



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6163

---

# **Abscheidung von Chlorbenzol mittels Flugstromverfahren an der KASO**

**J. Furrer, H. Barth, R. Bechtler,  
R. Kaempffer, A. Linek, R. Oberst**

**Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

**Oktober 1998**

---



# **Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6163

## **Abscheidung von Chlorbenzol mittels Flugstromverfahren an der KASO**

J. Furrer, H. Barth, R. Bechtler, R. Kaempffer, A. Linek, R. Oberst

Institut für Technische Chemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1998

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

## Zusammenfassung

Rauchgase von Abfallverbrennungsanlagen enthalten Schadstoffe wie polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD und PCDF) sowie Quecksilber in Form von  $\text{Hg}^0$  und  $\text{Hg}^{2+}$ . Zur Verminderung von Restemissionen werden zunehmend Flugstromverfahren eingesetzt, bei denen Aktivkohle oder Herdofenkoks gemischt mit Branntkalk verwendet werden.

An einer Katalysator- und Sorptionsanlage (KASO) zur Behandlung von gasförmigen Restschadstoffen wurde untersucht:

- ob die Adsorption am Sorbens in der Flugphase oder auf den Filterschläuchen stattfindet,
- welchen Einfluß die Verweilzeit des Sorbens im Gasstrom und der Branntkalk auf die Sorption ausüben und
- wie sich die Herdofenkoks-Konzentration auf die Sorption auswirkt.

Untersucht wurde die Sorption von Chlorbenzol als Leitsubstanz ( $5 \text{ mgC/Nm}^3$ ) für flüchtige organische Komponenten an Herdofenkoks/Branntkalk-(HOK/CaO-)Mischungen in den Zusammensetzungen 4, 10, 20 und 30 %. Die Verweilzeiten dieser mit einer Zweistoffdüse in den Gasstrom eingespeisten Sorbentien betragen zwischen 4,5 und 18 s, bevor sie auf einen Schlauchfilter abgeschieden wurden. Den Untersuchungen zufolge findet die Sorption nicht am Sorbens im Gasstrom statt, sondern im wesentlichen am abgeschiedenen Sorbens auf den Filterschläuchen. Des weiteren zeigt sich, daß weder die Verweilzeit des Sorbens im Gasstrom im genannten Bereich von 4,5 bis 18 s noch die Anströmgeschwindigkeit am Schlauchfilter im Bereich von 1 bis 4,1 cm/s einen Einfluß auf die Sorption ausübt, wenn die HOK-Konzentration im Rohgas konstant gehalten wird. Die Sorptionsgrade erreichen Werte von 40 % bei Einsatz des 4, 20 und 30prozentigen HOK/CaO-Mischung, wenn die HOK-Konzentration im Gasstrom auf  $100 \text{ mg/Nm}^3$  konstant gehalten wird. Mit der 10prozentigen HOK/CaO-Mischung werden unter den genannten Bedingungen sogar Sorptionsgrade von 54 % erzielt.

Mit steigender HOK-Konzentration im Bereich von 50 bis  $300 \text{ mg/Nm}^3$  nimmt die Sorption zu. Im Bereich von 50 bis  $100 \text{ mg/Nm}^3$  steigt bei einer 10prozentigen Mischung aus HOK und CaO die Sorption von 32 auf 54 %. Anschließend nimmt sie in etwas geringerem Maße linear bis zu 84 % bei  $300 \text{ mg HOK/Nm}^3$  zu. Allerdings führt eine höhere Sorption zu einer höheren Staubmenge. In den entsprechenden Versuchen stieg die HOK/CaO-Konzentration von 0,5 auf  $3 \text{ g/Nm}^3$ .

## **Separation of Chlorobenzene by Means of Carbon Entrainment Process at the KASO Facility**

### **Abstract**

Flue gases from waste incineration plants typically contain pollutants such as polychlorinated dioxins, furans (PCDD/PCDF), and mercury in the form of  $\text{Hg}^{\circ}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ . The direct injection of carbon into the gas stream (carbon entrainment process) is increasingly being used for the reduction of residual emissions. Tests were performed with a catalytic converter and sorption facility (KASO) on a pilot plant scale using activated carbon or lignite carbon (HOK) mixed with burned lime (CaO). Investigations into volatile pollutant behavior were carried out in this air cleaning system to accomplish the following objectives:

- whether adsorption takes place on the sorbent in the flow phase or in bag filters,
- the effects of sorbent residence time in the gas flow and of burned lime on sorption, and
- the effects of HOK concentration in the gas flow on the sorption.

Chlorobenzene ( $5 \text{ mgC/std.m}^3$ ) was used as a model compound for halogenated organic hydrocarbons such as PCDD and PCDF.

The experimental results showed that

- sorption mainly takes place at the separated sorbent on the filter hoses;
- irrespective of the residence time (4.5 – 18 s), the 10% HOK/CaO mixture with sorption rates of 54% led to better results than the 4%, 20% and 30% mixtures at constant HOK raw gas concentrations;
- an optimum sorption rate of 54% was obtained for the 10% sorbent at a HOK raw gas concentration of  $100 \text{ mg/std.m}^3$ .

Investigations into the separation of mercury vapor ( $\text{Hg}^{\circ}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ ) from simulated flue gases of waste incineration plants will be carried out in the near future.

## **Gliederung**

1 Problemstellung

2 Anlagenbeschreibung und Versuchsdurchführung

3 Versuche

3.1 Anteil der Sorption von Chlorbenzol an HOK in der Flugstromphase und an den Filterschläuchen

3.2 Einfluß der HOK/CaO-Mischung auf die Sorption von Chlorbenzol

3.3 Sorption von Chlorbenzol in Abhängigkeit der HOK/CaO-Staubkonzentration

3.4 Druckabfall und Abreinigung am Schlauchfilter der KASO

4 Literatur

5 Abbildungen



## 1 Problemstellung

Bei der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen werden zunehmend Flugstromverfahren zur Verminderung von Restemissionen eingesetzt [1], [2]. Dazu zählen insbesondere chlororganische Verbindungen wie polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD und PCDF) sowie Quecksilber in Form von  $\text{Hg}^0$  und  $\text{Hg}^{2+}$ . Als Adsorbens werden sowohl Aktivkohle als auch mit Herdofenkoks (HOK) vermengter Branntkalk (CaO) [3] verwendet.

In der halbtechnischen Versuchsanlage KASO (Katalysator- und Sorptionsanlage zur Behandlung von gasförmigen Restschadstoffen) sollten folgende Fragen behandelt werden:

- Wo findet im wesentlichen die Adsorption statt?
- Welchen Einfluß haben Verweilzeit und Branntkalkgehalt auf die Sorption?
- Welchen Einfluß hat die HOK-Konzentration auf die Sorption?
- Welches Abreinigungsverhalten zeigt das verwendete Schlauchfilter?

