

IUTA e.V.  
Name der Forschungsstelle(n)

12678 / 2  
AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.11.00 bis 31.10.02  
Bewilligungszeitraum

## **Schlußbericht für den Zeitraum : 01.11.00 bis 31.10.02**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

### **Forschungsthema :**

**Untersuchungen zum Einsatz von natürlichen Zeolithen in  
der Luftreinhaltung**

**Duisburg, 31.03.2003**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Forschungsthema</b>	1
<b>2</b>	<b>Zusammenfassung</b>	1
<b>3</b>	<b>Wissenschaftlich-technische Problemstellung</b>	4
3.1	Abgasreinigung durch Adsorption	4
3.1.1	Verfahrenskonzepte	4
3.1.2	Adsorptionstheorie	6
3.2	Zeolithe	10
3.2.1	Aufbau und Porenstruktur der Zeolithe	10
3.2.1.1	Synthetische Zeolithe	13
3.2.2	Literaturrecherche - Adsorption an Zeolithen	16
3.2.2.1	Eigene Vorarbeiten	19
<b>4</b>	<b>Forschungsziel - Lösungsweg</b>	21
<b>5</b>	<b>Durchgeführte Untersuchungen</b>	22
5.1	Untersuchte Adsorbentien	22
5.1.1	Natürliche Zeolithe Natrolith im Phonolith	22
5.1.2	Aktivkoks, Formaktivkoks und Herdofenkoks	25
5.2	Adsorptionsversuche	27
5.2.1	Auswahl der zu untersuchenden Stoffe	27
5.2.1.1	Organika für Laborversuche	27
5.2.1.2	Dioxine und Furane (PCDD/F)	28
5.2.2	Versuche zur Adsorption von PCDD/F mit Abgas einer Sinteranlage	32
5.2.2.1	Versuchskonzept	32
5.2.2.2	Probenahmeort	44
5.2.2.3	Versuchsdurchführung	44
5.2.2.4	Ergebnisse	45
5.2.2.5	Einsatz von Zeomin Z 7	48
5.2.3	Adsorptionsversuche im IUTA-Technikum	52
5.2.3.1	Versuchseinrichtung	52
5.2.3.2	Versuchsdurchführung	56
5.2.3.3	Auswertung und Ergebnisse	57
5.2.4	Untersuchungen an der Universität Duisburg	61
5.2.5	Weitere Messungen	65
5.3	Quellversuche	66
<b>6</b>	<b>Fazit - Ausblick</b>	67
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	69
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	76
8.1	Adsorptionsversuche mit Zeolithen - Übersicht Literaturlauswertung	77

## **Abschlußbericht für den Zeitraum: 01.11.2000 bis 31.10.2002**

### **1 Forschungsthema**

#### **Untersuchungen zum Einsatz von natürlichen Zeolithen in der Luftreinhaltung**

### **2 Zusammenfassung**

Die Adsorption ist ein Grundverfahren mit einem großen Anwendungsspektrum in der Luftreinhaltung. Je nach Aufgabenstellung und Prozeßrandbedingungen werden verschiedene Adsorptionsapparate mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln eingesetzt. Als Adsorptionsapparate kommen im wesentlichen Festbett- und Wanderbettbauweise oder das Flugstromverfahren zum Einsatz. Als Sorptionsmittel werden Kalkprodukte, Aktivkohle und synthetische Zeolithe eingesetzt sowie Kombinationen aus den o.g. Sorptionsmitteln. Der Einsatz von Aktivkoks hat sich in der Gasreinigung bewährt, insbesondere aufgrund der Vielzahl der abscheidbaren Schadstoffe. Für Dioxine und Furane werden z. B. Abscheideleistungen von z. T. über 99 % erzielt.

Da Aktivkoks aufgrund seines hohen Kohlenstoffanteils brennbar ist, sind beim Einsatz entsprechend hohe sicherheitstechnische Standards einzuhalten, d. h., vorbeugende Brand- und Explosionsschutzmaßnahmen sind zu treffen. Dies verursacht zusätzliche Investitions- und Betriebs(mittel)kosten. Nicht brennbare synthetische Zeolithe hingegen sind sehr teuer.

Natürliche Zeolithe sind wesentlich preiswerter und kommen weltweit in Form von Mehrstoffgemischen vor. In ersten orientierenden Vorversuchen mit einem natürlichen Zeolith vom Kaiserstuhl - Phonolith - ergaben sich deutliche Hinweise auf eine Eignung zur Dioxin- und Furanabscheidung. Bei mehrtägigen Messungen wurden auch mit diesem Material Abscheidegrade von mehr als 99 % bestimmt.

Offen blieben Fragen zum Abscheidemechanismus und zum Langzeitverhalten (Standzeit). Beim Phonolith war die Fragestellung, ob dessen enges Porengefüge für die Adsorption der relativ großen PCDD/F-Moleküle zur Verfügung steht oder ob die sehr guten Meßergebnisse evtl. auf einen katalytischen Abbau der PCDD/F zurückzuführen sind.

Im Rahmen des Forschungsprojektes sollten die Untersuchungen fortgeführt und intensiviert werden, um vor

allem auch in Langzeitversuchen Basisdaten für den großtechnischen Einsatz des Phonolith zu erhalten. Neben grundlegenden Versuchen im Labor zum generellen Adsorptionsverhalten wurde für Untersuchungen zur Abscheidung von Spurenstoffen - hier speziell Dioxine und Furane - das Abgas einer in der Nähe der Forschungsstelle angesiedelten Sinteranlage als Dioxin-/Furanquelle genutzt. Auf die (sicherheits)technisch sehr anspruchsvolle Handhabung dieser hochtoxischen Stoffgruppe im Labor konnte dadurch verzichtet werden. Gleichzeitig ergab sich der Vorteil, den Einfluß einer realen Abgasmatrix auf das Abscheideverhalten mit erfassen zu können.

Für diese Untersuchungen wurde im Rahmen des Forschungsprojektes eine Methode entwickelt und validiert sowie eine entsprechende, weitgehend automatisch arbeitende Einrichtung zur simultanen Langzeituntersuchung des Abscheideverhaltens mehrerer Adsorbentien gebaut und erfolgreich eingesetzt.

Die Laboruntersuchungen wurden mit einigen organischen Standardsubstanzen durchgeführt, mit denen ein Trägergasstrom in höheren Konzentrationen (Milligramm- bis Grammbereich) angereichert wurde. Dazu steht im IUTA-Technikum ein Adsorber mit der entsprechenden Meßtechnik zur Verfügung.

Zum Vergleich und zur Bewertung der Ergebnisse wurden jeweils auch Untersuchungen mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien (Herdofenkoks, Aktivkohle) durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen sowohl bei den Laborversuchen wie auch bei den Versuchen zur Dioxin-/Furanabscheidung das klar bessere Abscheideverhalten bei den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien, obwohl die Dioxin-/Furanabscheidung an Herdofenkoks vermutlich durch höhere  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Abgas und daraus resultierende Schwefelsäurebildung auf dem Koks (Versottung) beeinträchtigt war und weit hinter den Erwartungen zurückblieb.

Die Laborversuche zeigten für den Phonolith eine kaum nachweisbare Abscheidung höher konzentrierter Schadstoffe. Es wurden keine Hinweise gefunden, daß für die Adsorption von Schadstoffen, die in höheren Konzentrationen vorliegen, eine ausreichende Oberfläche vorhanden ist.

Auch für die nur in Spuren im Abgas enthaltenen Dioxine und Furane war die Abscheidung am Phonolith deutlich schlechter. Hier ist aber eine differenziertere Betrachtung erforderlich.

Beim Phonolith war die Fragestellung von vornherein, ob das enge Porengefüge für die Adsorption der relativ großen PCDD/F-Moleküle zur Verfügung steht (aufgrund sterischer Effekte sollte dies eigentlich ausgeschlossen sein) oder ob die guten früheren Meßergebnisse (Abscheidegrade  $> 99\%$ , s.o.) evtl. auf einen katalytischen Abbau der PCDD/F zurückzuführen sind.

Beides kann wohl aufgrund der Untersuchungsergebnisse verneint werden. Für die adsorbierten Dioxin-/Furan-Mengen sind bei dem für die Versuche verwendeten Korndurchmesser von 0.8 mm rechnerisch nur etwa 12 % der äußeren Oberfläche (gerechnet als Kugel) erforderlich. Bei einer Bindung durch entsprechend starke Adsorptionswechselwirkungskräfte scheint eine Belegung in dieser Größenordnung auch unter realen Abgasbedingungen durchaus möglich. Da auf dem Phonolith keine katalytische Bildung von Schwefelsäure stattfindet, ergibt sich unter solchen Abgasbedingungen ein relativer Vorteil gegenüber HOK.

Bei Untersuchungen des Adsorbats wurde nahezu die gesamte über die Gasdifferenzmessung ermittelte abgeschiedene Dioxin-/Furanmenge wiedergefunden. Damit können auch katalytische Effekte ausgeschlossen werden. Die hohe Beladung von ca. 12 % der äußeren Oberfläche deutet aber auf eine Dioxin-/Furan-

abscheidung mit hoher Selektivität und Affinität hin.

Ein Einsatz im Fest- oder Wanderbett bleibt trotzdem ausgeschlossen, da die dort aus technischen Gründen verwendeten Korngrößen (HOK: 1-4 mm) eine noch geringere spezifische äußere Oberfläche aufweisen. Eine Perspektive bietet das Flugstrom- oder Filterschichtverfahren, bei dem der Einsatz einer sehr feinen Qualität des Phonolith (Zeomin Z 7) mit einer mittleren Korngröße von ca. 0.005 mm (5 µm) möglich ist, welche als quasi mahlaktives Sorbens eine sehr viel größere äußere Oberfläche zur Verfügung stellt als die für die Versuche verwendete Körnung von 0.8 mm (die spez. äußere Oberfläche wächst umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser).

Einsatzmöglichkeiten für den Phonolith ergeben sich dort, wo wegen Brand- oder Explosionsgefahr der Einsatz von Koks nicht möglich ist oder wo auf dessen Eigenschaften als Allround-Adsorbens verzichtet werden kann. Im Flugstrom-/Filterschichtverfahren werden zur Reduzierung der Brand- oder Explosionsgefahr in der Regel Inertmaterialien zugemischt. Auch hier bietet sich der Einsatz eines gleichzeitig für die Dioxinabscheidung wirksamen Materials an.

In Anlagen, in denen neben dem Adsorbens noch ein größerer Anteil Staub abzuscheiden ist und daher eine Rezirkulation nur eingeschränkt oder gar nicht möglich ist, ist die Ausnutzung der Adsorbentien auch dementsprechend schlecht. Auch hier bietet sich der Einsatz von Adsorbentien mit geringerer Beladepkapazität an.

Vor allem die unerwartet geringe Beladung des HOK mit Dioxinen/Furanen zeigt deutlich auf, daß Laborergebnisse mit synthetischem Abgas nur eingeschränkt praxistauglich sind und für die Auslegung von Apparaten Versuche mit realem Abgas erst die erforderliche Sicherheit bieten. Mit der im Rahmen des Forschungsprojektes entwickelten und erfolgreich eingesetzten mobilen Versuchseinrichtung können auch künftige Untersuchungen schnell und kostengünstig durchgeführt werden.

### 3 Wissenschaftlich-technische Problemstellung

#### 3.1 Abgasreinigung durch Adsorption

Zur Abscheidung von Spurenstoffen aus Abgasen thermischer Anlagen haben Adsorptionsverfahren eine weite Verbreitung gefunden. In verschiedenen Verfahrensvarianten kommen hier in der Regel kohlenstoffhaltige Adsorbentien (Herdofenkoks) mit großer innerer Oberfläche zum Einsatz, mit denen sich selbst geringste Stoffkonzentrationen mit hohen Wirkungsgraden abscheiden lassen. Eine der Hauptaufgaben ist häufig die Abscheidung von Dioxinen und Furanen und anderen organischen Spurenstoffen (PAK,PCB).

Mit Aktivkoks bzw. Herdofenkoks oder Aktivkohle lassen sich je nach Anwendungsfall Abscheideleistungen von über 99% erzielen. Trotz dieser Eigenschaften ist die Verwendung dieser Adsorbentien wegen ihrer Brennbarkeit und der daher erforderlichen sicherheitstechnischen Standards aufwendig und zieht entsprechend hohe (Betriebs-)Kosten nach sich. Bei Neuanlagen lässt sich dieser Aufwand durch den Einsatz unbrennbarer Filtermaterialien und eine vereinfachte Anlagentechnik verringern.

Zeolithe stellen solche nicht brennbaren, mikroporösen Materialien dar. In weltweit verfügbaren Lagerstätten liegen die natürlichen Materialien typischerweise als Mehrstoffgemische mit meist spezifischer Zusammensetzung und Qualität vor. Die chemische Synthese von Zeolithe ist ebenfalls möglich, jedoch mit hohen Produktionskosten verbunden.

Erste Untersuchungen zum Einsatz natürlicher Zeolithe liegen bereits vor (Neumann 1999, Ciahotny et al. 1997).

##### 3.1.1 Verfahrenskonzepte

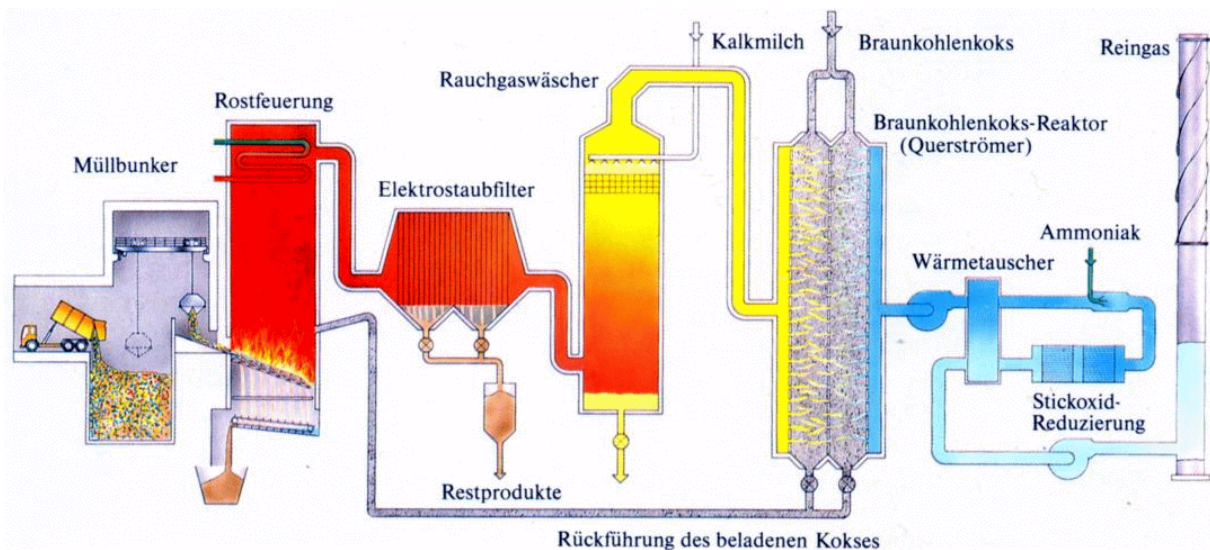


Abb. 3.1: Kreuzströmer mit Braunkohlenkoks als Sorbens /Rheinbraun/

Zur adsorptiven Reinigung von Abgasen aus thermischen Anlagen sind folgende Varianten am weitesten verbreitet:

- Wanderbettfilter als Kreuz- oder Gegenströmer
- Flugstrom-/Filterschichtverfahren

Bei der Wanderbett-Technik werden die Abgase durch eine aus dem Sorbens bestehende Feststoffschüttung geleitet. Das beladene Sorbens wird quasi-kontinuierlich abgezogen, eine entsprechende Frischsorbensmenge nachgefüllt. Beim Kreuzstromadsorber wird das Filterbett quer zur Sorbensbewegung, beim Gegenströmer entgegen der Sorbensbewegung angeströmt (s. Abb. 3.1 u. 3.2).

Weitere Daten:

- Anströmgeschwindigkeit: 0.1 - 0.3 m/s
- Korngröße: ca. 1 - 4 mm
- Betriebstemperatur: 110 - 160 °C (20 - 30 °C Abstand vom Säuretaupunkt)

Die große Pufferkapazität gegenüber Schadstoffspitzen und die geringe Empfindlichkeit gegenüber Lastschwankungen sind u.a. Argumente für die Verwendung von Festbettadsorbentien.

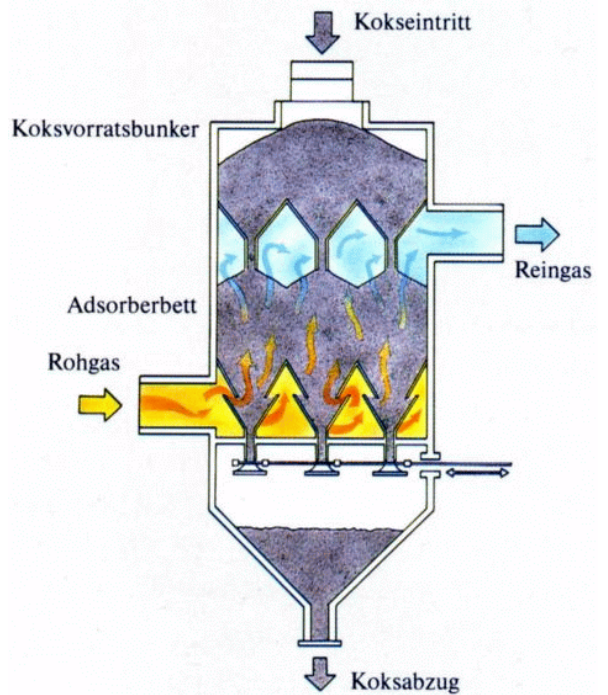


Abb. 3.2: Gegenströmer mit Koks als Sorbens /Rheinbraun/

Beim Flugstrom-/Filterschichtverfahren (Abb.3.3) wird das Sorbens pur oder bei kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zur Unterdrückung der Brand- und Explosionsgefahr in unterschiedlichen Anteilen mit z.B. Kalk als feinkörniges Material dem Gasstrom zugemischt. In einem nachgeschalteten Gewebefilter (selten Elektrofilter) bildet sich eine Filterschicht aus Sorbens und Reststaub, in der sich die in der Flugphase beginnende Adsorption fortsetzt.

Oft wird der am Gewebefilter abgetrennte Staub zur besseren Ausnutzung des Sorbens teilweise recirculiert. Aufgrund des hohen Gas/Feststoffverhältnisses (wenig Sorbens im System) reagiert diese Verfahrensvariante empfindlicher auf Schadstoffspitzen.

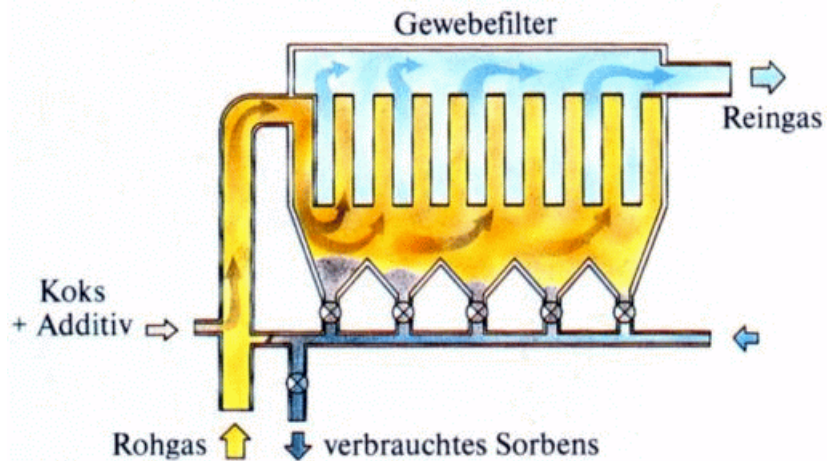


Abb. 3.3: Flugstrom-/Filterschichtverfahren /Rheinbraun/

### 3.1.2 Adsorptionstheorie

Adsorption bezeichnet die Bindung von Molekülen aus einer fluiden Phase (=Adsorptiv) an einer Phasengrenzfläche, meist an inneren oder äußeren Oberflächen von Feststoffen (=Adsorbat, Kast 1988). Bei technischen Prozessen stellt die Adsorption keinen isolierten Vorgang dar, sondern tritt mit Diffusions- und ggf. Reaktionsprozessen (Chemisorption, Katalyse) gekoppelt auf.

Bei der Adsorption unterscheidet man folgende Teilschritte:

- Stofftransport aus der fluiden Phase durch den Grenzfilm zur Kornoberfläche (Filmdiffusion)
- Stofftransport im Korn in Abhängigkeit vom Moleküldurchmesser und der Porenweite (Korndiffusion)
- Anlagerung an die Oberflächen.

Häufig ist nicht der eigentliche Vorgang der Adsorption, sondern sind Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang. Die Adsorption wird durch Adhäsion bzw. Oberflächenkräfte charakterisiert, für die im wesentlichen van der Waals-Kräfte verantwortlich sind. Bei der Adsorption handelt es sich um einen exothermen Vorgang. Bei der Physisorption werden ca. 50 KJ/mol freigesetzt, bei der Chemisorption etwa die zehnfache Energiemenge. Für die Desorption ist die Zufuhr von Wärme bzw. eine Druckerniedrigung erforderlich. Bei der Chemisorption sind aufgrund der intensiveren Bindung i. d. R. höhere Temperaturen als bei der Adsorption aufzubringen.

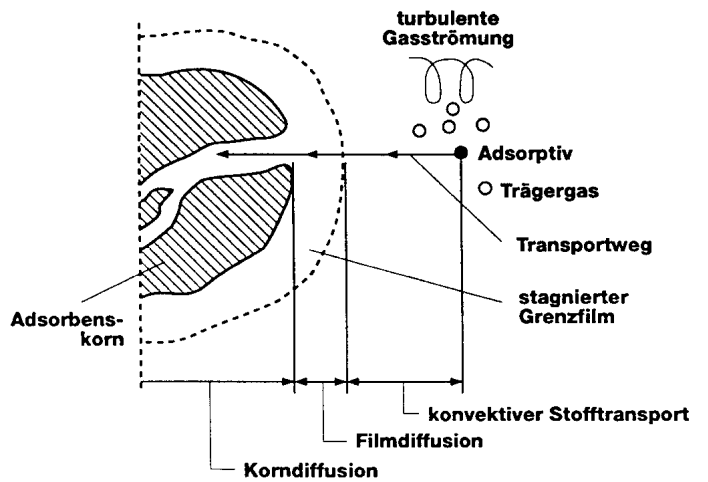


Abb 3.4: Stofftransport bei der Adsorption - Phasenübergang und Anlagerung

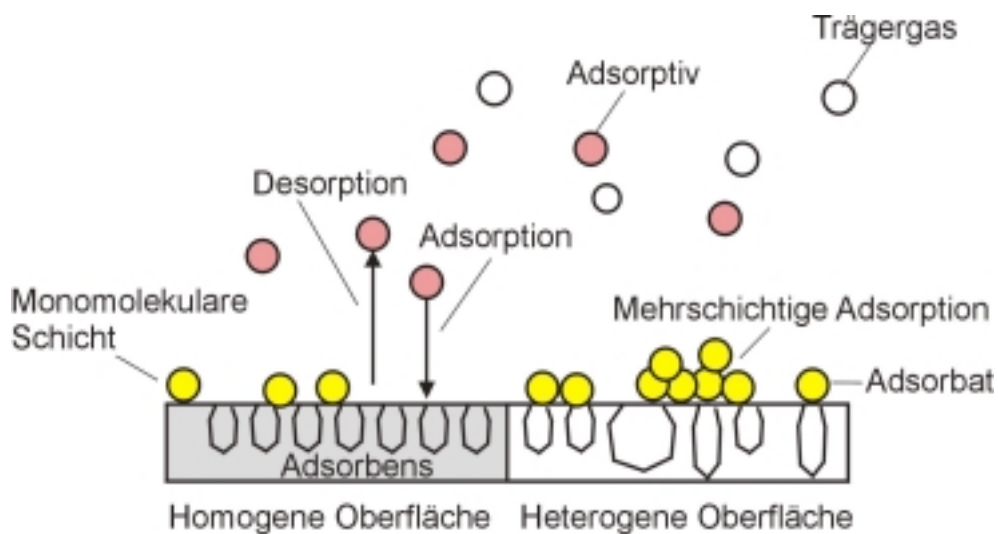


Abb. 3.5: Prinzipien der Adsorption



Die Eignung eines Materials als Adsorbens im technischen Prozess ist durch folgende Eigenschaften der beteiligten Materialien wesentlich beeinflusst:

Adsorbens:

- Innere Oberfläche
- Porenradienverteilung, Porenzugänglichkeit
- Mechanische Eigenschaften (Abriebfestigkeit, Härte)
- Sorptionsstabilität (Temperatur- und Säure-/Laugenbeständigkeit)
- Wasseraufnahmevermögen (Hydrophobizität)
- pH-Wert, Polarität
- Reaktionsfähigkeit mit dem Adsorbat
- Geringe Entflammbarkeit

Die angebotene innere Oberfläche, die Porenradienverteilung und Zugänglichkeit sowie die Polarität der Oberflächen beeinflussen direkt die Einstellung des Adsorptionsgleichgewicht. Die Adsorption von Wasser, welches typischer Bestandteil der Rauchgasmatrix ist, kann zur Belegung von Adsorptionsplätzen führen und damit die Sorptionskapazitäten für andere Adsorptive verringern. Bei Zeolithen ist der Aluminiumgehalt ein Maß für die Wasserbindung. Die Reaktionsfähigkeit an ggf. katalytisch wirksamen Oberflächen kann zur Umsetzung vom Adsorbat zu Folgeprodukten führen. Die Entflammbarkeit stellt ein sicherheitstechnisch relevantes Kriterium dar, welches insbesondere bei exothermen bzw. bei erhöhter Temperatur ablaufenden Prozessen bedeutsam ist. Kriterien für die Beurteilung der Dauergebrauchseigenschaften eines Adsorbens sind die Abriebfestigkeit des Materials und die Stabilität der Bindung Sorbat-Sorbens. Die beiden letztgenannten Parameter werden in den vorliegenden Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Adsorbat:

- Dampfdruck
- Diffusionsgeschwindigkeit
- Molekülgröße, Polarität und funktionale Gruppen
- Bindungsenergien an das Adsorbens

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Adsorption ist die Arbeitstemperatur von großer Bedeutung. Über die gewählte Strömungsgeschwindigkeit kann die Verweilzeit im Schüttungsbett und damit die Kontaktzeit zum Adsorbens beeinflusst werden.

Das Adsorptionsvermögen der Zeolithe läßt sich auf folgende spezifische Eigenschaften zurückführen:

- Selektive Porenradienverteilung
- Innere Oberfläche von z. T. über 1000 m<sup>2</sup>/g
- Elektrostatische Bindungskräfte
- Neigung zur Wasseraufnahme

Die Makroporen übernehmen primär die Zuleitung der Adsorbate, die eigentliche Adsorption findet in den Meso- und Mikroporen statt. Die Größe der Poren ist durch die enthaltenen Metallkationen beeinflusst. Diese, relativ frei beweglichen, Ionen lassen sich relativ leicht austauschen und dadurch eine Änderung der Porenradienverteilung hervorrufen. Durch die hohen elektrostatischen Bindungskräfte in den Mikroporen

werden bevorzugt polare Stoffe oder Stoffe mit polaren Anteilen abgeschieden. Die Affinität zur Wasseraufnahme wird durch den Aluminiumgehalt des Adsorbens beeinflusst. Bei Erhöhung des Moduls durch Austausch der Al-Ionen durch Si werden die polaren Kräfte schwächer und der Zeolith hydrophob (Ottens et al. 1992).

### Mathematische Beschreibung der Adsorption

Die Adsorptionsgleichgewichte werden über Adsorptionsisothermen beschrieben, welche den Zusammenhang von Gasphasenkonzentration (Partialdruck, Konzentration) und korrespondierender Feststoffbeladung (g Adsorbat/100g Adsorbens) unter den gegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur beschreiben. Häufige Verwendung finden die Isothermen nach Langmuir, wenn eine monomolekulare Bedeckung des Adsorbens mit Adsorptiv angenommen wird und niedrige Partialdrücke des betreffenden Adsorptivs vorliegen:

$$X = \frac{X_{\max} \cdot b \cdot p_i}{1 + b \cdot p_i}$$

mit

- $x$  adsorbierte Menge (g/100 g)
- $x_{\max}$  Sättigungswert der Isotherme bei monomolek. Belegung (g/100g)
- $b$  Adsorptivkoeffizient
- $p_i$  Adsorptivpartialdruck (Pa)
- $p_s$  Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs (Pa)

Im Bereich geringer Beladungen wird über die Henry-Konstante  $He_i$  des Systems das Gleichgewicht zwischen Gasphase (Druck des Adsorptivs)  $P$  und am Adsorbens gebundener Adsorbatmenge  $n_i$  beschrieben.

$$n_i = He_i \cdot P$$

Die Henry-Koeffizienten werden typischerweise für Reinstoffisothermen angegeben. Zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten ist die Erfassung sehr niedriger Partialdrücke erforderlich. Daher ist in der Praxis ein hoher Aufwand zu ihrer exakten Bestimmung notwendig.

Beim Adsorptionsgleichgewicht handelt es sich um eine temperaturabhängige Beziehung. Dies resultiert nach Kast (1988) aus der nicht an allen Adsorptionsplätzen gleichen Adsorptionsenergie und der durch höhere Temperaturen verstärkten Eigenbewegung der Moleküle. Durch die Wahl einer möglichst geringen Temperatur kann die Adsorptionsneigung verbessert werden. Nach Kast kann die Temperaturabhängigkeit durch einen Exponentialansatz beschrieben werden. Nachfolgende Abbildung 3.6 zeigt exemplarisch Kurven einer solchen Temperaturabhängigkeit.

Adsorbentien weisen typischerweise eine Affinität nicht ausschließlich zu nur einer Substanz auf. In der Regel können mehrere Komponenten adsorbiert werden, deren Affinität zum Adsorbens (Bindungskräfte bzw. Adsorptionsenergie) unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Bei technischen Prozessen der Gasreinigung ist dieser Sachverhalt der konkurrierenden Adsorption um die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze zu berücksichtigen. Insbesondere kann bei hydrophilen Adsorbentien das im Rauchgas enthaltene Wasser adsorbiert werden und damit die Beladungskapazität für die anderen Komponenten verringern. Auf eine mittels eines Modellansatzes (z. B. Theorie der ideal adsorbierten Lösung, IAST) durchführbare mathematische Beschreibung wurde wegen der Vielzahl der beim Rauchgas zu berücksichtigenden Gaskomponenten

nicht vorgenommen, sondern ein Schwerpunkt bei praktischen Untersuchungen gesetzt.

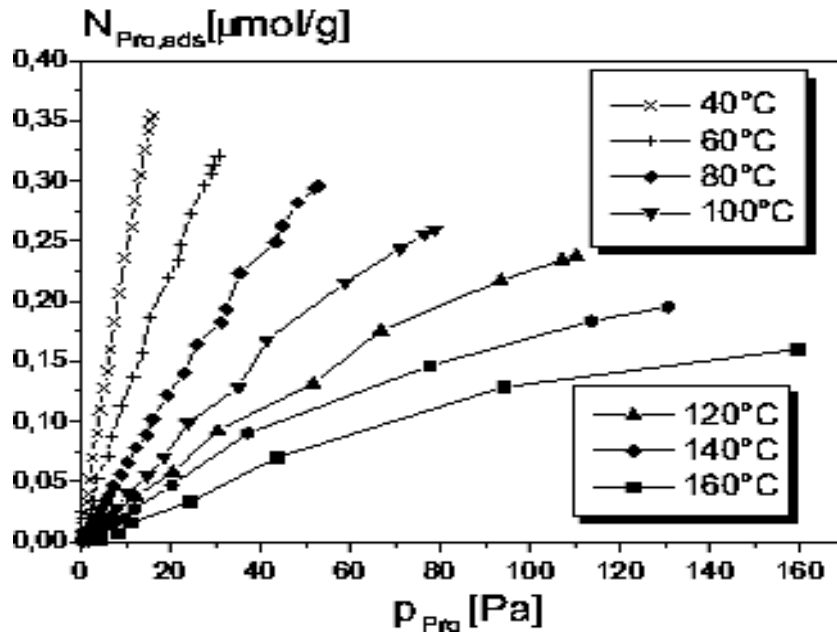


Abb. 3.6: Adsorptionsisothermen von 1,2-Dichlorpropan an porösem Adsorbens (metallhaltiger Katalysator) (Riekmann 1997)

Durchbruchkurven stellen den zeitlichen Konzentrationsverlauf im Reingas hinter einer Adsorbens-Festbetschüttung an einer diskreten Ortskoordinate im Festbett bzw. hinter dem Festbett dar. Mit Durchbruch wird der Betriebszustand bezeichnet, bei dem die Reingaskonzentration hinter einer Schüttung 95% der Rohgaskonzentration erreicht hat. Aus der Steigung der Kurve kann auf die Adsorptionskinetik geschlossen werden: Bei einer steil ansteigenden Kurve und damit plötzlichem, schnellem Durchbrechen der Eingangskonzentration liegt auch eine günstige, schnelle Adsorptionskinetik vor. Bei flachen, langsam ansteigenden Kurven liegt eine ungünstige, langsame Kinetik vor, vgl. Abb. 3.7.

