermittelten Abscheideleistungen des Naßaktivkoksadsorbers bezüglich der toxischen organischen Komponenten PCDD, PCDF, PAK und PCB lassen Reingaswerte zu, die unterhalb der gesetzlich geforderten Grenzwerte liegen. Daher kann von einer Beeinträchtigung des Rückhaltevermögens des Aktivkokes durch die wässrige Phase nicht ausgegangen werden. Aussagen zum Sorptionsmechanismus dieser Substanzen am Koks allein aufgrund gasseitiger Abscheidegrade müssen Spekulation bleiben, da der Verbleib der Rauchgasinhaltsstoffe in der flüssigen Phase und auf dem Koks im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt wurde.

Tab. 7-6 faßt die experimentellen Ergebnisse aller Versuchsreihen in einer Übersicht nach Stoffgruppen geordnet zusammen. In der letzten Spalte befinden sich die Ergebnisse der Simulationsrechnungen, die eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunde aufweisen.

Tab. 7-6 Experimentelle Ergebnisse aus dem Feld- und dem Technikumsversuch sowie berechnete Abscheidegrade aus den Simulationsrechnungen für den Naßaktivkoksadsorber

| Stoffe/<br>Testsubstanz                   | Feldversuch                         |                | Technikum                          |               | Simulation    |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------------------------|---------------|---------------|
|                                           | Rohgas-<br>konzentration            | Abscheidegrad  | Test-<br>konzentration             | Abscheidegrad | Abscheidegrad |
| PCDD/F                                    | 504 ng/m <sup>3</sup>               | 92 - >99 %     |                                    |               |               |
| PCB                                       | 57 ng/m <sup>3</sup>                | 19 - 76 %      |                                    |               |               |
| Hexachlor-<br>benzol                      |                                     |                | 200 ng/N <sub>m</sub> <sup>3</sup> | 96 - 99 %     | 95 %          |
| Chlorbenzole                              | 3 250 ng/m <sup>3</sup>             | >99 %          |                                    |               |               |
| PAK (ohne C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ) | 0,09 mg/m <sup>3</sup>              | 62 - 99 %      |                                    |               |               |
| Naphthalin                                |                                     |                | 0,2 mg/N <sub>m</sub> <sup>3</sup> | 25 - 57 %     | 50 %          |
| HCl                                       | 1,65 mg/m <sup>3</sup> <sup>2</sup> | nicht bestimmt | 5 mg/N <sub>m</sub> <sup>3</sup>   | 96 %          | 93 %          |
| HF                                        | 0,50 mg/m <sup>3</sup>              | nicht bestimmt |                                    |               |               |
| SO <sub>2</sub>                           | 32 mg/m <sup>3</sup>                | nicht bestimmt | 20 mg/N <sub>m</sub> <sup>3</sup>  | > 86 %        | 100 %         |
| CO <sub>2</sub>                           | 8 Vol.-%                            | nicht bestimmt |                                    |               |               |

Als Fazit bleibt festzustellen, daß zur Eliminierung der organischen Komponenten weiterhin trotz Bewässerung das Sorptionsmittel Aktivkoks beiträgt und dabei auch im bewässerten Zustand in bezug auf die Einhaltung derzeitiger Grenzwerte ausreichende Abscheideleistungen aufweist. Da von den in dieser Arbeit betrachteten organischen Substanzen das Naphthalin ein flaches Konzentrationsprofil im Koks aufweist, ist zu erwarten, daß insbesondere polyaromatische Kohlenwasserstoffe die Standzeit des Adsorbens bestimmen.

## 7.5 Verfahrensperspektiven

Durch Simulationsrechnungen wie auch experimentelle Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der Naßaktivkoksadsorber zur simultanen Abtrennung organischer und saurer Rauchgasbestandteile geeignet ist.

Dabei zeigt sich der behindernde Einfluß der wäßrigen Phase als unbedeutend vor dem Hintergrund, daß saure Rauchgasbestandteile im Wasser verbleiben und nicht am Aktivkoks sorbieren.

<sup>2</sup>am Kamin gemessen

## Leistungsvergleich

Für eine vergleichende Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Naßaktivkoksadsorber mit den konventionell betriebenen, trockenen Wanderbett- und Flugstromverfahren ist neben den gaseitigen Abscheidegraden auch die Beladung auf dem Aktivkoks ein entscheidendes Kriterium. Aus der erreichbaren Beladung des Adsorbens ergibt sich die Standzeit und damit der Verbrauch an Adsorbens. Als Führungsgröße für den Koksverbrauch kommen daher bei konventionellen Aktivkoksadsorbern je nach Rauchgaszusammensetzung die Komponenten Chlorwasserstoff (HCl), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oder auch Stäube in Frage [EICK-90].

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, daß für die Rauchgasreinigung mit einem Naßaktivkoksadsorber das Sorptionsmittel Aktivkoks vor allem die Eliminierung der organischen Komponenten leisten muß. Damit sind nicht mehr die sauren Rauchgasbestandteile als Durchbruchkomponenten zu kontrollieren. Dafür kommen Verbindungen aus der Gruppe der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe in Frage, die die Standzeit der Schüttung im Naßaktivkoksadsorber limitieren.

Anhand qualitativer Konzentrationsverläufe der sorbierten Komponenten auf dem Aktivkoks lassen sich die grundlegenden Verfahrensunterschiede der trockenen und der nassen Betriebsweise verdeutlichen. Allerdings muß einschränkend angemerkt werden, daß ein präziser Vergleich nur bei ähnlichen Rohgaskonzentrationen und Betriebsbedingungen möglich ist.

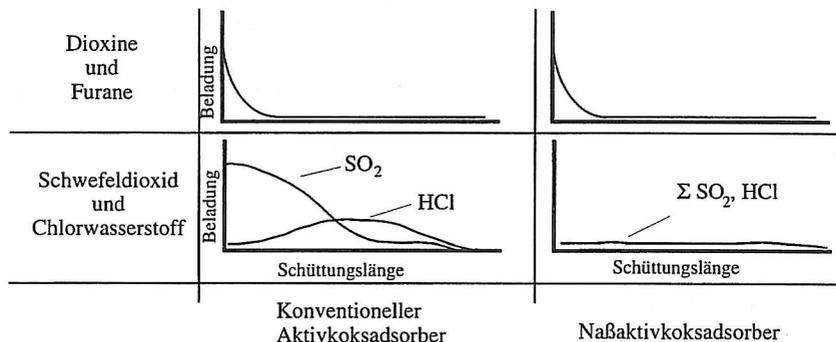


Abb. 7-8 Qualitativer Vergleich der Beladungsprofile des konventionellen Aktivkoksadsorbers und des Naßaktivkoksadsorber

Abb. 7-8 zeigt in Anlehnung an ESSER-SCHMITTMANN [ESSE-91] für die hier betrachteten Stoffgruppen - organische und saure Substanzen - die qualitativen Beladungsprofile auf dem Aktivkoks in Abhängigkeit der Länge der Schüttung bei nasser und trockener Betriebsweise.

Deutlich wird, daß die Profile der organischen Substanzen bei trockener und nasser Betriebsweise nahezu deckungsgleich verlaufen. Trotz des durch die Flüssigkeit zusätzlich gegebenen Stoffübergangswiderstandes ist auch im Naßaktivkoksadsorber der Aktivkoks in der Lage, organische Rauchgasbestandteile zu binden und dabei ein Profil auszubilden, bei dem die Beladung von der Eintrittsseite zum Adsorbende hin abnimmt.

Der Kurvenverlauf der anorganischen Rauchgasinhaltsstoffe zeigt bei konventioneller, trockener Betriebsweise die typische Verdrängungssorption der Chloride durch die Sulfate. Für den Naßaktivkoksadsorber ergibt sich nur eine geringe Beladung, da beim nassen Betrieb die sauren Rauchgasbestandteile, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, im Wasser verbleiben.