## 2 Anlagenbeschreibung und Versuchsdurchführung

Die KASO wurde als halbtechnische Anlage mit einem regelbaren Volumenstrom bis 500  $\text{Nm}^3/\text{h}$  konzipiert, um sowohl die Umsetzung von chlororganischen Verbindungen an Katalysatoren bis zu 350 °C, als auch die Sorption in einem Festbettadsorber, wie in einem Flugstromreaktor bei max. 150 °C untersuchen zu können (Abb. 1).

Der für die eingangs erwähnten Aufgaben notwendige Flugstromreaktor besteht aus einem 2,5 m langen Reaktionsrohr mit 100 mm Durchmesser und einem nachgeschalteten Schlauchfilter (Abb. 2). Seine sieben Filterschläuche weisen eine Anströmfläche von insgesamt 2,7  $\text{m}^2$  auf (Abb. 3). Die Staubeinspeisung erfolgte geregelt mittels einer Pulvermühle (Schneckenförderer) und einem Airjet (Abb.4). Die im Kreislauf geführte Luft wurde zur Simulation eines Rauchgases, wie in Müllverbrennungsanlagen nach Wäschern, auf 80 °C erwärmt. Chlorbenzol wurde als Leitsubstanz für flüchtige organische Komponenten in einer Konzentration von 5 mg Kohlenstoff /  $\text{Nm}^3$  auf der Rohgasseite zugespeist. Diese Konzentrationen liegen in etwa um fünf Größenordnungen höher als in den Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen vor Wäschern. Allerdings sind die derzeitigen, kontinuierlich arbeitenden Meßinstrumente (Flammenionisationsdetektoren, FID) erst ab 1 mg Kohlenstoff /  $\text{Nm}^3$  einsetzbar. Mit ihnen wurde die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff vor der Sorbenseinspeisestelle und nach dem Schlauchfilter bestimmt (Abb.2).

In der KASO wurde die Abhängigkeit der Sorption von den in Tabelle 1 aufgeführten Parametern untersucht.

Tabelle 1: Sorption von Chlorbenzol; Zusammenstellung der Parameter

Mischungsverhältnis HOK/CaO (%)	4	10	20	30		
Verweilzeiten im Gasstrom (s)	4,5	6	9	18		
Anströmgeschwindigkeiten am Schlauchfilter (cm/s)	1	2	3,1	4,1		
HOK-Konzentrationen im Rohgasstrom (mg HOK /Nm <sup>3</sup> )	50	100	150	200	250	300

### 3 Versuche

#### 3.1 Anteil der Sorption von Chlorbenzol an HOK in der Flugstromphase und an den Filterschläuchen

Im ersten Teil der Untersuchungen sollte gezeigt werden, welcher Anteil der Schadstoffe von der eingespeisten HOK/CaO-Mischung in der Flugphase im Gasstrom und welcher Anteil der Schadstoffe von der HOK/CaO-Mischung auf den Filterkerzen zurückgehalten wurde. Dazu wurde die Einspeisung von Sorbens im einstündigen Zyklus bei konstanter Chlorbenzolkonzentration im Rohgas zu- und abgeschaltet. Abbildung 5 zeigt die Änderung der Reingaskonzentration beispielhaft für eine Reihe von Versuchen. In dem der Abb. 5 entsprechenden Versuch betrug das Mischungsverhältnis HOK zu CaO 20 %, der Volumenstrom 300 Nm<sup>3</sup>/h - dem entsprach eine Verweilzeit des Sorbens im Gasstrom von ca. 6 Sekunden - und die HOK-Konzentration 100 mg/Nm<sup>3</sup> im Rohgas. Dieser Wert liegt in dem von der Fa. Rheinbraun angewandten Konzentrationsbereich von 50 - 200 mg HOK/Nm<sup>3</sup>.

Der Abb. 5 ist zu entnehmen, daß bei Abschalten der Sorbenszudosierung nach einer und nach drei Stunden die Reingaskonzentration an Chlorbenzol in den folgenden 30 Minuten von 2,8 auf 4,2 bzw. von 3,2 auf 4,2 mg C/Nm<sup>3</sup> ansteigt. Anschließend nähert sie sich dem Rohgaswert nur noch geringfügig an. Ein entgegengesetztes Verhalten der Reingaskonzentration ergibt sich beim Zuschalten der Sorbenseinspeisung nach zwei Stunden. Die Reingaskonzentration fällt nicht schlagartig, sondern verzögert auf den ursprünglichen Wert ab. Diese allmählichen Änderungen deuten nicht auf eine Sorption am zerstäubten Sorbens hin, sondern eher auf eine Sorption am frisch aufgetragenen Sorbens auf den Filterschläuchen. Diese Vermutung wird durch Vergleich der Chlorbenzolkonzentration an neuen und bereits beaufschlagten Filterschläuchen erhärtet (Abb.6). Kurve 1 zeigt den Beginn der Chlorbenzoleinspeisung nach 10 Minuten, der gleichzeitig das Startsignal für die Zerstäubung einer 20prozentigen HOK/CaO-Mischung ist und zu einer HOK-Konzentration von 100 mg/Nm<sup>3</sup> im Rohgas führte. Zehn Minuten nach Beginn hatte sich die Rohgaskonzentration an Chlorbenzol auf den gewünschten Wert von ca. 5 mg C/Nm<sup>3</sup> eingeregelt. Kurve 2 zeigt

die Chlorbenzolkonzentration im Reingas nach dem Einbau neuer Filterschläuche. Die Konzentration fällt allmählich - nach 40 Minuten - auf einen Wert von ca. 3 mg C/Nm<sup>3</sup>, den vorbeladene Filterschläuche (Kurve 3) erst nach einiger Zeit - in diesem Fall nach ca. 20 Minuten - erreichen. Die Anströmgeschwindigkeiten an den Filterschläuchen betragen 3,1 cm/s. Der Verlauf der Kurve 3 macht deutlich, daß das abgeschiedene Sorptionsmaterial zu einem wesentlichen Anteil an der Sorption des Chlorbenzols beteiligt ist.

### 3.2 Einfluß der HOK/CaO-Mischungen auf die Sorption von Chlorbenzol

Im zweiten Teil der Untersuchungen sollte der Einfluß des Volumenstroms und damit der Verweilzeit des Sorptionsmittels im Gasstrom und des Branntkalkgehaltes auf die Sorption ermittelt werden. Es standen HOK/CaO-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung zur Verfügung. In Tabelle 2 sind deren Anteil an HOK und deren Oberflächen angegeben, die nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt wurden.