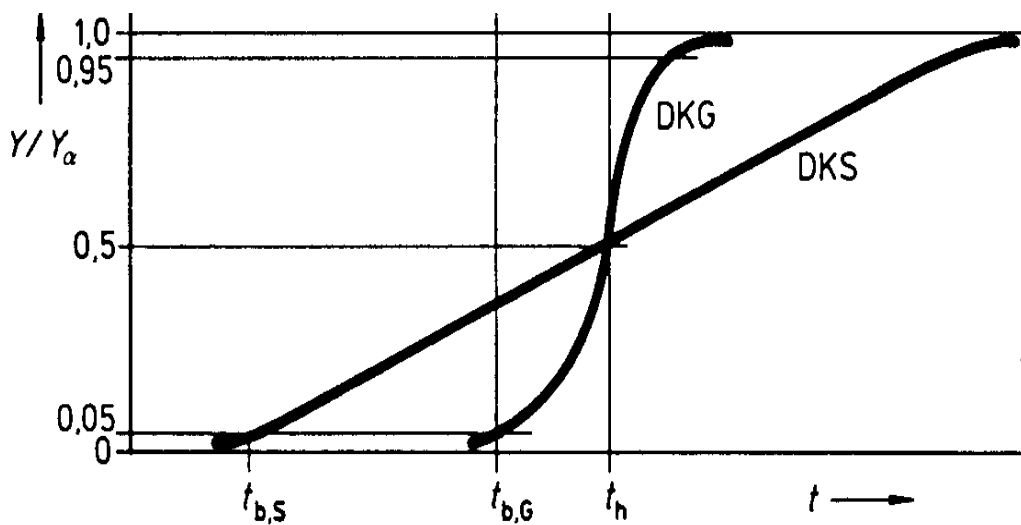


Abb. 3.7: Durchbruchkurven: Auf die Eintrittskonzentration  $Y_\alpha$  bezogene Konzentration  $Y$  am Austritt eines Adsorbens für eine kinetisch begünstigte (DKG) und kinetisch ungünstige (DKS) Adsorption (in Anlehnung an VDI 3674)

## 3.2 Zeolithe

Zeolithe sind, ähnlich wie die Aktivkokse, poröse Materialien mit großer innerer Oberfläche. Wenngleich ihre universelle Anwendbarkeit den Aktivkoksen nachsteht, eignen sie sich dennoch für viele Anwendungsgebiete in der Abgas- und Abluftreinigung. Das Kapitel gibt einen Überblick über die Klassifikation der Zeolithe, beschreibt ihren grundsätzlichen Aufbau und stellt die Besonderheiten der natürlichen und synthetischen Zeolithe dar.

### 3.2.1 Aufbau und Porenstruktur der Zeolithe

Zeolithe bzw. zeolithhaltige Mineralgesteine bestehen im wesentlichen aus kristallinen Aluminium-Silicaten, die eine offene Gerüststruktur mit regelmäßigen Hohlräumen und Kanälen bilden. Sie können Alkali- bzw. Erdalkalitionen enthalten.

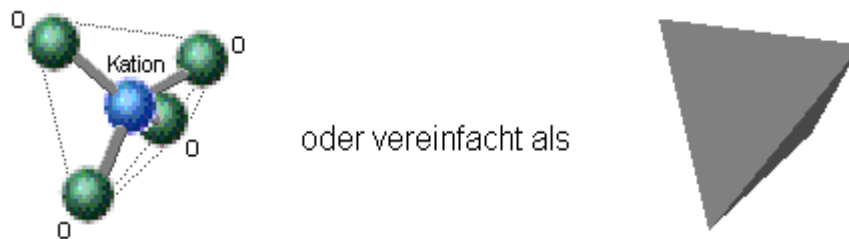


Abb. 3.8: Tetraederzelle

Die Grundeinheiten aller Strukturen bilden die  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder mit den Tetraeder-Atomen ( $T=\text{Si}, \text{Al}$ ) als Kationen und Sauerstoff als Anionen, vgl. Abb. 3.8. Bei der vereinfachten Darstellung als Tetraeder wird häufig auf die Darstellung des Kations verzichtet und es werden lediglich die Sauerstoffatome ("Tetraederecken") dargestellt. Diese Tetraeder sind in Zeolithen zu Gitterstrukturen verknüpft. Dies geschieht über die Sauerstoffatome, die jeweils zwei Tetraedern zugeordnet sind. Die kleinste wiederkehrende Gerüststruktur dieser  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder wird *sekundäre Baueinheit* (*Secondary Building Units, SBU*) genannt (Fischer et al. 1965, vgl. Abb. 3.9). Insgesamt gibt es neun verschiedene Typen von sekundären Baueinheiten. Zeolithe werden, abhängig von der jeweils ausgebildeten Gitterstruktur und sekundären Baueinheit, in verschiedene Klassen eingeteilt. Tsitsishvili (1992) unterscheidet aufgrund der Gerüststrukturen 10 Gruppen. Nach Fischer und Meier (1965) sind natürliche Zeolithe in folgende sechs Gruppen eingeteilt:

- Analcim-Gruppe
- Chabasit-Gruppe
- Faujasit-Gruppe
- Harmotom-Gruppe (entsp. Phillipsit-Gruppe)
- Mordenit-Gruppe
- Natrolith-Gruppe

Bei den Zeolith-Gruppen Analcim- und der Faujasit ordnen sich die Tetraeder zu Polyedern, bei der Natrolith- und Mordenit-Gruppe entstehen Ketten und bei der Chabasit- und Harmotom-Gruppe bilden sich Schichten aus den Tetraedern, die dann jeweils zu der Zeolith-Struktur führen.

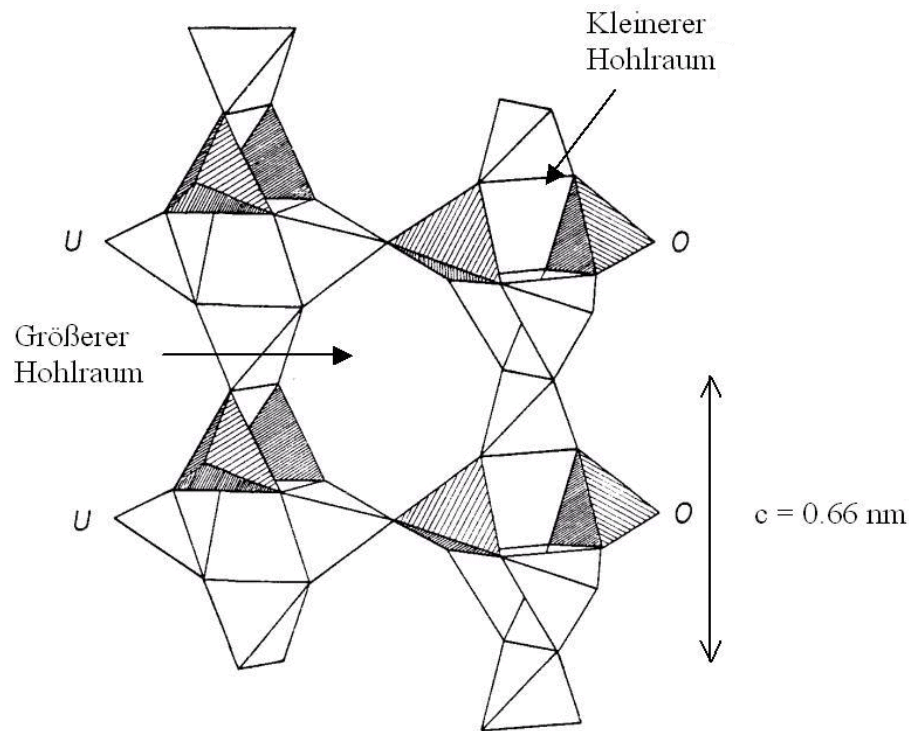


Abb. 3.9: Kettenstruktur im Natrolith. Jeweils vier Tetraeder setzen sich zu einem Ring zusammen. Die Verknüpfung der Ringe bildet die Faserstruktur des Materials. Weiß: Si-Tetraeder; schraffiert: Al-Tetraeder;  $c$  = Gitterkonstante (nach Fischer/Meier 1965)

### Eingebundene Kationen

Im Zeolith ist jeweils Al (dreifach positiv) oder Si (vierfach positiv) mit jeweils vier Sauerstoffatomen verbunden. Zum Ladungsausgleich der somit einfach negativen  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraeder sind Metall-Ionen, z. B. Alkali-metalle Natrium  $\text{Na}^+$ , Kalium  $\text{K}^+$ , Erdalkali-Metalle Calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , Barium  $\text{Ba}^{2+}$  oder Protonen  $\text{H}^+$ , eingebaut. Diese Ionen können relativ leicht ausgetauscht werden.

### Wasseraufnahme

Zeolithe enthalten unterschiedliche Mengen an Wasser, welches in den freien Hohlräumen eingelagert ist (Abb. 3.10). Der Wassergehalt ist durch die Eigenschaften der gebundenen Metallionen und die Kristallisationsbedingungen beeinflusst. In den Hohlräumen des Zeolith-Gitters sind die Wassermoleküle über schwache Wasserstoffbrückenbindungen an das Al/Si-Gerüst gebunden. Durch Wärmeeinwirkung können die Wassermoleküle entfernt werden. Nach der Abkühlung nimmt der Zeolith Wasser wieder auf, wobei die Wassermoleküle jedoch nicht wieder die gleichen Gitterplätze einnehmen. Zeolithe quellen durch die Wasseraufnahme i.d.R. nicht auf, weisen jedoch eine geringe Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen auf. Ein Kationenaustausch wird häufig in wässrigen Salzlösungen vorgenommen. Dadurch können sich beim Natrolith die Gitterkonstanten um bis zu 4 % verändern (Fischer et al. 1965).

Nach Chen (1976) kann die Wassersorptionskapazität von Zeolithen (Mordenit) durch Entfernen von Aluminium und daraus resultierender Neubildung der Si-O-Si-Bindungen reduziert werden. Die Zahl der Wasser-

moleküle zur Zahl der Al-Atome scheint dem Verhältnis von 4:1 zu entsprechen. Dieses (maximal mögliche) Verhältnis wird dabei nur bei den Zeolithen erreicht, bei denen die Tetraederstruktur ausreichenden Platz (=Porenraum) lässt.

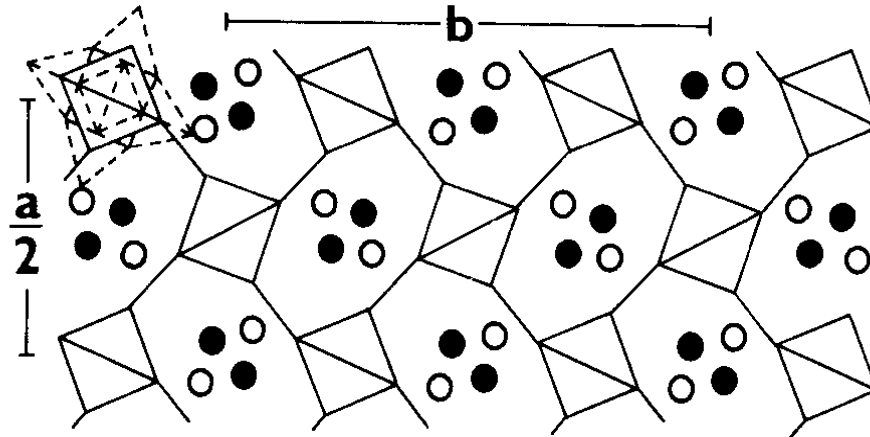


Abb. 3.10: Anordnung der Kationen und Wassermoleküle im Natrolith-Gitter. Schwarz: Natrium-Kationen; weiß: Wassermoleküle. Linke obere Ecke: Anordnung der Tetraeder (Tsitsishvili 1992)

### Klassierung von Zeolithen

In nachfolgender Tabelle 3.1 sind typische Vertreter der einzelnen Zeolith-Gruppen mit ihren Zusammensetzungen der Elementarzellen sowie die typischen Durchmesser der Mikroporen aufgeführt. Das Verhältnis von Si- zu Al-Molekülen wird als Modul bezeichnet. Der untere Wert für das Modul beträgt  $\text{Si/Al} = 1$ , da gemäß der *Loewensteinschen Regel* Al-Atome nicht direkt über ein Sauerstoff-Atom verbunden sein können (Al-O-Al), sondern stabile Verbindungen durch Zwischenschalten von Si-Atomen (-Al-O-Si-O-Al-O-Si) charakterisiert werden (Davis 1991). Obere Grenze für das Si/Al-Verhältnis natürlicher Zeolithe sind Werte von 5 bis 6 (z. B. Clinoptilolith, Mordenit). Das Verhältnis der Anzahl an Sauerstoffmolekülen (O) zur Anzahl der Tetraedermoleküle (T, Summe Aluminium und Silizium) beträgt  $\text{O/T} = 2$  (Davis 1991). Der Durchmesser der Poren kann in Abhängigkeit von der Gitterstruktur und der richtungsabhängigen Bindungslängen in den verschiedenen Koordinatenrichtungen variieren.

Zeolithe sind aufgrund des regelmäßigen Aufbaus im Gegensatz zur Aktivkohle durch eine enge, gleichmäßige Porenradienverteilung (Mikroporen) charakterisiert. Den Mikroporen überlagert sind Makroporen, die sich durch Baufehler im Gitter und durch Einlagerung von Fremdmineralien (z. B. Alkalifeldspat beim Phonolith) ergeben. Diese gleichmäßige Porenstruktur macht die Verwendung der Zeolithe als Molekularsiebe zur Trennung von Stoffgemischen mit unterschiedlichen Molekülradien möglich.

Zeolith	Zusammensetzung (Beispiel) Dimension des Kanalsystems	Porenvolumen (%)	Kanaldurchmesser in Hydratform (nm)	Mikroporen / Å
Analcim	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1	20	0.26	1.6 - 4.2
Chabasit	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 3	44	0.36x0.37	3.6 - 3.7
Faujasit	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ 3	51	0.74	7.4
Phillipsit	$\text{K}_2(\text{Ca}, \text{Na}_2)2\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 3		0.42x0.44 0.28x0.48	3.0 - 4.3
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ 23	28	0.67x0.7 0.29x0.57	2.6 - 5.7 ; 6.7 - 7.0
Natrolith	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ 3	22	0.26x0.39 <101> variabel [001]	2.6 - 3.9

Tab. 3.1: Kenndaten von Zeolith-Gruppen

### 3.2.1.1 Synthetische Zeolithe

Zeolithe können synthetisch hergestellt werden. Bei der Herstellung werden entsprechende Silizium- und Aluminium-Verbindungen (z. B. Wasserglas) im wässrigen alkalischen Milieu zur Reaktion gebracht, meist bei Temperaturen von 60 °C bis 100 °C und einer Reaktionszeit von wenigen Stunden bis mehreren Tagen. Je nach Reaktionsführung können die Zusammensetzung und die Porengröße der Zeolithe in engen Grenzen "eingestellt" werden. Die dehydratisierten Zeolithe sind somit sehr selektive Adsorbentien für Stoffe, deren Moleküldurchmesser kleiner als die (Mikro)Poren der Zeolithe sind (shape selectivity).

Als synthetische und dealuminierte Zeolithe kommen überwiegend Zeolithe vom Faujasit-Typ (Y-Zeolith DAY) zum Einsatz (Petzold et al. 1994, Otten et al. 1992, Petzold 1995, Frey 1995). Das Material weist nur eine geringe Wasserbeladung auf (Frey 1995) und ist daher insbesondere für einen Einsatz in feuchten Gasströmen geeignet. Die maximale Beladung wird durch die Wasseradsorption nicht wesentlich verringert, die Kapazität liegt jedoch immer noch unter der Beladung von Aktivkohle (Frey 1995, Petzold 1995). Eine Beladung mit SO<sub>2</sub> findet i. d. R. nicht statt (Petzold, May 1994).

Obwohl synthetische Zeolithe bei der Herstellung auf spezielle Anwendungsfälle "zugeschnitten" werden können (Otten et al. 1992; Frey 1995, Petzold 1994), ist durch die kostenaufwendige Synthese und Dealuminiierung aber der betriebswirtschaftliche Vorteil der sicherheitstechnisch unbedenklichen Handhabung wieder aufgewogen.

Aufgrund der hohen Kosten werden derzeit werden am Markt Verfahren der Rauchgasreinigung mit synthetischen Zeolithen kaum mehr angeboten. Der Einsatz des Materials erfolgt jedoch nach wie vor bei verschiedenen Spezialanwendungen der Stofftrennung.

## **Modifikation der Zeolithe: Dealuminierung und Katalyse**

Natürliche Zeolithe enthalten neben den Mikroporen auch ein System von sekundären Poren, den so genannten Durchgangs- oder Makroporen. Diese Poren ermöglichen auch die Adsorption größerer Moleküle und sind für einige Sorptive und katalytische Prozesse von Bedeutung. Diese Prozesse der Sorption im sekundären Porositätssystem sind nicht in der Tiefe untersucht, hier sind weitere Untersuchungen von großem wissenschaftlichem Interesse (Tsitsishvili 1992).

Als Abscheidemechanismen für organische Kohlenwasserstoffe sind neben der Adsorption auch Effekte der Chemisorption und katalytisch unterstützte Reaktionen möglich. Durch Modifikationen des Adsorbens bzw. Reaktionen mit weiteren Bestandteilen der Abgasmatrix sind nahezu alle dieser Reaktionen grundsätzlich beeinflussbar.

### **Chemisorption und Katalyse**

Agustine (1994) berichtet z. B. von einem Verfahren zur Dealuminierung von Mordenit durch Säurebehandlung (HCl, Ammoniumnitrat), um damit die katalytische Wirkung der n-Hexan-Spaltung zu optimieren. Trefzger (1997) stellte fest, daß im ungetemperten Phonolith Zeolithe in feinsten Aggregaten pseudomorph vorliegen. Durch Mahlung werden diese Kristalle "befreit" und ihre (freie) Oberfläche vergrößert. Somit kann eine Reaktion mit Kalkhydrat an einer vergrößerten Oberfläche einsetzen. Als eigentlicher Mechanismus der Anregung erfolgt nach Cole ein Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen in Anwesenheit von Hydroxidionen. Oberhalb von 400 °C entsteht durch thermische Auflösung der SiAlO<sub>4</sub>-Tetraeder ein metastabiles Zwischen-stadium.

Zeolithe besitzen aufgrund ihres Aufbaus und ihrer Molekülstruktur Bronsted-Säurezentren an den inneren Oberflächen. Diese beeinflussen die Fähigkeit des Materials zum Ionenaustausch und die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen durch katalytische Effekte an diesen Zentren. Zur Katalyse von Kohlenwasserstoffen in den Mikroporen ist jedoch der Transport der Moleküle durch die Makroporen zu den aktiven Zentren erforderlich.

### **Aktivierung und Dealuminierung**

Durch die Anwendung unterschiedlicher Verfahren kann die Adsorptionsneigung des Materials grundsätzlich verbessert werden. Einige Verfahren sind jedoch reversibel.

#### **1. Aktivierung**

Eine Aktivierung der inneren Hohlräume ist bei  $T > 350$  °C durch Austrieb des enthaltenen Wassers möglich. Das Verfahren ist reversibel, d. h. das aktivierte Adsorbens weist in der Regel eine hohe Affinität gegenüber Wasserdampf auf.

#### **2. Dealuminierung**

Eine Dealuminierung kann gemäß folgender Verfahren erfolgen:



- Thermisch an der  $\text{NH}_4^+$ - oder  $\text{H}^+$ -Form, indem bei  $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$  Wasser desorbiert und Al-Atome ausgetauscht werden.
- Hydrothermisch, indem ein Wasserdampfstrom zusätzlich durch die Schüttung geleitet wird.
- Chemisch, indem mittels Extraktionsmittel (Mineralfsuren, Komplexbildner wie z. B. EDTA, L6sungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) Al-Atome entfernt werden. Es kann auch die Behandlung mit gasf6rmigem  $\text{SiCl}_4$  bei Temperaturen von etwa  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgen, bei denen Aluminium- und Metallionen durch Silizium-Atome ersetzt werden.

Das Modul hat einen starken Einfluss auf die Acidit6t der Molek6le. Mit steigendem Al-Anteil nimmt - aufgrund der h6heren Zahl eingebundener Kationen - die Zahl der S6urezentren zu. Mit steigender Protonenkonzentration steigt auch die Affinit6t der Molek6le gegen6ber polaren Molek6len. Zeolithe mit niedrigen Protonen-Konzentrationen sind damit eher hydrophob.

In Untersuchungen von Schiffers (2001) an Clinoptilolith hat sich gezeigt, da6 die Mikro- und Mesoporenvolumina nicht mit dem Dealuminierungsgrad der Materialien korrespondiert. Bei starker Dealuminierung fand eine Zerst6rung der Gitterstruktur und damit eine Verminderung der Porenvolumina statt. Gleichfalls ist f6r Natrolith anzunehmen, da6 eine Dealuminierung durch z. B. S6urebehandlung nicht in jedem Falle eine Steigerung der Adsorptionsleistung zur Folge hat.

In diesen Untersuchungen zeigte sich ebenfalls, da6 die Mikroporenvolumina durch den Ionenaustausch und Einbau von  $\text{Cu}_2^+$ -Ionen entgegen den Erwartungen (Cu-Ionen sind kleiner als nat6rlich vorhandene Ionen) nicht vergr66ert werden konnten.

Die Acidit6t von Zeolithen kann durch Modifizierung der Zeolithe mittels Verfahren zur Dealuminierung oder zum Ionenaustausch ver6ndert werden. Mittels Ionenaustausch k6nnen Wasserstoff-Ionen anstelle der Alkali- oder Erdalkalitionen eingebaut werden. Da der direkte Austausch nur in Ausnahmef6llen m6glich ist (Hagen 1996), erfolgt typischerweise ein Austausch der Alkalitionen durch  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und anschlie6endes Erhitzen der so gebildeten Ammoniumsalze auf  $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$  (Deammonisierung) (Hagen 1996; S.254).

F6r Clinoptilolith werden folgende Effekte durch chemische Behandlung auf die Adsorptionseigenschaften festgestellt (Tsitsishvili 1992):

- S6urebehandlung kann die Adsorptionskapazit6t f6r Benzol und andere gro6e Molek6le verbessern.
- S6urebehandlung ver6ndert die sekund6re Porenstruktur und reduziert die Wasseraufnahme.
- Die Entwicklung gro6er Poren reduziert die Benzoladsorption.
- Die Adsorptionskapazit6t f6r  $\text{SO}_2$  ist im Temperaturbereich  $293\text{-}423 \text{ K}$  sehr hoch (bei  $298 \text{ K}$  und  $10 \text{ Vol. } \%$  ergibt sich eine Beladung von  $31\text{-}78 \text{ mg/g}$ ). Jedoch finden sich keine Hinweise auf die katalytische Umwandlung zu  $\text{SO}_3$ .
- F6r andere Zeolithe ergeben sich folgende Adsorptionseigenschaften gegen6ber  $\text{SO}_2$  (In Klammern: Zeolithgehalt des Materials):

Clinoptilolith (75): 6.3%

Mordenit (30): 2.7 %

Clinoptilolith (60): 2.4 %

Clinoptilolith (80): 2.7 %

Clinoptilolith (70): 4.3 %

- Je h6her der Austauschgrad von Al gegen 2-wertige Kationen ist, desto h6her ist die Adsorptionskapazit6t f6r  $\text{SO}_2$ .

### 3.2.2 Literaturrecherche - Adsorption an Zeolithen

In der Literatur sind Arbeiten zum Einsatz von Zeolithen in der Luftreinhaltung dokumentiert, z. B. zur Lösemittelrückgewinnung (Frey 1995, Otten 1992, Riesterer 1993) zur Dioxin- und Furanabscheidung (Hess 1997) oder zur simultanen Dioxin-, Furan- und Quecksilberabscheidung (Petzold 1995, Mayer-Schwinning et al. 1995, Petzold/Mai 1994, Petzold/Gail 1994, Bräuer et al. 1999). Die Veröffentlichungen beziehen sich zumeist auf die Verwendung synthetisch hergestellter Zeolithe. Nur in wenigen Fällen sind Untersuchungen mit natürlichen Zeolithe dokumentiert.

#### Synthetische Zeolithe

Als synthetische Zeolithe kommen überwiegend dealuminierter Zeolith Y (Faujasit) mit dem Handelsnamen Wessalith® zum Einsatz. Infolge der Dealuminierung werden die zuvor hydrophilen Zeolithe hydrophob, wodurch die Beladungskapazität für Wasserdampf gesenkt wird und die Adsorptionskapazität für organische Verbindungen und Lösemittel gesteigert wird. Mittel dieser Verfahren kann ein Modul von 200 erreicht werden. Die Dealuminierung erfolgt mit Siliziumtetrachlorid. Dabei wird Aluminium, das jeweils eine negative Ladung in das Gerüst einbringt durch Silizium ersetzt und dadurch die negative Ladung eliminiert. Abbildung 3.11 stellt die Reaktion schematisch dar.

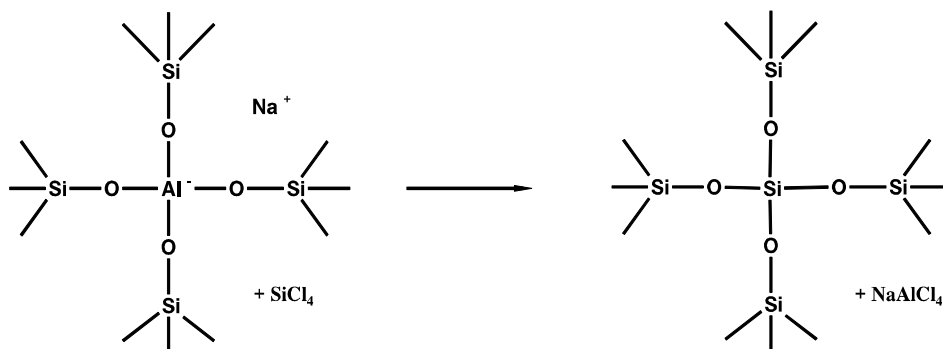


Abb. 3.11: Dealuminierungsverfahren mit SiCl<sub>4</sub>

In den Untersuchungen von Petzold (1995), Petzoldt/Gail (1994) und Petzoldt/May (1994) finden sich Abgaben zu Rohgaskonzentrationen bzw. zu Abscheideleistungen für Quecksilber und PCDD/F, jedoch nur allgemeine Angaben zur Kapazität des Materials (1-3-jähriger Einsatz der Zeolithe bei Großeinrichtungen; 1-jährige Standzeit bei der Quecksilberabscheidung mit einer 10-cm dicken Zeolithschicht). Angaben zu Beladungskapazitäten oder Gleichgewichtsdaten liegen nicht vor.

Sakuth et al. (1993) zeigten die erhöhte Adsorptionskapazität für künstliche Zeolithe nach Dealuminierung auf (Erhöhung des Moduls von 13 auf 100, Adsorption von Toluol und n-Propanol). Bei hohen Werten für das Modul (ca. 100) lässt sich die Adsorption gut über die ideal adsorbierte Lösungstheorie (IAST) wiedergeben.

Gleichgewichtsdiagramme der Adsorption verschiedenster Kohlenwasserstoffe an DAY bei 20°C sind bei Arnold (2001) dokumentiert (Aliphaten, einfache Aromaten, CKW).

## Natürliche Zeolithe

Über die Verwendung natürlicher Zeolithe bzw. zeolithhaltigen Mineralgesteins sind nur wenige und teilweise widersprüchliche Angaben verfügbar. Bergk et. al. (1977) berichten von Abscheideraten für metallischen Quecksilberdampf, die extrem abhängig von den im Zeolith vorhandenen Kationen sind. Hingegen weisen nach Mayer-Schwinning et al. (1995) in einer Pilotanlage eingesetzte Zeolithe ein hohes Abscheidungsvermögen gegenüber Dioxinen, Furanen und Quecksilber auf. Menge und Beladung des eingesetzten Adsorbens sind nicht angegeben.

Chatterjee et al. (2000) erarbeiteten für die Sorption von 2,3,7,8-TCDD an Lehm ein Modell, welches ausgehend von energetischen Betrachtungen die Bindung an die Hydroxyl-Gruppe (OH-Gruppe) des Adsorbens, welche als aktive Gruppe für die molekulare Adsorption fungieren kann, beschreibt.

Ciahotny et al. (1997) untersuchten anhand von Clinoptilolith, welchen Einfluss die Dealuminierung auf die Wasseraufnahmefähigkeit und Toluoladsorptionsfähigkeit des Materials besitzt. Das Material wurde unbehandelt, säurebehandelt, mit überkritischem Wasser behandelt und hydrothermisch behandelt untersucht. Nur durch die Säurebehandlung konnte eine erhebliche Erhöhung des Moduls und eine deutliche Zunahme der Hydrophobizität erreicht werden. Die Wasseraufnahmefähigkeit ist nur für relative Wasserpartialdrücke  $P_i/P_s(T) < 0.5$  niedriger als beim unbehandelten Material. Die Aufnahmefähigkeit für Toluol steigt hingegen für alle modifizierten Materialien oberhalb relativen Partialdrücken von 0.5, bei Säurebehandlung bereits ab relativen Partialdrücken von 0.2. Bei Untersuchungen zur Adsorption von Ammonium konnte durch Kalziumierung oder Behandlung mit anorganischen Säuren die Adsorptionskapazität gesteigert werden (Ciahotny et al. o.J.).

Zwei Anwendungsfälle für die Verwendung natürlicher Zeolithe werden bei Nethe (2001) genannt (MHKW Iserlohn und GEVUDO Dordrecht) und daraus eine gute Eignung des Materials bis zu 240 °C im Flugstromverfahren abgeleitet. Demnach ist insbesondere Mordenit für die Rauchgasreinigung geeignet.

Informationen zur Adsorptionsleistung der PCDD/F-Abscheidung der natürlichen Materialien werden nicht gegeben. Ebenso wie bei den Untersuchungen mit synthetischen Zeolithen liegen keine Informationen zur Beladungskapazitäten und zur Wirtschaftlichkeit des Materialeinsatzes vor.

## Untersuchungen an Phonolith

Die Fa. Hans G. Hauri Mineralstoffwerk hat Ergebnisse von Untersuchungen zur Abscheidung von PCDD/F an Phonolith enthaltenen Feststoffgemischen zur Verfügung gestellt, deren Ergebnisse an dieser Stelle wiedergegeben werden sollen. Bei einem Vergleich dieser externen Untersuchungen mit den Ergebnissen des hier dokumentierten Forschungsvorhabens ist zu beachten, daß bei den anderweitigen Untersuchungen neben der Adsorption auch die Filtration zur Dioxinabscheidung beitragen kann.

Am Müllheizkraftwerk in Burgkirchen wurden in zwei Kampagnen 1998 und 1999 Phonolith (Handelsname Zeomin) zur Abgasreinigung am Gewebefilter (Flugstromverfahren) eingesetzt (LfU 1999a und b). Es handelt sich um eine Abfallverbrennungsanlage zur thermischen Behandlung von Hausmüll, haushaltsähnlichem Gewerbemüll und Sperrmüll mit einem Mülldurchsatz von ca. 13 t/h über die Versuchsdauer. Zur Emissionsminderung werden ein Elektrofilter, ein Venturiwäscher und ein Füllkörper-Radialstromwäscher zur Abscheidung von HCl, HF, Schwermetallen und SO<sub>2</sub> (Waschflüssigkeit Wasser) sowie einer SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlage (Regenerativ-Wärmeübertrager, Abgasaufheizung, Ammoniak-Wassereindüsung und Reaktor = Katalysator). Daran schließt sich die Stufe Flugstromadsorber/Gewebefilter an. Die Gewebefilter

sind als Schlauchfilterkerzen mit insgesamt ca. 16 000 m<sup>2</sup> Filteroberfläche ausgeführt. Die Filterschläuche werden in Abhängigkeit von Druckverlust regelmäßig abgereinigt.

Der während der Versuchszeit vom Saugzug zu transportierende Fördervolumenstrom betrug im Mittel ca. 68400 m<sup>3</sup>/h bei ca. 210 °C am Elektrofilter. Die Temperatur am Flugstromadsorber lag bei 145°C. Der Adsorbensdurchsatz beträgt im Normalbetrieb 10 kg HOK/h und 60 kg Kalksteinmehl/h. Nach einer Startphase, in der 100 kg Zeomin/h und später 30 kg/h zudosiert wurden, erfolgte jeweils für mehrere Tage eine Reduzierung der Zeomin-Menge auf 20 kg/h (Betriebsweise I), anschließend eine Phase ausschließlicher Rezirkulation (Betriebsweise II) und anschließend die Zudosierung von 40 kg Zeomin/h (Betriebsweise III). Abschließend erfolgte die Umstellung auf Normalbetrieb.

Vor Inbetriebnahme der Zeomin-Versuchsreihe sind Flugstromadsorber und Gewebefilter weitestmöglich abgereinigt worden, um eine Beeinflussung der Untersuchungsergebnisse durch HOK-Ablagerungen im System zu vermeiden. Es wurden sowohl Roh- und Reingasmessungen durchgeführt als auch die beladenen Adsorbentien untersucht.

Das eingesetzte Zeomin weist eine BET-Oberfläche von ca. 6.6 m<sup>2</sup>/g auf, der HOK 163.9 m<sup>2</sup>/g bzw. das eingesetzte HOK/Kalksteingemisch 35.6 m<sup>2</sup>/g. Aus einer Untersuchung der TOC-Gehalte der Gewebefiltersäube wurde geschlossen, daß beim Versuchsbetrieb mit Zeomin noch Reste ebenfalls adsorptiv wirksamen HOKs im System vorhanden waren (= 8.5 %).

Die Ergebnisse zur SO<sub>2</sub>-Adsorption zeigten eine weitere Verringerung der bereits geringen Rohgaskonzentrationen an SO<sub>2</sub> durch den Einsatz von Zeomin.