### Standzeiten

Da in den experimentellen Untersuchungen des Naßaktivkoksadsorbers ein Durchbruch nicht erfolgte, können aus den vorliegenden Daten keine Standzeiten ermittelt werden. Durch eine vergleichende Betrachtung auf der Grundlage von Literaturdaten läßt sich jedoch für den Naßaktivkoksadsorber an einem konstruierten Anwendungsfall eine Größenordnung für die Standzeit abschätzen.

Tab. 7-7 Gleichung und Daten zur Berechnung der Standzeit

| Größe                               | Zahlenwert | Einheit [h]          |
|-------------------------------------|------------|----------------------|
| Adsorber-<br>nutzungsgrad<br>$\eta$ | 0,8        | [1]                  |
| Gasgeschwindigkeit<br>$v_g$         | 0,15       | [m/s]                |
| Bettlänge<br>$L$                    | 1          | [m]                  |
| Schüttdichte<br>$\rho$              | 300        | [kg/m <sup>3</sup> ] |
| Gasvolumenstrom<br>$F$              | 50000      | [m <sup>3</sup> /h]  |

$$t_{ST} = \eta \frac{q \cdot F \cdot L \cdot \rho_S}{V_g \cdot c_g} \quad (7-1)$$

Unter der Annahme einer linearen Beziehung<sup>3</sup> zwischen der Konzentration im Gas  $c_g$  und der Beladung  $q$  auf der Koksoberfläche mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  (HENRY-Isothermen)

$$q = K \cdot c_g \quad (7-2)$$

kann mittels einer integralen Bilanzierung die Standzeit  $t_{st}$  berechnet werden.

Für dieses Berechnungsbeispiel wurden die Filterdaten aus Tab. 7-8 verwendet. Allerdings können die hier dargestellten  $K$ -Werte nur Richtwerte darstellen, da sie zum größten Teil aus Versuchen gewonnen wurden, deren Ziel in der Charakterisierung adsorptiver Verfahren zur

<sup>3</sup> Dies gilt mit ausreichender Genauigkeit für Spurenstoffe wie Furane, Dioxine und Schwermetalle. Bei den sauren Gaskomponenten ist die Bedingung infolge katalytischer Reaktionen am Aktivkoks nicht unbedingt erfüllt.

Minimierung von Umweltbelastungen und nicht in der Erstellung exakter Adsorptionsmessungen lag.

In Tab. 7-8 sind die Berechnungsergebnisse aufgelistet und in Abb. 7-9 die resultierenden Standzeiten in einem Balkendiagramm grafisch dargestellt. Deutlich wird, daß bei einem Wegfall der Limitierung der Standzeiten durch die sauren Rauchgaskomponenten die theoretische Standzeit um mehrere Zehnerpotenzen ansteigt.

Tab. 7-8 Rohgaskonzentrationen und erreichbare Beladungen bei konventionellen Aktivkoksadsorbem [Rade-92]

| Substanz                              | Gaskonzentration $c$ [g/m <sup>3</sup> ] | Koksbeladung $q$ [g/kg]  | K [m <sup>3</sup> /kg] | Adsorbens | Standzeit [Tage] |               |
|---------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|------------------------|-----------|------------------|---------------|
|                                       |                                          |                          |                        |           | trockenes System | nasses System |
| Schwefeldioxid                        | 0,25 (a)                                 | 100 (a)                  | 400                    | 1         | 7                | $\infty$      |
| Chlorwasserstoff/<br>Fluorwasserstoff | 0,5 (b)                                  | 100 (b)                  | 200                    | 1         | 4                | $\infty$      |
|                                       | 0,05 (b)                                 | 50 (b)                   | 1000                   | 1         | 2                | $\infty$      |
| Dioxine/Furane                        | $5,0 \times 10^{-9}$ (c)                 | $7,6 \times 10^{-3}$ (c) | $1 \times 10^6$        | 2         | 2810             | 2810          |
|                                       | $0,7 \times 10^{-9}$ (c)                 | $2,2 \times 10^{-3}$ (c) | $3 \times 10^6$        | 2         | 5820             | 5820          |

1 = Braunkohlenkoks; 2 = Aktivkoks; (a) = [KASS-89]; (b) = [EICK-90]; (c) = [BASL-92]

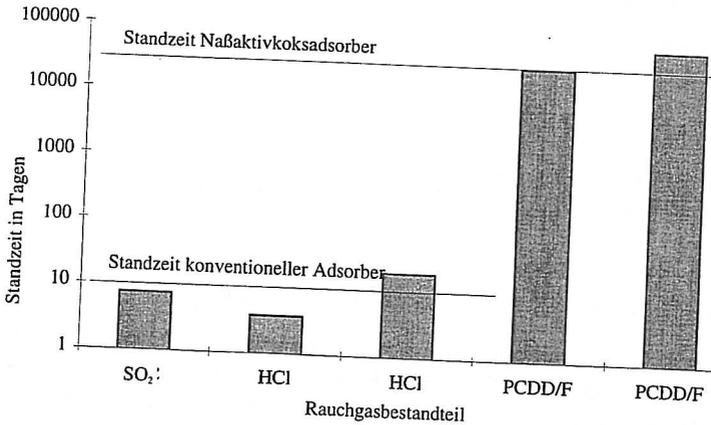


Abb. 7-9 Standzeit der Aktivkoksschüttung bei sauren Gasbestandteilen (SO<sub>2</sub> und HCl) sowie Dioxinen und Furanen (PCDD/F)

## Wassermanagement

Abschließend soll auf den Einfluß der flüssigen Phase sowie das bestehende Optimierungspotential hingewiesen werden.

Das Lösen saurer Gasbestandteile im Wasser des Naßaktivkoksadsorbers führt zur Bildung von Sulfaten, Chloriden und Carbonaten und begünstigt das Eluieren von Calcium-, Magnesium- und Eisen(III)-oxid aus dem Aktivkoks. Im Gegensatz zu Chloriden, welche sehr gut wasserlöslich sind und daher keiner besonderen Kontrolle bedürfen, müssen die Calcium- und Sulfatgehalte im Kreislaufwasser ständig überwacht werden, da sie in Abhängigkeit vom pH-Wert zum Teil schwerlösliche Salze bilden. Aufgrund ihrer hohen Konzentration können diese Ablagerungen das Lückenvolumen der Aktivkoksschüttung verkleinern, woraus ein wesentlich höherer Druckverlust um die Schüttung resultiert. Die Salzbildung kann nur durch ein geeignetes Wassermanagement, das ausreichend niedrige Calcium- und Sulfatkonzentrationen gewährleistet, unterbunden werden. Deshalb wird sich in der Praxis die Regelung der Wasserberieselungsdichte in erster Linie an der Calciumkonzentration im ablaufenden Wasser orientieren müssen.

Darüber hinaus ist der pH-Wert im Wasser zu überwachen, da die Absorption des Schwefeldioxids nur bis zu einem pH-Wert von zwei sicher gewährleistet ist und bei Unterschreitung dieses Wertes mit einer nur teilweisen Abscheidung zu rechnen ist. Die minimal erforderliche Wasserberieselungsdichte steht damit mit der Konzentration saurer Verbindungen im Rauchgas sowie dem Kationeneintrag über die Kokseluation in direktem Zusammenhang

## Ausblick

Für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet bietet sich an, die Ausführung des Naßaktivkoksadsorbers als Wanderbett für einen großtechnischen Einsatz eingehender zu betrachten. Diese Variante ist aus logistischen Gründen der Festbettechnik vorzuziehen, das Sorptionsverhalten sollte jedoch aufgrund des Kreuzstrombetriebs von Gas und Wasser nicht a priori voraussagbar sein.