Tabelle 2: Oberflächen (nach BET bestimmt) verschiedener Sorbentien

HOK/CaO (%HOK)	4	10	20	30
Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	32	66	75	94

Während der Versuche wurde die Rohgaskonzentration an Chlorbenzol mit 5 mg C/Nm<sup>3</sup> und HOK mit 100 mg/Nm<sup>3</sup> konstant gehalten. Das bedeutete, daß mit steigendem HOK/CaO-Mischungsverhältnis die Dosierung an Sorbens vermindert werden mußte. Geht man davon aus, daß der Herdofenkoks im wesentlichen für die Sorption der Schadgase verantwortlich ist, sollte die Sorption für alle vier Mischungen ähnliche Werte ergeben. In Abb. 7 ist die Sorption als Funktion der HOK/CaO-Mischung bei Verweilzeiten des Sorptionsmittels im Gasstrom von 4,5/ 6/ 9 und 18 s dargestellt. Diese Werte errechneten sich aus den eingeregelteten Volumenströmen von 400/ 300/ 200 und 100 Nm<sup>3</sup>/h. Mit den 4, 20 und 30prozentigen Mischungen werden ähnliche Sorptionsgrade von ca. 40 % erzielt. Mit der 10prozentigen Mischung ergibt sich allerdings ein maximaler Abscheidegrad von 53 %. Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit der Sorption vom Volumenstrom bzw. von der Verweilzeit des Sorbens im Gasstrom. Die Meßwerte weisen Fehler von ± 2 % auf. Abb. 7 und 8 sind in der dreidimensionalen Abb. 9 zusammengefaßt. Man erkennt deutlich die bessere Sorption des 10prozentigen Sorptionsmaterials unabhängig von den Verweilzeiten. Aus welchem Grund dieses Sorptionsmaterial zu besseren Sorptionsgraden führte, ließ sich in diesen Untersuchungen nicht klären. Es war jedoch zu erkennen, daß bei Eindüsung von 4 und

10prozentigem Material das Aerosol eine höhere Homogenität als bei 20 oder 30prozentigem Material hatte. Bei der 4prozentigem HOK/CaO-Mischung ist zu vermuten, daß durch den hohen CaO-Anteil die Abscheidung der Schadstoffe auf dem Koks behindert wird.

### 3.3 Sorption von Chlorbenzol in Abhängigkeit der HOK/CaO-Staubkonzentration

In weiteren Untersuchungen sollte der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluß die HOK-Konzentration im Rohgasstrom auf die Sorption ausübt. Dazu wurde die HOK-Konzentration im Rohgasstrom schrittweise von  $50 \text{ mg/Nm}^3$  auf  $300 \text{ mg/Nm}^3$  bei konstanter Chlorbenzolkonzentration von  $5 \text{ mgC/Nm}^3$  erhöht. Die Verweilzeit des Sorbens im Gasstrom betrug 4,5 s. Verwendet wurde eine 10prozentige HOK/CaO-Mischung. In Abb. 10 ist die Sorption von Chlorbenzol in Abhängigkeit der HOK-Konzentration bzw. HOK/CaO-Konzentration im Rohgas dargestellt. Die Sorption steigt von 32,2 % bei  $50 \text{ mg HOK/Nm}^3$  auf 84,4 % bei  $300 \text{ mg HOK/Nm}^3$ . Die höheren Konzentrationen sind jedoch wegen der großen einzusetzenden Mengen an Sorptionsmaterial und der damit verbundenen Abfallmengen unwirtschaftlich. Man erkennt jedoch, daß die Sorption bis  $100 \text{ mg HOK/Nm}^3$  stärker zunimmt als im weiteren Verlauf bis  $300 \text{ mg/Nm}^3$ . Das bedeutet, daß sich eine HOK-Konzentration von  $100 \text{ mg/Nm}^3$  für das Verhältnis eingespeiste Menge zu Sorption zumindest für Chlorbenzol besonders günstig auswirkt.

### 3.4 Druckabfall und Abreinigung am Schlauchfilter der KASO

Die Abreinigung der Filterschläuche erfolgte auf Empfehlung des Herstellers bei Erreichen eines Differenzdruckes von 12 mbar. In einer Versuchsreihe wurden

- die Sorptionsmengen
- die Flächenbelastung und
- die Beaufschlagungsdauer

bei Volumenströmen von 200, 300 und  $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$  und bei HOK/CaO-Konzentrationen von  $2,5 \text{ g/Nm}^3$  (4prozentige HOK/CaO-Mischung) bestimmt. Abb. 11 zeigt, daß bei  $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$   $1120 \text{ g HOK/CaO}$  eingespeist wurden, bei  $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$   $560 \text{ g HOK/CaO}$ , bevor eine Abreinigung erfolgte.

Der Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß die Flächenbelastung der  $2,7 \text{ m}^2$  aufweisenden Filterfläche entsprechend von  $416 \text{ mg/m}^2$  auf  $208 \text{ mg/m}^2$  sinkt. Ebenfalls sinkt die Beaufschlagungsdauer von 132 auf 33 min bis zur ersten Abreinigung.

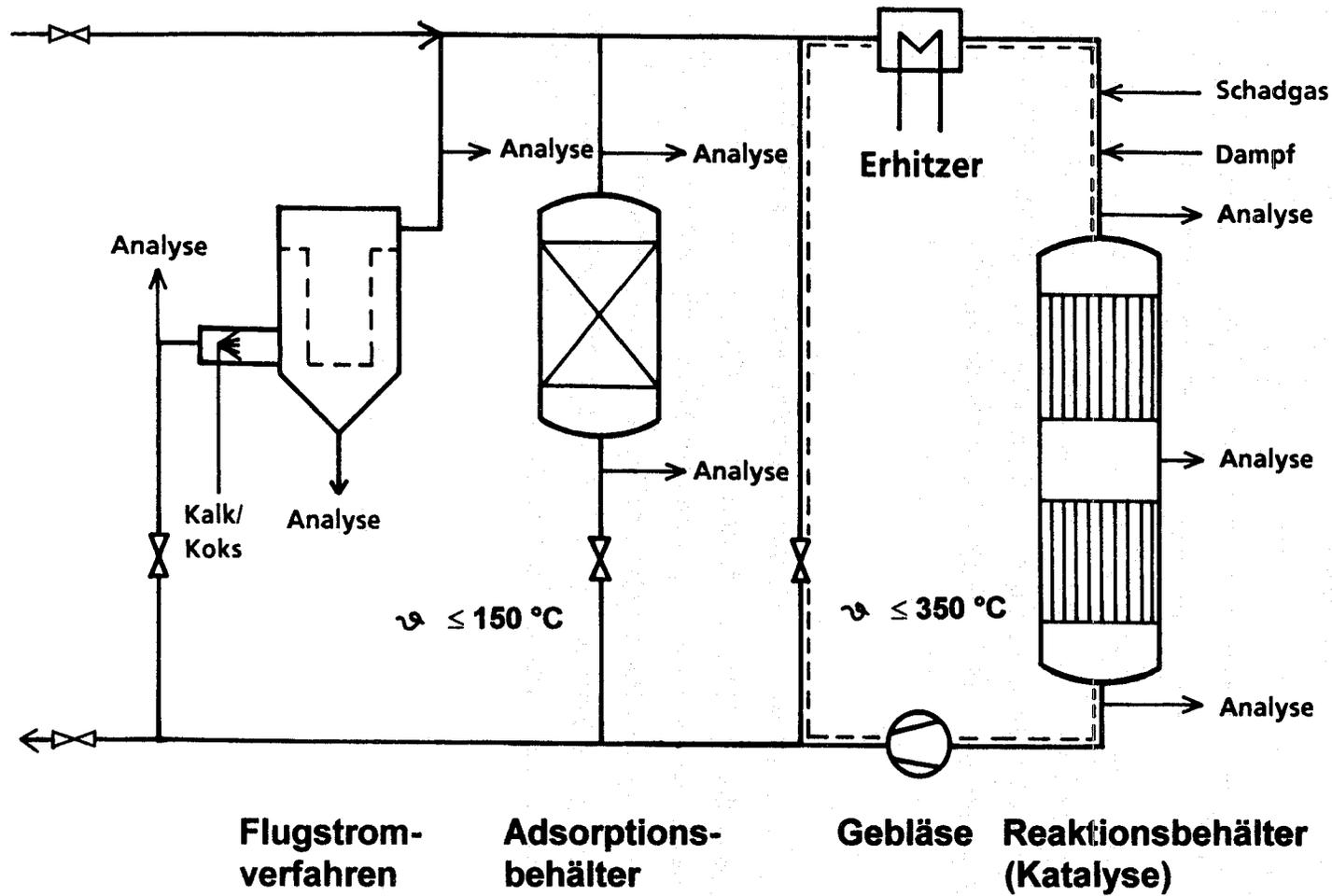
Tabelle 3: Flächenbelastung und Beaufschlagungsdauer bis zur Abreinigung am Schlauchfilter bei einer HOK/CaO-Konzentration von 2,5 g/Nm<sup>3</sup>