Ein Vergleich der Häufigkeitsverteilung der organischen Gesamt-Kohlenstoffgehalte ergab für die Betriebsweise I eine breitere Streuung der detektierten Kohlenstoffgehalte im Reingas und ein Maximum bei höheren Konzentrationen als beim Normalbetrieb.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur PCDD/F-Abscheidung zeigten Abscheidegrade von 99.7 bis 99.9 % bei mittleren Rohgaskonzentrationen von 2.22 ngI-TE/m<sup>3</sup>. Eine starke Abnahme der PCDD/F-Konzentrationen um den Faktor 1000 auf ca. 0.003 ng I-TE/m<sup>3</sup> tritt sowohl bei den Versuchen mit Frischmaterialdosierung als auch bei ausschließlicher Rezirkulation auf. Dies lässt auf eine weitgehende Abscheidung partikelgebundener PCDD/F und nicht ausgeschöpfte Adsorptionskapazitäten für gasförmige PCDD/F schließen. Eine Auswertung der PCDD/F-Konzentrationen hinsichtlich einer Abscheidung der Einzelkongenere war nicht möglich. Die Abscheidung von PCB's ist beim Einsatz von Zeomin mit der des Normalbetriebs vergleichbar, bei Betriebsweise III jedoch geringer als im Normalbetrieb. Bei allen Untersuchungen liefern die Einzelkongenere nahezu gleiche prozentuale Beiträge.

Abscheideraten für Polychlorierte Benzole sind im Normalbetrieb höher als während der Betriebsweisen I bis III. Für die Abscheidung polychlorierter Phenole zeigte sich kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Normalbetrieb und dem Zeomin-Einsatz. Quecksilber (Hg) lässt sich mittels der Betriebsweisen I bis II nicht im gleichen Maße abscheiden wie im Normalbetrieb.

In weiteren Versuchen ist Zeomin zur Gasreinigung in der Metallurgie (Stahlerzeugung, 1000 000 m<sup>3</sup>/h Abgasvolumenstrom) eingesetzt worden. Die Frischadsorbens-Menge betrug ca. 30 kg/h bei einer Filtersäubemenge von ca. 1500 kg/h. Die Rezirkulationsmenge ist nicht bekannt. Die Abscheideraten an Zeomin lagen bei ca. 86 %, die Reingaskonzentrationen lagen in der Größenordnung der Grenzwerte. Mit HOK (25 kg/h) wurden Abscheidegrade von 99 % erreicht. Als vorteilhaft hat sich beim Zeomineinsatz die Reduzierung von Brandstellen an den Filterschläuchen dargestellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Mehrzahl der zitierten Untersuchungen Fallbeispiele beschreiben, in denen die grundsätzliche Abscheidung von PCDD/F oder anderen Schadkomponenten an Zeolithen darstellen. Für die Auslegung von Adsorptionsprozessen notwendige Angaben zu Adsorptionskapazitäten fehlen nahezu vollständig. Aus den dokumentierten Untersuchungen mit Phonolith geht nicht zweifelsfrei hervor, in welchem Maße die nachgewiesene Abscheidungen dem eingesetzten Phonolith zuzuordnen sind, da immer Spuren von Kohleprodukten im System vorhanden waren.

### 3.2.2.1 Eigene Vorarbeiten

In Anlehnung an die Literaturveröffentlichungen hat IUTA Untersuchungen zur Dioxin- und Furanabscheidung mit Phonolith durchgeführt. Bei diesen Vorversuchen an einer MVA wurden hohe Abscheideraten für Dioxine und Furane festgestellt.

#### Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung des Abscheidevermögens für Dioxine und Furane wurde Phonolith im Bypass einer Abfall-Verbrennungsanlage eingesetzt. Dazu wurde das Material in einem Festbett-Rohradsorber mit vorgereinigtem Rauchgas beaufschlagt. Der eingesetzte Phonolith ist vor den Versuchen bei einer Temperatur von ca. 450 °C und einer Verweilzeit von 0,5 h getempert worden, um das im Zeolith befindliche Kristallwasser auszutreiben. Das Material hat eine Körnung zwischen 1 und 4 mm. Die weiteren Versuchsparameter sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Versuchstemperatur	110 °C
Anströmgeschwindigkeit	0.12 m/s
Betthöhe	0.8 m
Innendurchmesser Adsorber	207 mm
Volumenstrom	ca. 15 m <sup>3</sup> /h

Tab. 3.2: Versuchsparameter

Der Teilvolumenstrom wurde hinter einer 2-stufigen Wäsche bei ca. 60 °C entnommen, auf Reaktortemperatur aufgeheizt und dann dem Adsorber zugeführt. Im Adsorber lag durch einen nachgeschalteten Rotationsverdichter ein leichter Unterdruck vor.

Die PCDD/F-Messungen sind zeitgleich vor und nach Adsorber über 6 Stunden vorgenommen worden. Die Probenahme erfolgte isokinetisch und in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3499 Blatt 2 nach 18, 42 und 66 Stunden.

### Ergebnisse

Die Messergebnisse sind in Tabelle 3.3 wiedergegeben. Die Gesamt-Abscheideraten liegen bei mindestens 99 %, im Mittel der 3 Messungen bei 99.4 %. Diese Messungen belegen die sehr gute Abscheideleistung von Phonolith bzgl. der PCDD/F. Aus der Tabelle ist die gleichbleibend hohe Abscheiderate für alle Isomeren der PCDD/F zu erkennen. Das Isomerenmuster beeinträchtigt somit nicht die erzielbare Gesamtabseideleistung. Aus den Ergebnissen wird erkennbar, daß der Emissionsgrenzwert gemäß der 17. BImSchV deutlich unterschritten wird und im Durchschnitt der Messungen bei 0.02 ngTE/m<sup>3</sup> liegt, also nur bei einem Fünftel des Grenzwertes.

Meßergebnisse PCDD/F												
Angaben in I-TE nach 17. BImSchV (11 % O2)												
Verbindung	1. Probenahme			2. Probenahme			3. Probenahme					
	Rohgas ng/m <sup>3</sup>	Reingas ng/m <sup>3</sup>	Abscheidegrad %	Rohgas ng/m <sup>3</sup>	Reingas ng/m <sup>3</sup>	Abscheidegrad %	Rohgas ng/m <sup>3</sup>	Reingas ng/m <sup>3</sup>	Abscheidegrad %	Rohgas ng/m <sup>3</sup>	Reingas ng/m <sup>3</sup>	Abscheidegrad %
2,3,7,8-TCDD	0.022	0.00042	98.1	0.055	0.00063	98.9	0.022	0.00033	98.5			
1,2,3,7,8-PeCDD	0.034	0.0011	96.8	0.07	0.0013	98.1	0.06	0.00071	98.8			
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.006	0.00037	93.9	0.011	0.00029	97.3	0.022	0.00019	99.1			
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.011	0.00058	94.8	0.024	0.00055	97.7	0.042	0.00035	99.2			
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0068	0.00041	94.0	0.014	0.00036	97.5	0.023	0.00029	98.7			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0092	0.0003	96.7	0.01	0.00018	98.2	0.047	0.00014	99.7			
OCDD	0.0047	0.00011	97.7	0.0041	0.00008	98.2	0.021	0.000054	99.7			
2,3,7,8-TCDF	0.015	0.00038	97.5	0.058	0.00055	99.0	0.033	0.00083	97.5			
1,2,3,7,8-PeCDF	0.041	0.00093	97.7	0.11	0.00095	99.1	0.097	0.00094	99.0			
2,3,4,7,8-PeCDF	0.4	0.0085	97.9	0.83	0.0082	99.0	1.4	0.0064	99.5			
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.16	0.0033	98.0	0.25	0.0026	98.9	0.77	0.0018	99.8			
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.23	0.0027	98.8	0.32	0.0022	99.3	1.3	0.0019	99.8			
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.00034	99.7	0.07	0.00025	99.6	0.37	0.00033	99.9			
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.77	0.0022	99.7	0.7	0.0017	99.8	3.1	0.0027	99.9			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.34	0.00086	99.7	0.2	0.00032	99.8	1.1	0.00096	99.9			
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.022	0.00005	99.8	0.011	0.00002	99.9	0.06	0.000056	99.9			
OCDF	0.12	0.00013	99.9	0.059	0.00007	99.9	0.13	0.00013	99.9			
Gesamt PCDD/F	2.3	0.023	99.0	2.8	0.02	99.3	8.5	0.018	99.8			

Tab. 3.3: Abhängigkeit der PCDD/F-Konzentration im Reingas von der Einsatzdauer des phenolithhaltigen Adsorbens

## 4 Forschungsziel -Lösungsweg

Wie in Kapitel 3 beschrieben, lagen erste Untersuchungen zum Einsatz natürlicher Zeolithe bereits vor (Neumann 1999, Ciahotny et al. 1997). Diese Untersuchungen deuteten darauf hin, daß natürliche Zeolithe sich prinzipiell auch zur Dioxinminderung in Rauchgasen eignen, wobei im Detail keine Rückschlüsse gezogen werden konnten, welchen Anteil die einzelnen Abscheidephänomene auf die Abscheideleistung hatten. Ebenso fehlten Daten zur Abschätzung von Standzeiten.

Diese Unsicherheiten legten de facto die Basis für die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführten Forschungsarbeiten.

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt somit auf der eindeutigen Charakterisierung der Trenn- bzw. Sorptionseffekte der natürlichen Zeolithe sowie deren Bewertung im Vergleich mit konkurrierenden Sorbentien und ist eine Grundvoraussetzung für die Auslegung und damit die Wirtschaftlichkeit für deren Einsatz in der Abgasreinigung. Vor diesem Hintergrund sind die vorliegenden Untersuchungen zu Einsatzmöglichkeiten des Materials Phonolith mit dem Zeolithen Natrolith zur Adsorption in der Luftreinhaltung konzipiert und durchgeführt worden. Hauptuntersuchungsgegenstände sind:

- Studie/Literaturrecherche und Bewertung der bislang erfolgten Untersuchungen
- Charakterisierung von natürlichen Zeolithen
- Durchführung von Sorptionsversuchen zur Untersuchung der Dioxinabscheideleistung an einer realen Abgas-Quelle
- Durchführung von orientierenden Sorptionsversuchen an einer Laborversuchsanlage mit Testsubstanzen zur Charakterisierung der Materialeigenschaften des ausgewählten Phonolith im Vergleich mit anderen Sorbentien

## 5 Durchgeführte Untersuchungen

### 5.1 Untersuchte Adsorbentien

#### 5.1.1 Natürliche Zeolithe - Natrolith im Phonolith

Natürliche Zeolithe wurden 1756 entdeckt, ihre Wirkung zur Stofftrennung erstmals 1925 beobachtet (Kast 1988, S.15). Hinweise auf eine Eignung zur Abgasreinigung, insbesondere zur Dioxinabscheidung, liegen vor (Neumann 1999). Natürliche Zeolithe sind pro Tonne Einsatzmaterial wesentlich kostengünstiger als synthetisch hergestellte Zeolithe. Sie kommen aber nicht als Reinstoffe, sondern als Vielkomponenten-Gemische (Gestein) vor.

In Bötzingen am Kaiserstuhl wird von der Fa. Hans G. Hauri Mineralstoffwerk, Bötzingen, im Tagebau ein Vulkangestein, ein sogenannter Phonolith, abgebaut. Dieses Material hat einen Zeolith-Anteil von ca. 45 %. Es handelt sich um ein grau bis grünlich oder bräunliches, dicht bis feinkörniges, auch porphyrisches Gestein (große Einsprenglinge in feiner Grundmasse). Lagerstätten des Phonolith finden sich neben dem Kaiserstuhl am Laacher See, der Eifel, der Rhön, im Spessart, im Hegau, Böhmen, der Auvergne und den Kanaren (Mattes 1993). Die mineralogischen und chemischen Daten von Phonolith sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 wiedergegeben. Beim im Phonolith enthaltenen Zeolith handelt es sich fast ausschließlich um Natrolith. Nachweisen lassen sich weiterhin die in geringen Mengen vorhandenen Zeolithe Skolezit, Mesolith und Thomsonit, welche Natrolith strukturell ähneln und Phillipsit und Ferrierit (Albrecht 1981).

Eigene Untersuchungen ergaben Gehalte an  $Al_2O_3$  zu 24,4 Gew.-% und  $SiO_2$  zu 59,6 Gew.-%. Für das Si/Al-Verhältnis ergeben sich 2,16 (Zeolith 1) bzw. 1,1,5 (Zeolith 2), vgl. Tabelle 5.2.

Zusammensetzung	Durchschnittlicher Anteil in %
Zeolithe	45.0
Alkalifeldspat	31.7
Aegirinaugit	10.3
Wollastonit	9.3
Calcit	1.1
Götzenit	1.1
Sonstiges (Melanit, Apatit, Titanit u.a.)	1.5

Tab. 5.1: Mineralogische Daten von Phonolith (Hauri 1999)

Phonolith wird in unterschiedlichen Korngrößenverteilungen angeboten. Die Rohdichte beträgt ca. 2,5  $kg/dm^3$ . Die äußere Oberfläche einer Verteilung kann nach dem Verfahren nach Blaine bestimmt. Ein Maß für die Feinheit eines Materials stellt die äußere Oberfläche der Partikel dar (Blain-Oberfläche). Nachfolgende Tabelle 5.3 gibt die Kenndaten unterschiedlicher Handelsprodukte an.

Bei den Zeolithen der Natrolith-Gruppe handelt es sich um Faserzeolithe. Jeweils vier der Tetraeder setzen sich, über die Tetraederspitzen (Sauerstoff-Atome) verbunden, zu geknickten Ringen zusammen. Über die noch freien Sauerstoffatome eines solchen Ringes sind diese untereinander verknüpft. Diese Verknüpfung der Ringe stellt die Faserrichtung des Materials dar.



Zusammensetzung	Gew % <sup>1)</sup>	Gew.-% Phonolith 1 <sup>2)</sup>
Silizium (als SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> )	48.2	27.79
Titan (als TiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> )	0.4	0.49
Aluminium (als Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> )	18.1	12.89
Eisen (als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> )	4.1	5.72
Mangan (als MnO <sup>1)</sup> )	0.2	0.34
Magnesium (als MgO <sup>1)</sup> )	1.0	2.18
Kalzium (als CaO <sup>1)</sup> )	8.3	9.08
Natrium (als Na <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> )	5.9	4.68
Kalium (als K <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> )	5.1	3.33
Phosphor (als P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>1)</sup> )	0.2	
Kristallwasser (H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> )	6.7	
Sauerstoff		33.53

Tab. 5.2: Chemische Zusammensetzung von Phonolith (<sup>1)</sup>Angaben Hans G. Hauri Mineralstoffwerk, 1999; <sup>2)</sup>eigene Untersuchungen REM, EDX; Angabe als Elementanteil; Mittelwert aus 2 Analysen)

Bezeichnung	Spez. Oberfläche (Blaine)cm <sup>2</sup> /g	Schüttgewicht(kg/m <sup>3</sup> )	KorngrößeD50(μm)	D90(μm)
Z7	7000	750	12	40
Z9	9000	680	7	20.3
SP90		1100	50	100

Tab. 5.3: Kenndaten von Phonolith-Produkten (Hans G. Hauri Mineralstoffwerk)  
(Bezogen auf die Durchgangssummenkurve bezeichnet D50 den Durchmesser bei 50 % Siebdurchgang und D90 dem Durchmesser bei 90 % Siebdurchgang)

Nach Pauling (1939) besteht die Elementarzelle von Natrolith aus  $8 \text{ Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ -Einheiten und seine Kristalle haben eine orthorhombische, pseudotetragonale Struktur. Anhand der gemessenen Tetraeder-Abstände schließt Pauling auf die Existenz von starren Ketten. Jede Kette ist wiederum mit vier weiteren Ketten in Faserrichtung verknüpft. Untersuchungen von Meier (1960) bestätigen die von Pauling vorgeschlagene Struktur. Meier stellt fest, daß die Abstände zwischen benachbarten Ketten der Faserzeolithe deutlich größer sind als die der Kanäle, die parallel zur Faserachse verlaufen. Die Kanäle senkrecht zur Richtung der Fasern besitzen weitere Durchmesser auf als die Kanäle in Faserrichtung. Dies ist in den Abbildungen 5.1 und 5.2 dargestellt. Die weiten Kanäle weisen Durchmesser von ca.  $2.6 \times 3.9 \text{ \AA}$  auf. In diese Kanäle können austauschbare Ionen wie H<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> oder Ca<sup>+</sup> eingelagert werden. Der Austausch von Kationen erfolgt, entgegen ursprünglichen Vermutungen, über die größeren Poren, parallel zu den Fasern.

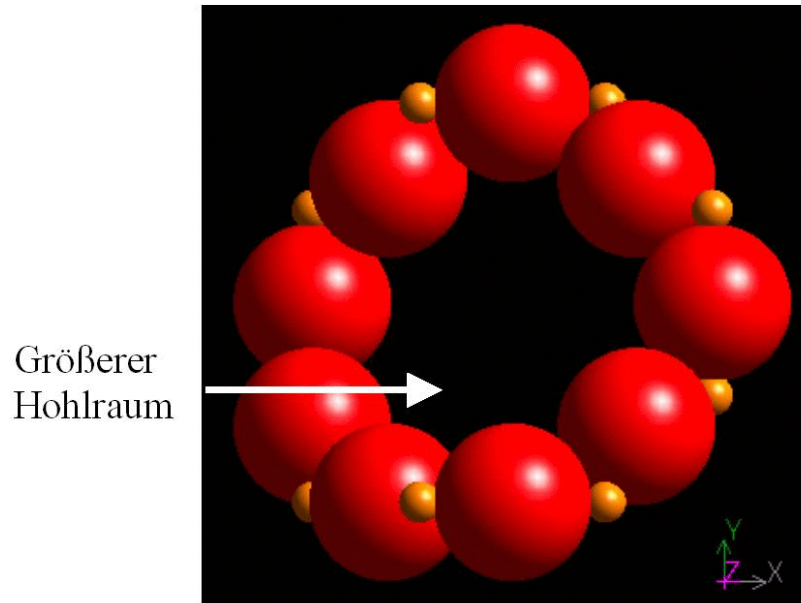


Abb. 5.1: 8-Ring im Natrolith senkrecht zur Faserrichtung. Rot: Sauerstoffatom, gelb: Si/Al-Atom (Zeolith-Atlas 2003, [http://lfk.mat.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/imagesH-N/NAT\\_001\\_8ring.gif](http://lfk.mat.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/imagesH-N/NAT_001_8ring.gif)).

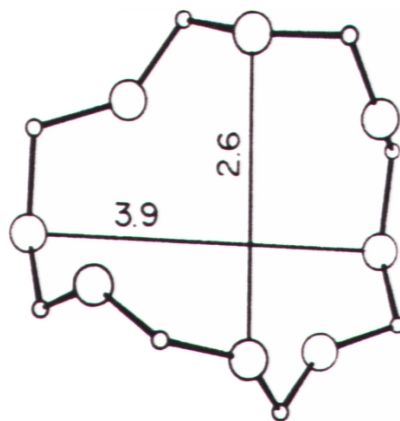


Abb. 5.2: Ansicht eines Natrolith-8-Ringes entlang einer [100]-Oberfläche (Zeolithes 1992). Angabe der Durchmesser in Angström ( $\text{\AA}$ ). Große Kreise stellen Sauerstoffatome dar, die über Bindungen mit den Si-/Al-Atomen (kleine Kreise) verbunden sind.

Die große spezifische Oberfläche kommt im wesentlichen als innere Oberfläche eines von außen zugänglichen Makro- und insbes. Mikroporensystems der Adsorbenskörner zustande.

Molekularsiebe besitzen typische, gleichförmige Porenöffnungen, andere, natürliche Adsorbentien hingegen eine breite Porenverteilung. Diese bestimmen Porendurchmesser lassen sich nach der IUPAC-Norm gemäß nachfolgender Tabelle klassifizieren (Tab. 5.4). Mikro- und Mesoporen besitzen dabei den größten Anteil an der inneren Oberfläche.

Makroporen		D	> 50 nm
Mesoporen	50 >	D	> 2 nm
Mikroporen	2 >	D	> 0.4 nm
Submikroporen		D	< 0.4 nm

Tab. 5.4: Porenklassifizierung

Eine extern durchgeführte Oberflächenbestimmung (BET-Verfahrens, Stickstoffbeaufschlagung) für den untersuchten Phonolith ergab eine rechnerische BET-Oberfläche von ca. 5.7 m<sup>2</sup>/g.

### **Puzzolane Eigenschaften des Materials**

Dieser getemperte Phonolith weist puzzolane Eigenschaften auf. Für diese Eigenschaften eines Materials, die vor allem im Bindevermögen gegenüber Calciumhydroxid Ca(OH)<sub>2</sub> bestehen, ist nach Schwiete und Ludwig (1961) hauptsächlich der Glasanteil des Materials verantwortlich. Phonolith ist ein vollständig erstarrtes Gestein und enthält im Gegensatz zu den meisten Puzzolanen keinen Glasanteil (Fischer et al. 1965). Die typischen Puzzolan-Eigenschaften müssen daher auf die im Phonolith enthaltenen Mineralien zurückzuführen sein. Phonolith-Handesprodukte werden vor der Auslieferung im Drehrohrofen getempert (Hauri 1999) und somit konditioniert. Untersuchungen an getempertem Phonolith (jeweils 30 Minuten bei 200, 300, 400, 500, 600 und 700 °C), ergeben, daß die thermische Behandlung keine makroskopischen Veränderungen hervorruft (Kassautzki 1983). Dünnschliffe der Proben zeigen keine Veränderungen und es werden keine isotropen Bestandteile gefunden, die auf ein partielles Aufschmelzen und das Auftreten einer Glasphase schließen lassen. Anhand von Röntgendiffraktometrie lässt sich erkennen, daß mit Ausnahme der Zeolithe alle Mineralien bis 700 °C stabil sind. Bei einer Temperatur von 400 °C zerfallen die Zeolithe teilweise, bei 500 °C ist ihr Zerfall nahezu vollständig.

Die Fähigkeit der Puzzolane, Calciumhydroxid Ca(OH)<sub>2</sub> zu binden wird als quantitatives Kriterium ihrer Aktivität aufgefasst. Das Ca(OH)<sub>2</sub>-Bindevermögen von Phonolith nimmt mit zunehmendem Zerfall der Zeolithe, d. h. mit zunehmender Temperatur der Temperung zu. Daher wird die Konditionierung auch als Aktivierung bezeichnet. Nach Way und Cole (Way 1982) besteht die eigentliche Anregung im Aufbrechen von Si-O-Si Bindungen in Gegenwart von Hydroxidionen (OH<sup>-</sup>).

### **Brennbarkeit**

Phonolith enthält keine brennbaren Bestandteile. Durch seinen Einsatz kommen die sicherheitstechnischen Vorzüge eines nicht brennbaren Materials für das Handling und den Betrieb voll zur Geltung, vgl. auch die Ausführungen zur Wirtschaftlichkeitsuntersuchung.

### **5.1.2 Aktivkoks, Formaktivkoks und Herdofenkoks**

Aktivkohle bezeichnet poröse Kohlenstoff-Strukturen aus kleinsten Graphit-Kristallen und amorphem Kohlenstoff mit inneren Oberflächen zwischen 500 und 1500 m<sup>2</sup>/g. Die Herstellung erfolgt typischerweise durch

Pyrolyse pflanzlicher, tierischer oder mineralischer Kohlenstoffverbindungen und anschließende oxidative Aktivierung bei 700 - 1000 °C mit Wasserdampf, Kohlendioxid oder Gemischen daraus (Roempp 1995). Formaktivkoks (FAK) bezeichnet granuliert und pelletierte Aktivkohle; Herdofenkoks (HOK) ein aus Braunkohle hergestelltes, aktiviertes Produkt. Die Porenradienverteilung ist breiter als die der Zeolithe. Abb. 5.3 gibt die Struktur und Porenradienverteilung von FAK und HOK wieder.

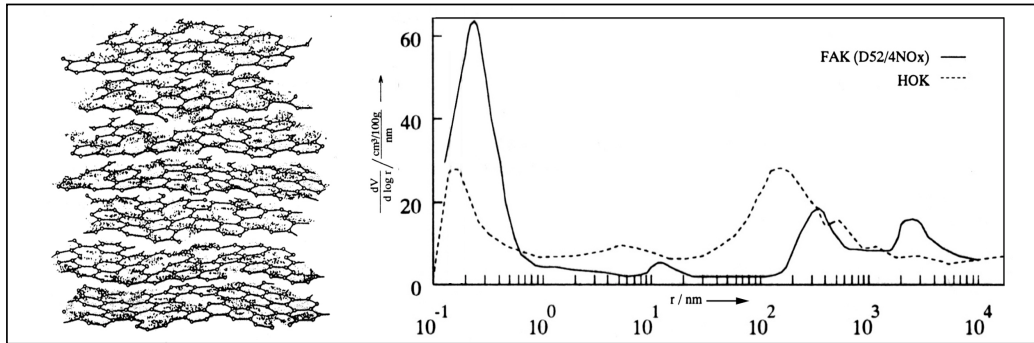


Abb. 5.3: Struktur und Porenradienverteilung der FAK (Keldenich 1989, Wünnenberg 1990)

## 5.2 Adsorptionsversuche

### 5.2.1 Auswahl der zu untersuchenden Stoffe

Ziel der orientierenden Untersuchungen Adsorptionsvermögen des Zeolithmaterials sollte es sein, die grundsätzliche Adsorptionsneigung des Phonoliths gegenüber PCB und insbesondere gegenüber Dioxinen bzw. Furanen zu bestimmen.

Da die PCDD/F und PCB aus sicherheitstechnischen Gründen nicht im Labor gehandhabt werden können, wurde auf Ersatzsubstanzen zurückgegriffen. Diese sollten nach Möglichkeit den Dioxinen ähnliche Eigenschaften besitzen, um ähnliche Adsorptionswirkungen zu erzielen.

#### 5.2.1.1 Organika für Laborversuche

Folgende, die Adsorption beeinflussende Stoffeigenschaften wurden bei der Auswahl von berücksichtigt:

- Funktionelle Molekülgruppen
- Polarität
- Molekülgröße
- Dampfdruck
- Siedepunkt

Darüber hinaus waren sicherheits- und arbeitsschutztechnische Aspekte zu berücksichtigen. Nachfolgend sollen die wesentlichen, der Stoffauswahl zugrunde liegenden Kriterien erläutert werden.

Wesentliche funktionelle Molekülgruppen der PCDD/F sind das aromatische System, aliphatische Ketten sowie Chlorsubstituenten. Diese Gruppen beeinflussen die Polarität und Reaktionsfähigkeit der Moleküle. So werden polare Moleküle von polaren Adsorbens-Gerüsten fester gebunden als unpolare Moleküle und erfolgen organisch-chemische Reaktionen bevorzugt an polaren Bindungen (z. B. C-Cl-Bindung; Alkoholgruppen). Exemplarisch wurden chlorsubstituierte und aromatischen Verbindungen ausgewählt, um deren Effekte bei der Adsorption zu berücksichtigen. Bei den Bedingungen der Rauchgasreinigung ( $T = \text{ca. } 120 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) stellen PCDD/F eher reaktionsträge Verbindungen dar. Daher ist primär die Adsorptionsneigung Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Chlorsubstituierte Kohlenwasserstoffe besitzen aufgrund ihrer Substituenten einen relativ großen Moleküldurchmesser. PCDD/F weisen darüber hinaus ein verzweigtes Kohlenstoffgerüst auf. Die Zahl der Kohlenstoffatome und die Substituenten beeinflussen die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes (Gans 1986). Aufgrund der Abmessungen des Moleküls und der verfügbaren Porengrößen des Adsorbens können sich sterische bzw. geometrische Hindernisse für eine Adsorption ergeben. Bei ausschließlicher Belegung der äußeren Oberfläche eines Adsorbens und keinem Eindringen in das Porensystem sind sterische Effekte von untergeordneter Bedeutung. Die Größenabhängigkeit wird z. B. zur Stofftrennung mittels Molekularsieben genutzt, indem z. B. bei chemischen Synthesen entstehende Produkte aufgrund der Molekülgrößen über Molekularsieve mit eng definierten Porengrößen getrennt werden. Als Substanz mit mehreren aromatischen Ringsystemen und damit größerem Moleküldurchmesser wurde als Modellsubstanz Naphthalin verwendet.

PCDD/F weisen einen sehr niedrigem Dampfdruck in der Größenordnung ca.  $10^{-7}$  bis  $10^{-4}$  Pa (bei  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) auf. Der Dampfdruck beeinflusst maßgeblich das Gas-Flüssigkeitsgleichgewicht eines Stoffes. Analog wird angenommen, dass bei sinkendem Dampfdruck die Affinität zur gebundenen Phase größer ist als zur Gasphase.

Naphthalin wurde wegen des relativ niedrigen Dampfdrucks als Modellsubstanz ausgewählt. Gleichzeitig handelt es sich um ein mehrkerniges, großvolumiges aromatisches System (vgl. o.).

In nachfolgender Tabelle 5.5 sind die Stoffdaten von 2,3,7,8-PCDD und anderer Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

Wasser als typischer Bestandteil der Abgasmatrix technischer Prozesse ist gleichfalls in die Untersuchungen einbezogen worden.

Substanz		Summen- Formel	Mol- gewicht g/mol	Siede- punkt (1 bar) in °C	Schmelz- punkt °C	Dichte (20 °C) in g/cm <sup>3</sup>	Dampf- druck (Pa) (20 °C) in Pa	Wasser- löslichkeit (20 °C) in mg/L	K <sub>H</sub> (20 °C) (Pa m <sup>3</sup> ) / mol
2,3,7,8 TCDD	Tetrachlor- Dibenzodioxin	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	322	421	305	1.83	2.30E-06	5.00E-04	2.90E-03
Toluol	Methylbenzol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.13	110.6	-95	0.872	2900	530	668
Naphtalin			128	218	80	1.15	7.2	30	47
Tetrachlorethen	Per	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	166	121	-19	1.62	1870	100 - 200	841
Isopropanol	2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	82.4	-86	0.785	430	vollständig	0.32

Tabb. 5.5: Stoffdaten der bei den Versuchen verwendeten organischen Substanzen und 2,3,7,8-TCDD

### 5.2.1.2 Dioxine und Furane (PCDD/F)

PCDD/F werden hauptsächlich durch anthropogene Prozesse in die Umwelt freigesetzt. Zu diesen Prozessen gehören vor allem industrielle Verfahren und thermische Prozesse wie z.B. die Müllverbrennung oder die Prozesse bei der Metallgewinnung wie z.B. in Sinteranlagen. In der Literatur wird überwiegend die These vertreten, daß die sogenannte de-Novo-Synthese (Neubildung von PCDD/F) der entscheidende Mechanismus bei der Dioxinbildung ist. Als zweiter Mechanismus wird die Bildung über Precursor diskutiert:

- Precursor-Synthese /Dickson/, /Lenoir/

Bildung von PCDD/F aus verwandten chlorierten Vorläuferverbindungen, sogenannten Precursors bzw. Prä-dioxinen (z.B. Chlorphenole), durch homogene Gasphasenreaktionen im Temperaturbereich von 300-800 °C

- De-Novo-Synthese /Stieglitz/, /Vogg/

Entstehung von PCDD/F durch Flugasche-katalysierte Reaktionen von nichtchlorierten Kohlenstoffstrukturen in Gegenwart einer Chlorquelle sowie geeigneten Metallkatalysatoren wie Kupfer bei Anwesenheit von Sauerstoff im Temperaturbereich von 200-450 °C. Oberhalb von 450 °C nimmt hingegen die Zerstörung von PCDD-/F exponentiell zu. Abgesehen vom Temperaturbereich ist für die PCDD/F-Bildung durch de-Novo-Synthese das Vorhandensein von Sauerstoff entscheidend. Bei der thermischen Behandlung von Filterstäuben wurde nachgewiesen, daß Chlorfreisetzung und damit de-Novo-Synthesereaktionen unter sauerstoffarmen Bedingungen verhindert werden können.

Bei den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Furanen (PCDF) handelt es sich um

zyklische chlorierte aromatische Ether bzw. Diether. Die Etherbindung stellt eine Verbindung zweier Kohlenstoffatomen über ein Sauerstoffatom dar (C-O-C). Furane sind Monoether mit nur einer Etherbindung im Molekül, Dioxine weisen dagegen zwei dieser Bindungen auf (Diether).

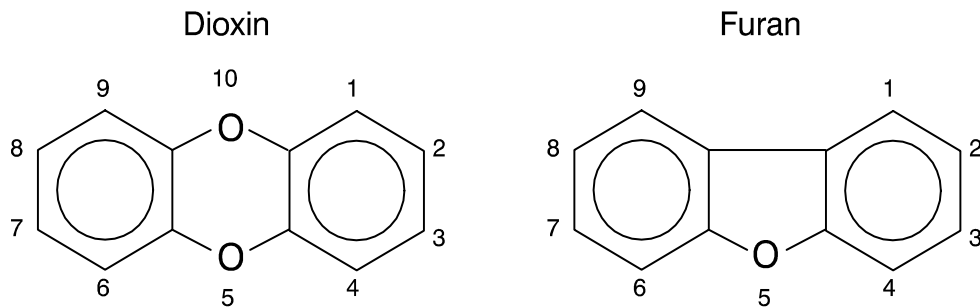


Abb. 5.4: Strukturformel der Dibenzodioxine (links) und Dibenzofurane (rechts) nach Holzapfel et al. (Borwitzky 1995).