Zur Einbindung dieser integrierten Rauchgasreinigungstechnologie in bestehende oder zukünftige Rauchgasreinigungslinien ist zu untersuchen, inwieweit Synergieeffekte mit anderen Rauchgasreinigungsstufen genutzt werden können. Beispielsweise kann unter Umständen auf eine zusätzliche Abwasseraufbereitungsanlage verzichtet werden.

## 8 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Untersuchungen zur Sorption umweltrelevanter Rauchgasinhaltsstoffe in einem Rieselbettreaktor auf Aktivkoksbasis zum Einsatz in der Rauchgasendreinigung von Müllverbrennungsanlagen.

Mit der Flüssigkeitsberieselung einer gasdurchströmten Aktivkoksschüttung stellt diese neue Rauchgasreinigungskomponente, die hier als Naßaktivkoksadsorber bezeichnet wird, eine technische Weiterentwicklung konventioneller Adsorber zur Rauchgasnachreinigung in zweierlei Hinsicht dar. Einerseits werden lokale Temperaturexkursionen in der Aktivkoksschüttung sicher vermieden, andererseits können abzuschheidende Rauchgasbestandteile durch das Berieselungswasser unter Einsparung von Adsorptionskapazität abgeführt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, auf Basis modelltheoretischer und experimenteller Untersuchungen erstmals grundlegende Erkenntnisse zur genauen Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten sowie zur Auslegung des Naßaktivkoksadsorbers für die Rauchgasendreinigung zu gewinnen. Dabei ist vor allem zu klären, in welchem Umfang die Flüssigkeitsberieselung gegenüber einer trockenen Betriebsweise die Trenneigenschaften dieses Adsorbers in bezug auf Abscheidegrade und Standzeiten für einen Einsatz als Rauchgasnachreinigungseinheit beeinflusst.

Zur mathematischen Beschreibung der Abscheidung unterschiedlichster Rauchgasbestandteile im Naßaktivkoksadsorber wird hier das axiale Dispersionsmodell, welches ursprünglich zur Beschreibung von Rohrströmungen entwickelt wurde, zu Grunde gelegt und für die Abbildung der komplexen Sorptionsvorgänge im vorliegenden Dreiphasensystem erweitert. Auf der Grundlage von Massenbilanzen werden dazu für die gasförmige, flüssige und feste Phase zeitabhängige Modellgleichungen formuliert, die konvektive und dispersive Terme enthalten. Zudem wird für jeden Rauchgasinhaltsstoff der Sorptionsmechanismus durch einen speziellen Stoffaustausch- und Reaktionsterm wiedergegeben. Hierdurch wird es möglich, über die Gleichgewichtsbeziehungen hinaus, Dissoziationen und chemische Reaktionen in der flüssigen Phase zu berücksichtigen, und damit auch die Dynamik der Adsorption abzubilden. Das entstehende dynamische Modell wird mit Hilfe numerischer Methoden gelöst. Die Lösung des gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystems bilden örtliche Konzentrationsprofile im Adsorber mit zeitlicher Abhängigkeit. Bei der Ermittlung der erforderlichen konstitutiven Gleichungen wird auf die einschlägige Literatur zurückgegriffen, wobei insbesondere die Arbeiten von RAMACHANDRAN zu nennen sind.

Die Erprobung des mathematischen Modells umfaßt neben der Sorption organischer auch die Abscheidung saurer Substanzen. Gerade bei letzteren kommt die Berücksichtigung von Reaktionen in der flüssigen Phase zum Tragen. Die Auswahl der Zielstoffe orientiert sich an der Zusammensetzung von Rauchgasen aus Müllverbrennungsanlagen. Zudem sollen diese Stoffe in der nachfolgenden experimentellen Untersuchung des Naßaktivkoksadsorbers ebenfalls als Testsubstanzen eingesetzt werden. Um diesen Anforderungen zu entsprechen, sollen die Stoffe einfach in den Luftkreislauf eingebracht werden können und dennoch die Eigenschaften des Rauchgases hinreichend nachbilden. Hexachlorbenzol und Naphthalin werden als Ersatzsubstanzen für experimentell schwer zugängliche, ökotoxische organische

Rauchgasverbindungen ausgewählt. Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid vertreten die sauren Rauchgasbestandteile.

Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse kann der Einfluß der Modell- und Betriebsparameter auf die zu berechnenden Konzentrationsprofile in den drei Phasen verdeutlicht werden. Dabei zeigt sich aus der Gruppe der Modellparameter vor allem der axiale Dispersionskoeffizient in der flüssigen Phase als eine Größe, deren genaue Bestimmung sowohl für die gaseitigen Abscheidegrade als auch die Form der Durchbruchskurve und die Standzeit des Adsorbers von entscheidender Bedeutung ist. Des weiteren scheint der Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenzfläche gas/flüssig ( $k_{ga}$ -Wert) die Form der Durchbruchskurve maßgeblicher zu bestimmen als der Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenzfläche flüssig/fest ( $k_{fa}$ -Wert). Unter Umständen muß bei letzterem der hier gewählte Ansatz des Idf-Modells überprüft werden.

Der Einfluß des Betriebsparameters *Flüssigkeitsphasenanteil* zeigt sich dagegen genauso wenig bestimmend für die Form der Konzentrationsprofile wie die Auswirkungen, die eine Variation der Flüssigkeitsgeschwindigkeit im Bereich der Rieselströmung hat. Die Variation dieser Größe läßt erkennen, daß niedrige Flüssigkeitsgeschwindigkeiten von Vorteil sind, da Stofftransportwiderstände reduziert und höhere Beladungen in der Flüssigkeit und damit im Koks erreicht werden. Im Hinblick auf die Auslegung von Rieselbettreaktoren ist der Einfluß der Flüssigkeitsmenge für den Bereich der *Rieselströmung* allein unter dem Gesichtspunkt des Stoffübergangs jedoch von geringer Bedeutung. Im Gegensatz dazu stellt sich die Gasleerrohrgeschwindigkeit als charakteristische Auslegungsgröße heraus. Kleine Gasgeschwindigkeiten begünstigen offenbar den Stoffübergang aus der Gasphase, indem sie die Beladungsmaxima in der flüssigen und der festen Phase in Richtung Gaseintritt des Adsorbers verschieben, womit die Ausnutzung des Adsorbens besser wird. Dem steht jedoch aus praktischen Gesichtspunkten gegenüber, daß die Erniedrigung der Gasgeschwindigkeit größere Apparateabmessungen erfordert.

Die Simulationsergebnisse zum Sorptionsverhalten organischer Substanzen zeigen eine große Abscheidesicherheit für höherchlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Dioxine und Furane. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, weisen dagegen einen geringeren Abscheidegrad auf und sind daher speziell bei der Festlegung der Standzeit des Adsorbens zu berücksichtigen. Erwartungsgemäß werden die sauren Rauchgassubstanzen Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid nahezu vollständig aus dem Gasstrom abgetrennt.

Das Ziel der experimentellen Erprobung des Naßaktivkoksadsorbers im Technikum besteht darin, Aussagen über das Langzeitabscheidevermögen und insbesondere den Einfluß des Wassers auf das Sorptionsvermögen der Aktivkoksschüttung zu erhalten. Die hierzu konzipierte Versuchsanlage stellt die erstmalige, technische Realisierung des Verfahrenskonzeptes dar. Übereinander angeordnete und separat mit Wasser berieselte Aktivkoksschüttungen werden mit einem im Kreislauf geführten Luftstrom beaufschlagt, in den gezielt die ausgewählten Testsubstanzen dosiert werden. Eine umfassende Analytik bildet die Grundlage für eine geschlossene Bilanzierung der Testsubstanzen in Luft, Wasser und Aktivkoks und ermöglicht hinreichende Rückschlüsse auf die Stofftransportphänomene und die Bedeutung der flüssigen Phase im vorliegenden Dreiphasensystem.