Volumenstrom (Nm <sup>3</sup> /h)	200	300	400
ursprüngl. Differenzdruck (mbar)	0,3	0,6	1,1
eingespeiste Menge (g)	1122	738	561
Flächenbelastung (mg/m <sup>2</sup> )	416	273	208
Beaufschlagungsdauer (min)	132	59	33

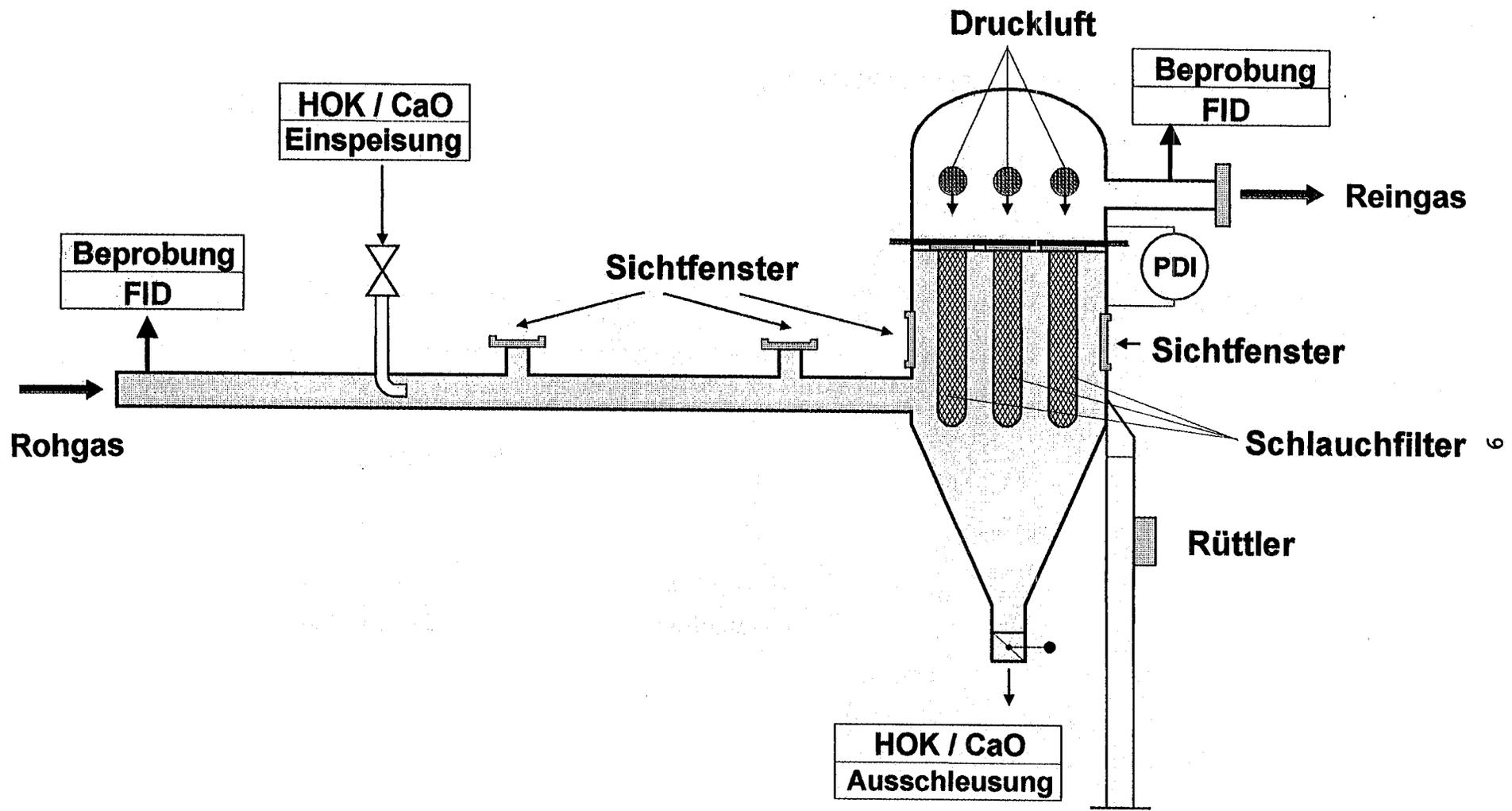
Die Abreinigungen erfolgen nicht vollständig, da das Sorbens nicht nur als Filterkuchen abgestoßen wird, sondern es bildet sich eine Staubwolke, die zum Teil wieder auf den Schläuchen abgeschieden wird. Daher wird auch während einer Abreinigung, insbesondere bei höheren Durchsätzen, nicht der ursprüngliche Differenzdruck erreicht.