Die PCDD/F bestehen aus zwei Benzolringen, die jeweils chloriert sein können und über eine Direktverbrückung und eine Sauerstoffbrücke (Furane) oder zwei Sauerstoffbrücken (Dioxine) miteinander verbunden sind. In Abbildung 5.4 sind die Strukturformeln der Dibenzodioxine und Dibenzofurane angegeben. Mono- bzw. polychlorierte Dibenzodioxine und -furane entstehen durch Substitution von Wasserstoffatomen an den Positionen 1-4 und/oder 6-9 durch Chloratome. Die Anzahl der Chloratome im Molekül ist variabel und wird durch das Präfix Mono (1) bis Octa (8) angegeben. Die Stoffgruppe der chlorierten Dioxine und Furane umfaßt insgesamt 75 PCDD- und 135 PCDF-Einzelverbindungen (Kongenerere), wobei die große Anzahl der PCDF aus dem Fehlen einer zweiten Symmetrieebene im Molekül resultiert. Molekülcharakterisierend ist die Anzahl der Chloratome (Chlor-Homologe) sowie ihre Stellung zueinander (Isomere), welche durch eine systematische Bezifferung und Numerierung wiedergegeben wird.

PCDD/F sind schwerflüchtige, lipophile (und entsprechend gering wasserlöslich) und persistente Substanzen, die einen hohen Bioakkumulationseffekt aufweisen. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit nehmen mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab, während die Lipophilie zunimmt. Die Verbindungen sind weitgehend inert gegen Säuren und Laugen, chemisch reaktionsträge und thermostabil bis zu Temperaturen von etwa 800 °C. Aus toxikologischer Sicht sind vor allem die 17 Kongenerere relevant, die Chloratome in 2,3,7,8-Position tragen. Zur Bewertung von Emissionen wird der unterschiedlichen Toxizität dieser 17 Kongenerere dadurch Rechnung getragen, daß ihnen verschiedene Wichtungsfaktoren zugeordnet werden (Toxizitätsäquivalenzfaktoren, Tabelle 5.6). Als das toxischste gilt das 2,3,7,8-TetraCDD, welchem der Faktor 1 zugeordnet wird. Für die durchgeführten Adsorptionsversuche hingegen ist die Gesamtsumme der höher siedenden (= vorrangig adsorbierten) 4-8-fach chlorierten PCDD/F (Siedepunkte oberhalb 400 °C) relevant, die um die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze konkurrieren.

Die Auswertungen im nachfolgenden Kapitel beziehen sich weitgehend auf die Gesamtsumme dieser insgesamt 136 4-8-fach chlorierten Kongenerere.

Die Adsorbierbarkeit hängt wesentlich auch von den Eigenschaften der Adsorptive ab. Grundsätzlich haben PCDD/F aufgrund ihrer hohen Siedepunkte/niedrigen Sättigungsdampfdrücke einhergehend mit relativ hohen Molekülmassen und ihrer planaren Struktur eine hohe Neigung zur Adsorption an Oberflächen.

PCDD	Molekulargewicht g/mol	TE-Faktor	PCDF	Molekulargewicht g/mol	TE-Faktor
2,3,7,8-TCDD	322	1	2,3,7,8-TCDF	306	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	358	0.5	1,2,3,7,8-PeCDF	341	0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	393	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	341	0.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	393	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	377	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	393	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	377	0.1
1,2,3,4,6,7,8- OCDD	428 464	0.01 0.001	1,2,3,7,8,9-HxCDF	377	0.1
			1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	412	0.01
			1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	412	0.01
			OCDF	448	0.001

Tab. 5.6: Molekulargewichte und Internationale Toxizitätsäquivalente (I-TE) /17. BImSchV/

Bei den höher chlorierten, weniger toxischen PCDD/F ist diese Eigenschaft stärker ausgeprägt (s. Sättigungsdampfdrücke, Abb. 5.5). Innerhalb einer Homologengruppe werden die lateral substituierten PCDD/F aufgrund ihres höheren Länge/Breite Verhältnisses leichter adsorbiert /Ballschmitter/.

PCDD/F können gasförmig oder an Partikel gebunden im Abgas vorliegen. Die Verteilung auf die Phasen variiert vor allem in Abhängigkeit von Temperatur, Staubgehalt und Staubzusammensetzung (Kohlenstoffgehalt). Durch eine Effektive Staubabscheidung bei günstigen Abgasparametern kann daher oft auch schon eine beachtliche PCDD/F-Abscheidung erreicht werden.

Sollen die relativ großen PCDD/F-Moleküle durch Adsorption an porösen Materialien abgeschieden werden, ist der Einsatz entsprechend weitporiger Adsorbentien vorteilhaft.

Bei den PCDD/F-Adsorptionsverfahren liegt der Schwerpunkt auf den Flugstromverfahren. Sorbentien sind feinförmige Materialien, die in den Abgasstrom eingebracht werden. Diese relativ einfache Technik ist Grundlage für verfahrensintegrierte Rauchgasreinigungskonzepte, in denen beispielsweise Sprühtrockner, Wäscher oder Staubabscheider als Reaktionsraum für die Adsorption mitgenutzt werden können. Staubabscheider bieten die Möglichkeit PCDD/F-Adsorptionsprozeß und Filtrationsprozeß der Stäube zu kombinieren. Eine direkte Zugabe der Sorbentien in den Wäscher ist ebenfalls möglich. Als Schüttschichtfilter ausgeführte Adsorber dienen i.d.R. als Ergänzung vorgeschalteter PCDD/F-Behandlungsmaßnahmen und werden speziell mit der Funktion eines Polizeifilters am Ende der Verfahrenskette einer Müllverbrennungsanlage angeordnet. Derartige Schaltungsvarianten bieten sich an, falls Reingasemissionen deutlich unterhalb der Werte nach 17. BImSchV (s.u.) einzuhalten sind.

Vielfach wird die Einhaltung eines Emissionsgrenzwerts von 0.1 ng I-TE/m<sup>3</sup> gefordert (Abfallverbrennung, 17. BImSchV). Für Sinteranlagen liegt der Grenzwert bei 0.4 ng I-TE/m<sup>3</sup> (neue TA-Luft, 21.07.02) mit einem Minimierungsgebot von 0.1 ng I-TE/m<sup>3</sup>.

Die bewertete PCDD/F-Konzentration (ng I-TE/m<sup>3</sup>) ist die Summe der 17 Produkte aus Toxizitätsäquivalent und der jeweiligen Konzentration eines Kongeners (Tab. 5.6).



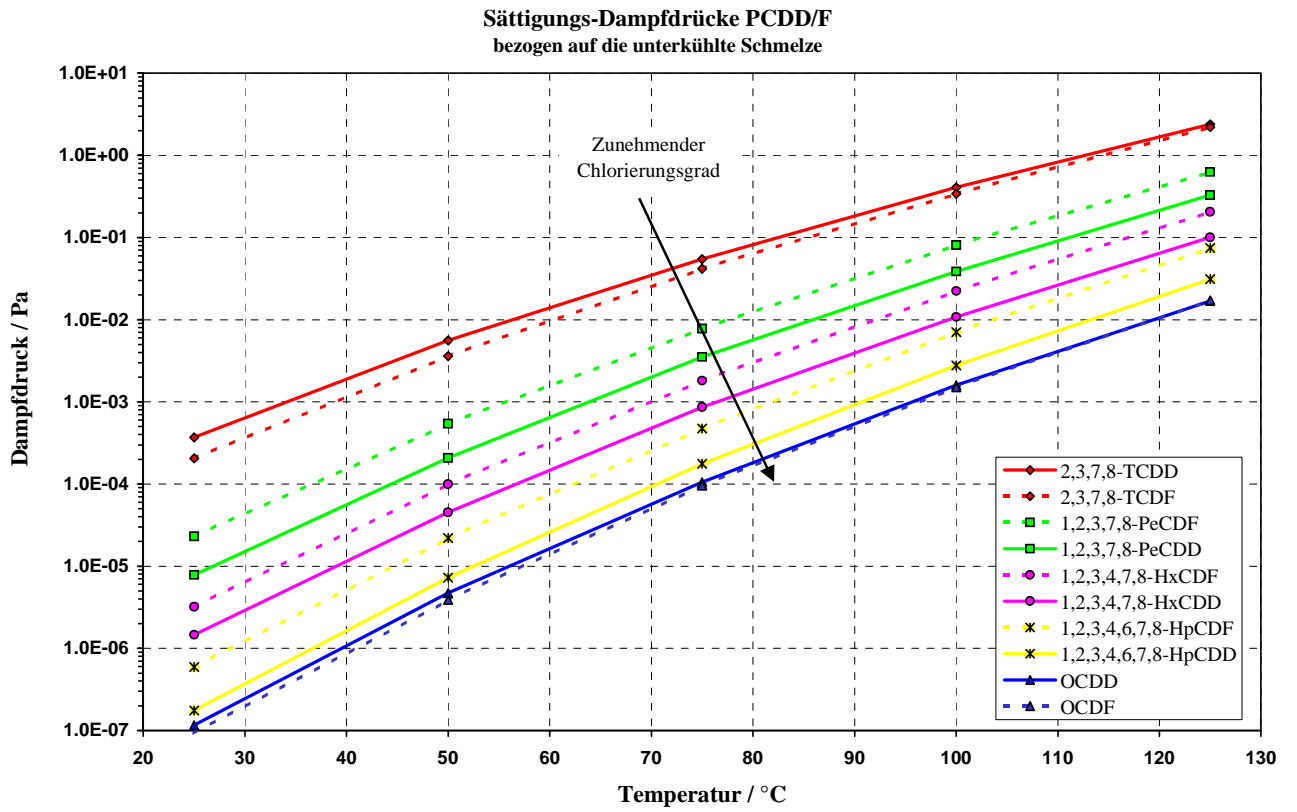


Abb. 5.5 Sättigungsdampfdrücke 2,3,7,8-substituierter PCDD/F /Smolka/

## **5.2.2 Versuche zur Adsorption von PCDD/F mit Abgas einer Sinteranlage**

Die Untersuchung neuer Adsorbentien erfolgt üblicherweise zunächst im Labor durch Beaufschlagung mit einem synthetischen Gasgemisch oder Einkomponentengas, um die Adsorptionseigenschaften z.B. anhand von Durchbruchkurven und Adsorptionsisothermen zu bestimmen.

In Abgasen thermischer Anlagen liegen die zu adsorbierenden Schadstoffe jedoch in einer Matrix vor, die sich im Labor nicht vollständig simulieren läßt. Vor allem Adsorptionsversuche mit der Stoffgruppe der hochtoxischen Dioxine und Furane (PCDD/F) sind nur mit hohem technischem Aufwand für Dosierung und Sicherheitsvorkehrungen - und damit hohen Kosten - realisierbar. Ein Einsatz des im IUTA-Technikum zur Verfügung stehenden Versuchs-Adsorbers kam daher nicht in Frage.

Einfacher, kostengünstiger und unter Praxisbezug aussagekräftiger sind Untersuchungen direkt mit dem Abgas einer thermischen Anlage, das die zu untersuchenden Dioxine und Furane schon enthält. Gleichzeitig kann so der Einfluß der konkurrierenden Adsorption anderer Abgasinhaltsstoffe mit erfaßt werden.

Die früheren Untersuchungen des IUTA /IUTA 98/ zeigten zwar die grundsätzliche Eignung des Phonolith zur Adsorption von Dioxinen - es wurden Abscheidegrade von 99 % und mehr ermittelt - ließen aber noch keine leistungsbezogenen Aussagen (Abscheideleistung, Standzeit, Materialeinsatz) zu, da diese Ergebnisse an einem Festbettadsorber mit relativ großer Schütthöhe (80 cm) und bereits vorgereinigtem Abgas einer Abfallverbrennungsanlage während einer nur dreitägigen Versuchskampagne erzielt wurden.

In der Praxis scheiden mit Koks betriebene Fest- oder Wanderbettadsorber Dioxine bekanntermaßen schon in den ersten cm einer Schüttung ab.

Um also auch die Leistungsgrenzen des Zeolith-Materials auszuloten, ergab sich daraus die Notwendigkeit von Versuchen unter "verschärften Bedingungen", d.h., Versuche bei geringerer Schütthöhe, höherer Anströmgeschwindigkeit, Anwesenheit anderer, ebenfalls als Adsorptiv in Frage kommender Abgaskomponenten und längerer Versuchsdauer durchzuführen.

Dies sollte in direktem Vergleich zu dem vielfach als Adsorbens eingesetzten Herdofenkoks (HOK) geschehen.

### **5.2.2.1 Versuchskonzept**

Für diese Untersuchungen war eine entsprechende mobile Versuchseinrichtung zu konzipieren und zu bauen, die folgenden Anforderungen genügen sollte:

- Möglichkeit der simultanen Untersuchung mehrerer Adsorbentien
- Betrieb über mehrere Monate "rund um die Uhr" bei lückenloser Erfassung der PCDD/F-Gesamtfrachten in sämtlichen Teilströmen
- weitgehende Anlehnung der Probenahme- und Analysetechnik an Standards einschlägiger Richtlinien und der IUTA-Meßstelle
- Betrieb der Einrichtung mit vertretbarem Wartungs-/Betreuungsaufwand

### **Bestimmung der Gehalte an PCDD/F im Abgas von Verbrennungsanlagen**

Die Bestimmung der PCDD/F-Konzentration erfolgt durch eine extraktive Probenahme eines Teilgasvolumens unter isokinetischen Bedingungen mit Sammlung und Aufkonzentration einer ausreichend großen Substanzmen-

ge an Einzelverbindungen und die anschließende Aufbereitung und Analyse der gesammelten Probenfraktionen im Labor.

In Abb. 5.6 ist schematisch der Aufbau einer Probenahmevorrichtung nach DIN EN 1948-1 /DIN EN 1948/ dargestellt, wie er von der IUTA-Meßstelle für Emissionsmessungen eingesetzt wird.

Ein Teilgasstrom des Abgases wird über eine im Abgaskanal ausgerichtete Düse unter isokinetischen Bedingungen, d.h., unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse entnommen. Die isokinetische Absaugung (die Gasgeschwindigkeit in der Düse entspricht der Gasgeschwindigkeit in deren Umgebung) verhindert eine Entmischungen der Staubphase durch die Probennahme und gewährleistet, daß die Staubkonzentration des Teilgasstromes der des Hauptstromes entspricht. Dies ist für eine exakte Konzentrationsbestimmung notwendig, da ein Teil der PCDD/F staubgebunden vorliegt. Für die notwendige Absauggeschwindigkeit in der Düse sorgt eine Drehschieberpumpe mit Bypassregelung.

Eine vorzeitige Bildung von Kondensat ist durch eine Beheizung bis hinter Staubfiltrationseinheit zu verhindern. Anschließend erfolgt die Kondensatabscheidung und die Adsorption der noch gasförmig vorliegenden PCDD/F an XAD-2 (Adsorberharz).

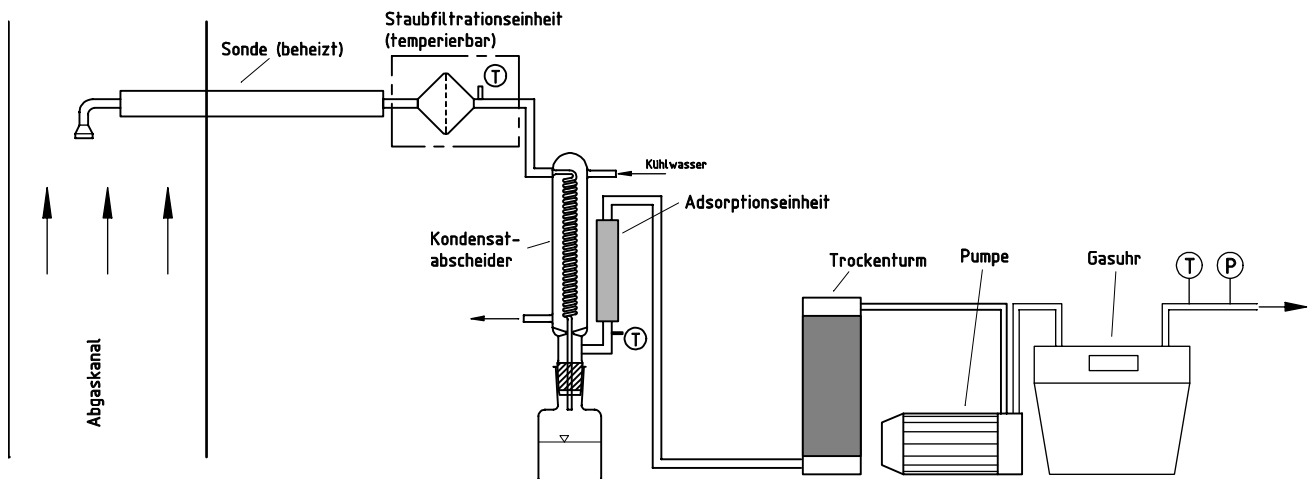


Abb. 5.6: Dioxinprobenahme nach DIN EN 1948-1, Filter/Kühler-Methode

Eine Gasuhr mit vorgeschaltetem Silicageltrockenturm dient zur Bestimmung des abgesaugten, trockenen Probengasvolumens. In Verbindung mit den Werten für Druck und Temperatur können damit die ermittelten PCDD/F-Konzentrationen auf den Normzustand (1.013 mbar, 273 K) umgerechnet werden.

Sämtliche mit dem Probegas in Berührung kommenden Oberflächen sind entweder aus Titan oder Glas, da für diese Materialien eine Wechselwirkung mit den zu bestimmenden Komponenten weitgehend ausgeschlossen ist. Üblicherweise erfolgt eine Probennahme über 6 bis 10 Stunden, in denen ca. 10 - 15 m<sup>3</sup> Probengas abgesaugt wird.

Für die Analyse auf PCDD/F fallen vier Fraktionen an:

- Planfilter der Staubfiltrationseinheit,
- wässriges Kondensat,
- Adsorbens (XAD-2) und
- Spüllösung (alle mit Abgas in Berührung kommenden Teile werden nach der Probenahme mit Toluol/Aceton ausgespült)

Nach der Extraktion der PCDD/F aus den vier Fraktionen, der Einengung und Aufreinigung der Extrakte

erfolgt die Endbestimmung der PCDD/F schließlich mit der Kopplung hochauflösende Kapillargaschromatographie (HRGC) / hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) unter Anwendung der Single-Ion-Monitoring (SIM)-Methode. Die Quantifizierung wird anhand der vor Beginn des Clean-ups (Aufreinigung) zugesetzten <sup>13</sup>C-markierten Standardverbindungen mit der Isotopenverdünnungsmethode vorgenommen.

Die PCDD/F finden sich quantitativ in der Staub- und XAD-2-Fraktion wieder.

### Überlegungen zur Wahl der Versuchsparameter

Die Versuchseinrichtung sollte mit mehreren kleinen Adsorbern ausgerüstet werden, für die die Parameter Schütthöhe und Anströmgeschwindigkeit auszuwählen waren. Diese Parameter würden bestimmend für die Dauer bis zum Durchbruch sein, der in der zur Verfügung stehenden Zeit nach Möglichkeit erreicht werden sollte. Übliche Anströmgeschwindigkeiten für Fest- oder Wanderbettadsorber liegen im Bereich zwischen 0.1 und 0.3 m/s. Bekannt ist weiterhin, daß PCDD/F in der Regel schon in den ersten Zentimetern einer Schüttung abgeschieden werden.

Im folgenden wird die Beladungsdauer für die Ausbildung einer Monoschicht PCDD/F auf den Adsorbentien Phonolith und HOK abgeschätzt, wenn bei einem mittleren Korndurchmesser der Adsorbentien von 0.8 mm eine Schütthöhe von 10 cm und eine Anströmgeschwindigkeit von 0.3 m/s gewählt wird. Ein Korndurchmesser von 0.8 mm wurde gewählt, um zum einen die Gesamtabmessungen der Versuchseinrichtung in Grenzen zu halten (Mindestverhältnis Korndurchmesser/Adsorberquerschnitt), zum anderen aber auch, um schon etwas mehr spezifische äußere Oberfläche bei gleichen Adsorberabmessungen anzubieten.

Beladungen in der Größenordnung einer Monoschicht sind unter Laborbedingungen schon erreicht worden. So erzielte Modolo /Modolo/ bei Versuchen mit 2,4,8-TriCDF und HOK bei 120 °C und einer Gaskonzentration von 252 mg/m<sup>3</sup> eine Gleichgewichtsbeladung von 93.7 mg/g . Mit dem Molekulargewicht von 272 g/mol für 2,4,8-TriCDF, etwa gleichen Molekülabmessungen wie das 2,3,7,8-TetraCDD und einer Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g für den Koks ergibt sich ein Bedeckungsgrad von fast 70 %. Unter Realgasbedingungen, d.h., bei Anwesenheit von anderen, ebenfalls als Adsorptiv in Frage kommenden Abgaskomponenten und geringeren Konzentrationen sind Beladungen in dieser Höhe nicht zu erwarten.

Aus dem Platzbedarf eines Moleküls und der zur Verfügung stehenden Adsorbensoberfläche kann die zur Bildung einer Monoschicht erforderliche Dioxinmenge berechnet werden:

$$X_{mono} = \frac{S_m \cdot M}{B \cdot N_A}$$

$X_{mono}$  = monomolekulare Beladung / g/g

$S_m$  = spezifische, massebezogene Oberfläche / m<sup>2</sup>/g

$B$  = Platzbedarf des Moleküls / m<sup>2</sup> (=Å<sup>2</sup> · 10<sup>-20</sup>) (7.2 Å · 13.8 Å = 99.4 Å<sup>2</sup> für 2,3,7,8 PCDD/F) /Smolka/

$M$  = Molekulargewicht / g/mol (PentaCDF: 341 g/mol, dominierende Homologengruppe)

$N_A$  = Avogadro-Konstante (6.023 · 10<sup>23</sup>/mol)

Abb. 5.7 zeigt die Abmessungen eines 2,3,7,8-TetraCDD-Moleküls nach Smolka /Smolka/.

Die Fläche eines PCDD/F-Moleküls wird als quaderförmig angenommen. Für den Platzbedarf wird die größtmögliche Fläche angenommen.

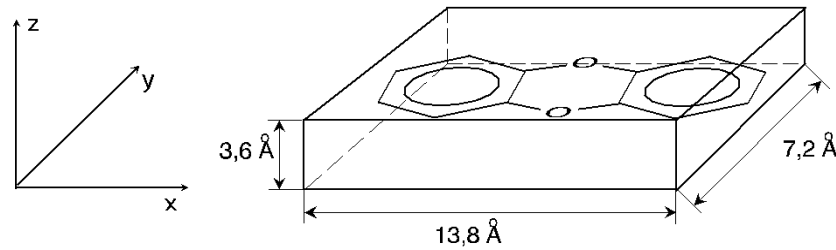


Abb. 5.7: Abmessungen eines 2,3,7,8-TetraCDD (nach Smolka)

Herdofenkoks hat eine innere Oberfläche von ca. 300 m<sup>2</sup>/g. Für Phonolith findet man Werte zwischen 4 und 6 m<sup>2</sup>/g, wobei nicht klar ist, ob die innere Oberfläche aufgrund der engen Porenstruktur für die relativ großen Dioxinmoleküle zugänglich ist. Ist sie dies nicht, kann statt dessen nur die äußere Oberfläche wirksam werden:

$$S_m = \frac{S}{m} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{d^2 \cdot \pi}{\rho \cdot \frac{1}{6} \cdot d^3 \cdot \pi} = \frac{6}{\rho \cdot d}$$

$S_m$  = spezifische äußere Oberfläche / m<sup>2</sup>/g

$S$  = äußere Oberfläche eines Partikels, gerechnet als Kugel / m<sup>2</sup>

$m$  = Masse eines Partikels / g

$V$  = Volumen eines Partikels / m<sup>3</sup>

$\rho$  = Dichte / g/m<sup>3</sup> (Phonolith: 2500 kg/m<sup>3</sup>, HOK: 900 kg/m<sup>3</sup>)

$d$  = Durchmesser / m (0.0008 m)

In diesem Fall ergibt sich damit für die monomolekulare Beladung der äußeren Oberfläche:

$$X_{mono} = \frac{6 \cdot M}{\rho \cdot d \cdot B \cdot N_A}$$

Zur Berechnung der Beladungsdauer ist jetzt noch die Annahme einer PCDD/F-Eintritts-Konzentration erforderlich. Diese wird mit 500 ng/m<sup>3</sup> für die Summe der 4-8-fach chlorierten Dioxine und Furane veranschlagt.

Damit läßt sich die Beladungsdauer berechnen:

$$\text{Beladungsdauer} = \frac{X_{mono} \cdot m_{\text{Adsorbens}}}{c_{\text{PCDD/F}} \cdot \dot{V}_{\text{Abgas}}}$$

$m_{\text{Adsorbens}}$  = Gesamtmasse Adsorbens

$c_{\text{PCDD/F}}$  = Dioxin-/Furankonzentration

$\dot{V}_{\text{Abgas}}$  = Volumenstrom durch die Adsorbenschüttung

Die Gesamtmasse des Adsorbens berechnet sich aus Querschnittsfläche (A) und Höhe ( $h_{\text{Schüttung}}$ ) der Schüttung ( $\rightarrow$  Volumen) unter Berücksichtigung deren Porosität.

$$m_{\text{Adsorbens}} = A_{\text{Adsorber}} \cdot h_{\text{Schüttung}} \cdot \rho_{\text{Adsorbens}} \cdot (1 - \varepsilon),$$

wobei die Porosität der Schüttung definiert ist als das Verhältnis von Hohlraumanteil zu Gesamtvolumen:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{hohl}}}{V_{\text{ges}}} = \text{Porosität} = 0.37$$

Dieser Wert von 0.37 für die Porosität (Meßwert für die Korngröße 0.8 mm) deckt sich mit dem der dichtesten Kugelpackung.

Mit dem Volumenstrom

$$\dot{V}_{\text{Abgas}} = v_0 \cdot A_{\text{Adsorber}}$$

$v_0$  = Anströmgeschwindigkeit

wird dann die Beladungsdauer

$$\text{Beladungsdauer} = \frac{X_{\text{mono}} \cdot h_{\text{Schüttung}} \cdot \rho_{\text{Adsorbens}} \cdot (1 - \varepsilon)}{C_{\text{PCDD/F}} \cdot v_0}$$

Eine zusammenfassende Darstellung für drei in Frage kommende Fälle enthält Tabelle 5.7:

	1. Phonolith, nur äußere Oberfläche	2. Phonolith, äußere u. innere Oberfläche	3. HOK
Korndurchmesser	d = 0.8 mm		
Oberfläche	$S_m = \frac{6}{\rho \cdot d}$ = 0.003 m <sup>2</sup> /g	$S_m = 6 \text{ m}^2/\text{g}$	$S_m = 300 \text{ m}^2/\text{g}$
Dichte	$\rho = 2.5 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$		$\rho = 0.9 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$
Platzbedarf PCDD/F	B = $9.94 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$		
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.023 \cdot 10^{23}/\text{mol}$		
Molekulargewicht	PentaCDF: M = 341 g/mol		
monomolekulare Beladung	$X_{\text{mono}} = \frac{6 \cdot M}{\rho \cdot d \cdot B \cdot N_A}$ = $1.71 \cdot 10^{-6} \text{ g/g}$	$X_{\text{mono}} = \frac{S_m \cdot M}{B \cdot N_A}$ = $3.42 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$	$X_{\text{mono}} = \frac{S_m \cdot M}{B \cdot N_A}$ = $1.71 \cdot 10^{-1} \text{ g/g}$
Anströmgeschwindigkeit	$v_0 = 0.3 \text{ m/s}$ i.Betr.		
Schütthöhe	$h_{\text{Schüttung}} = 0.1 \text{ m}$		

Dioxinkonzentration	$c_{PCDD/F} = 500 \text{ ng/m}^3 \text{ i.Betr.}$		
Porosität der Schüttung	$\epsilon = 0.37$		
Beladungsdauer	$\text{Beladungsdauer} = \frac{X_{\text{mono}} \cdot h_{\text{Schüttung}} \cdot \rho_{\text{Adsorbens}} \cdot (1 - \epsilon)}{c_{PCDD/F} \cdot v_0}$		
	1795500 s 20.8 d 0.057 a	3591000000 s 41563 d 113.9 a	64638000000 s 748125 d 2049.7 a

Für die früheren Messungen ergibt sich mit den Parametern

$v_0$ : 0.12 m/s  
 $h_{\text{Schüttung}}$ : 0.8 m  
 $d$ : 2.5 mm  
 $c_{PCDD/F}$ : 90 ng/m<sup>3</sup> (Mittelwert aus 16 Messungen)

eine Beladungsdauer von 738 Tagen, wenn nur die äußere Oberfläche berücksichtigt wird und vernachlässigt wird, daß ein Teil der Dioxinfracht partikelgebunden vorlag.

Unter diesem Aspekt stellt sich hier die Frage, wie aussagekräftig die während einer Gesamtversuchsdauer von nur 3 Tagen erzielten Ergebnisse tatsächlich sind.

In Flugstrom-/Filterschichtverfahren wie auch in Festbett oder Wanderbettverfahren bewegen sich die Einsatzmengen der Adsorbentien zur Abscheidung von PCDD/F (üblicherweise HOK) im Bereich von ca. 30 - 1000 mg/m<sup>3</sup>.

Für die früheren Versuche kommt man mit den Werten

Adsorbensmasse: 42 kg  
 Gesamtabgasvolumen nach 72 Stunden: 746 m<sup>3</sup>  
 auf einen Adsorbenseinsatz von: 56300 mg/m<sup>3</sup>

Dies ist unübersehbar ein unverhältnismäßig hoher Materialeinsatz.

Im Prinzip läßt sich aus diesen Messungen daher nur die Aussage ableiten, daß PCDD/F grundsätzlich an Phonolith adsorbierbar sind.

Wegen dieser großen Bandbreite für die Beladungsdauer und der daraus resultierenden Unsicherheit, ob in der zur Verfügung stehenden Zeit ein Durchbruch erreicht werden kann, wurden die Schüttungen zusätzlich segmentiert, um bei Nichterreichen eines Durchbruchs Beladungsprofile vergleichen zu können.

Abb. 5.8 u. 5.9 zeigen die entsprechend dieser Vorgaben entstandene Versuchseinrichtung.

Je nach Abgasrandbedingungen (vor allem Temperatur u. Staubgehalt) liegt ein mehr oder weniger großer Teil der Dioxinfracht staubgebunden vor und wird damit auch entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der Staubabscheidung abgeschieden. Da Filtrationseffekte nicht Gegenstand der Untersuchungen sein sollten, wird das Abgas zunächst entstaubt. Adsorptionsversuche mit staubbeladenem Gas wären über einen längeren Zeitraum vermutlich auch kaum störungsfrei durchführbar. Eine Strömungsteilung wäre unter diesen Bedingungen kritisch. Die Probenahmelanze gewährleistet durch eine der Strömung abgewandte Düsenöffnung eine schon

weitgehend staubfreie Probegasentnahme. Anschließend wird das Probegas dem Kernstück der Versuchseinrichtung, einem temperierbaren Schrank zugeführt, in dem in Parallelschaltung 4 Miniadsorber, ausgeführt als Glaskartuschen, untergebracht sind.

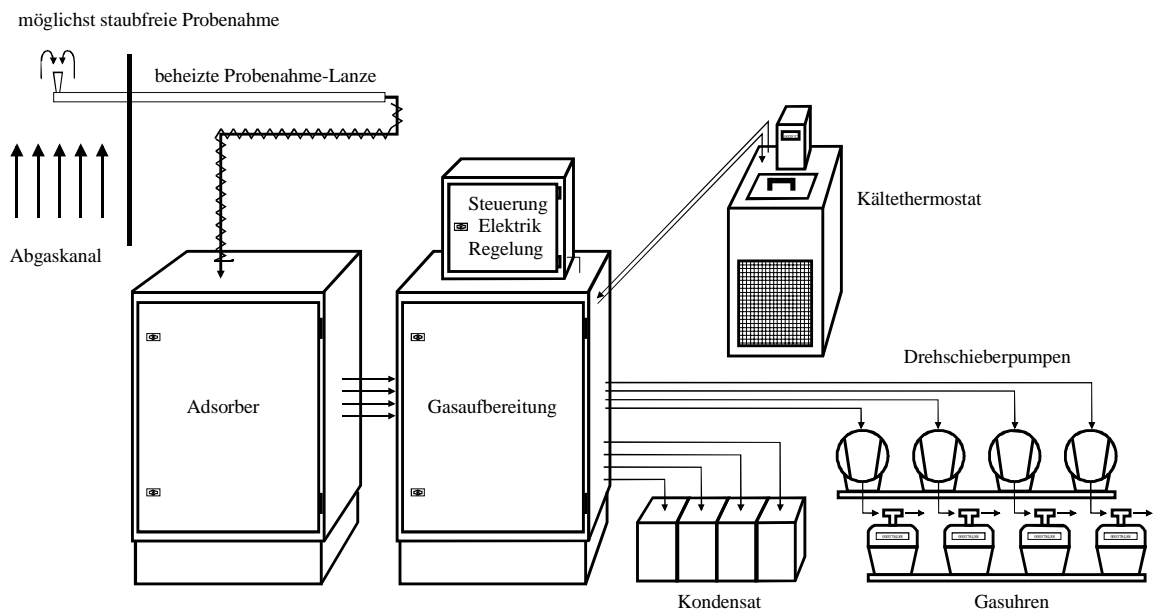


Abb.5.8: Übersicht Versuchseinrichtung

Der Gasstrom wird nach einer weiteren zweistufigen Partikelabscheidung nun staubfrei auf die vier Einzelstränge verteilt. So können 3 Adsorbentien (hier 2 x Phonolith, 1 x HOK) simultan untersucht und miteinander verglichen werden. Die vierte Kartusche enthält XAD-2 (Standard-Adsorbens bei Dioxinmessungen) und dient zur Erfassung der Rohgaskonzentration.