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die Simulationsrechnungen. Die anorganischen Substanzen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff lösen sich spontan im Berieselungswasser und dissoziieren dort. Beide Substanzen verlassen die Anlage nahezu vollständig über die flüssige Phase, wenn sie nicht als ausgefallene Metallsalze von der Aktivkoksmatrix zurückgehalten werden. Eine Sorption im Aktivkoks wird nur in unbedeutend geringem Maße nachgewiesen. Dies impliziert, daß bei wasserberieselten Aktivkoksschüttungen ein gaseitiger Durchbruch saurer Rauchgaskomponenten nicht erwartet werden muß, solange der pH-Wert im Berieselungswasser eine Absorption zuläßt, was bezüglich Schwefeldioxid oberhalb eines pH-Werts von 2 gewährleistet ist. In Bezug auf die Sorption organischer Substanzen konnte im beobachteten Konzentrationsbereich keine Hemmung des Stoffübergangs durch die flüssige Phase festgestellt werden. Da jedoch von den in dieser Arbeit betrachteten organischen Substanzen das Naphthalin ein flaches Konzentrationsprofil im Koks aufweist, werden insbesondere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe die Standzeit des Adsorbens bestimmen.

Eine zweite Versuchsphase, bei der der Naßaktivkoksadsorber als Endreinigungsstufe hinter dem sauren Wäscher im Teilstrom einer Rauchgasreinigungsanlage eingesetzt wird, bestätigte, daß für PCB, PAK sowie insbesondere Dioxine und Furane eine Limitierung des Stofftransportes durch die Wasserberieselung nicht gegeben ist und die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte eingehalten werden können.

Hinsichtlich des Wassermanagements für den Naßaktivkoksadsorber ist zu beachten, daß das Lösen saurer Gasbestandteile im Wasser zur Bildung von Sulfaten, Chloriden und Carbonaten führt und damit das Eluieren von Calcium-, Magnesium- und Eisen(III)oxid aus dem Aktivkoks begünstigt. Dabei kann es zu Fällungsreaktionen der entsprechenden Metallsalze kommen, welche dann von der Aktivkoksmatrix zurückgehalten werden. Dies kann zu einem Druckverlustanstieg in der Schüttung und einer Beeinträchtigung des Stofftransports an den Aktivkoks führen. Deshalb wird in der Praxis die Regelung der Wasserberieselungsdichte mit der Konzentration saurer Verbindungen im Rauchgas sowie dem Kationeneintrag über die Koksaelution in direktem Zusammenhang stehen.

In einem Vergleich der Beladungsprofile konventionell trocken betriebener Adsorptionssysteme mit dem Beladungsprofil eines Naßaktivkoksadsorbers wird deutlich, daß die in trockenen Adsorbent für die Standzeit entscheidende Verdrängungsadsorption der Chloride durch die schwefelsauren Salze in Richtung Adsorberaustritt im nassen Sorptionssystem des Rieseltadsorbent ohne Bedeutung ist und damit die Standzeiten bewässerter Systeme bezüglich dieser sauren Rauchgasbestandteile wesentlich höher liegen.

Als Fazit dieser Arbeit kann festgestellt werden, daß sich auf der Basis des axialen Dispersionsmodells für den Naßaktivkoksadsorber ein Reaktormodell erstellen läßt, mit dem die Sorptionsvorgänge umweltrelevanter Rauchgasinhaltsstoffe gut nachvollzogen werden können und das prinzipiell zur Darstellung von Konzentrationsprofilen in einer bewässerten Schüttung geeignet ist. Mit der technischen Realisierung dieser Rauchgasreinigungskomponente ist darüber hinaus ihre Leistungsfähigkeit im praktischen Anwendungsfall erfolgreich nachgewiesen. Schätzungen der Apparate- und Betriebskosten sowie Überlegungen zur langfristigen Marktfähigkeit dieser integrierten Lösung für die Rauchgasreinigung werden über eine zukünftige Realisierung des Verfahrenskonzeptes entscheiden.

## 9 Literaturverzeichnis

- [ASTA-67] Astarita, G.: *Mass Transfer with chemical reaction*  
Elsevier, Amsterdam, 1967
- [ATKI-93] Atkins, P. W.: *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*  
Akademischer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1993
- [BAER-87] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik, Bd. 1.*  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- [BEIL-75] Beilke, S.; Lamb, D.: *Remarks on the Rate of Formation of Bisulfite Ions in Aqueous Solution.* A. I. Ch. E. J. 21 (1975) 402-404
- [BERR-84] Berruti, F.; Hudgins, R. R.; Rhodes, E.: *Oxidation of Sulfur Dioxide in a Trickle-Bed Reactor.* The Canadian Journal of Chemical Engineering 62 (1984) 644-650
- [BIMS-90] *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV) vom 23. November 1990*  
BGBl. I S. 2546, ber. S. 2832
- [BÖCK-83] Böcker, D.; Erken, M.; Heuter, J.; Kreusing, H.: *Edle Körner - Feinkörniger Braukohlenkoks, Energieträger und Reduktionsmittel.* Energie 35 (1983) 3537
- [BRAG-82] Braga, T. G.; Connick, R. E.: *Kinetics of the Oxidation of Bisulfite Ion by Oxygen.* Chem. Soc. S. (1982) 153-171
- [BUB-79] Bub, G.: Dissertation Universität Bochum, 1979
- [BUCH-67] Buchanan, J. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 6 (1967) 400-407
- [BUFF-70] Buffham, B. A.: *A Probabilistic Time Delay Description of Flow in Packed Beds.* A. I. Ch. E. J. 16 (1970) 218-223
- [BUFF-78] Buffham, B. A.; Rathor, M. N.: *The influence of viscosity on axial mixing in trickle-flow in packed beds.* Trans. Instn. Chem. Engrs. 56 (1978) 368
- [BUSC-77] Busch, A.: Dissertation TH Leuna-Merseburg, 1977
- [CHAN-81] Chang, C. S.; Rochelle, G. T.: *SO<sub>2</sub> Absorption into Aqueous Solutions.* A. I. Ch. E. J. 27 (1981) 292-298
- [CHAR-69] Charpentier, J. C.: *Chute de pression pour des écoulements a co-courant dans les colonnes à garnissage arrosé.* Chem. Eng. Sci. 24 (1969) 1777-1793
- [CHAR-75] Charpentier, J. C.; Favier, M.: *Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons.* A. I. Ch. E. J. 21 (1975) 1213