#### 4 Literatur

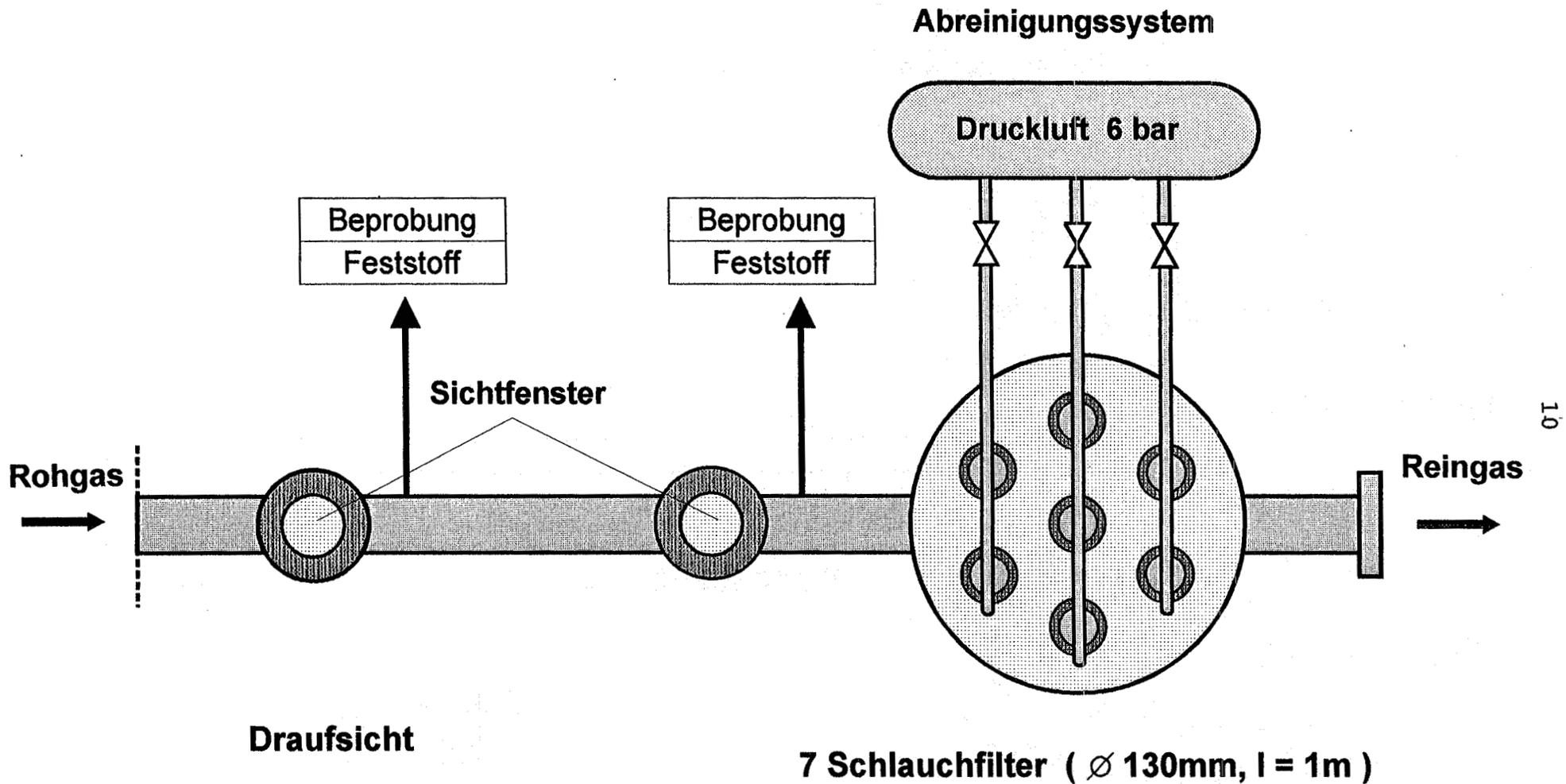
1. Gottschalk, J., Flugstromverfahren - ein Verfahren der Kohlenstoffadsorptionstechnik zur Minimierung der Restemissionen, AbfallwirtschaftsJournal 4 (1992), Nr. 12, S. 997f
2. Gottschalk, J., Flugstromverfahren - ein Verfahren der Kohlenstoffadsorptionstechnik zur Minimierung der Restemissionen - Teil 2, AbfallwirtschaftsJournal 5 (1993), Nr. 1, S. 78f
3. Nethe, L.-P., Herstellung und Einsatz von Sorbalit® in der Rauchgasreinigung, sowie die Möglichkeit der Verwertung und Entsorgung der Rückstände, Bw 43-60-06, (VDI, München, 7./8.5.1996)



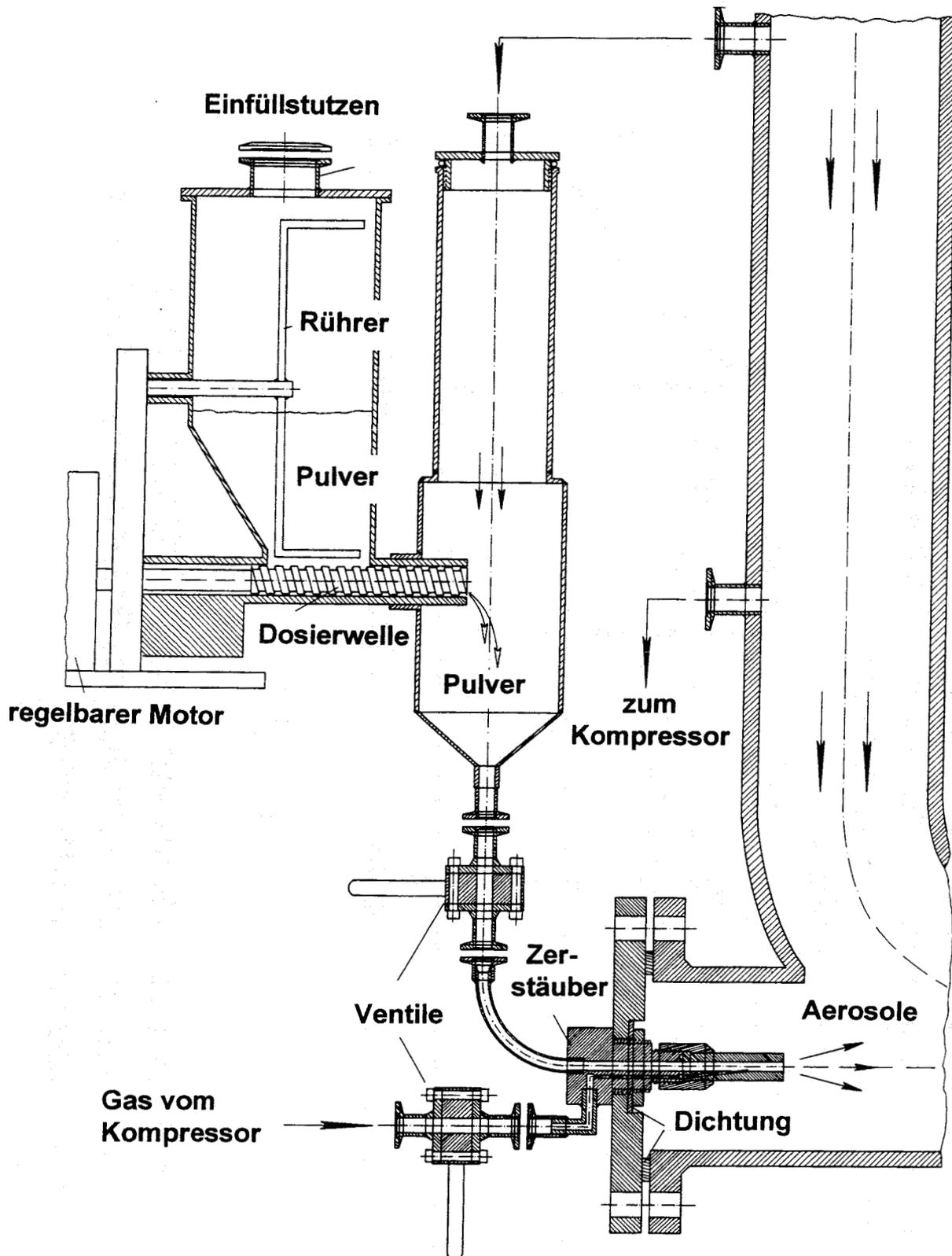
**Abb. 1 Schematische Darstellung der Anlage KASO**