Direkt nachgeschaltet ist jeweils eine weitere Kartusche, in der durchbrechende PCDD/F an XAD-2 adsorbiert werden. Diese sogenannten Durchbruch-Detektions-Kartuschen werden in regelmäßigen Intervallen ausgetauscht und untersucht und geben so Auskunft über den Fortschritt des Beladungszustandes. Aus den Meßwerten ergeben sich die für die Adsorption charakteristischen Daten: Zeitpunkt des Durchbruchs, Durchbruchskurve, Gleichgewichtsbeladung oder, wenn die Beladung aus zeitlichen Gründen nicht bis zum Gleichgewicht erfolgt, ein Beladungsprofil (Segmentierung der Schüttungen durch Gitterböden).

Die Konzeption der Versuchseinrichtung orientiert sich weitgehend an standardisierten und allgemein zur Anwendung kommenden Methoden bei PCDD/F-Emissionsmessungen (VDI-Richtlinie 3499, DIN EN 1948). Zwei wesentliche Verfahrensabweichungen allerdings galt es während der Versuche zu validieren.

Die genannten Richtlinien fordern die Adsorption der Dioxine/Furane an XAD-2 bei Temperaturen  $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  sowie eine Probenahmedauer von ca. 6 bis 10 Stunden.

Hier sollte die Probenahme bei einer Temperatur von  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  und über bis zu 7 Tagen erfolgen.

Gegenüber Aktivkohlen besitzen Adsorberharze (XAD-2) bei der Probenahme den Vorteil, daß die adsorbierten Schadstoffe bei der Probenaufbereitung vollständig extraktiv zurückgewonnen werden, bei kohlenstoffhaltigen Adsorbentien treten dagegen aufgrund irreversibler Adsorption Minderbefunde auf.

Allerdings weisen Adsorberharze für die untersuchten Adsorptive auch eine geringere Adsorptionsfähigkeit auf. Aus diesem Grund war dies ein kritischer Punkt der Untersuchungen, obwohl es Hinweise gab /AMESA/, /Mätzing/, daß XAD-2 auch unter diesen Bedingungen ausreichend Adsorptionskapazität bietet. Die Validierung dieser Verfahrensweise erfolgte während der Versuche durch die Hintereinanderschaltung von zwei Kartuschen im Strang zur Bestimmung der Rohgaskonzentration. Die Analyse einer 4-Tage-Probe (größter



Probenahmezeitraum der letztlich analysierten Proben) zeigte, daß nur etwa 0.2 % der gesamten adsorbierten Menge in die zweite Kartusche durchbricht und XAD-2 somit auch unter diesen Bedingungen ausreichend funktionsfähig ist.

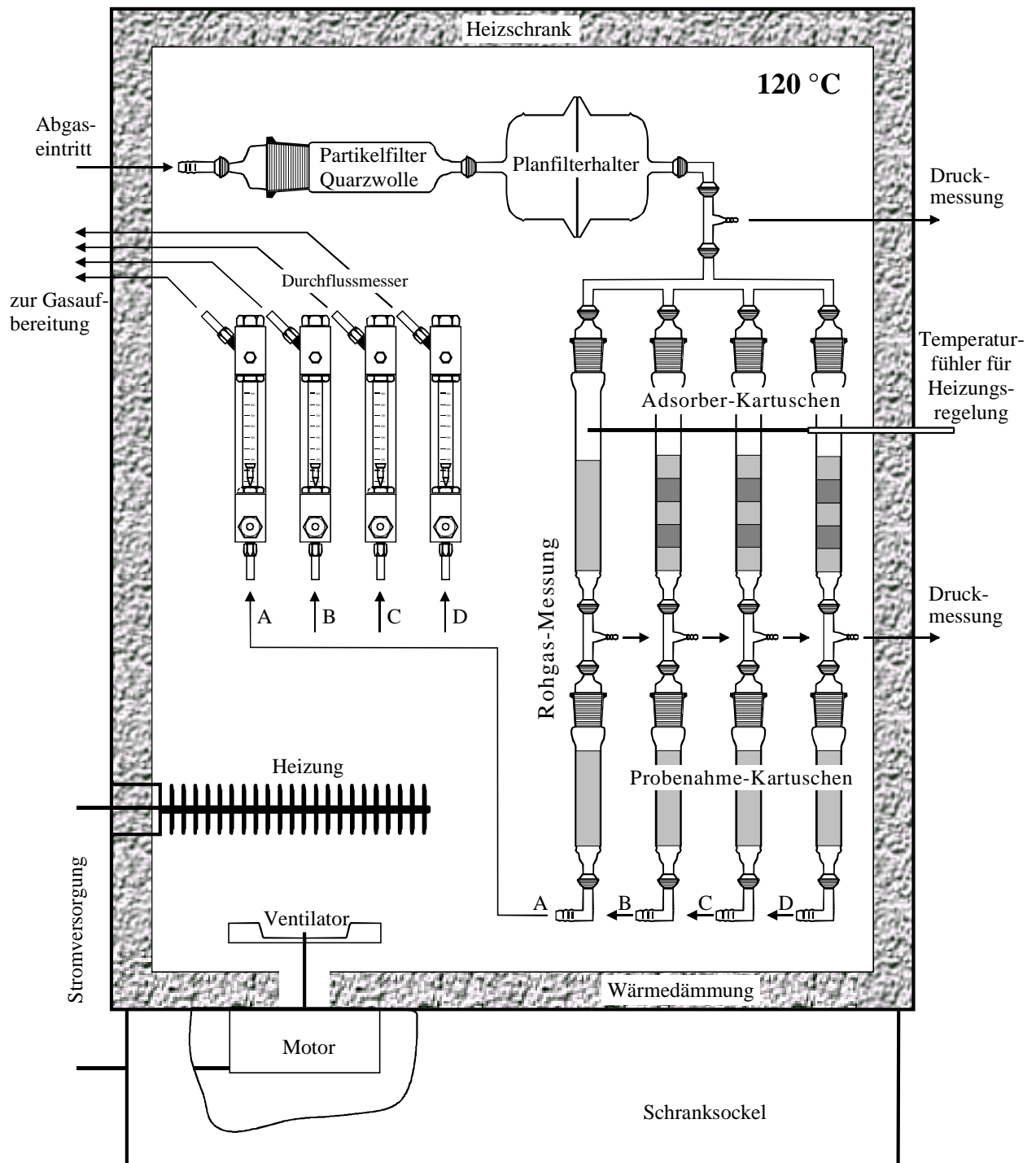


Abb.5.9: Beheizter Schrank mit Adsorberkartuschen

In einem weiteren, dem Heizschrank nachgeschalteten Schrank werden die Einzelgasströme durch Schlangenkühler, die von einem Kältethermostat mit Kühlwasser versorgt werden, getrocknet. Das anfallende Kondensat wird über eine Peristaltik-Kondensatpumpe abgezogen und in Kondensatsammelbehältern zur Feuchte-Bilanzierung mengenmäßig erfasst.

Pro Strang schließen sich eine vorgedrosselte, bypassgeregelte Vakuumpumpe zur Probegasförderung und ein Balgengaszähler zur genauen Erfassung des im jeweiligen Strang pro untersuchtem Zeitraum gezogenen Gasvolumens an. Bei Einsatz eines leistungsfähigen Kältethermostaten kann auf Trockentürme zur Entfernung der

Restfeuchte (wie bei der Emissionsmessung) verzichtet werden.

Stromversorgung sowie Regelung und Steuerung der Anlage sind in einem kleinen Schaltschrank untergebracht.

Während der Versuche wurden die einzelnen Stränge zum Schutz der Pumpen und Gasuhren mit Abgasnachreinigungskartuschen (gefüllt mit Herdofenkoks) nachgerüstet, die regelmäßig gewechselt wurden. Diese befinden sich im Gasaufbereitungsschrank unmittelbar hinter den Schlangenkühlern (s. Abb. 5.10).



Das so gereinigte Abgas kann bedenkenlos in die Umgebung entlassen werden. Abb. 5.10: XAD-2- und Phonolith-/HOK-Kartuschen



Abb. 5.11: Beheizte Probenahmelanze



Abb. 5.12: Probenahmelanze im Abgaskanal der Sinteranlage





Abb. 5.13: Beheizter Schrank und Schaltschrank

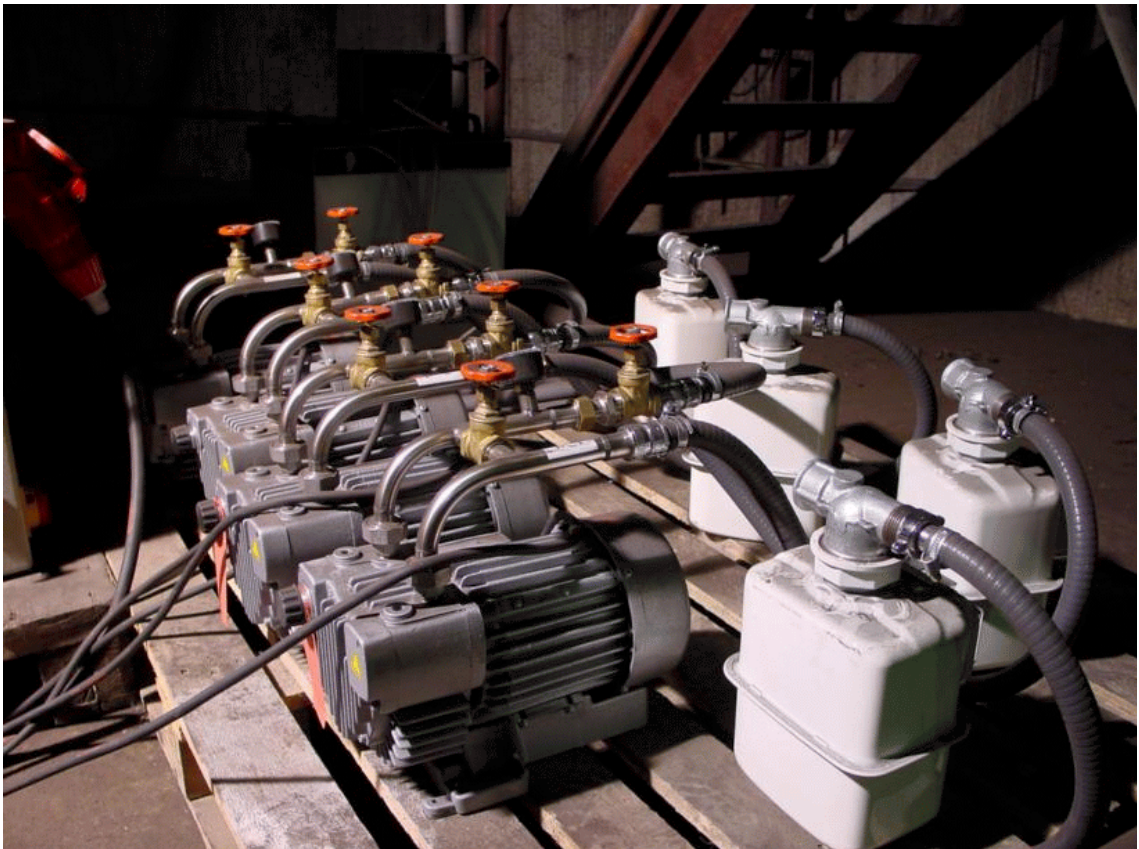


Abb. 5.14: Pumpen und Gasuhren





Abb. 5.15 Gasaufbereitung

Die letztlich ausgewählten Parameter sind in der folgenden Tabelle denen der früheren Untersuchungen gegenübergestellt.

	frühere Untersuchungen	Sinteranlage	Verhältnis
Schütthöhe (mm):	800	131	0.164
Anströmgeschwindigkeit (m/s):	0.12	0.29	2.41
Temperatur (°C):	110	120	1.09
Abgasfeuchte (%)	25	5	0.2
Raumgeschwindigkeit (1/h i. Betr.):	540	7942	14.7
Flächengeschwindigkeit (m/h i. Betr.):	0.375	1.68	4.48
Verweilzeit (s):	2.47	0.17	0.07
mittlerer Korndurchmesser (mm):	2.5	0.8	3.1

Tab. 5.8: Vergleich der Versuchsparameter

Die Raumgeschwindigkeit (Adsorberbelastung) gibt an, welche Abgasmenge pro Adsorbervolumen durchgesetzt wird ( $\dot{V}/V_{\text{Adsorber}}$ ).



Die Flächengeschwindigkeit (Flächenbelastung) bezieht den Abgasdurchsatz auf die vorhandene äußere Adsorbensoberfläche innerhalb der Schüttung ( $\dot{V}/S_{\text{Adsorbens}}$ ). Durch die gleichzeitig verringerte Korngröße verschieben sich die Verhältnisse hier nicht in gleichem Maße, wie bei der Raumgeschwindigkeit.



Abb. 5.16: Am Abgaskanal der Sinteranlage

### 5.2.2.2 Probenahmeort

Unterhalb des Sinterbandes wird das Abgas über eine Reihe von sogenannten Saugkästen abgesaugt und über eine Abgassammelleitung einem Elektrofilter zur Vorentstaubung zugeführt. Die weitere Abgasreinigung erfolgt über einen Sprühabsorber (vor allem SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>) und ein Gewebefilter mit integriertem Flugstrom-/Filterschichtverfahren (mit Herdofenkoks) zur Abscheidung der Sorptionsmittel und des Reststaubes. Für die Untersuchungen wurde vom Anlagenbetreiber ein Meßstutzen zwischen Elektrofilter und Sprühabsorber zur Verfügung gestellt.

Neben Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf sind als wesentliche Abgaskomponenten SO<sub>2</sub> (um 700 mg/m<sup>3</sup>) und CO (bis zu 2000 mg/m<sup>3</sup>) zu nennen /Hillmann 02/. Die Temperatur liegt bei etwa 160 - 180 °C. Über die beheizte Probenahmelanze und den ebenfalls beheizten, 5 Meter langen Probenahmeschlauch wird das Probegas auf eine Schrankeintrittstemperatur von 120 °C geregelt.

### 5.2.2.3 Versuchsdurchführung

Tab. 5.9 gibt eine Übersicht über die im Versuchszeitraum durchgeführten Probenahmen. An Wochenenden und Feiertagen wurde auf Stand-By-Betrieb mit einer auf 110 °C abgesenkten Temperatur geschaltet.

Probenahme-Nr.	von	bis	Dauer / h	Probe 1-1	Probe 1-2	Probe 2	Probe 3	Probe 4
15	31.07.2002 13:30	01.08.2002 14:11	24.68	X		x	X	X
14	22.07.2002 10:20	31.07.2002 12:43	148.47	x		x	x	x
13	18.07.2002 11:55	19.07.2002 14:00	26.08	x		x	x	x
12	08.07.2002 11:00	18.07.2002 10:55	169.17	x		x	x	x
11	04.07.2002 12:22	05.07.2002 14:23	26.02	x		x	x	x
10	24.06.2002 10:51	04.07.2002 11:32	169.48	x		x	x	x
9	20.06.2002 10:05	21.06.2002 10:15	24.17	x		x	x	x
8	10.06.2002 10:00	20.06.2002 08:54	169.37	x		x	x	X
7	06.06.2002 11:20	07.06.2002 13:55	26.58	x		x	x	x
6	27.05.2002 09:45	06.06.2002 09:00	121.20	x		x	x	X
5	23.05.2002 14:05	24.05.2002 14:25	24.33	x		x	x	x
4	13.05.2002 10:03	17.05.2002 15:00	97.03	X	X	x	X	X
3	06.05.2002 09:40	08.05.2002 15:12	52.70	X		x	X	X
2	02.05.2002 09:32	03.05.2002 14:30	28.97	X		x	X	X
1	29.04.2002 13:56	30.04.2002 14:35	24.65	X		x	X	X
Probe 1-1: Rohgas 1. Kartusche Probe 1-2: Rohgas 2. Kartusche x: Probenahme u. Extraktion				Probe 2: hinter 1. Phonolith-Adsorber Probe 3: hinter 2. Phonolith-Adsorber X: Probenahme, Extraktion und Analyse		Probe 4: hinter HOK-Adsorber		

Tab. 5.9: Übersicht Probenahmen

Für die fünf Proben stand ein doppelter Satz XAD-2-Kartuschen zur Verfügung. Die einzelnen Kartuschen wurden markiert und immer an gleicher Position eingesetzt, um Verschleppungseffekte zu verhindern.

Mit der Rohgas-Probenahme Nr. 4, die sich über den längsten Zeitraum der analysierten Rohgasproben erstreckt, wurde die ausreichende Standzeit des XAD-2 nachgewiesen. Da dies jedoch nicht von vornherein klar war, wurde zur Sicherheit die Probenahmedauer variiert, so daß auch Proben aus relativ kurzen Zeitabschnitten zur Verfügung standen. Die ersten Probenahmen erfolgten in kürzeren Intervallen, um auch einen evtl. sehr schnellen Durchbruch erfassen zu können.

### 5.2.2.4 Ergebnisse

Da für die teuren PCDD/F-Analysen ein begrenztes Budget zur Verfügung stand, andererseits aber die Durchbruchskurven so genau wie möglich erfaßt werden sollten, wurden die Proben zunächst nur extrahiert und gelagert, um sie später in einer Art Intervallschachtelung zu analysieren und so den entscheidenden Zeitraum des Durchbruchs einzugrenzen. Durch diese Vorgehensweise konnten bei ausreichender Auflösung der Durchbruchskurven die Analysekosten im Rahmen gehalten werden, da nur die für die genaue Bestimmung der Durchbruchskurven relevanten Proben zur Analyse gelangen.

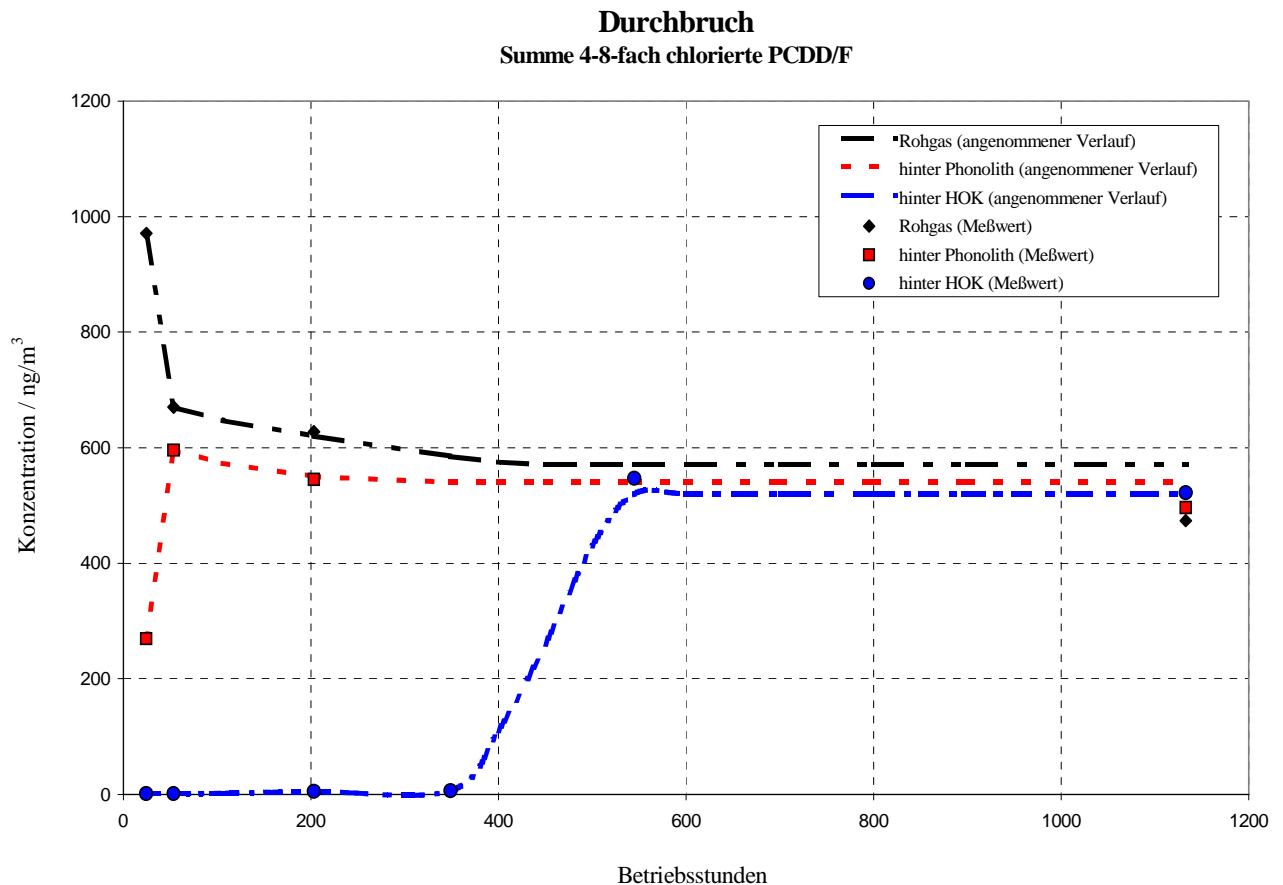


Abb. 5.17 Durchbruchskurven

Die Gleichgewichtsbeladungen wurden sowohl aus den Durchbruchskurven durch numerische Integration berechnet als auch durch Analyse der jeweils ersten Schicht der Schüttungen bestimmt. Ausgewertet wurden nicht nur die 17 besonders toxischen 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren sondern alle 136 4-8-fach chlorierten Dioxine und Furane (von insgesamt 210 chlorierten Kongeneren).

Die Berechnung erfolgt durch Bildung der Differenz der Flächen unterhalb der Rohgaskonzentration und unterhalb der Durchbruchskurven von Phonolith und HOK (Abb. 5.17) unter Berücksichtigung der Parameter

Druck, Temperatur und Durchfluß sowie der Adsorbensmasse gemäß:

$$X_{Gl} = \frac{m_j}{m_A} = \frac{\dot{V}}{m_A} \cdot \int_{t_0}^{t_s} (c_0(t) - c(t)) \cdot dt = \frac{\dot{V}}{m_A} \cdot \sum_n (c_0(t_n) - c(t_n)) \cdot \Delta t_n$$

Da die Beladungsversuche für alle 4 Stränge störungsfrei verliefen, konnte auf die Analyse des zweiten, redundanten Phonolithstrangs verzichtet werden.

	berechnete Beladung	gemessene Beladung
Phonolith	220 ng/g	212 ng/g
HOK	3102 ng/g	2983 ng/g

Tab. 5.10: Beladung der untersuchten Materialien mit PCDD/F ( $\Sigma$ 4-8-fach chlorierte)

## Bewertung

Die Ergebnisse beinhalten Überraschendes:

- Der PCDD/F-Durchbruch erfolgt hinter beiden Adsorbentien unerwartet früh, bei geringen Beladungswerten. In Laborversuchen wurden bei gleicher Temperatur beim HOK Beladungen von fast 10 Gew.-% erreicht (mit 2,4,8-TriCDF) /Modolo/. Dies entspricht bei einer Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g einem Bedeckungsgrad von ca. 70 % . Beladungen in dieser Größenordnung würden bei üblichen Abgaskonzentrationen erst nach etlichen Jahren erreicht (s. Tab. 5.7). Die Gründe für die festgestellte nur mäßige Beladbarkeit des Koks liegen wahrscheinlich beim SO<sub>2</sub>-Gehalt (ca. 700 mg/m<sup>3</sup>) des Abgases und einer daraus katalysierten Bildung von zunächst SO<sub>3</sub> und schließlich, mit ebenfalls aus dem Abgas adsorbierten Wasser, von Schwefelsäure auf dem Koks. Ein großer Teil des Porensystems könnte damit für die PCDD/F blockiert sein.

Nach /Esser-Schmittmann 01-2/ ist der Koks in der Lage, bis zu 30 Gew.-% Schwefelsäure aufzunehmen. Bei vollständigem Umsatz der vorhandenen Abgasanteile und sofortiger Aufnahme der gebildeten Schwefelsäure in das Porengefüge des Herdofenkokes (dies ist in der Praxis nicht der Fall) könnte eine Beladung in dieser Höhe rechnerisch schon nach ca. 27 Stunden erreicht gewesen sein.

Der unerwartet schnelle Durchbruch und die geringe Beladung des HOK zeigen deutlich auf, daß Laborergebnisse mit synthetischem Abgas nur eingeschränkt praxistauglich sind.

Beim Phonolith war die Fragestellung von vornherein folgende: Steht das enge Porengefüge für die Adsorption der relativ großen PCDD/F-Moleküle zur Verfügung (aufgrund sterischer Effekte sollte dies eigentlich ausgeschlossen sein) oder sind die guten früheren Meßergebnisse (Abscheidegrade > 99 %, s.o.) evtl. auf einen katalytischen Abbau der PCDD/F zurückzuführen?

Beides kann wohl aufgrund der Ergebnisse verneint werden. Für die hier adsorbierten geringen Mengen sind bei einem mittleren Korndurchmesser von 0.8 mm nur etwa 12 % der äußeren Oberfläche erforderlich. Bei einer Bindung durch entsprechend starke Adsorptionswechselwirkungskräfte scheint eine Beladung in dieser Größenordnung auch unter realen Abgasbedingungen durchaus möglich. Da auf dem



Phonolith keine katalytische Bildung von Schwefelsäure stattfindet, ergibt sich unter solchen Abgasbedingungen ein relativer Vorteil gegenüber HOK.

- Die sehr gute Übereinstimmung der berechneten (aus Gasmessungen, Adsorption an XAD-2) und gemessenen Beladungen (aus Feststoffanalysen HOK/Phonolith) ist auffällig, weil Wiederfindungsraten von mehr als 96 % bei Koksanalysen nicht die Regel sind /Kreitz/. Für Phonolith liegen keine Erfahrungswerte vor.

Erklärungsansatz ist, daß in beiden Fällen - aus unterschiedlichen Gründen (s.o.) - nur die leicht zugänglichen Bereiche mit PCDD/F belegt sind, die damit für die Analyse dann auch leichter zurückzugewinnen sind. Daneben steigt mit zunehmender Beladung im allgemeinen auch die Wiederfindungsrate.

Einen katalytischen Abbau von PCDD/F kann man bei dieser Bilanz für beide Adsorbentien ausschließen.

### Schlußfolgerungen

Die Abscheidung von PCDD/F an Phonolith ist trotz der für den Koks ungünstigen Bedingungen weitaus schlechter als an HOK. Ein Einsatz im Fest- oder Wanderbett ist damit ausgeschlossen, da die dort aus technischen Gründen verwendeten Korngrößen (HOK: 1-4 mm) eine noch geringere spezifische äußere Oberfläche bieten. Eine Perspektive bietet u. U. das Flugstrom- oder Filterschichtverfahren, bei dem der Einsatz einer sehr feinen Qualität des Phonolith (Zeomin Z 7, s.u.) mit einer mittlerer Korngröße von ca. 0.005 mm (5 µm) möglich ist, welche als quasi mahlaktives Sorbens die fast 160-fache äußere Oberfläche zur Verfügung stellt (die spez. äußere Oberfläche wächst umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser).

Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, daß Laborergebnisse nur eingeschränkt praxistauglich sind und für die Auslegung von Apparaten Versuche mit realem Abgas erst die erforderliche Sicherheit bieten.

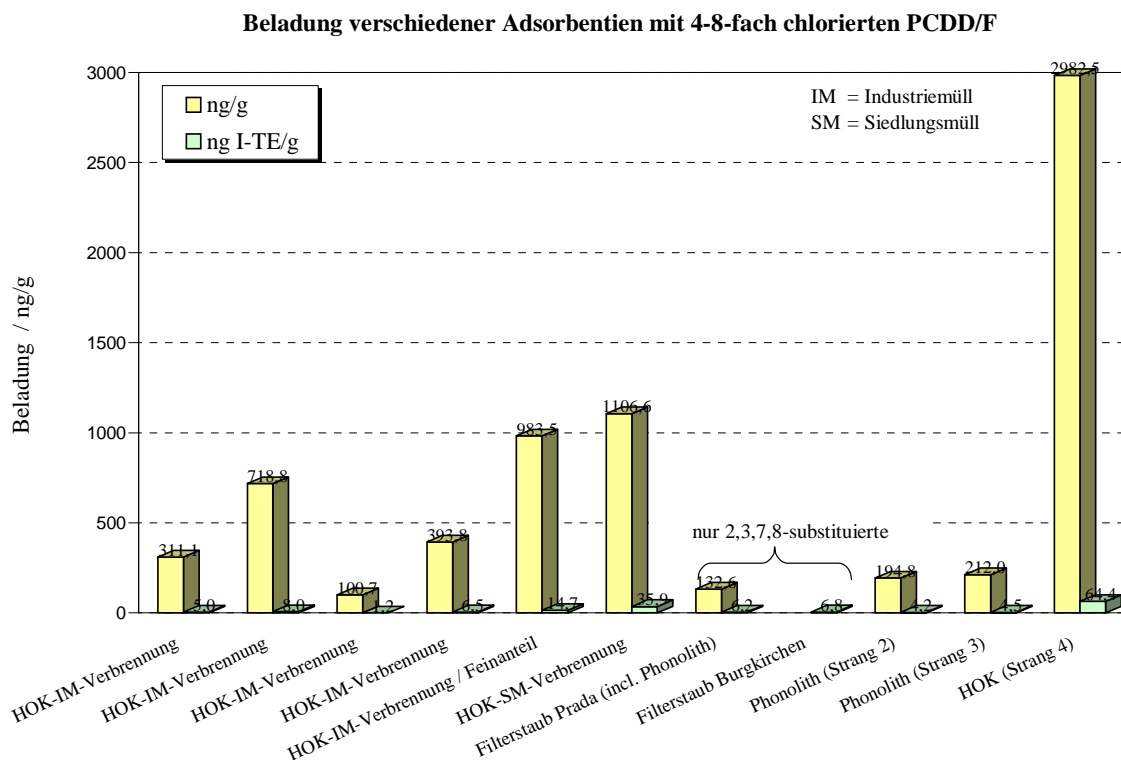


Abb. 5.18: Beladung verschiedener Adsorbentien mit PCDD/F

### 5.2.2.5 Einsatz von Zeomin Z 7

Beim Zerkleinern eines Stoffes wird die äußere Oberfläche vergrößert, während die innere unverändert bleibt.

Die spezifische äußere Oberfläche ist ein Mittelwert zur Kennzeichnung der Dispersität. Sie ist dem Teilchendurchmesser umgekehrt proportional.

Die Gesamtoberfläche hochporöser Stoffe (HOK) wird durch Zerkleinern kaum beeinflusst, da diese durch die innere Oberfläche bestimmt wird. Allerdings folgt auch hier aus der größeren äußeren Oberfläche, den veränderten Strömungsbedingungen in der Filterschicht und während der Flugphase (Flugstrom-/Filterschichtverfahren) sowie den kürzeren Wegen ins Innere des Korns ein verbesserter Stoffübergang.

Bei Versuchen mit Herdofenkoks in einer großtechnischen Anlage wurde durch eine Reduzierung der Korngröße von 63 µm auf 28 µm eine Halbierung des PCDD/F Reingaswertes erreicht, während der Einsatz einer höherwertigen Aktivkohle mit doppelter innerer Oberfläche keine Verbesserung der Abscheideleistung brachte. /Esser-Schmittmann 01-1/.

Die Kapazität von HOK wird normalerweise nur zu einem Bruchteil ausgenutzt, da vor allem Staub, aber auch andere Abgaskomponenten die Verweilzeit im System und die Möglichkeiten der Rezirkulation begrenzen, andererseits aber für eine ausreichende Kinetik eine Mindestmenge an Sorbens (Oberfläche) erforderlich ist. Dies zeigt auch der Vergleich der Versuchsdaten mit Beladungen, die in Abgasreinigungsanlagen von Abfallverbrennungsanlagen erreicht wurden (Abb. 5.18). Der höchste Wert stammt aus einer Siedlungsmüllverbrennungsanlage, deren Adsorber nach dem Wanderbettverfahren im Gegenstrom arbeitet. Der Adsorber der Industriemüllverbrennungsanlage ist ebenfalls ein Wanderbettadsorber der als Querströmer ausgeführt ist.

Modolo /Modolo/ berichtet über Beladungen von HOK mit 4-8-fach chlorierten PCDD/F aus verschiedenen Müllverbrennungsanlagen zwischen 9.3 und 154.6 ng/g.

Obwohl die während der Versuche an der Sinteranlage erzielte Beladung des HOK weit hinter den Erwartungen zurückblieb, liegt diese doch noch deutlich über denjenigen, die in großtechnischen Anlagen erreicht werden.

Wegen dieser in der Regel geringen Ausnutzung ist daher auch bei Materialien mit großer innerer Oberfläche der Einfluß der äußeren Oberfläche zunächst dominierend. Erst mit längerer Verweilzeit und fortgeschrittener Beladung der äußeren Oberfläche wächst die Bedeutung der inneren Oberfläche, allerdings bei abnehmendem Gesamtumsatz, da die Diffusion der Schadstoffe in die Poren des Koks der langsamste Teilschritt der Adsorption ist.