- [CHOU-79] Chou, T. S.; Worley, F. L.; Luss, D.: *Local particle-liquid mass transfer fluctuations in mixed-phase co current downflow through a fixed bed in the pulsing regime*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 18 (1979) 279
- [CRIT-80] Crittenden, J. C.: *Mathematical model of sequential loading in fixed bed adsorbers*. Journal WPCF 52/111 (1980) 2780-2795
- [DANC-70] Dancwerths, P. V.: *Gas-Liquid Reactions*. McGraw-Hill, New York, 1970
- [DAVT-61] Davtyan, O. K.; Ovchinnikova, E. E.: *The mechanism of oxidation, hydrogenation and electrochemical oxidation on solid catalysts*. Russian Journal of Physical Chemistry 35 (1961) 4
- [DECK-85] Deckwer, W.-D.: *Reaktionstechnik in Blasensäulen - Gas/flüssigkeits-Reaktoren*. Verlag Salle und Sauerländer, Frankfurt/Main, 1985
- [DRAT-66] Dratwa, H.: *Die Abscheidung von Schwefeldioxyden aus Feuerungsanlagen durch Adsorptionskokse*. Dissertation, RWTH Aachen, 1966
- [EICK-90] Eicken, M.; Esser-Schmittmann, W.; Lambert, I.; Ritter, G.: *Braunkohlenkoks zur Rauchgasreinigung und Reststoffminimierung von Abfallverbrennungsanlagen*. BWKTÜT-Spezial 10/90 (1990) 37-49
- [EICK-92] Eicken, M.; Lambert, J.; Ritter, G.: *Braunkohlenkoks filtert Verbrennungsschadstoffe*. Umwelt 05/92 (1992) 226-233
- [ERGU-52] Ergun, S.: *Fluid Flow through Packed Columns*. Chem. Eng. Progress 48 (1952) 89-94
- [ESSE-92] Esser-Schmittmann, W.; Peters, K.: *Abscheidung von Spurenstoffen*. ENTSORGA 10/92 (1992) 8-16
- [ESSE-92b] Esser-Schmittmann, W.; Peters, K.: *Rauchgasreinigung mit Aktivkoks aus rheinischer Braunkohle: Abscheidung von Spurenstoffen*. Sonderdruck aus ENTSORGA Magazin, Nr. 10/92, 1992
- [FITZ-87] Fitzer, E.; Fritz, W.: *Technische Chemie - Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Springer-Verlag, Berlin, 1987
- [FREU-06] Freundlich, H.: *Über die Adsorption in Lösungen*. Z. Phys. Chem. 57 (1906) 385-470
- [FRIE-66] Friebe, J.: *Berechnung des chemischen Umsatzes bei Gemischphasenreaktionen in (berieselten) katalytisch aktiven oder inaktiven Füllkörperschüttungen (Rieselreaktoren)*. Dissertation TH Darmstadt, 1966
- [FRIC-82] Frick, B.: *Verfahrenstechnische Grundlagen zur Berechnung von Festbettadsorbern für die Entfernung von Halogenwasserstoffen*. Verfahrenstechnische Grundlagen für Anlagen zur Entfernung von Halogenwasserstoffen aus Grundwässern, Vortragsreihe Karlsruhe, 1982

- [FUKU-77] Fukushima, S.; Kusaka, K.: *Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with co current downward flow.* J. Chem. Eng. Japan 10 (1977) 601
- [FUR-70] Furzer, I. A.; Michell, R. W.: *Liquid-phase dispersion in packed beds with two phase flow.* A. I. Ch. E. J. 16 (1970) 403
- [FUR-72] Furzer, I. A.; Michell, R. W.: *Liquid-phase dispersion.* A. I. Ch. E. J. 19 (1972) 634
- [GANS-86] Gans, W.: *Gleichgewicht bei der Adsorption organischer Dämpfe an Aktivkohle.* Fortschrittsberichte VDI, Reihe 3, Nr. 116, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1986
- [GERM-74] Germain, A. H.: *Chem. Reaction Eng.-II.* Advances in Chem. Ser. 133 (1974) 164-180
- [GOSS-87] Gosset, J. M.: Environ. Sci. Technol. Vol. 21 No. 2 (1987) 202-208
- [GOTO-75] Goto, S.; Smith, J. M.: *Trickle-bed reactor performance; holdup and mass transfer effects.* A. I. Ch. E. J. 21 (1975) 706-720
- [GRAS-74] Grassmann, P.; Widmer, F.: *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik* Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1974
- [HACK-91] Hackl, A.: *Die Dioxin-Furan-Minderungstechnik.* Entsorgungspraxis Spezial 6 (1991) 44
- [HENN-91] Henning, K.-D.; Degel, J.: *Aktivkohle: Herstellungsverfahren und Produkteigenschaften.* Publikation der Carbo-Tech GMBH, Essen, April 1991
- [HIGB-35] Higbie, R.: *The rate of absorption of a pure into a still liquid during short periods of exposure.* Industr. Eng. Chem. 31 (1935) 365-389
- [HIKI-78] Hikita, H.; Asai, S.; Nose, H.: *Absorption of sulfur dioxide into water.* A. I. Ch. E. J. 24 (1978) 147-149
- [HOCH-69] Hochmann, J. M.: *Two-Phase cocurrent downflow in packed beds.* Ind. Eng. Chem. Fundamentals 8 (1969) 63-71
- [HOEL-80] Hölzel, G.: *Untersuchungen zum Einfluß der Struktur von Aktivkohlen auf die Sorption organischer Wasserinhaltsstoffe.* Dissertation, Universität Karlsruhe, 1980
- [HOFM-75] Hofmann, H.: *Hydrodynamik, Transportvorgänge und mathematische Modelle bei Rieselbettreaktoren.* Chem. Ing. Tech. 47 (1975) 823-831
- [HUSS-82] Huss, A.; Lim, P. K.; Eckert, C. A.: *Oxidation of aqueous sulfur dioxide: homogeneous manganeseII and ironIII catalysis at low pH.* J. Phys. Chem. 86 (1982) 4224-4228

- [JOSS-78] Jossens, L. et. al.: *Thermodynamics of multi solute adsorption from dilute aqueous solutions*. Chem. Ing. Sci. 33/8 (1978) 1097-1106
- [JÜNT-77] Jüntgen, H.: *Stand und Entwicklung der Gasreinigung*. Techn. Mitteilungen 70/1 (1977) 55-65
- [KASS-89] Kassebohm, B.; Asmuth, P.; Wolfering, G.: *Möglichkeiten der weitergehenden Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen*. VGB Kraftwerkstechnik 69/1 (1989) 88
- [KAST-74] Kast, W.: *Konvektive Wärme- und Stoffübertragung*. Springer-Verlag, Berlin, 1974
- [KAST-88] Kast, W.: *Adsorption aus der Gasphase*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988
- [KAUN-94] Kaun, A.; Lenoir, D.; Nikolai, U.: *Dioxine bei der Müllverbrennung*. Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994) 91-94
- [KNOB-80] Knoblauch, K.: *Das BF-Verfahren zur Rauchgasentschwefelung und NO-Reduktion*. Erzmetall 33 (1980) 2
- [KÜMM-90] Kümmel, R.; Worch, E.: *Adsorption aus wäßrigen Lösungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- [LANG-18] Langmuir, I.: *The adsorption of gases on plane surfaces of glass. Mica and platinum*. J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361
- [LANG-67a] Langemann, H.: Chemiker Ztg. Chem. Apparatur 91 (1967) 117-132, 331-344, 819-831
- [LANG-67b] Langemann, H.: *Die dimensionslosen Kenngrößen der Mehrphasenkinetik*. Verfahrenstechnik 1 (1967) 211-224
- [LANG-68] Langemann, H.: Chemiker Ztg. Chem. Apparatur 92 (1968). 629-648
- [LARK-61] Larkins, R. P.; White, R. R.; Jeffrey, D. W.: *Two-Phase cocurrent flow in packed beds*. A. I. Ch. E. J. 7 (1961) 231-239
- [LEMA-75] Lemay, Y.; Pineault, G.; Rurther, J. A.: *Particle-liquid mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent flow in the pulsing regime*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 14 (1975) 280
- [LEVE-63] Levenspiel, O.; Bischof, K.: *Patterns of flow in chemical process vessels*. Advance. Chem. Eng. 4 (1963) 95
- [LEWI-24] Lewis, W. K.; Whitman, W. G.: Ind. Eng. Chem. 16 (1924) 1215-1220
- [LI-91] Li, K. Y.; Hsiao, K. J.: *How to optimize an air stripper*. Chem. Eng. 98/7 (1991) 114-118