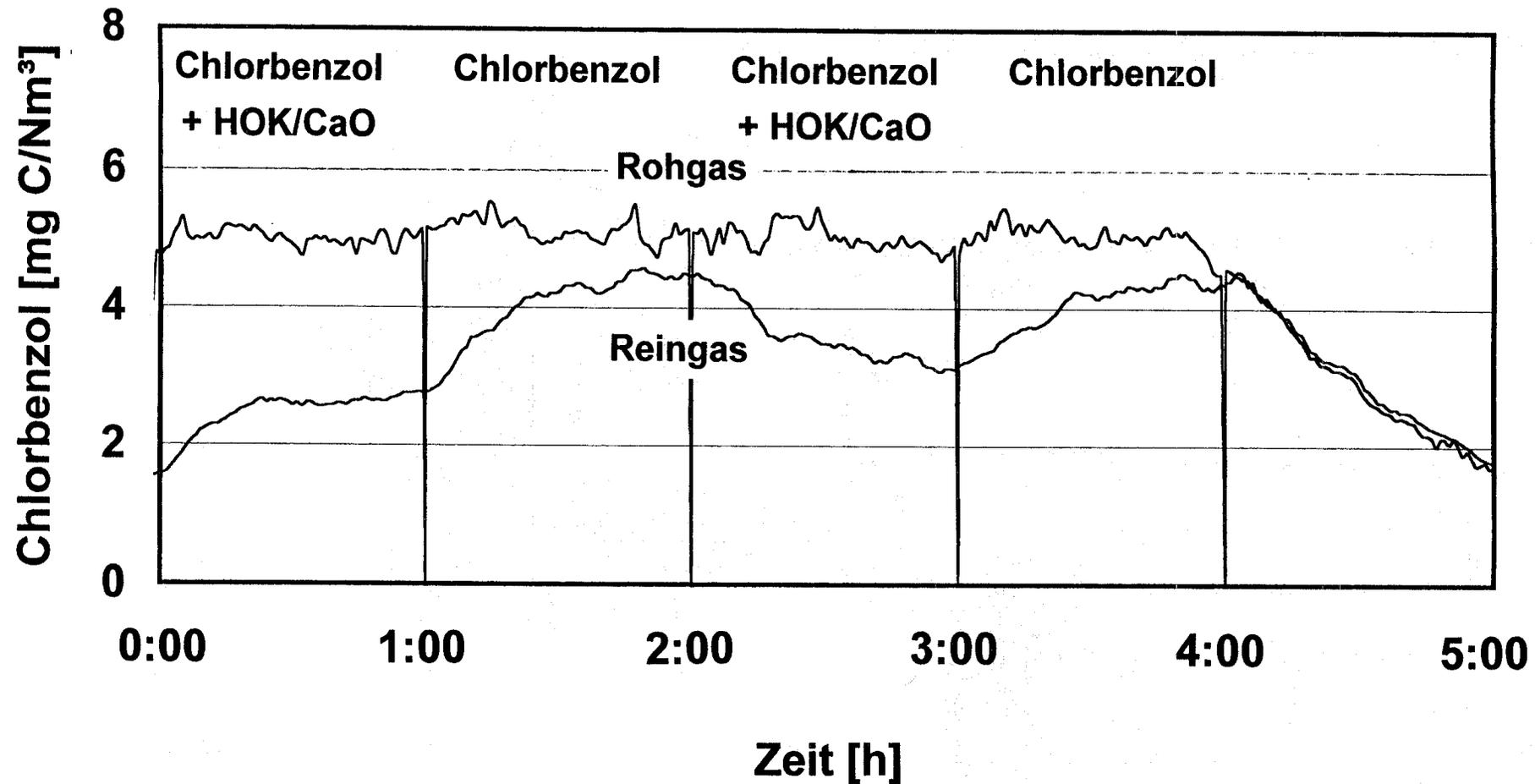
**Abb. 2 Flugstromreaktor mit Schlauchfilter an KASO**



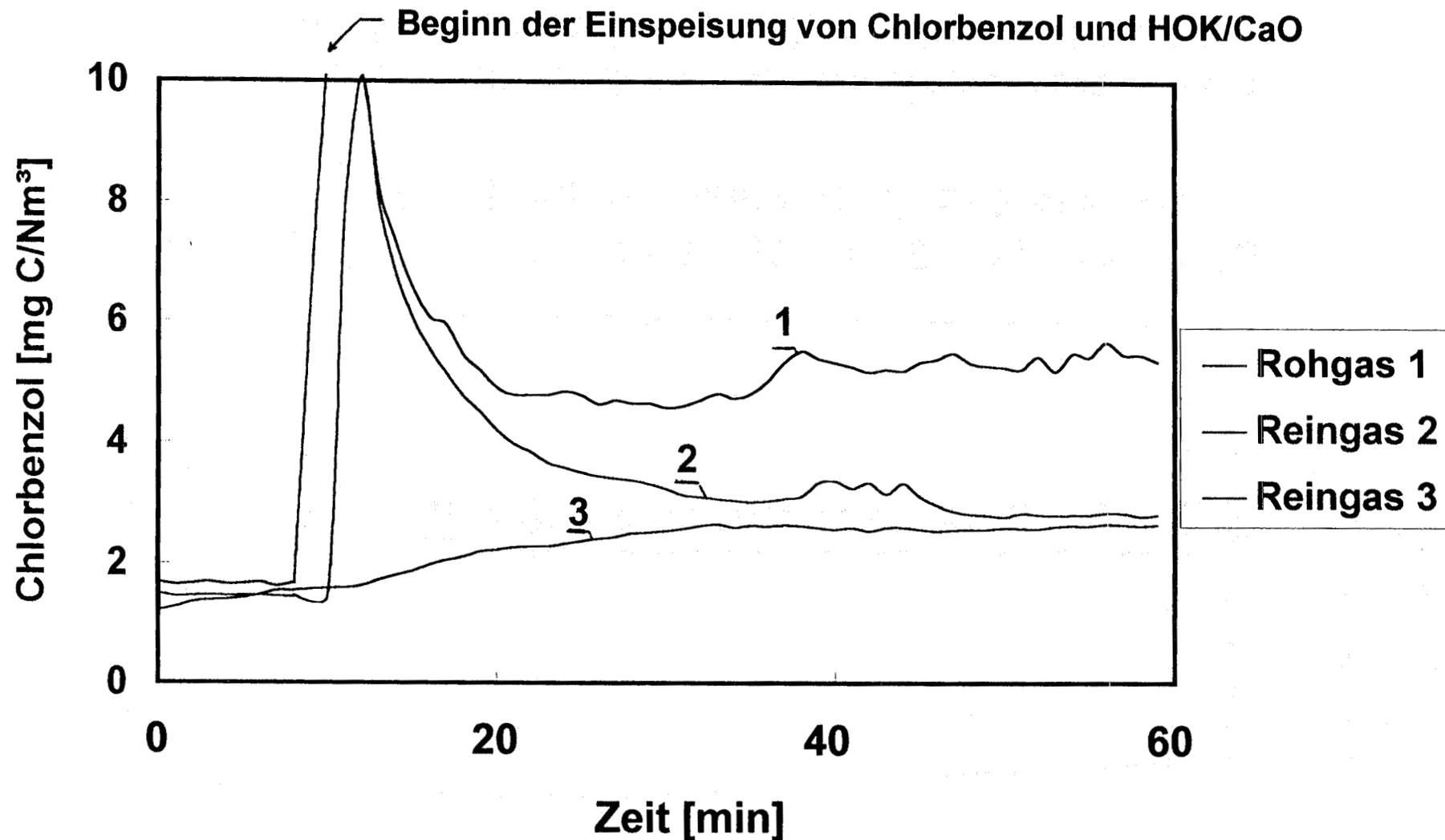
**Abb. 3 Flugstromreaktor mit Schlauchfilter an KASO**