Die spezifische äußere Oberfläche eines durch volumenäquivalente Kugeln idealisierten polydispersen Stoffsystems kann aus einer Teilchengrößenverteilung berechnet werden. Diese Daten werden durch eine Siebanalyse gewonnen. Aus der durchmesserabhängigen spezifischen äußeren Oberfläche wird mit den Daten der Siebanalyse (Massenanteil der jeweiligen Fraktion) die spezifische mittlere Oberfläche und der mittlere äquivalente Durchmesser (SAUTER-Durchmesser) von Zeomin Z 7 bestimmt:

$$S_{m-Z7} = \frac{6}{\rho_{Ph}} \cdot \sum_{d_i} \frac{\text{Masseanteil}(d_i)}{d_i}$$

$S_{m-Z7}$  = mittlere spezifische Oberfläche Zeomin Z 7

$\rho_{Ph}$  = Dichte Phonolith

$d_i$  = Durchmesser der jeweiligen Fraktion (wird gleich Maschenweite gesetzt)

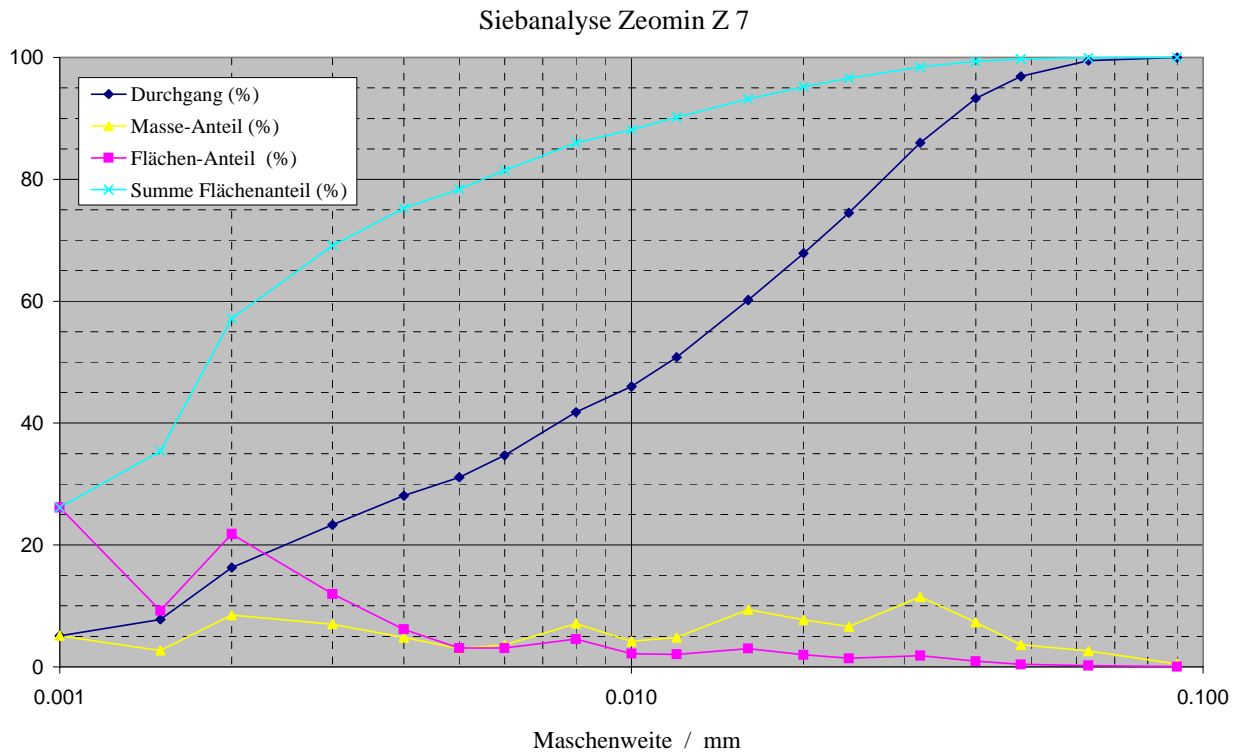


Abb. 5.19: Siebanalyse für Zeomin Z 7

Maschenweite (mm)	Durchgang (%)	Rückstand (%)	Masse-Anteil (%)	spez. Oberfläche [cm <sup>2</sup> /g]	Flächen-Anteil (%)	Σ Flächenanteil (%)
0.001	5.1	94.9	5.1	24000	26.15	26.15
0.0015	7.8	92.2	2.7	16000	9.23	35.38
0.002	16.3	83.7	8.5	12000	21.79	57.17
0.003	23.3	76.7	7.0	8000	11.96	69.14
0.004	28.1	71.9	4.8	6000	6.15	75.29
0.005	31.1	68.9	3.0	4800	3.08	78.37
0.006	34.7	65.3	3.6	4000	3.08	81.44
0.008	41.8	58.2	7.1	3000	4.55	86.00
0.010	46.0	54.0	4.2	2400	2.15	88.15
0.012	50.8	49.2	4.8	2000	2.05	90.20
0.016	60.2	39.8	9.4	1500	3.01	93.21
0.020	67.9	32.1	7.7	1200	1.97	95.19
0.024	74.5	25.5	6.6	1000	1.41	96.60
0.032	86.0	14.0	11.5	750	1.84	98.44
0.040	93.3	6.7	7.3	600	0.94	99.38
0.048	96.9	3.1	3.6	500	0.38	99.76
0.063	99.5	0.5	2.6	381	0.21	99.97
0.090	100.0	0.0	0.5	267	0.03	100.00

Tab. 5.11: Daten der Siebanalyse Zeomin Z 7 /Hauri/

Für die mittlere spezifische Oberfläche von Zeomin Z 7 ergibt sich damit ein Wert von 4680 cm<sup>2</sup>/g.

Mit

$$d_{Sauter} = \frac{6}{\rho \cdot S_{m-Z7}}$$

wird der mittlere äquivalente Durchmesser (Sauterdurchmesser) dann 0.00513 mm (5.13 µm).

Wegen der Idealisierung der Partikel als Kugel mit glatter Oberfläche ist die tatsächliche Oberfläche größer. Die Berechnung mit dem oberen Grenzdurchmesser jeder Klasse beinhaltet eine weitere Unterschätzung der Oberfläche. Für eine Abschätzung der Auswirkung des feineren Materials reicht dies aber aus, da die Beladungsdaten für die 0.8 mm Körnung unter der gleichen Annahme gewonnen wurden.

Oberflächen können auch durch Durchströmungsverfahren, die auf dem Druckabfall der Strömung eines Fluids durch eine poröse Packung des Gutes beruhen, bestimmt werden. Mit dem Verfahren nach BLAINE (DIN 66127) ergibt sich für Zeomin Z 7 eine spezifische Oberfläche von 7000 cm<sup>2</sup>/g.

spez. Oberfläche Zeomin Z 7 aus Siebanalyse	4680	cm <sup>2</sup> /g
äquivalenter (Sauter-) Durchmesser aus Siebanalyse	5.13	µm
spez. Oberfläche Zeomin Z 7 nach Blaine	7000	cm <sup>2</sup> /g

Tab. 5.12: Daten Zeomin Z 7

Im Vergleich zum mittleren Korndurchmesser der Adsorptionsversuche (0.8 mm) hat Zeomin Z 7 damit die 156-fache äußere Oberfläche. Findet die Adsorption der Dioxine wie vermutet nur an der äußeren Oberfläche statt, bedeutet dies auch die 156-fache Beladungskapazität:

$$X_{Gl-Z7} = 156 \cdot 212 \frac{ng}{g} = 33072 \frac{ng}{g} = 33.1 \frac{ng}{mg}$$

Könnte diese vollständig genutzt werden, d.h., Beladung bis zum Gleichgewicht, wären für die Adsorption der gesamten Dioxinfracht (in diesem Falle ca. 600 ng/m<sup>3</sup>) nur

$$\frac{\dot{m}_{Phonolit}}{\dot{V}_{Abgas}} = \frac{c_{PCDD/F}}{X_{Gl}} = \frac{600 \frac{ng}{m^3}}{33.1 \frac{ng}{mg}} = 18 \frac{mg}{m^3}$$

Zeomin Z 7 erforderlich.

Beladungen in dieser Größenordnung sind in der Praxis allerdings auch dann nicht möglich, wenn anzunehmen ist, daß nur die äußere Oberfläche an der Adsorption beteiligt ist. Die höchsten Beladungen werden bei Ausführungen erreicht, die nach dem Gegenstromprinzip arbeiten. Beim Flugstrom-/Filterschichtverfahren, das einzig für den Einsatz von Phonolith in Frage kommt, handelt es sich dagegen vom Prinzip her um eine Mischung aus Gleichstrom- und Querstromverfahren. Daneben sind Beladungen in der Nähe der Gleichgewichtsbeladung zu vermeiden, weil es dann zu Verdrängungseffekten kommen kann, von denen in erster Linie die leichter flüchtigen 4-5 -fach chlorierten, höher toxischen PCDD/F betroffen wären.

Am Müllheizkraftwerk Burgkirchen /LfU 1999a/ wurden Versuche mit Phonolith (Zeomin Z 7) als Adsorbens durchgeführt. Dort ist als letzte Abgasreinigungsstufe hinter Elektrofilter, zweistufigem Wäscher und SCR-DeNO<sub>x</sub>-Anlage ein Adsorber nach dem Flugstrom-/Filterschichtverfahren installiert. Der Filterstaub (s. Abb. 5.18) besteht fast ausschließlich aus Phonolith. Werte für die Beladung liegen hier nur als Toxizitätsäquivalent (TE) vor. Rechnet man mit dem bei den Versuchen an der Sinteranlage ermittelten Faktor  $\Sigma Cl_4$ -<sub>8</sub>CDD/F /  $\Sigma TE = 46$  und einem Mittelwert nach Modolo (aus versch. Müllverbrennungsanlagen) von 29.7 hoch, kommt man hier auf eine Beladung mit 4-8-fach chlorierten PCDD/F von 258 ng/g. Diese liegt in der Größenordnung der während der Versuche an der Sinteranlage mit einer 0.8er Körnung erzielten Beladungen und damit weit unter der mit Zeomin Z 7 möglichen, selbst wenn man berücksichtigt, das die Arbeitstemperatur des Adsorbens bei 145 °C lag.

Mit einem Materialeinsatz ca. 300 mg/m<sup>3</sup> Zeomin Z 7 wurden dort Abscheidegrade ermittelt, die alle oberhalb von 99 % lagen. Es wurde allerdings auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß noch in der Anlage befindliche HOK-Reste mit zu dem sehr guten Ergebniss beigetragen haben.

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen sollten solche Abscheidegrade aber auch allein durch die Adsorption an Phonolith zu erklären sein.

### Einsatzmöglichkeiten

Einsatzmöglichkeiten für den Phonolith ergeben sich dort, wo wegen Brand- oder Explosionsgefahr der Einsatz von Koks nicht möglich ist oder wo auf dessen Eigenschaften als Allround-Adsorbens verzichtet werden kann. Im Flugstrom-/Filterschichtverfahren werden zur Reduzierung der Brand- oder Explosionsgefahr in der Regel Inertmaterialien zugemischt. Auch hier bietet sich der Einsatz eines gleichzeitig für die Dioxinabscheidung wirksamen Materials an.

In Anlagen, in denen neben dem Adsorbens noch ein größerer Anteil Staub abzuscheiden ist, in denen eine Rezirkulation daher nur eingeschränkt oder gar nicht möglich ist, ist die Ausnutzung der Adsorbentien auch dementsprechend schlecht. Auch hier bietet sich der Einsatz von Adsorbentien mit geringerer Beladekapazität an.

Im Hinblick auf die Kosten ergibt sich für Zeomin Z 7 im Vergleich zu HOK mit der Korngröße 28 µm - betrachtet man nur die äußere Oberfläche beider Adsorbentien - trotz der fast dreifachen Dichte ein Vorteil. Der Preis pro m<sup>2</sup> Oberfläche ergibt sich aus dem Produkt von Preis pro kg und der spezifischen, massebezogenen Oberfläche (s.o.):

$$\text{Preis}/m^2 = \text{Preis}/kg \cdot \frac{\rho \cdot d}{6}$$

Mit den Werten für HOK/Phonolith von  $d = 28 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 900 \text{ kg/m}^3 / 2500 \text{ kg/m}^3$  und Preis = 0.35 €/kg / 0.15 €/kg ergibt sich ein oberflächenbezogener Preis von:

HOK: 1.47 € pro 1000 m<sup>2</sup>  
Zeomin Z 7: 0.313 € pro 1000 m<sup>2</sup>

Grundsätzlich günstig für die Adsorption sind niedrige Temperaturen. Eine Verbesserung der Abscheideleistung ist durch Zulassen dickerer Filterschichten möglich. Dies geht allerdings zu Lasten des Druckverlustes und damit zu Lasten der Kosten.

### 5.2.3 Adsorptionsversuche im IUTA-Technikum

Parallel zu den PCDD/F-Adsorptionsversuchen an der Sinteranlage wurden im IUTA-Technikum Adsorptionsversuche mit einigen einfach zu handhabenden organischen Standardsubstanzen (organische Dämpfe) und mit Wasser durchgeführt.

#### 5.2.3.1 Versuchseinrichtung

Dazu steht ein Versuchsstand zur Verfügung, der im folgenden beschrieben wird:

Einem als Festbettreaktor ausgeführten Versuchsadsorber wird ein mit den zu untersuchenden Schadgasen angereichertes "synthetisches Abgas" zugeführt. Die Bestimmung des Abscheideverhaltens erfolgt durch Konzentrationsmessungen sowohl vor als auch hinter der Schüttung sowie wahlweise auch an mehreren Zapfstellen innerhalb der Schüttung. Anhand von z. B. Durchbruchkurven und Adsorptionsisothermen erfolgt die Beurteilung des Abscheideverhaltens.

Da der Adsorber bis ca. 400 °C beheizbar ist, läßt sich mit dieser Versuchsanordnung auch das für technische Adsorbentien wichtige Desorptionsverhalten untersuchen.

Mit diesem Versuchsstand können die Eigenschaften von Adsorbentien in einem weiten Temperaturbereich unter Beaufschlagung mit verschiedensten synthetischen Gasgemischen bei variabler Feuchte untersucht werden.

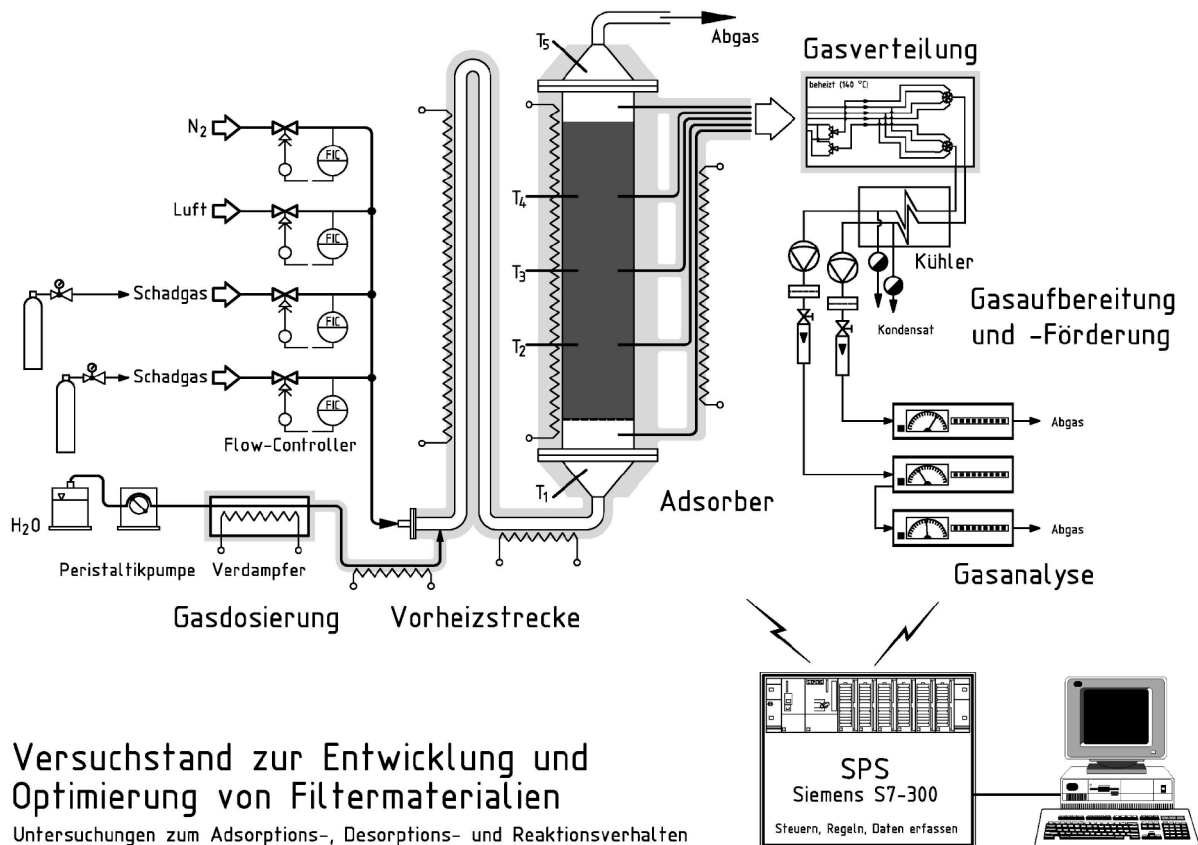


Abb. 5.20: Versuchsanlage im IUTA-Technikum

Abb. 5.20 zeigt die Versuchsanlage, die sich in folgende Bereiche gliedert:

1. Adsorber mit Vorheizstrecke
2. Modellgaserzeugung (Gasdosierung)
3. Gasanalytik
4. SPS gekoppelt mit PC

### **Adsorber**

Kernstück der Anlage ist der Adsorber (Reaktor), der bei einer Gesamthöhe von ca. 1500 mm für Schüttungshöhen bis zu 1000 mm vorgesehen ist. Mit dem Innendurchmesser von 100 mm ergibt sich daraus ein maximales Schüttungsvolumen von ca. 8 Litern. Adsorber und Vorheizstrecke (gleichzeitig Mischstrecke) sind elektrisch bis ca. 400 °C beheizbar.

Fünf Gaszapfstellen - vor/nach Schüttung und drei innerhalb der Schüttung - ermöglichen die Überwachung des Versuchsfortschrittes.

Adsorber, Vorheizstrecke und Abgasleitung sind aus Edelstahl (1.4571) gefertigt.

### **Modellgaserzeugung**

Die Modellgaserzeugung hat die Aufgabe, ein synthetisches Gas bereitzustellen, das neben den zu untersuchenden Adsorptiven u. U. auch bereits wesentliche Komponenten eines realen Abgases enthält. Dazu gehören in der Regel ein Gemisch aus Stickstoff und Luft (zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffkonzentration) und Wasserdampf (kann einen wesentlichen Einfluß auf die Adsorption haben).

Einem Druckluftnetz wird trockene Preßluft als Trägergas entnommen und mit Hilfe von Stickstoff (aus einem Großtank) bis auf die gewünschte Sauerstoffkonzentration (21 - 0 Vol.-%) verdünnt. Die Adsorptive werden standardmäßig aus Druckgasflaschen mit entsprechenden Mischungen (Adsorptiv in Stickstoff) entnommen. Vier Flowcontroller der Fa. MKS gewährleisten die exakte Dosierung.

Zur Einstellung der gewünschten Gasfeuchte wird die berechnete Wassermenge mit Hilfe einer Peristaltikpumpe flüssig dosiert und anschließend verdampft.

### **Gasanalytik**

Gasanalytik und Gasaufbereitung sind in zwei parallelen Strängen angeordnet, die über eine Gasverteilung mit elektrisch betätigten Mehrwegehähnen beliebig auf die Zapfstellen geschaltet werden können. Je nach Aufgabenstellung werden entsprechende Analysatoren eingesetzt.

Der Meßgasweg bis zur Kondensatabscheidung ist auf 140 - 180 °C beheizt. Alle Gasleitungen sind aus PTFE. Da die meisten Analysatoren mit trockenem, staubfreiem Gas arbeiten, sind eine Kondensatabscheidung (Kühler) und Staubabscheidung (Planfilter) standardmäßig vorgeschaltet.

## Meßdatenerfassung und Steuerung der Versuchsanlage

Die Erfassung und Verarbeitung der Daten der kontinuierlichen Messungen sowie einige Prozeßsteuerungs- und Überwachungsaufgaben werden von einer mit einem PC gekoppelten Speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) übernommen.

Die von diesem System zu bearbeitenden Hauptaufgaben sind:

- quasikontinuierliche Erfassung (4 sec) der Analogwerte von Temperaturmessungen, Gasanalysegeräten und Durchflüssen
- Umrechnung der Analogsignale über Gerätekennlinien in physikalische Werte
- Regelung der Beheizungen
- Auswertung von Meßsignalen, z.B. Integration, Mittelwertbildung
- Prozeßüberwachung
- Prozeßvisualisierung

Zum Einsatz kommt eine SPS (S7-300) der Fa. Siemens in Verbindung mit dem Prozeßvisualisierungssystem WinCC, ebenfalls von der Fa. Siemens.

Für Versuche, die sich über mehr als einen Tag erstrecken, besteht die Möglichkeit, die Anlage per Modem zu überwachen und fernzusteuern.

## Modifikation und Erweiterung der vorhandenen Versuchsanlage

Zur Durchführung von Adsorptionsversuchen mit organischen Substanzen waren einige Modifikationen am Versuchsaufbau erforderlich:

- Anschluß und Inbetriebnahme des kontinuierlichen  $C_{org}$ -Meßgerätes  
Die Bestimmung der organischen Substanzen erfolgte mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) der Fa. Hartmann & Braun (Fidas 3 E) mit 4 Meßbereichen zwischen 0 und 5000 mg/m<sup>3</sup> (als  $C_{org}$ ). Für die  $C_{org}$ -Adsorptionsversuche wurde die Gasverteilung aus dem Meßgasweg herausgenommen. Zugunsten kurzer Meßgaswege (geringere Totzeiten, kleinere Oberfläche) wurde auf die Möglichkeit der automatischen Umschaltung verzichtet und die Gasanalytik ( $C_{org}$  und Sauerstoff) direkt an den Zapfstellen angeschlossen. Die Umschaltung auf die Zapfstellen erfolgte per handbetätigtem 3-Wege Ventil. Weiterhin war die Installation einer durchgehenden Beheizung - der FID ist ein "heißgängiges" Meßgerät - bis zum Fidas 3 E erforderlich.
- Aufbau der  $C_{org}$ -Dosierung  
Die eingesetzten organischen Substanzen liegen im Bereich der Umgebungstemperatur in flüssigem oder festem (Naphthalin) Zustand vor und können aufgrund ihrer relativ niedrigen Dampfdrücke schlecht in höheren Konzentrationen aus Gasflaschen dosiert werden. Daneben sprechen die Kosten gegen eine Bereitstellung in gasförmigem Zustand. Eine Anpassung war erforderlich: Ein Trägergas (Stickstoff) nimmt in einem Sättiger die gewünschte Menge Lösungsmittel auf, wobei die Einstellung der gewünschten Partialdrücke im Gesamtvolumenstrom durch die Variation der Sättigertemperatur (im Wasserbad eines Kryostaten) und des Teilvolumenstromes geregelt wird.
- Abgasreinigung für den Versuchsstand ( $C_{org}$ -Abscheidung)  
Zur Entfernung der nicht im Adsorber abgeschiedenen Schadgase wurde zur Reinigung des Abgases von organischen Komponenten ein Aktivkohle-Patrone installiert.



- Anpassung des Versuchstandes zur Realisierung geringer Schüttungshöhen

Da eine Vielzahl von Versuchen geplant war, wurde zur zeitoptimierten Durchführung speziell für diese Versuchsserie ein zylindrischer Glaseinsatz mit Stützsieb eingesetzt, der in seinem konischen oberen Teil über einen O-Ring gegen die Adsorberwand abdichtet. Der Schüttungsdurchmesser wurde damit auf 80 mm verringert. Die Schütthöhe betrug für alle Versuche 80 mm. Diese Maßnahmen verkürzten die Zeit bis zum Durchbruch und erleichterten die Handhabung bzw. ermöglichten erst eine auch gravimetrische Auswertung der Versuche.

- $\Delta P$ -Messung

Da auch Druckverlustmessungen Bestandteil des Versuchsprogramms sind, war die Neuinstallation einer entsprechenden elektronischen Einrichtung (Druckaufnehmer 0...70 mbar) erforderlich.

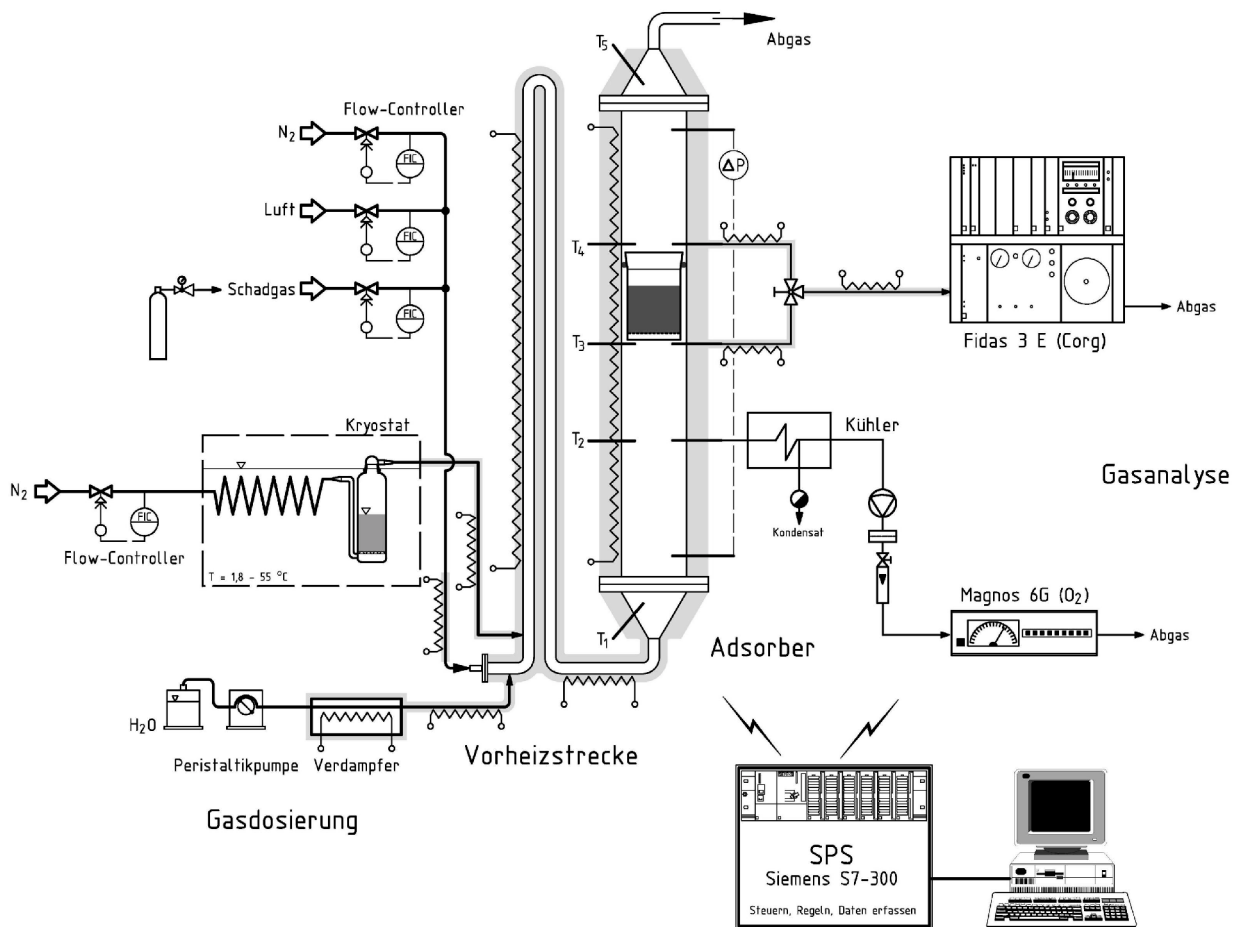


Abb. 5.21: Modifizierte bzw. erweiterte Versuchsanlage im IUTA-Technikum

- Beheizungen

Zusätzliche Beheizungen wurden installiert

- zum Fidas 3 E
- vom Kryostaten zur Vorheizstrecke (C<sub>org</sub>-Dosierung)
- als Vor-Vorheizstrecke, um beim Zusammenführen der Teilströme eine Mindesttemperatur nicht zu unterschreiten

- Erweiterung SPS

Zur Einbindung der  $\Delta P$ -Messung und der zusätzlichen Beheizungen wurde die Speicherprogrammierbare Steuerung erweitert (Hardware u. Programmierung).

### 5.2.3.2 Versuchsdurchführung

#### Vorversuch

Zur Bestimmung der Parameter für die  $C_{org}$ -Dosierung (Temperatur Kryostat / Teilstrom) sowie der geräte- und adsorptivspezifischen Responsefaktoren des Fidas 3 E wurde für jede Konzentration und jedes Adsorptiv ein Vorversuch durchgeführt. Die Auswertung erfolgte durch Vergleich der gravimetrisch ermittelten verdunsteten  $C_{org}$ -Masse mit dem aus FID-Messung und Volumenstrom berechneten Wert.

#### Beladungsversuch

Für die ersten Versuche wurden folgende Parameter festgelegt:

Versuchstemperatur:	40° C
Anströmgeschwindigkeit:	0,15 m/s bezogen auf den Betriebszustand
Sauerstoffkonzentration:	ca. 10,5 Vol.-% v
relative Feuchte:	< 1 % (Restfeuchte in der Kompressorluft)

Die Wahl der Sauerstoffkonzentration des Modellgases orientiert sich am Rauchgas einer Abfallverbrennungsanlage (zwischen 8 und 12 Vol.-%). Meßtechnisch wird die Sauerstoffkonzentration durch den paramagnetischen Effekt mit einem "Magnos 6G" der Fa. Hartmann & Braun, Meßbereich 0...25 Vol.-% erfaßt.

Einige Versuche wurden mit reinem Stickstoff als Trägergas durchgeführt, um einen evtl. Einfluß der geringen Restfeuchte auszuschließen.

Die anderen Parameter stellen die günstigsten Adsorptionsbedingungen aus der vorgesehenen Versuchsmatrix dar.

Die Beladungsversuche wurden nach gleichem Prozedere durchgeführt.

Arbeitsschritte:

- Abblasen des Feinstaubes vom Adsorbens
- Wiegen und Befüllen des Glaseinsatzes, Einbau in den Adsorber
- Äquilibrieren im Trägergasstrom (Luft/Stickstoff) unter Versuchsbedingungen für ca. 1 Stunde
- Wiegen
- Äquilibrieren im Trägergasstrom (Luft/Stickstoff) unter Versuchsbedingungen für ca. 0,5 Stunden
- Wiegen (bei allen Versuchen wurde beim 2. Wiegen keine Gewichtsveränderung mehr festgestellt)
- Durchströmen mit dem Trägergasstrom
- Start der  $C_{org}$ -Dosierung bei stationären Bedingungen (thermisches Gleichgewicht), Bestimmung der Konzentration überwiegend hinter der Schüttung,
- Stop der  $C_{org}$ -Dosierung und Versuchsende wenn weniger als 5 % der  $C_{org}$ -Fracht von der Schüttung zurück-

- gehalten wird
- Wiegen

### 5.2.3.3 Auswertung und Ergebnisse

Als Resultat der Messungen ergeben sich Durchbruchkurven, aus denen die Berechnung der Beladung wie bei den PCDD/F-Adsorptionsversuchen durch numerische Integration möglich ist.

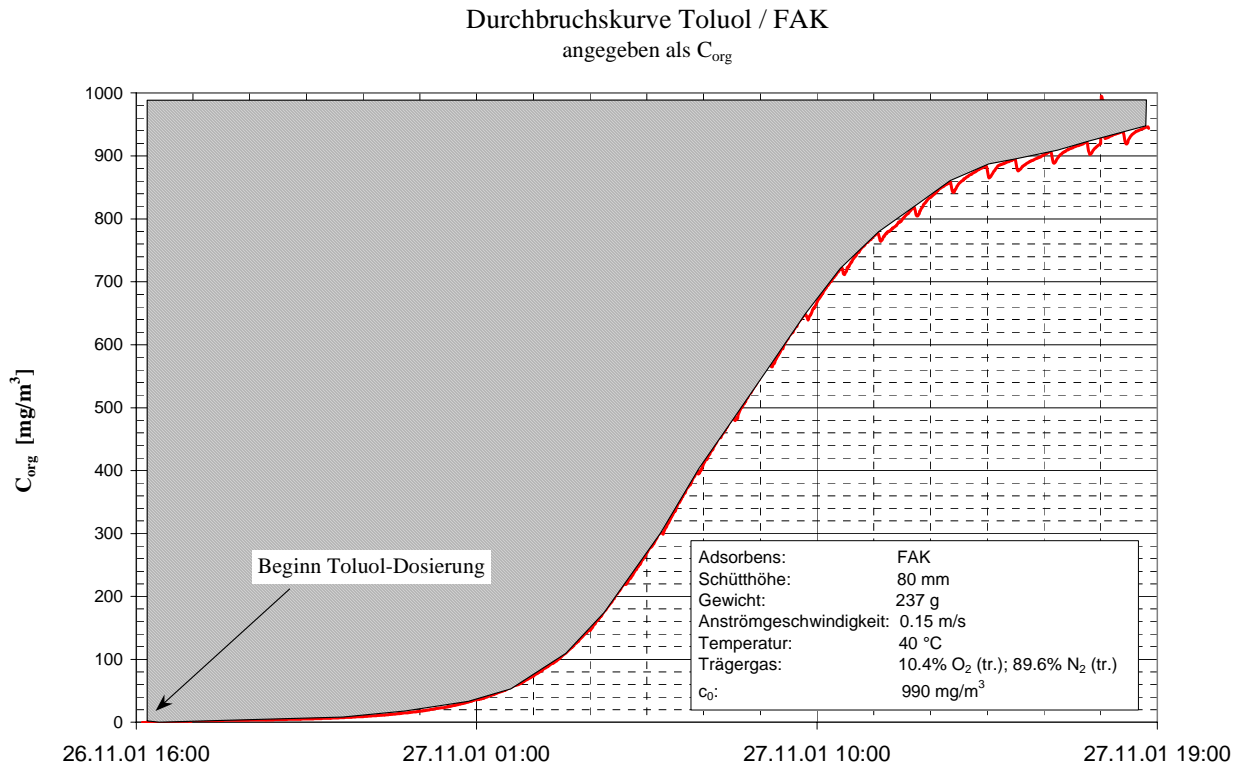


Abb. 5.22: Zur Berechnung der Beladung

Aus der Differenz der Flächen unterhalb der Eintrittskonzentration und unterhalb der Durchbruchskurve (s. Abb. 5.22) wird mit Hilfe der experimentellen Parameter Druck, Temperatur und Durchfluß und Adsorbensmasse die Beladung berechnet:

$$X_{Gl} = \frac{m_j}{m_A} = \frac{\dot{V}}{m_A} \cdot \int_{t_0}^{t_s} (c_0 - c(t)) \cdot dt = \frac{\dot{V}}{m_A} \cdot \sum_n (c_0 - c(t_n)) \cdot \Delta t_n .$$

$X_{Gl}$  = Gleichgewichtsbeladung

$m_j$  = adsorbierte Menge Schadstoffkomponente

$m_A$  = Masse des Sorptionsmaterials

$\dot{V}$  = Volumenstrom

$c_0$  = Eingangskonzentration

$c(t)$  = Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt t

Daneben erfolgte auch immer auch eine gravimetrische Auswertung.