- [LIS-91] Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen: *Sicherheitstechnik bei Aktivkoksfiltern an Abfallverbrennungsanlagen - Hinweise und Anforderungen aus der Sicht der Störfallverordnung*. LIS-Berichte Nr. 97, 1991
- [LITT-88] Littlejohn, D.; Hu, K. Y.; Chang, S. G.: *Oxidation of  $\text{HSO}_3^-$  by  $\text{O}_2$* . Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1344
- [LÖSE-91] Löser, Th.: *Adsorptive Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen*. Abfallwirtschaftsjournal 3/10 (1991) 661
- [MACK-81] Mackay, D.; Shiu, W. Y.: J. Phys. Chem. Ref. Data 10/4 (1981) 1175-1199
- [MAIE-91] Maier, K. H.; Geipel, W.: *Strippen von Kohlenwasserstoffen aus Grundwasser in Füllkörperkolonnen*. Chem. Ing. Tech. 63 (1991) 253-255
- [MARK-31] Markham, E. H.; Benton, A. F.: J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 497
- [MERS-80] Mersmann, A.: *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980
- [MICH-70] Michell, R. W.: Trans. Inst. Chem. Eng. 50 (1970) 334-342
- [MICH-72] Michell, R. W.; Furzer, I. A.: *Mixing in a trickle flow through packed beds*. Chem. Eng. J. 4 (1972) 53
- [MIDO-76] Midoux, N.; Favier, M.; Charpentier, J. C.: *Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in a gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons*. J. Chem. Eng. Japan 9 (1976) 350
- [MILL-66] Miller, S.; King, C. J.: *A generalized equation for computer calculation of liquid densities*. A. I. Ch. E. J. 12 (1966) 95
- [MOHU-65] Mohunta, D. M.; Laddha, G. S.: *Prediction of liquid-phase holdup in random packed beds*. Chem. Eng. Sci. 20 (1965) 1069-1072
- [MOL1-79] MOLID from package PDELIP, Math Software Hyman, J. M., Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545
- [MUEL-85] Mueller, G.; Radke, C. J.; Prausnitz, J. M.: *Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solutions onto activated carbon. Pt. I: Single-solute systems*. J. Colloid Interf. Sci. 103 (1985) 466
- [MUEL-85b] Mueller, G.; Radke, C. J.; Prausnitz, J. M.: *Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solutions onto activated carbon. Pt. II: Multi-solute systems*. J. Colloid. Interf. Sci. 103 (1985) 484
- [MYER-65] Myers, A. L.; Prausnitz, J. M.: *Thermodynamics of mixed-gas adsorption*. A. I. Ch. E. J. 11 (1965) 121

- [NAIR-58] Nair, V. S. K.; Nancollas, G. H.: *J. Chem. Soc.* (1958) 4144-4147
- [NELS-75] Nelson, P. A.; Galloway, T. R.: *Particle-to-fluid heat and mass transfer in dense systems of fine particles*. *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 1-6
- [ONDA-72] Onda, K.; Takeuchi, H.; Maeda, Y.: *Int. Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 449-451
- [PEAR-51] Pearson, D. A.; Lundberg, F. B.; West, F. B.; McCarthy, J. L.: *Chem. Eng. Progress* 47 (1951) 257-264
- [PETE-65] Petersen, E. E.: *Chemical Reaction Analysis*. Prentice-Hall, Inc., London, 1965
- [PIRK-92] Pirkl, H. G.: *Stoffaustausch und Reaktion bei der Absorption von Stickstoff und Schwefeldioxid aus Rauchgasen*. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1992
- [PIRK-92] Pirkl, H. G.; Hoffmann, H.: *Absorption von Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid aus Rauchgasen*. *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992) 1096-1103
- [RABE-63] Rabe, A. E.; Harris, J. F.: *Vapor liquid equilibrium data for the binary systems, sulfur dioxide and water*. *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 333-336
- [RADK-72] Radke, C. J.; Prausnitz, J. M.: *Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute liquid solutions*. *A. I. Ch. E. J.* 18 (1972) 761
- [RAMA-83] Ramachandran, P. A.; Chaudhari, R. V.: *Three-phase catalytic reactors*. Gordon and Breach Science Publishers New York, London, Paris, 1983
- [RAO-76] Rao, V. G.; Varma, Y. B. G.: *A Model for the residence time distribution of liquid phase in trickle beds*. *A. I. Ch. E. J.* 22 (1976) 612-615
- [REGL-90] Regler, H. J.: *Quecksilber- und Dioxin/Furan-Abscheideverhalten mit einer trockenen Rauchgasreinigung unter Zugabe von Herdofenkoks*. *Abfallwirtschaftsjournal* 2 (1990) 810
- [REIS-67] Reiss, L. P.: *Cocurrent gas-liquid contacting in packed columns*. *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.* 6 (1967) 468-499
- [REIT-73] Reith, T.; Beck, W. J.: *The oxidation of aqueous sodium sulphite solutions*. *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 1331-1339
- [REYN-71] Reynier, J. P.; Charpentier, J. C.: *Hold-up prediction in packed columns for cocurrent gas-liquid downflow*. *Chem. Eng. Sci.* 26 (1971) 1781-1783
- [RHEI-91] Rheinbraun AG, Abteilung Anwendungstechnik (Hrsg.): *Empfehlungen zum Umgang mit Braunkohlenkoks - Sicherheitsmaßnahmen zur Förder- und Silotechnik*. 11/1991
- [RICH-90] Richter, E.: *Aktivkoks zur Rauchgasreinigung*. *Entsorgungspraxis* 9 (1990) 510
- [RIED-88] Riedel, E.: *Anorganische Chemie*. Thieme Verlag 1988

- [RITT-87] Ritter, G.; Scharf, H.-J.; Wolfrum, E.; Asmuth, P.; Kassebohm, B.: *Einsatz von Braunkohlenkoks in der Rauchgasreinigung*. BWK Bd 39 (1987) 1187
- [RITT-89] Ritter, G.: *Rauchgasreinigung mit Braunkohlenkoks*. Wasser, Luft und Boden 5 (1989) 98
- [SATE-66] Sater, V. E.; Levenspiel O.: *Two-phase flow in packed beds*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (1966) 86
- [SATO-73] Sato, Y.; Hirose, T.; Takahashi, F.; Toda, M.: *Pressure loss and liquid holdup in packed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow*. J. Chem. Eng. Japan 6 (1973) 147
- [SATT-69] Satterfield, C. N.; Pelosoff, A. A.; Sherwood, T. K.: *Mass transfer limitations in a trickle-bed reactor*. A. I. Ch. E. J. 15 (1969) 226-234
- [SATT-70] Satterfield, C. N.: *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. MIT Press Cambridge, Massachusetts and London, England, 1970
- [SATT-72] Satterfield, C. N.; Way, P. F.: *The role of the liquid phase in the performance of a trickle-bed reactor*. A. I. Ch. E. J. 18 (1972) 305-311
- [SATT-75] Satterfield, C. N.: *Trickle-bed reactor*. A. I. Ch. E. J. 21 (1975) 209-228
- [SATT-78] Satterfield, C. N.; van Eck, M. W.; Bliss, G. S.: *Liquid-solid mass transfer in packed-beds with downflow cocurrent gas-liquid flow*. A. I. Ch. E. J. 24 (1978) 709
- [SATT-80] Satterfield C. N.: *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw Hill, New York, 1980
- [SATT-95] Sattler, K.: *Thermische Trennverfahren*. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1995
- [SCHL-74] Schlosser, E.-G.: *Der Katalysator-Nutzungsgrad aus verfahrenstechnischer Sicht*. Chem. Ing. Tech. 46 (1974) 1011-1021
- [SCHL-92] Schlüter, S.: *Modellierung und Simulation von Blasensäulenreaktoren*. Dissertation, UNI Dortmund 1992
- [SCHU-86] Schulz, S.: *Thermodynamik II - Skriptum zur Vorlesung im SS 86*. Universität Dortmund, Abteilung Chemietechnik, Lehrstuhl für Thermodynamik
- [SCHW-73] Schwartz, J. G.; Roberts, G. W.: *An evaluation of models for liquid backmixing in trickle-bed reactors*. Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 12 (1973) 262-271
- [SCHW-76] Schwartz, J. G.; Weger, E.; Dudukovic, M. P.: *A new tracer method for determination of liquid-solid contacting efficiency in trickle-bed reactors*. A. I. Ch. E. J. 22 (1976) 894-904