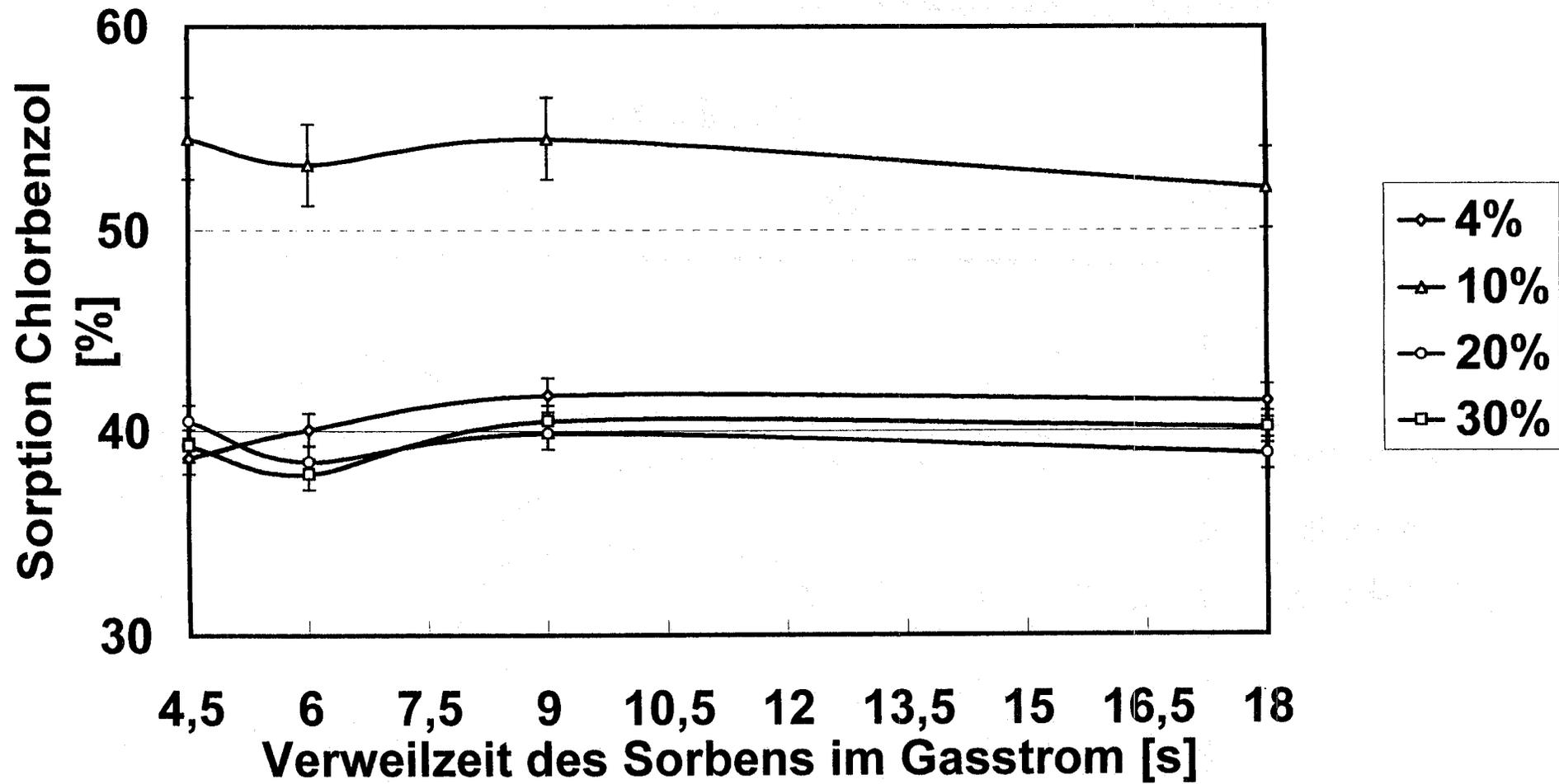
**Abb. 4** Vorrichtung zur Dosierung von HOK/CaO-Mischungen beim Flugstromverfahren (KASO)