Die Ergebnisse sind im folgenden tabellarisch und grafisch dargestellt.

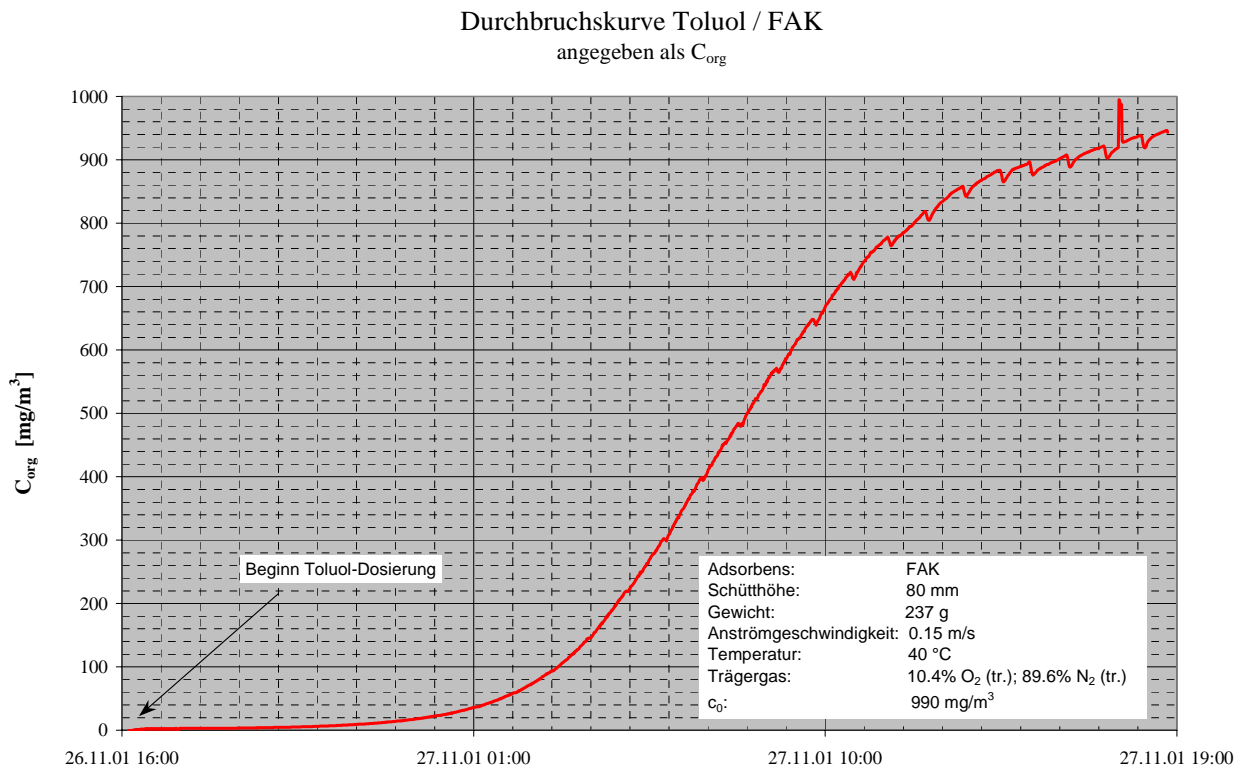


Abb. 5.23: Durchbruchskurve Toluol-FAK

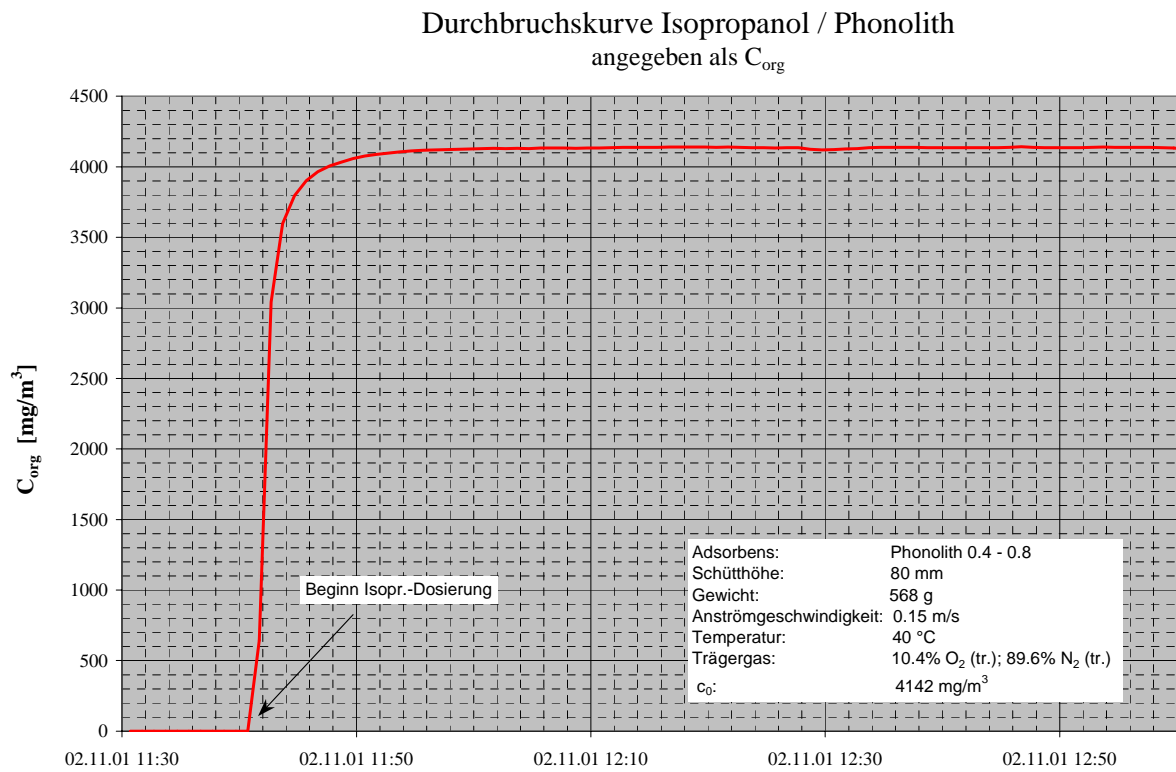


Abb. 5.24: Durchbruchskurve Isopropanol-Phonolith

### Durchbruchskurve Naphthalin / Phonolith angegeben als $C_{org}$

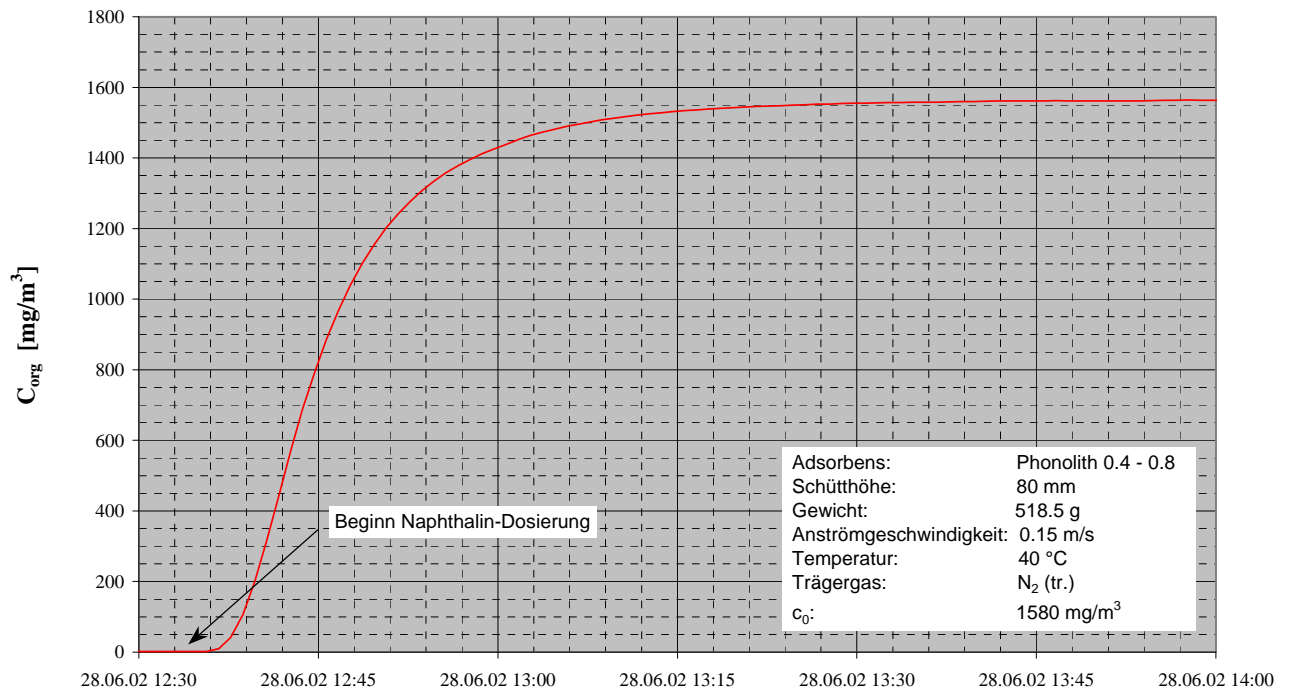


Abb. 5.25: Durchbruchskurve Naphthalin-Phonolith

### Adsorptionsversuche an Phonolith 0.4 - 0.8, FAK u. HOK T = 40 °C

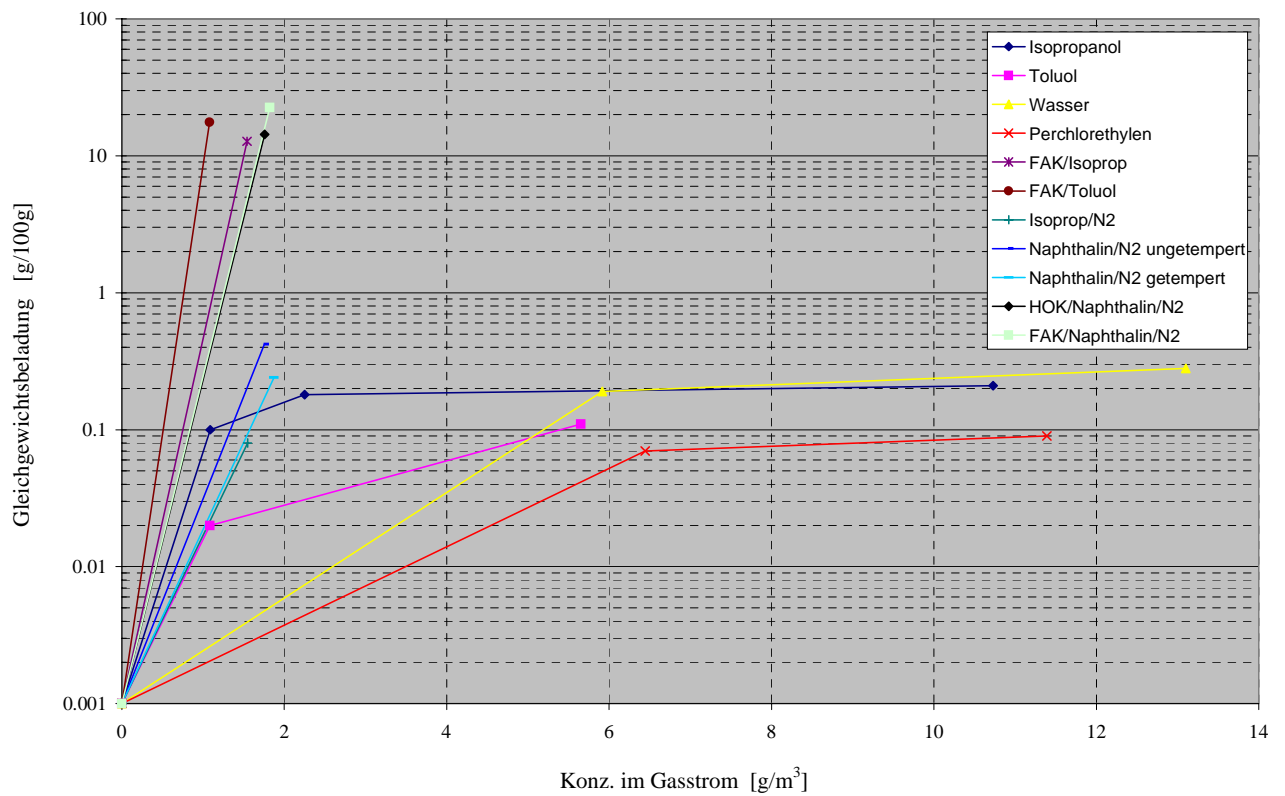


Abb. 5.26: Im IUTA-Technikum ermittelte Gleichgewichtsbeladungen

Adsorptionsversuche an Phonolith 0.4 - 0.8  
T = 40 °C

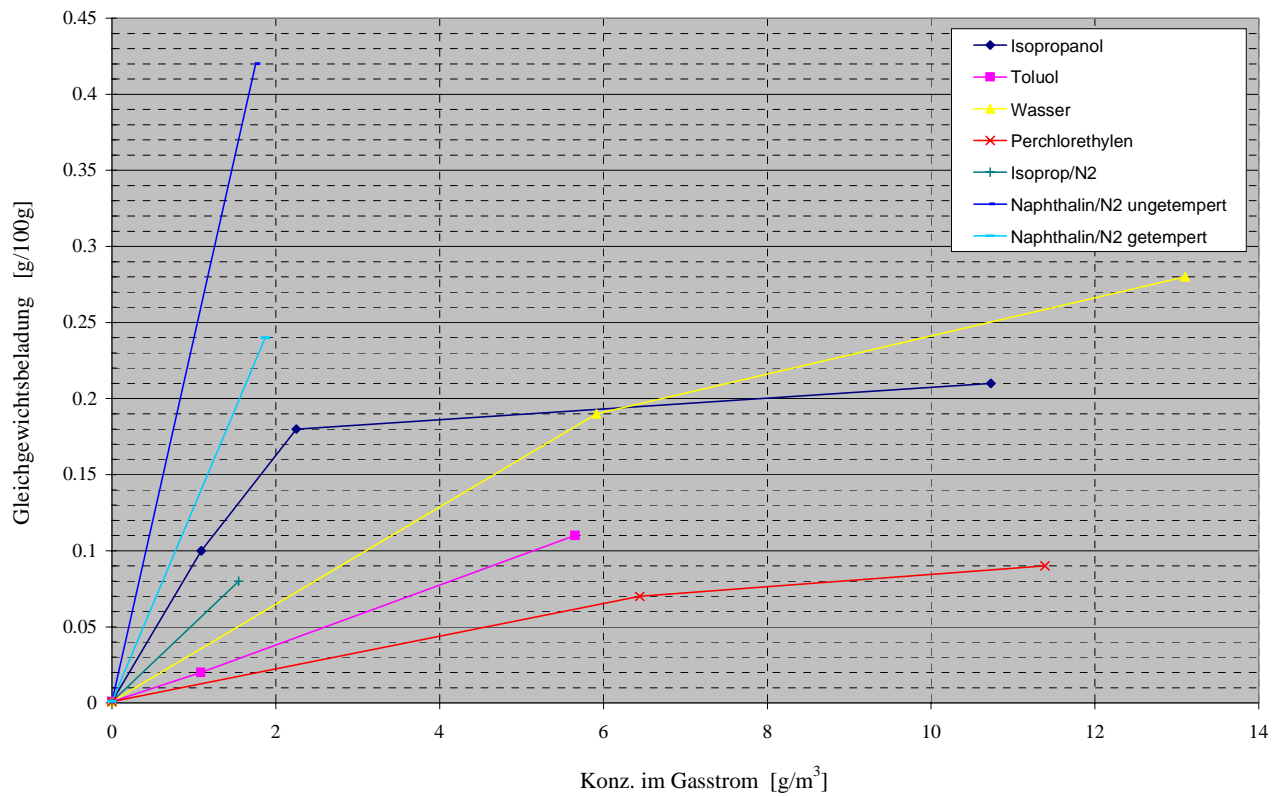


Abb. 5.27: Gleichgewichtsbeladungen für Phonolith

Adsorbens	Adsorptiv	Trägergas	Temperatur / °C	c <sub>o</sub> / mg/m <sup>3</sup>	X <sub>Gl</sub> / g/100g
Phonolith	Isopropanol	Luft/N <sub>2</sub>	40	1090	0.1
Phonolith	Isopropanol	Luft/N <sub>2</sub>	40	2252	0.18
Phonolith	Isopropanol	Luft/N <sub>2</sub>	40	10730	0.21
Phonolith	Isopropanol	N <sub>2</sub>	40	1548	0.08
Phonolith	Toluol	Luft/N <sub>2</sub>	40	1084	0.02
Phonolith	Toluol	Luft/N <sub>2</sub>	40	5663	0.11
Phonolith	Perchlorethylen	Luft/N <sub>2</sub>	40	6444	0.07
Phonolith	Perchlorethylen	Luft/N <sub>2</sub>	40	11390	0.09
Phonolith	Naphthalin	N <sub>2</sub>	40	1873	0.24
Phonolith (ungetempert)	Naphthalin	N <sub>2</sub>	40	1755	0.42
Phonolith	Wasser	Luft/N <sub>2</sub>	40	5917	0.19
Phonolith	Wasser	Luft/N <sub>2</sub>	40	13100	0.28
FAK	Isopropanol	Luft/N <sub>2</sub>	40	1542	12.76
FAK	Toluol	Luft/N <sub>2</sub>	40	1080	17.6
FAK	Naphthalin	N <sub>2</sub>	40	1820	22.5
HOK	Naphthalin	N <sub>2</sub>	40	1760	14.3

Tab. 5.13: Gemessene Gleichgewichtsbeladungen

Die in den Durchbruchkurven dargestellten Werte sind die Rohdaten des FID (als  $C_{org}$ ) ohne Berücksichtigung der geräte- und adsorptivspezifischen Responsefaktoren des Fidas 3 E. In der Darstellung der Gleichgewichtsbeladung sind die Werte auf das jeweilige Adsorptiv bezogen.

Aufgrund der geringen erreichten Beladungen sind die Durchbruchkurven für den Phonolith wenig aussagekräftig, da in solchen Fällen anlagenspezifische Einflüsse wie z.B. Totzeiten und Adsorption an den Wandungen der gasführenden Teile mehr und mehr an Bedeutung gewinnen. Deshalb ist hier nur eine Auswahl exemplarisch wiedergegeben.

Für die Naphthalin-Adsorptionsversuche war eine Modifikation der Teilstromsättigung erforderlich. Naphthalin wird als Feststoff-Granulat (Schmelzpunkt 79-82 °C) vorgelegt und durch Sublimation bei Temperaturen um 60 °C in den Teilstrom aufgenommen. Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß an Kältebrücken Naphthalin desublimiert und Leitungen verstopft. Zur Vorverdünnung wurde daher ein weiterer Stickstoff-Teilstrom in den Kopf des Sättigers geleitet.

Bei den Beladungswerten für Phonolith ist anzumerken, daß sich alle Ergebnisse im Bereich der Nachweisgrenze für die verwendete Versuchsanordnung befinden und folglich mit einer hohen Unsicherheit behaftet sind. Die gravimetrisch ermittelten Beladungen lagen durchweg noch etwas niedriger.

Es wurden keine Hinweise auf eine ausreichende, für die Adsorption größerer Schadstoffmengen zur Verfügung stehende Oberfläche des Phonolith gefunden.

Damit bleiben die Einsatzmöglichkeiten auf Anwendungsfälle beschränkt, in denen höher siedende Stoffe (Dioxine/Furane) in Spuren aus Abgasen zu entfernen sind. Dies geschieht aber offensichtlich mit einer hohen Selektivität und Affinität.

#### **5.2.4 Untersuchungen an der Universität Duisburg**

Vergleichende Untersuchungen an der Universität Duisburg (Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik) unter ähnlichen Versuchsbedingungen bestätigen die Ergebnisse.

In einer Versuchsreihe wurden dort der Phonolith und andere Adsorbentien in einer Anlage eingesetzt, in der KFZ-Innenraumfilter nach DIN 71460 getestet werden.

#### **Versuchsbeschreibung**

Um verschiedene Materialien hinsichtlich ihrer potentiellen Eignung als Adsorbentien für Kfz-Innenraumfilter zu untersuchen, wurden

- a) pelletierte Aktivkohle (Norit RB 3),
- b) ein pelletierter künstlicher Zeolith und
- c) ein natürlicher Zeolith (Phonolith, Körnung 1...4 mm)

in einem kleinen Adsorber mit n-Butan und Toluol (nur Phonolith) beaufschlagt.

Der Adsorber (Innendurchmesser: 50 mm) wurde zunächst mit dem jeweiligen Adsorbens gefüllt (Schütthöhe: 110 mm) und gewogen und dann in den Filterprüfstand eingebaut. Die Adsorptive (n-Butan/Toluol) wurden vor dem Adsorber in den Luftstrom des Prüfstands eingebracht, und mit einer Pumpe wurde der gewünschte Luft-

volumenstrom durch den Adsorber gesaugt. Mit zwei FIDs wurde die Butan/Toluol-Konzentration im Luftstrom vor dem Adsorber und im abgesaugten Luftstrom danach gemessen.

In Anlehnung an die Bestimmungen der DIN 71460 wurde der Butan-Volumenanteil im Rohgas auf 80 ppm (ca. 215 mg/m<sup>3</sup>), die Temperatur auf 23 °C und die relative Feuchte auf 50 % eingestellt. Für den Toluol-Versuch wurden die Parameter ähnlich denen der IUTA-Versuche gewählt. Die Anströmgeschwindigkeit betrug jeweils 0,15 m/s. Die Versuche wurden solange durchgeführt, bis die Konzentration im Reingas 95 % der Rohgaskonzentration erreichte.

### Versuchsverlauf

#### a) Aktivkohle

Die Konzentration im Reingas blieb 5 h beinahe konstant bei 1,9 bis 2 ppm, ehe sie langsam anstieg und sich schließlich der im Rohgas annäherte. Der Versuch dauerte insgesamt ca. 23 Stunden, musste aber mehrmals unterbrochen werden. Es zeigte sich, dass die Butan-Konzentration im Reingas jeweils nach den Unterbrechungen ein wenig niedriger war als davor, vermutlich wegen Diffusionseffekten. Ohne Unterbrechungen wäre das Abbruchkriterium (Durchbruch = 95 %) vermutlich einige Stunden früher erreicht worden.

#### b) Künstlicher Zeolith

Die Reingaskonzentration begann sofort anzusteigen und erreichte nach ca. 24 min 95 % der Rohgaskonzentration.

#### c) Phonolith (n-Butan)

Die Konzentration im Reingas war hier schon von Beginn an fast gleich der im Rohgas; es fand also keine nennenswerte Adsorption statt.

#### d) Phonolith (Toluol)

Beim Toluol-Versuch erfolgt der Durchbruch nach ca. 30 Minuten. Es wurde ein Beladungswert ähnlich dem der IUTA-Versuche ermittelt.

### Ergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst:

Adsorbens	Adsorptiv	Trägergas	Temperatur / °C	c <sub>o</sub> / mg/m <sup>3</sup>	X <sub>GI</sub> / g/100g
Aktivkohle	n-Butan	Luft	23	215	3.19
Künstl. Zeolith	n-Butan	Luft	23	215	0.028
Phonolith	n-Butan	Luft	23	215	--
Phonolith	Toluol	Luft	40	1080	0.03

Tab. 5.14: Adsorptionsversuche im Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik der Uni Duisburg

Die adsorbierten Mengen wurden aus den gemessenen Roh- und Reingaskonzentrationen berechnet.



Fazit: Bei den hier gewählten Bedingungen hat die untersuchte Aktivkohle die größte Adsorptionskapazität. Ein in Erwägung gezogener Ersatz von Aktivkohle durch Zeolithe (zumindest durch die untersuchten) erscheint für die Butan/Toluol-Adsorption also nicht sinnvoll.

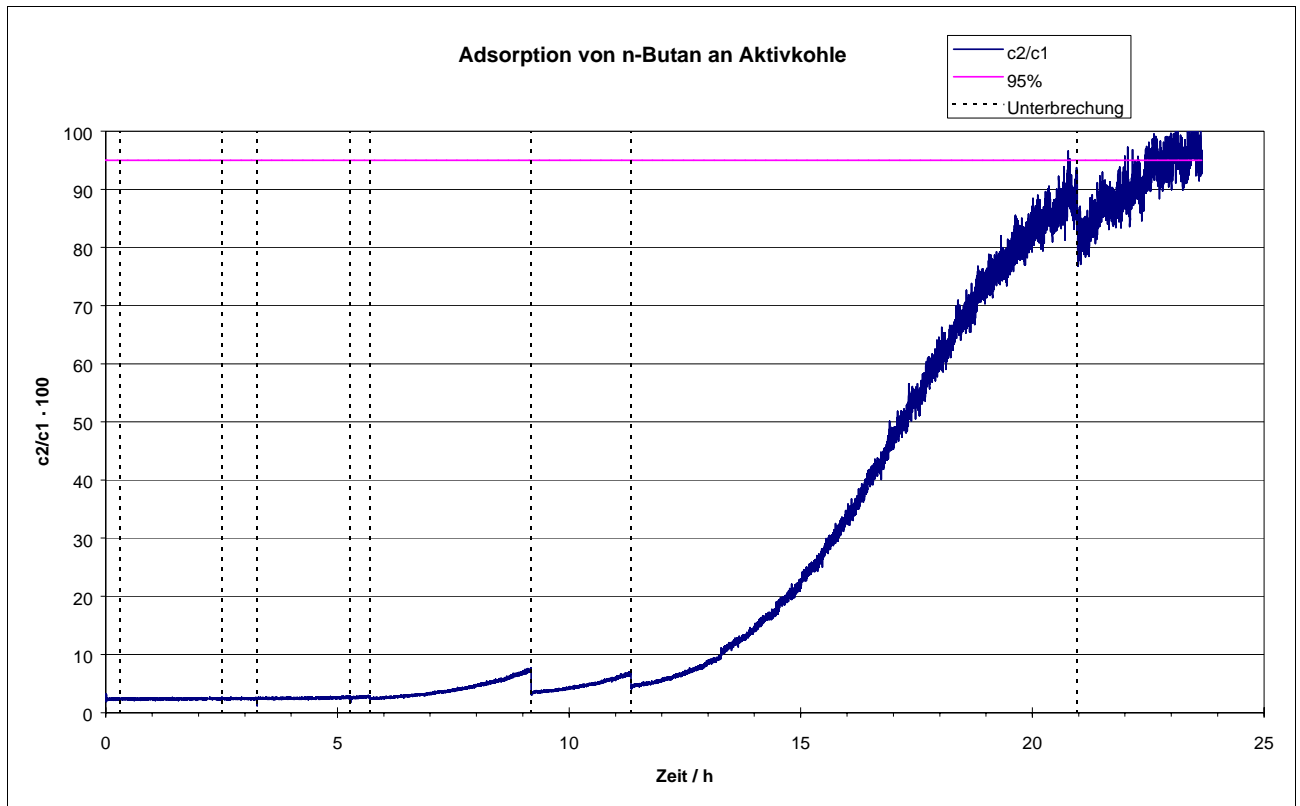


Abb. 5.28: Durchbruchskurve n-Butan/Aktivkohle

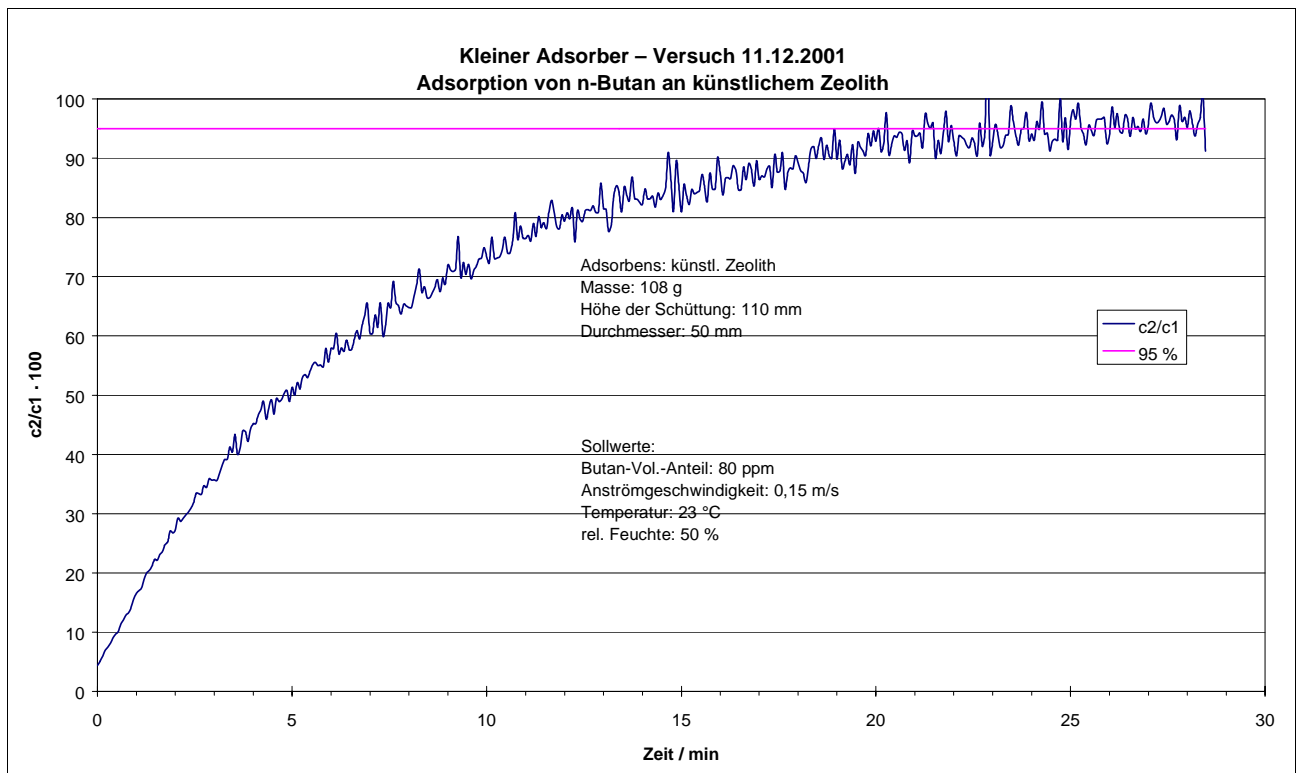


Abb. 5.29: Durchbruchskurve n-Butan/künstl. Zeolith

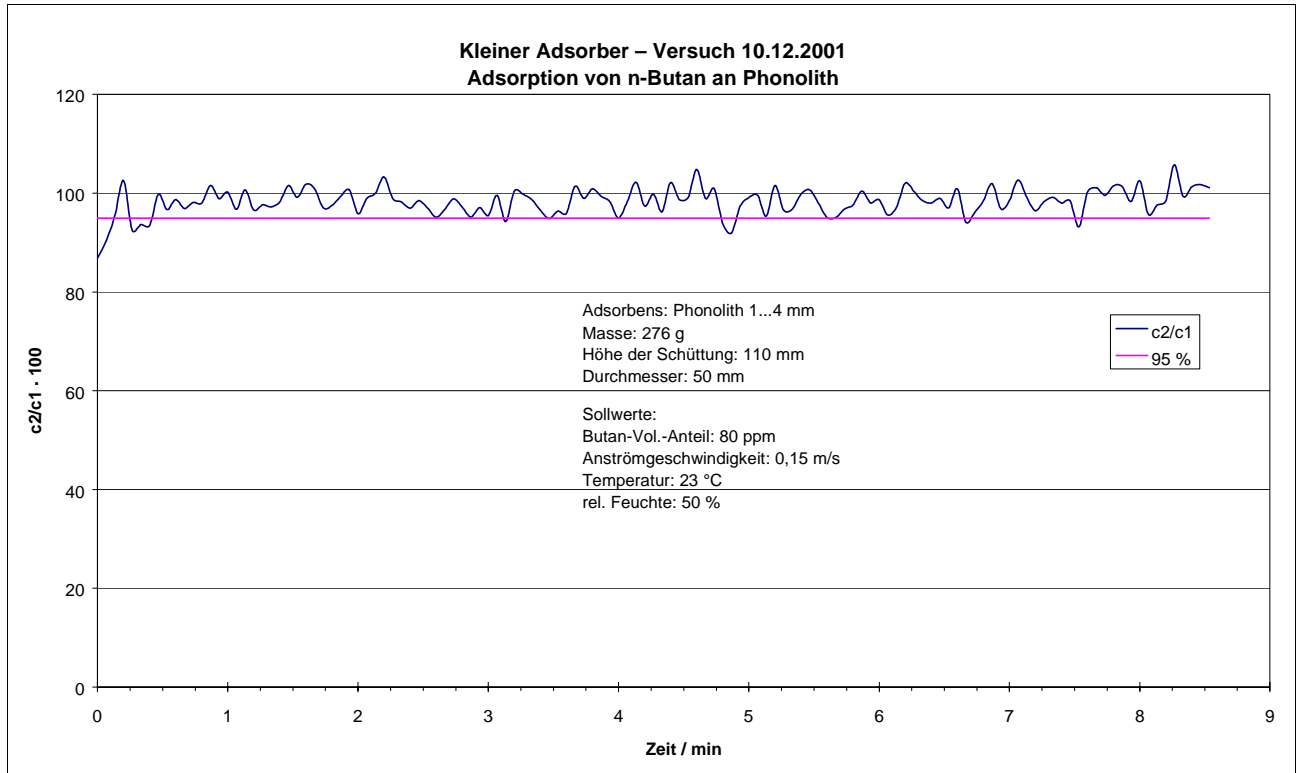


Abb. 5.30: Durchbruchskurve n-Butan/Phonolith

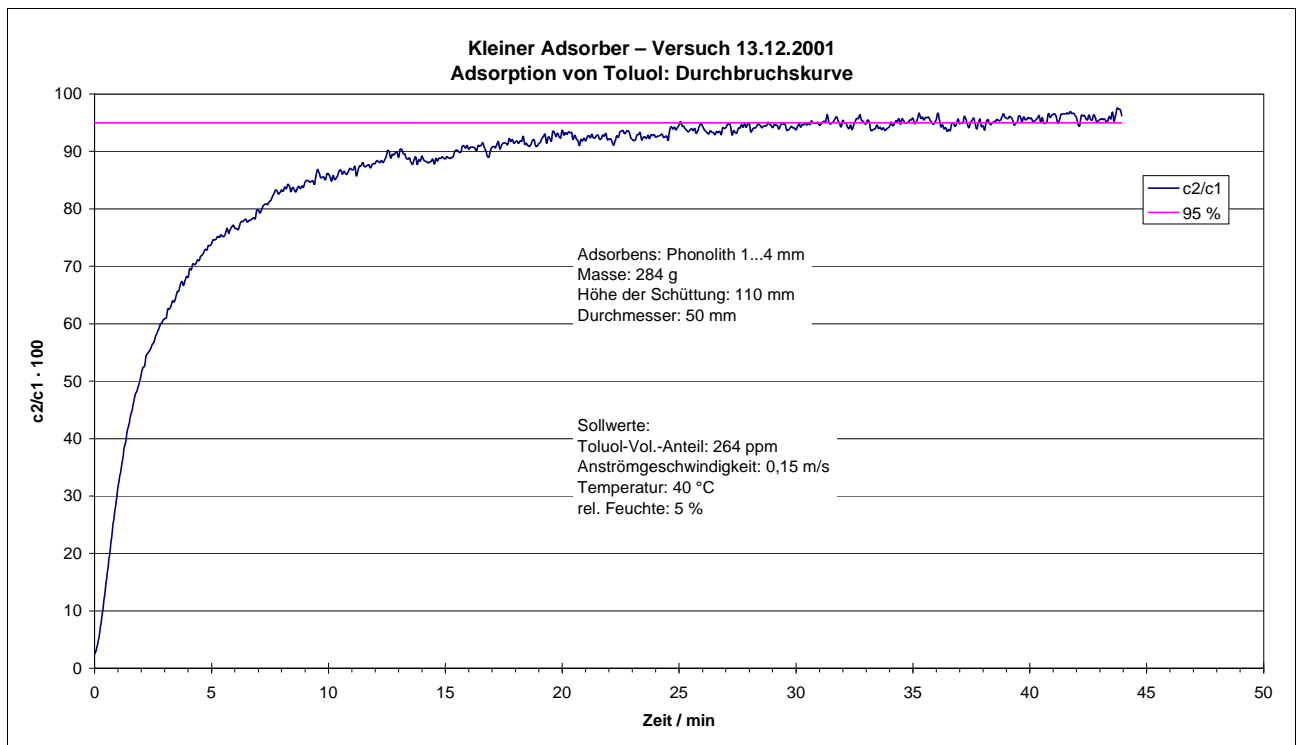


Abb. 5.31: Durchbruchskurve Toluol/Phonolith

### 5.2.5 Weitere Messungen

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über von Arnold und Modolo gemessene Beladungen.