- [SCHW-81] Schwartz, S. E.; White, W. H.: *Advances in Environmental Science and Engineering*. Gordon and Beach Science Publishers, 1981
- [SEDR-73] Sedricks, W.; Kenney C. N.: *Partial wetting in trickle bed reactors*. Chem. Eng. Sci. 28 (1973) 559-568
- [SHER-40] Sherwood, T. K.; Holloway, F. A. L.: *Performance of packed towers-liquid film data for several packings*. Trans. AM. Inst. Chem. Eng. 36 (1940) 39
- [SIED-65] Siedlewski, J.: *The mechanism of catalytic oxidation on activated carbon*. International Chemical Engineering 5 (1965) 4
- [SYLV-75] Sylvester, N. D.; Pitayagulsarn, P.: *Mass transfer for two-phase cocurrent downflow in a packed-bed*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 14 (1975) 421-426
- [TALU-86] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA-Luft) vom 27. Februar 1986 (GMBI. S. 95, 202)
- [THEI-93] Theis, K. A.: *Braunkohlenkoks als Adsorptions- und Katalysatormaterial in der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen*. UTA 3/93 (1993) 235
- [THOM-94] Thomé-Kozmiensky, D.: *Thermische Abfallbehandlung*. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1994
- [TORR-58] Torr, H. L.; Marchello, J. M.: *Film penetration model for mass and heat transfer*. A. I. Ch. E. J. 4 (1958) 97-101
- [TOTH-71] Toth, J.: *State equations of solid-gas interface layers*. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 69 (1971) 311-328
- [VANK-48] Van Krevelen, D. W.; Krekels, J. T. C.: *Rate of dissolution of solid substances Part I: Physical dissolution*. Rec. Trav. Chim. 67 (1948) 512
- [VAUC-89] Vauck, W. R. A.; Müller, H. A.: *Grundoperationen thermischer Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1989
- [VDIW-94] VDI Wärmeatlas: Kapitel D, 7. Auflage, 1994
- [VERF-86] Weiß, S. (Hrsg.): *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden - Chemische Reaktoren*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986
- [VERF-86/5] Weiß, S. (Hrsg.): *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden - Stoffwerte*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986
- [WAAL-66] De Waal, K. J.; Okeson, J. C.: *The oxidation of aqueous sodium sulphite solutions*. Chem. Eng. Sci. 21 (1966) 559-572
- [WANG-64] Wang, J. C.; Himmelblau, D. M.: *A kinetic study of sulfur dioxide in aqueous solution with radioactive tracers*. A. I. Ch. E. J. 10 (1964) 574

- [WEEK-64] Weekman, V. W.; Myers, J. E.: *Fluid flow characteristics of cocurrent gas-liquid flow in packed beds*. A. I. Ch. E. J. 10 (1964) 951-957
- [WEIS-93] Weiß, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K.: *Thermische Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffchemie GmbH, Leipzig, Stuttgart, 1993
- [WILK-55] Wilke, C. R.; Chang, P.: *Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*. A. I. Ch. E. J. 1 (1955) 42
- [WILS-66] Wilson, E.; Gankoplis, C.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 5 (1966) 9-14
- [WORC-83] Worch, E.: *Zum Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption von Phenol an Aktivkohle*. Z. Chem. 23 (1983) 427
- [WORC-86] Worch, E.: *Untersuchungen zur Einzel- und Gemischadsorption von Phenolen an Aktivkohlen*. Acta. Hydrochim. Hydrobiol. 14 (1986) 407
- [YAWS-91] Yaws, C.; Yang, H.-C.; Pan, X.: *Henry's law constants for organic compounds in water*. Chem. Eng. 98/11 (1991) 179-185

## Anhang A

### A1 Analyse des Braunkohlenkokes

Tab. A1-1 Analysedaten der Firma RHEINBRAUN

|                                          |                   |           |
|------------------------------------------|-------------------|-----------|
| Körnungen                                |                   |           |
| Koksstaub                                | mm                | ≤0,40     |
| Feinstkoks                               | mm                | 0-1,50    |
| Feinkoks                                 | mm                | 1,25-5,00 |
| Kurzanalyse (Jahresmittel)               |                   |           |
| Wassergehalt                             | Gew.-%            | 0,5       |
| Aschegehalt                              | Gew.-%            | 9,0       |
| Flüchtige Bestandteile                   | Gew.-%            | 3,0       |
| Fixer Kohlenstoff                        | Gew.-%            | 87,5      |
| Heizwert (Hu)                            | kJ/kg             | 29900     |
|                                          | kcal/kg           | (7150)    |
| Elementaranalyse (Jahresmittel)          |                   |           |
| Kohlenstoff                              | Gew.-%            | 88,5      |
| Wasserstoff                              | Gew.-%            | 0,4       |
| Sauerstoff                               | Gew.-%            | 1,1       |
| Stickstoff                               | Gew.-%            | 0,4       |
| Schwefel                                 | Gew.-%            | 0,5       |
| Physikalische Kennziffern (Jahresmittel) |                   |           |
| Wahre Dichte                             | g/cm <sup>3</sup> | 1,85      |
| Scheinbare Dichte                        | g/cm <sup>3</sup> | 0,95      |
| Spezifische Dichte                       | m <sup>2</sup> /g | 300       |

|                                       |        |       |
|---------------------------------------|--------|-------|
| Oxidanalyse der Asche (Jahresmittel)  |        |       |
| SiO <sub>2</sub>                      | Gew.-% | 9,5   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | Gew.-% | 15,0  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | Gew.-% | 5,0   |
| SO <sub>3</sub>                       | Gew.-% | 13,5  |
| CaO                                   | Gew.-% | 41,0  |
| MgO                                   | Gew.-% | 14,0  |
| Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O    | Gew.-% | 2,0   |
| Ascheschmelzverhalten<br>(Grenzwerte) |        |       |
| Sintertemperatur                      | °C     | ≥900  |
| Erweichungstemperatur                 | °C     | ≥1100 |
| Fließtemperatur                       | °C     | ≥1250 |

## Wassergehalt

Zusätzlich wurde der Wassergehalt des Urkokses und der drei Sammelproben der Koksoberflächen bestimmt. Dazu wurde feuchter Aktivkoks eingewogen und bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der getrocknete Aktivkoks wurde ebenfalls gewogen, so daß eine Aussage über den Wassergehalt des Aktivkokses möglich war.

Der Uraktivkoks weist einen Wassergehalt von 0,77 Gew.-% auf. Nach Versuchsende lag der Wassergehalt der Koksschüttungen zwischen 35 und 36,8 Gew.-%. Tab. A1-2 enthält die entsprechenden Werte.

**Tab. A1-2 Wassergehalt des Aktivkokses**

| Probe                   | Wassergehalt [Gew.-%] |
|-------------------------|-----------------------|
| Uraktivkoks             | 0,77                  |
| Sammelprobe Schüttung 1 | 36,8                  |
| Sammelprobe Schüttung 2 | 35,1                  |
| Sammelprobe Schüttung 3 | 35,0                  |

## A2. Ergebnisse der Technikumsversuche

Tab. A2-1 Ergebnisse der Gasanalytik für Naphthalin und Hexachlorbenzol

| Messung | Naphthalin                                  |                                              |                      | Hexachlorbenzol                             |                                              |                      |
|---------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|
|         | Rohgaskonzentration<br>[µg/m <sup>3</sup> ] | Reingaskonzentration<br>[µg/m <sup>3</sup> ] | Abscheidegrad<br>[%] | Rohgaskonzentration<br>[ng/m <sup>3</sup> ] | Reingaskonzentration<br>[ng/m <sup>3</sup> ] | Abscheidegrad<br>[%] |
| 1       | 382                                         |                                              |                      | 37,3                                        |                                              |                      |
| 2       | 182                                         |                                              |                      | 76,1                                        |                                              |                      |
| 3       | 151                                         |                                              |                      | 34,9                                        |                                              |                      |
| 4       | 63                                          |                                              |                      | 17,3                                        |                                              |                      |
| 5       | 38                                          |                                              |                      | 23,5                                        |                                              |                      |
| 6       | 33                                          |                                              |                      | 24                                          |                                              |                      |
| 7       | 41                                          |                                              |                      | 21,4                                        |                                              |                      |
| 8       | 2                                           | 0,9                                          | 55                   | 14,7                                        | 5,3                                          | 64                   |
| 9       | 1                                           | 1                                            | 0                    | 57,5                                        | 1,6                                          | 97                   |
| 10      | 1                                           | 1                                            | 0                    | 51,5                                        | 2,2                                          | 96                   |
| 11      | 825                                         |                                              |                      | 58,1                                        |                                              |                      |
| 12      | 191                                         | 83                                           | 57                   | 88,1                                        | 2,4                                          | 97                   |
| 13      | 162                                         | 120                                          | 26                   | 106,6                                       | 1,8                                          | 98                   |
| 14      | 166                                         | 126                                          | 24                   | 72,8                                        | 2,3                                          | 97                   |
| 15      | 68                                          | 121                                          | -78                  | 97,8                                        | 2,6                                          | 97                   |
| 16      | 142                                         | 104                                          | 27                   | 97,9                                        | 1,3                                          | 99                   |
| 17      | 140                                         | 81                                           | 42                   | 123                                         | 3,2                                          | 97                   |
| 18      | 128                                         | 93                                           | 27                   | 582,6                                       | 3,2                                          | 99                   |
| 19      | 159                                         | 85                                           | 47                   | 628,5                                       | 7,5                                          | 99                   |
| 20      | 215                                         | 120                                          | 44                   | 509,2                                       | 9,4                                          | 98                   |
|         |                                             |                                              |                      |                                             |                                              |                      |

**Tab. A2-2 Beladung des Aktivkokses mit Naphthalin und Hexachlorbenzol aus dem Technikumsversuch**

| Beladung des Aktivkokses | Naphthalin<br>[mg/kg] | Hexachlorbenzol<br>[µg/kg] |
|--------------------------|-----------------------|----------------------------|
| obere Schüttung          | 27,3                  | 506                        |
| mittlere Schüttung       | 11,8                  | 9,7                        |
| untere Schüttung         | 1,4                   | 1,5                        |

**Tab. A2-3 Nachweisgrenzen von Naphthalin und Hexachlorbenzol**

| Substanz        | Nachweisgrenze                   |
|-----------------|----------------------------------|
| Hexachlorbenzol | < 5 -10 ng/Nm <sup>3</sup>       |
| Naphthalin      | < 0,1 bis 0,2 µg/Nm <sup>3</sup> |

**Tab. A2-4 Ergebnisse der Gasanalytik für organische Rauchgasbestandteile im Feldversuch**

| Messung | Abscheidegrade            |     |      |                     |
|---------|---------------------------|-----|------|---------------------|
|         | Chlorbenzole <sup>1</sup> | PCB | PAK  | PCDD/F <sup>2</sup> |
| 1       | 99,18                     | 73  | 77   | 92                  |
| 2       | 99,32                     | 76  | 67   | 99,73               |
| 3       | 95,50                     | -32 | 45   | 84                  |
| 4       | 99,56                     | 72  | > 99 | 98,73               |
| 5       | 99,56                     | 19  | > 96 | 99,21               |
| 6       | 99,99                     | 29  | > 62 | 99,77               |

<sup>1</sup> Penta- und Hexachlorbenzol

<sup>2</sup> Summe PCDD/F, nicht TE nach 17. BImSCHV

Tab. A2-5 Analysewerte der Edelstahl- und Aktivkohleproben (Gasausschleusung)

|                  | Naphthalin<br>[mg/kg]               | Hexachlorbenzol<br>[µg/kg]               |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| Aktivkohle       | 0,01                                | 5,4                                      |
|                  | Naphthalin<br>[ng/cm <sup>2</sup> ] | Hexachlorbenzol<br>[ng/cm <sup>2</sup> ] |
| Edelstahl        |                                     |                                          |
| Rohgas           | < 2                                 | < 0,1                                    |
| Reingas          | < 2                                 | < 0,1                                    |
| benetzte Flächen | < 2                                 | < 0,1                                    |

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Torsten Fritz Rohleder  
Geburtsdatum/-ort: 19.01.1965 in Dortmund  
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

### **Schulausbildung**

1971 - 1975 Suitbertus-Grundschule, Dortmund  
1975 - 1984 Stadtgymnasium Dortmund

### **Wehrdienst**

1984 - 1985 Luftwaffe, Budel/NL und Holzwickede

### **Studium**

10/1985 - 07/1991 Chemietechnik, Universität Dortmund  
07/1991 Abschluß: Dipl.-Ing. Chemietechnik

### **Berufstätigkeit**

09/1991-06/1998 Wissenschaftlicher Angestellter am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT), Oberhausen  
seit 07/1998 Technischer Angestellter der Merck KGaA, Darmstadt

Mit der Flüssigkeitsberieselung einer gasdurchströmten Aktivkoksschüttung stellt der Nassaktivkoksadsorber eine technische Weiterentwicklung konventioneller Adsorber zur Rauchgasnachreinigung dar. Lokale Temperaturexkursionen in der Aktivkoksschüttung werden sicher vermieden und abzuscheidende Rauchgasbestandteile können durch das Berieselungswasser unter Einsparung von Adsorptionskapazität abgeführt werden.

Auf Basis modelltheoretischer und experimenteller Untersuchungen werden erstmals grundlegende Erkenntnisse zur genauen Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten sowie zur Auslegung des Nassaktivkoksadsorbers für die Rauchgasnachreinigung gewonnen. Der mathematischen Beschreibung des vorliegenden Dreiphasensystem liegt das axiale Dispersionsmodell in einer erweiterten Form zugrunde. Die experimentelle Erprobung ermöglicht Aussagen über das Langzeitabscheidevermögen und den Einfluss des Wassers auf das Sorptionsvermögen der Aktivkoksschüttung.

Fraunhofer UMSICHT ist in verschiedenen Arbeitsgebieten der Umwelt-, Sicherheits-, Prozess- und Energietechnik tätig. Das technisch-wissenschaftliche Institut versteht sich als Schnittstelle zwischen universitärer Forschung und industrieller Praxis. Seine Aufgabe ist die Unterstützung von kleinen und mittleren Betrieben sowie Großunternehmen bei der Entwicklung und Optimierung von technischen Verfahren. Neue, zukunftsweisende Erkenntnisse werden in marktfähige Produkte und Technologien, die zugleich wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft sind, übertragen.