Adsorbens	Adsorptiv	Trägergas	Temperatur / °C	$c_o$ / mg/m <sup>3</sup>	$X_{Gl}$ / g/100g
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Isopropanol	k.A.	20	100	1.4
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Isopropanol	k.A.	20	1000	2.9
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Isopropanol	k.A.	20	5000	15
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Isopropanol	k.A.	20	10000	16
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Toluol	k.A.	20	100	2.2
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Toluol	k.A.	20	1000	15.1
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Toluol	k.A.	20	5000	16.9
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Toluol	k.A.	20	10000	17.4
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Perchlorethylen	k.A.	20	100	1.3
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Perchlorethylen	k.A.	20	1000	27.1
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Perchlorethylen	k.A.	20	5000	30.5
Molsieb DAY <sup>1</sup>	Perchlorethylen	k.A.	20	10000	31.2
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	20	12	7.1
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	20	107	8.7
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	20	520	11.2
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	20	1075	11.5
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	20	10574	13.6
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	65	0.95
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	161	1.24
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	432	1.45
HOK <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	1018	1.80
Aktivkohle <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	65	2.14
Aktivkohle <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	161	3.12
Aktivkohle <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	432	4.16
Aktivkohle <sup>2</sup>	Toluol	Luft	120	1018	5.71
HOK <sup>2</sup>	Naphthalin	Luft	120	34	5.44
HOK <sup>2</sup>	Naphthalin	Luft	120	290	5.22
HOK <sup>2</sup>	Naphthalin	Luft	100	290	6.77
HOK <sup>2</sup>	Naphthalin	Luft	80	290	8.06
HOK <sup>2</sup>	Naphthalin	Luft	60	290	9.34
Aktivkohle <sup>2</sup>	Naphthalin	Luft	120	290	18.9
HOK <sup>2</sup>	Dibenzofuran	Luft	120	35	8.29
HOK <sup>2</sup>	Dibenzofuran	Luft	120	90	8.79
HOK <sup>2</sup>	Dibenzofuran	Luft	120	287	9.46
Aktivkohle <sup>2</sup>	Dibenzofuran	Luft	120	90	27.8
XAD-2	Dibenzofuran	Luft	120	35	0.15
HOK <sup>2</sup>	2,4,8-TriCDF	Luft	120	252	9.37

Tab. 5.15: Gleichgewichtsbeladungen nach /Arnold/<sup>1</sup> und /Modolo/<sup>2</sup>

### 5.3 Quellversuche

Um das Quellverhalten des Materials zu untersuchen, ist in einem Standkolben eine 10 cm-Phonolithschüttung (Körnung 1 - 4 mm) mit Wasser bedeckt worden und die Schütthöhe über der Zeit beobachtet worden. Es zeigte sich auch nach 2 Wochen kein Anstieg der Schütthöhe.

Damit liegt kein Hinweis auf ein Quellverhalten des zeolithhaltigen Minerals vor. Dies deckt sich mit den Angaben des Materiallieferanten.

## 6 Fazit - Ausblick

Die Ergebnisse zeigen sowohl bei den Laborversuchen wie auch bei den Versuchen zur Dioxin-/Furanabscheidung das klar bessere Abscheideverhalten bei den kohlenstoffhaltigen Adsorbentien.

Für den Phonolith wurden weder Hinweise auf katalytische Effekte noch Hinweis für eine Teilnahme der inneren Oberfläche an der Adsorption gefunden.

Zur Abscheidung von Schadstoffen, die in höheren Konzentrationen im Abgas enthalten sind, ist der unbehandelte bzw. nur getemperte Phonolith daher aufgrund zu geringer Oberflächen nicht geeignet.

Für die Abscheidung der nur in Spurenkonzentrationen in Abgasen enthaltenen Dioxine und Furane gilt dies nicht.

Der Einsatz des Phonolith in der Qualität Zeomin Z 7 (pulverförmig) im Flugstrom-/Filterschichtverfahren scheint durchaus erfolgversprechend, da Zeomin Z 7 als quasi mahlaktives Sorbens eine große äußere Oberfläche bietet und die Versuchsergebnisse darauf hindeuten, daß die Dioxin-/Furanabscheidung - wenn auch nur an der äußeren Oberfläche - mit hoher Selektivität und Affinität erfolgt.

### Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Die Preise für synthetische Zeolithe bewegen sich je nach Herstellung zwischen ca. 1000 €/t und 5000 €/t. Natürliche Zeolithe werden für ca. 150 €/t auf dem Markt angeboten. Für HOK beträgt der Preis bereits ca. 450 €/t. Kostenspannen für unterschiedliche Adsorbentien sind in Tabelle 6.1 angegeben.

<b>Produkt</b>	<b>Kosten (€/t)</b>
Kalkhydrat	75 - 100
Herdofenkoks HOK	350 - 500
Aktivkohle	500 - 2500
Aktivkohle (schwefeldotiert)	3500 - 6000
Inertmaterialien	50 - 400
Mischadsorbentien	150 - 1500
Synthetische Zeolithe	2000 - 10000
Phonolith	ca. 150

Tab. 6.1: Kostenspannen für unterschiedliche Adsorbentien  
(nach Nethe 2001, ergänzt)

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse muß unter Einbezug des Nutzungsgrades pro t Adsorbens sowie unter Einbezug der für Aktivkohlesfilter notwendigen Sicherheitstechnik erfolgen. Diese besteht im wesentlichen aus den Investitionskosten für CO- bzw. Delta-CO-Meßgeräte, der elektrischen Einbindung in das Prozeßleitsystem, der Wartung und Pflege der Geräte sowie den Ersatzteilkosten und gegebenenfalls dem Aufwand einer Selbstlöscheinrichtung und Inertisierung. Die sofortige Erkennung und Bekämpfung von möglichen Bränden mittels CO-Sensor ist nur bei bestimmten Randbedingungen grundsätzlich möglich. Die Probleme

und Grenzen einer CO-Überwachung sind von der Forschungsstelle eingehend untersucht und veröffentlicht worden. Betriebsstörungen durch Brände in Aktivkoksfilteranlagen sind sowohl bei Abluft- als auch bei Verbrennungsanlagen bekannt geworden, die mit entsprechenden Überwachungseinrichtungen ausgerüstet waren.

Die Entsorgung des beladenen Zeolith-Gemisches ist unproblematisch. Das Gemisch kann generell aufgrund des praktisch vernachlässigbaren Kohlenstoffgehaltes auf einer Deponie der Klasse I gemäß TA Siedlungsabfall abgelagert werden, in den Bergversatz verbracht oder in den Feuerungsraum einer Verbrennungsanlage rückgeführt werden. Diese Rückführung ist sinnvoll, da der Phonolith Schlackebildner enthält, die die Schlackequalität grundsätzlich verbessern.

### **Lieferfähigkeit des Materials**

Die Lieferfähigkeit des untersuchten Materials ist gesichert. Allein der Phonolith kommt weltweit vor und kann aus der Lagerstätte am Kaiserstuhl mit umgerechnet 600 t/Tag zur Verfügung gestellt werden.

### **Ausblick**

Bei den Versuchen zur Dioxin-/Furanabscheidung wurden Gleichgewichtsbeladungen bestimmt, die so im großtechnischen Einsatz nicht zu erreichen sind.

Die höchsten Beladungen werden bei Ausführungen erreicht, die nach dem Gegenstromprinzip arbeiten. Beim Flugstrom-/Filterschichtverfahren, das einzig für den Einsatz von Phonolith in Frage kommt, handelt es sich dagegen vom Prinzip her um eine Mischung aus Gleichstrom- und Querstromverfahren. Daneben hängt die Ausnutzung der Beladekapazität immer auch von den besonderen Gegebenheiten der jeweiligen Anlage ab.

Um diese Wissenslücken zu schließen ist der Schritt zu großtechnischen Versuchen an realen Abgasreinigungsanlagen erforderlich. Ob und wie weit eine Annäherung durch computergestützte Simulation möglich ist, wird derzeit in der Forschungsstelle diskutiert.

Zeolithe weisen gegenüber kohlenstoffhaltigen Adsorbentien eine weit höhere Temperaturstabilität auf. Eine Temperaturabhängigkeit der Beladekapazität wurde im Rahmen des Forschungsprojektes nicht untersucht. Soll dieser Vorteil genutzt werden, sind hierzu weitere Versuche erforderlich. Dafür eignet sich besonders die im Rahmen des Forschungsprojektes entwickelte Untersuchungsmethode.

## 7 Literatur

17. BImSchV

Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV) ; Bundesgesetzblatt Nr. 64, Bonn, 30. 11. 1991.

AG Dioxin

Arbeitsgruppe Dioxin: Dioxin - Was ist das? Ruhr-Uni Bochum, 2001

Agustine et al. 1994

Agustine, E.; Pudiyanto, Theresia Weitkamp, (J.; Karge, H.G., Hölderich, W.): The effect of Acid Dealumination of Indonesian Zeolite on its Physical, Chemical and catalytic Properties. Elsevier, Vol.84 (1994) 1021-1026

Albrecht 1981

Mineralogische Untersuchung des Phonoliths vom Fohberg, Kaiserstuhl, mit besonderer Berücksichtigung der mafischen und akzessorischen Minerale. Diplomarbeit Universität Freiburg, 1981

AMESA

TÜV Rheinland - Institut für Umweltschutz und Energietechnik: Bericht über die modellhafte Eignungsprüfung der Langzeitprobenahmeeinrichtung AMESA der Firmen Becker GmbH und Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH. TÜV-Bericht: 936/805017B, Köln 1997

Arnold-Chemie, 2000

Arnold-Chemie: Adsorption. Internet-Webseite, Ergebnisse von Adsorptionsversuchen an DAY-Zeolithen

Ballschmiter

Ballschmiter K.H., Bacher R.: Dioxine, VCH-Verlag, Weinheim 1996

Bergk 1977

K.-H. Bergk, F. Wolf, S. Eckert, Z. Chem., 1977, 17(3), 85

Borwitzky 1995

Borwitzky, H.; Holtmeier, A. (IUTA), Lovar Stiftung für Umweltschutz Luzern/Schweiz (Hrsg.): Dioxin - Übersicht zum Kenntnisstand. 1995

Bräuer et al. 1999

Bräuer, H.-W.; Petzoldt, O.; Frey, T.: Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Schwermetallen mittels synthetischer Zeolithe bei der thermischen Abfallverwertung. VDI-Berichte 1241, S.145-161, Düsseldorf 1999

Chatterjee et al. 2000

Chatterjee, Abhijit; Iwasaki, Takashi; Ebina, Takeo: A novel way to design suitable inorganic material from the smectite family for sorption of 2,3,7,8-Tetrachlorinated Dibenzo-p-dioxin. J.Phys.Chem. A, 2000, 104, 2098-2104

Chen 1976

Chen, N.Y.: Hydrophobic Properties of Zeolites; J. of Physical Chemistry Vol.80, Nr.1, 1976 S.60-64

Ciahotny o.j.

Ciahotný, K.; Kocyrík, M.; Melanová, L.; Pachtová, Olga: Sorption of ammonia from air on a natural zeolite.

Ciahotny et al. 1997

Ciahotný, Karel; Mozer, Stefan; Steiner, Rudolf; Wecker, Klaus: Desaluminierung des Naturzeolithen Clinoptilolith und dessen Anwendung in der Adsorptionstechnik. Chemie Ingenieur Technik 69 (1997) Nr. 1+2 S.125-130, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997

Davis 1991

Davis, Mark E.: Zeolites and Molecular Sieves: Not just Ordinary Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 1675-1683

DE 41 13 597 C2

Patentschrift Deutsche Babcock Anlagen GmbH, Krefeld; 17.10.1998

DE 197 16 437 C1

Patentschrift ECH Elektrochemie, Halle GmbH; 13.08. 1998

Dickson

Dickson, L.; Lenoir, D.; Hutzinger, O.: Surface-catalyzed formation of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans during incinerations. Chemosphere 19 (1989) 277-282

DIN EN 1948

DIN EN 1948-1: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/F - Teil 1, Probenahme. Beuth Verlag, Berlin 05/1997

Esser-Schmittmann 01-1

Esser-Schmittmann, W.; Wirling, J.: Die Optimierung von Flugstromadsorptionsverfahren. VDI Wissensforum 21.09.2001 München

Esser-Schmittmann 01-2

Esser-Schmittmann, W.; Wirling, J.: Implementation of Process-Integrated Waste Gas Cleaning Using Activated Lignite. Presentation on the occasion of the "Hazardous Waste Combustors Specialty Conference", Kansas City 28.-30.03.2001

Fischer et al. 1965

Fischer, Karl F.; Meier, Walter M.: Kristallchemie der Zeolithe, Stuttgart, Fortschritte der Mineralogie, 1965 (42) S.50-86

Frambach

Frambach, E.: Abluftreinigung mittels Adsorption an Herdofenkoks. Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich (1991)

Frey 1995

Frey, Thomas: Hydrophobe Zeolithe in der Gasreinigung, Verfahrenstechnik 29(1995) Nr.4, S.16-18

Gans 1996

Gans, Wolfgang: Gleichgewicht und Kinetik bei der Adsorption organischer Dämpfe an Aktivkohle. VDI-Verlag, Düsseldorf; Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik Nr. 116, 1996

Gullet 1997

B.K. Gullett, D.F. Natschke, K.R. Bruce: Thermal Treatment of 1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin by Reaction with Ca-Based Sorbents at 23-300 C; Environmental Science & Technology; 31(7), 1997



Hagen 1996

Hagen, Jens: Technische Katalyse; Springer, Berlin, 1996

Hauri 1999

Firmenschriften des Hans G. Hauri Mineralstoffwerk, Bötzingen, 1999

Hess 1997

J. Hess, Umwelt; 1997, 27(3), 41

Hillmann 02

Hillmann, C.; Erich, E.: Primäre Dioxinminderungsmaßnahmen in der eisenerzeugenden Industrie. Abschlußbericht zum Forschungsprojekt, gefördert unter AZ: 15746 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, DK Recycling und RoheisenGmbH, Institut für Energie- und Umwelttechnik, Duisburg 2002

IUTA 98

Institut für Energie- und Umwelttechnik: Untersuchungen zur Abscheidung von PCDD/F an Zeolithen. Versuchsbericht VT980826/1 vom 21.09.1998

Kassautzski 1983

Kassautzki, M.: Phonolith als puzzolanischer Zuschlagstoff in der Zementindustrie, Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1983. Zement-Kalk-Gips ZKG 36 (1983) Heft 12 S.688-692

Kassebohm/Wolfering 1990

Kassebohm, B.; Wolfering, G.: Realisierung einer weitergehenden Rauchgasreinigung durch den Einsatz von Koks. 70 (1990) Nr. 8 S.674-680

Kast 1988

Kast, Werner: Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. VCH, Weinheim 1988

Keldenich 1989

Keldenich, K.: Sorption von Quecksilber und anderen Schwermetallen an Aktivkohlen für die Reinhaltung von Wasser und Luft. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität -Gesamthochschule Essen 1989

Kreitz

Kreitz, S., J. Stöhr: Wiederfindungsraten von polychlorierten Dibenzodioxinen/-furanen (PCDD/F) auf Braunkohlenkoks. GIT Fachz. Lab. 6/92

Lenoir

Lenoir, D.; Fiedler, H.: Bildungswege für chlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane bei der Abfallverbrennung. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (1992) 157-163

LfU 1999a

Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg: Bericht über Abgasmessungen am Müllheizkraftwerk Burgkirchen beim Einsatz eines natürlichen Zeolithen zur Abgasreinigung. Augsburg, 1999

LfU 1999b

Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg: Bericht über Abgasmessungen und Reststoffuntersuchungen am Müllheizkraftwerk Burgkirchen bei Einsatz einer Adsorbensmischung aus Herdofenkoks und Zeomin im Flugstromadsorber/Gewebefilter-System; Untersuchungszeitraum 31.08.99-01.09.99, Augsburg 1999.

Matthes 1993

Matthes, S.: Mineralogie. 4. Aufl., Springer 1993

Mätzing 00

Mätzing, H.; Baumann, W.; Becker, B.; Jay, K.; Paur, H.-R.; Seifert, H.: Gas-/Partikel-Wechselwirkung chlorierter Aromaten in der Müllverbrennung. Zwischenbericht 2000, Institut für Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung, Forschungszentrum Karlsruhe

Mayer-Schwinning et al. 1995

Mayer-Schwinning, G.; Herden, H.; Bräuer, H.W.: Zeolithe zur Dioxin-/Furan- und Schwermetallabscheidung. Staub-Reinhaltung der Luft 55 (1995) 183-188, 1995

Meier 1960

Meier, W.M.: The crystal structure of natrolite. Z. Kristallogr., 113, 430-444 (1960)

Modolo

Modolo, Giuseppe: Chemische und physikochemische Untersuchungen an Sorptionsmaterialien zur Abgasreinigung. Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, Jülich 2864, Januar 1994, ISSN 0944-2952, YXC 62967-2864

Nethe 2001

Nethe, Lutz-Peter; Schmitz, Simone: Aktivkohle, Zeolithe und Mischadsorbentien in der Rauchgasreinigung. Donau Carbon GmbH & Co KG, Frankfurt, Mai 2001

Neumann 1999a

Neumann, Peter; Arnswald, Martin; Hauri, Frank: Dioxinabscheidung mit natürlichen Zeolithen, Nr.1-2, S 39-40, 1999

Neumann 1999b

Neumann, Peter: Brandsicherheit bei der Adsorption. VDI-Verlag, Düsseldorf, VDI-Berichte Nr. 1478, 1999

Otten et al. 1992

Otten, Wilhelm; Gail, Ernst; Frey, Thomas: Einsatzmöglichkeiten hydrophober Zeolithe in der Adsorptionstechnik, VCH, Weinheim, Chemie Ingenieur Technik 1992, 64 (10) S.915-

Otten 1989

Otten, Wilhelm: Simulationsverfahren für die nichtisotherme Ad- und Desorption im Festbett auf der Basis der Stoffdaten des Einzelkorns am Beispiel der Lösungsmitteladsorption; VDI, Duisburg; Reihe 3 Verfahrenstechnik, 1989

Pankow 1991b

Pankow, James F.: Effects of Temperature, TSP and Per Cent Non-Exchangeable Material in Determining the Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds; Atmospheric Environment Vol.25A, No.10, pp2241-2249, 1991 Gas/Partikelverteilung

Pankow 1991a

Pankow, James F.: Common  $\gamma$ -Interzept and Single Compound Regressions of Gas-Particle Partitioning Data Vs  $1/T$ ; Atmospheric Environment Vol.25A No.10, pp2229-2239, 1991.

Pauling 1930

L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 1930, 16, 453

Petzold 1994

Petzoldt, O.; Gail, E.: Abluftreinigung - Zeolithe binden Quecksilber und Dioxine. Chemie Umwelt Technik 1994, S.22-24

Petzoldt 1995

Petzoldt, Ole: Adsorptive Abgasreinigung auf der Basis synthetischer Zeolithe. Verfahrenstechnik 29 (1995) Nr. 1-2, 1995

Petzoldt/May 1994:

Petzoldt, Ole; May, Horst Günter: Quecksilber und Dioxine aus Abgasen abscheiden, Umwelt Bd.24 (1994) Nr.11/12 S.588-590

Rheinbraun

Rheinbraun Brennstoff GmbH: Abgas - Braunkohlenkoks in der Gasreinigung. Firmenprospekt

Rieckmann 1995

Rieckmann, Christina: Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken - Theoretische und experimentelle Untersuchungen. Dissertation, Technischen Universität Hamburg-Harburg, 1997

Roemp 1995

CD Roemp Chemie-Lexikon, Version 1, Stuttgart/New York, 1995

Rordorf 1995

Rordorf, B. F.: Thermodynamic and Thermal Properties of Polychlorinated Compounds: The Vapor Pressures and Flow Tube Kinetics of ten Dibenzo-Para-Dioxines; Chemosphere Vol 14 (1985), No.6/6, pp885-892

Rordorf 1996

Rordorf, Berchtold F.: Thermal Properties of Dioxins, Furans and Related Compounds; Chemosphere Vol 15 (1986), Nos9-12, pp1325-1332

Rordorf 1989

Rordorf, Berchtold F.: Prediction of Vapor Pressures, Boiling Points and Enthalpies of Fusion for Twenty-Nine Halogenated Dibenzo-P-Dioxins and Fifty-Five Dibenzofurans by a Vapor Pressure Correlation Method; Chemosphere Vol.18 (1989), Nos 1-6, pp783-788

Sakuth et al. 1993

Sakuth, Michael; Meyer, Jens; Gmehling, Jürgen: Einfluß der Hydrophobizität von Y-Zeolithen auf das binäre Adsorptionsgleichgewicht Dampf/Gas; VCH, Weinheim, Chemie Ingenieur Technik 65 (1993) Nr.5 S.582-584

Sander 2000

Sander, Stefan: Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Evaluation von Adsorptionsgleichgewichtsmodellen. Dissertation, Universität Oldenburg, 2000

Schiffers 2001

Schiffers, A.: Abscheidung von Quecksilber und seinen Verbindungen sowie von Dioxinen und Furanen an Zeolithen und Bentoniten. Diplomarbeit, RWTH Aachen, Institut für Verfahrenstechnik, 2001

Schwiete/Ludwig 1961

H. Schwiete, U. Ludwig, Die Bindung des freien Kalkes und die bei den Traß-Kalk-Reaktionen entstehenden Neubildungen. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 979 (1961)

Smolka

Smolka, A.: Untersuchung polychlorierter Dibenzodioxine und polychlorierter Dibenzofurane im Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 15 Nr. 155, VDI Verlag, Düsseldorf 1996

Srinivasan et al. 1989

Srinivasan, Keeran R.; Fogler, H.Scott: Use of Modified Clays for the Removal and Disposal of Chlorinated Dioxins and other Priority Pollutants from Industrial Wastewaters; Chemosphere Vol. 18 (1989), Nos.1-6; pp333-342; 1989 (ChemosphereVol18pp333.pdf)

Stieglitz

Stieglitz, L.; Vogg, H.; et al.: On the formation of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. Chemosphere 23 (1991) 1255-1267

Trefzger 1997

C. Trefzger: 3. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, 5.-6.3.1997, Konferenz Einzelbericht S.2.3.1-8

Tsitsishvili et al.1992

Tsitsishvili, G.V.; Andronikashvili, T.G.; Kirov, G.N.; Filizova, L.D.: Natural Zeolites. Chichester, Ellis Horwood, 1992

VDI 3499

VDI-Richtlinie 3499, Blatt 2 (Entwurf): Messen von Emissionen - Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF), Filter/Kühlermethode. Beuth Verlag, Berlin 01/2001

VDI 1998

Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI-Richtlinie 3674 (Mai 1998): Abgasreinigung durch Adsorption. Prozessgas- und Abgasreinigung. Düsseldorf, VDI-Richtlinien VDI 3674, 5/1998; Beuth, 1998

Vogg

Vogg, H.; Stieglitz, L.: Thermal behaviour of PCDD/F in fly ash from municipal waste incinerators. Chemosphere 15 (1986) 1373-1378

Way 1982

S. J. Way, W. F. Cole, Cem. Concr. Res., 1982, 12, 611

Yang 1999

Yang, Ralph T. et al.: Adsorbents for Dioxins: A New technique for Sorbent Screening for Low-Volatile Organics. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2726-2731

Zeolith-Atlas 2003

Structure Commission of the International Zeolite Association: www.Database.

<http://www.iza-structure.org/databases/>, 2003

Zeolithes 1992

anonym: Zeolithes, 1992, 12, pp 607

## **8 Anhang**

## 8.1 Adsorptionsversuche mit Zeolithen – Übersicht Literaturlauswertung

Nr	Literatur	Adsorbens	Materialart	Adsorbat	Abgasstrom V (m <sup>3</sup> /h), Verweilzeit t (s), Anströmges. V <sub>G</sub> (m/s), Gastemp. T (°C), rel. Feuchte ρ (%)	Konzentration Rohgas	Konzentration Reingas	Abscheidegrad, Standzeit	Anlagenart	Abgasreinigung	Vergleichsadsorbens
1	Bräuer et al. 1999, Petzold/May 1994)	Zeolith DAY	synth.	Rauchgas (PCDD/F)	V = 130 m <sup>3</sup> /h (i.N.)	< 0.25 ng TE/m <sup>3</sup>	0.04 ng TE/m <sup>3</sup>	23000 h Dauerbetrieb	Sonder-MVA (Medisorbon)	Vorreinigung	Nein
2	Kassebohm 1990	Zeolith	k.A.	Rauchgas (NOx)	V = 200 m <sup>3</sup> /h, t = 3s; T > 150°C	450 mg NO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>			MVA Düsseldorf	E-Filter, KOK-Vorfilter	ja (Koks D52/4)
3	Srinivasan 1989	Lehm	natur	PCDD/F (OCDD)	T = 25°C	3.5 ng/ml Wasser (flüssig)			Modellversuch (Abwasserbehandlung)		Nein
4	Otten et al.	Zeolith DAY	synth.	Perchloroethylen n-Butylacetat, Toluol, Isopropanol, Wasser	T = 20-180°C				Modellversuch		Nein
5	Neumann 1999	Phonolith (45%Natrolith)	natur, getempert	Rauchgas (PCDD/F)	V=15m <sup>3</sup> /hs; t=2,5s, v=0,12m/s; T = 110 °C	2.3 ng l- TE/m <sup>3</sup>	0.023 ng l- TE/m <sup>3</sup>	>99%	MVA		Nein
6	Petzold,Gail 1994, Petzold 1995, Maier-Schwinning et al. 1995	Wessalith DAY	synth.		50000 m <sup>3</sup> / (i.N.f.); 60°C < T < 100 °C; ρ <90%	10 ng l- TE/m <sup>3</sup> (i.N.)	< 0.1 ng TE/m <sup>3</sup> (I.N.tr.)		Klärschlammverbrennung (Medisorbon)	E-Filter, Wäscher	Nein
7	Ciahotny1993	Clinoptilolith	natur, dealum.	Toluol				Adsorptionsisotherme	Labor		Vergleich Dealum.-verf.

Nr	Literatur	Adsorbens	Materialart	Adsorbat	Abgasstrom V (m <sup>3</sup> /h), Verweilzeit t (s), Anströmiges. V <sub>G</sub> (m/s), Gastemp. T (°C), rel. Feuchte ρ (%)	Konzentration Rohgas	Konzentration Reingas	Abscheidegrad, Standzeit	Anlagenart	Abgasreinigung	Vergleichsadsorbens
8	Ciahotnyo.J.	Clinoptilolith	natur, dealum.	Ammonium				Beladung	Labor		Aktivkohle, Vergleich Dealuminierungsverf.
9	Frey 1995	Zeolith DAY	synth.	Toluol/Wasser				Adsorptionsisotherme	Labor		Nein
10	Chen1976	Mordenit	synth, dealum.	Cyclohexan / Wasser				Adsorptionsisotherme			Nein
11	Arnold2001	Zeolith DAY	synth.	HKW, Alkohole, Ketone, Aromaten, Aliphaten	T = 20°C			Adsorptionsisotherme	Labor		Nein
12 a	Mayer-Schwinning et al. 1995	Zeolith DAY	synth.	Hg, PCDD/F	T = 120-180°C				MVA (Medisorbon)	E-Filter, Wäscher, Flugstrom-Ads.	Nein
12 b	Mayer-Schwinning et al. 1995	Zeolith	natur	Hg, PCDD/F	T = 100 -150°C	2-3.4 ngITE/m <sup>3</sup>	<0.1 ngITE/m <sup>3</sup>	>23100h	MVA	E-Filter, Wäscher, Wirbelschicht	Nein
12 c	Mayer-Schwinning et al. 1995	Zeolith DAY	synth.	Hg, PCDD/F		0.26 ngITE/m <sup>3</sup>	<0.1 ngITE/m <sup>3</sup>	>24000h	Sonder-MVA (Medisorbon)		Nein
13	LfU 1999b	Phonolith (45% Narolith)	natur, getempert; 20 kg/h Frischadsorb. ; 100 % Rezirkulation; 40 kg/h Frischadsorb.	u. a. PCDD/F; PCB; PCP; PCBz; Hg	V = 68000 m <sup>3</sup> /h; v <sub>G</sub> = 7,3 m/s; T = 145 °C	2.22 ngITE/m <sup>3</sup>	0.003 ngITE/m <sup>3</sup>	> 99,7%	MVA	E-Filter, Wäscher, DeNOx-Kat, Flugstrom-adsorber /Gewebefilter	HOK



Nr	Literatur	Adsorbens	Materialart	Adsorbat	Abgasstrom V (m <sup>3</sup> /h), Verweilzeit t (s), Anströmiges. V <sub>G</sub> (m/s), Gastemp. T (°C), rel. Feuchte ρ (%)	Konzentration Rohgas	Konzentration Reingas	Abscheide- grad, Standzeit	Anlagenart	Abgasreinigung	Vergleichs- adsorbens
14	Nethe 2002	Mordenit	natur						MVA (Iserlohn)	E-Filter, 2stufiger Nasswäscher, Katalysator, Polizeifilter: Zirkulierende Wirbelschicht (Adsorption) mit Gewefilter	
15	Nethe 2002		Natur						Dordrecht	Gewebefilter, Naßwäscher, Naß-E-Filter, DeNOX-Anlage Adsorbenseind lösung (Zeolith + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ) vor dem Gewebefilter	