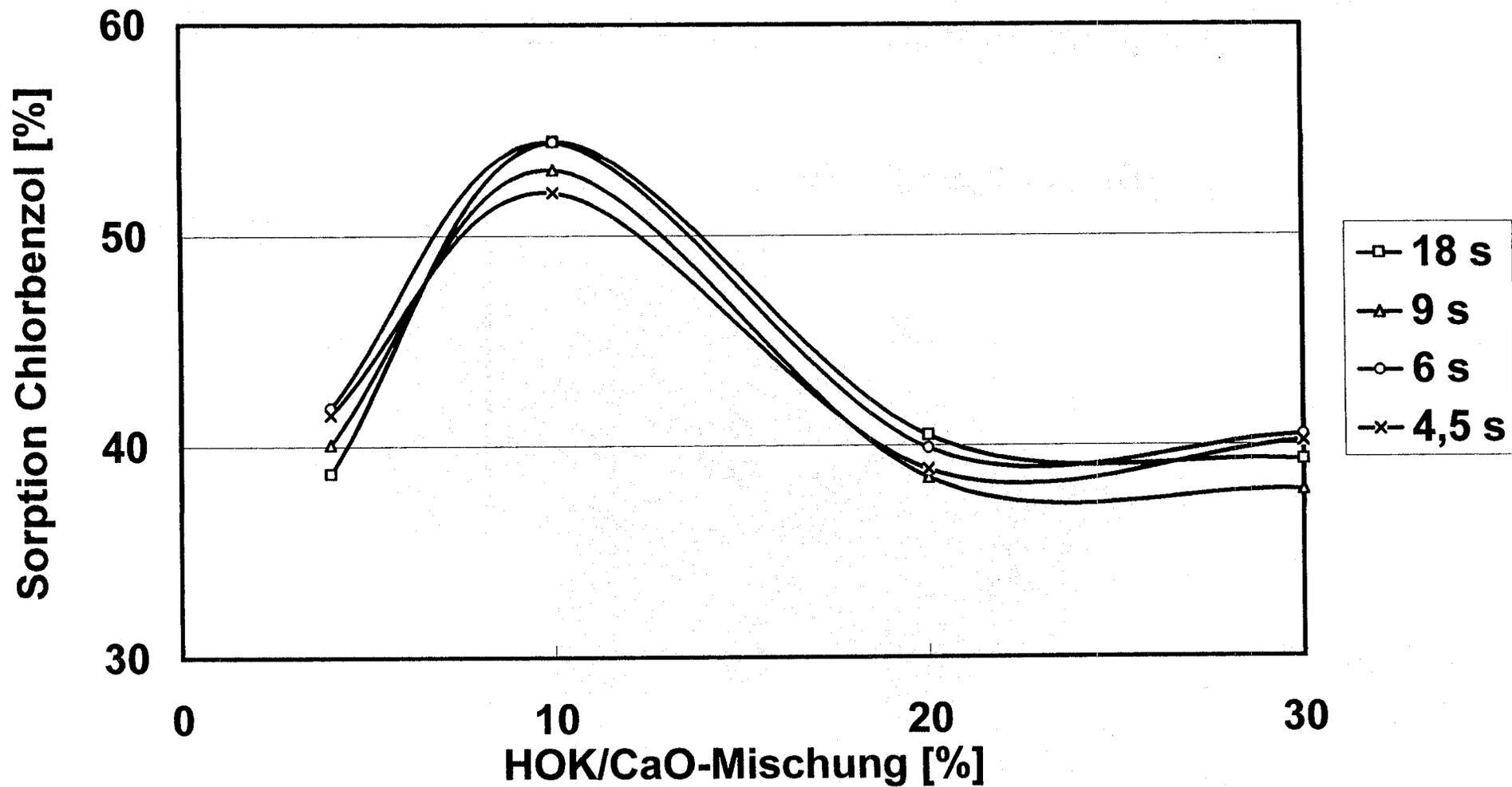
**Abb. 5** Auswirkung der Unterbrechung der HOK/CaO-Zugabe auf die Chlorbenzolkonzentration im Reingas bei konstanter Rohgaskonzentration(KASO)



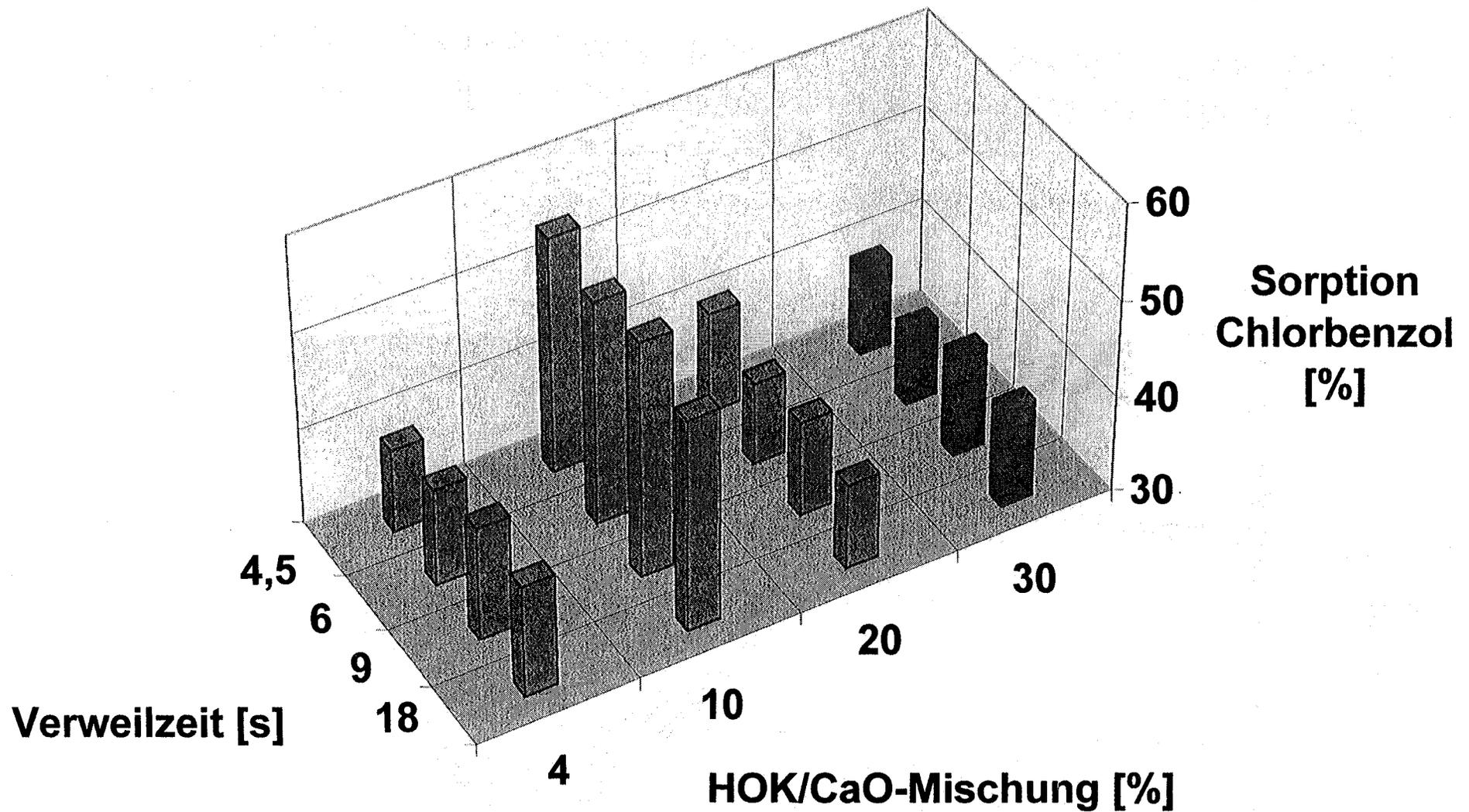
**Abb. 6** Änderung der Reingaskonzentration von Chlorbenzol bei Einsatz von neuen (2) und vorbeladenen (3) Filterschläuchen (KASO)



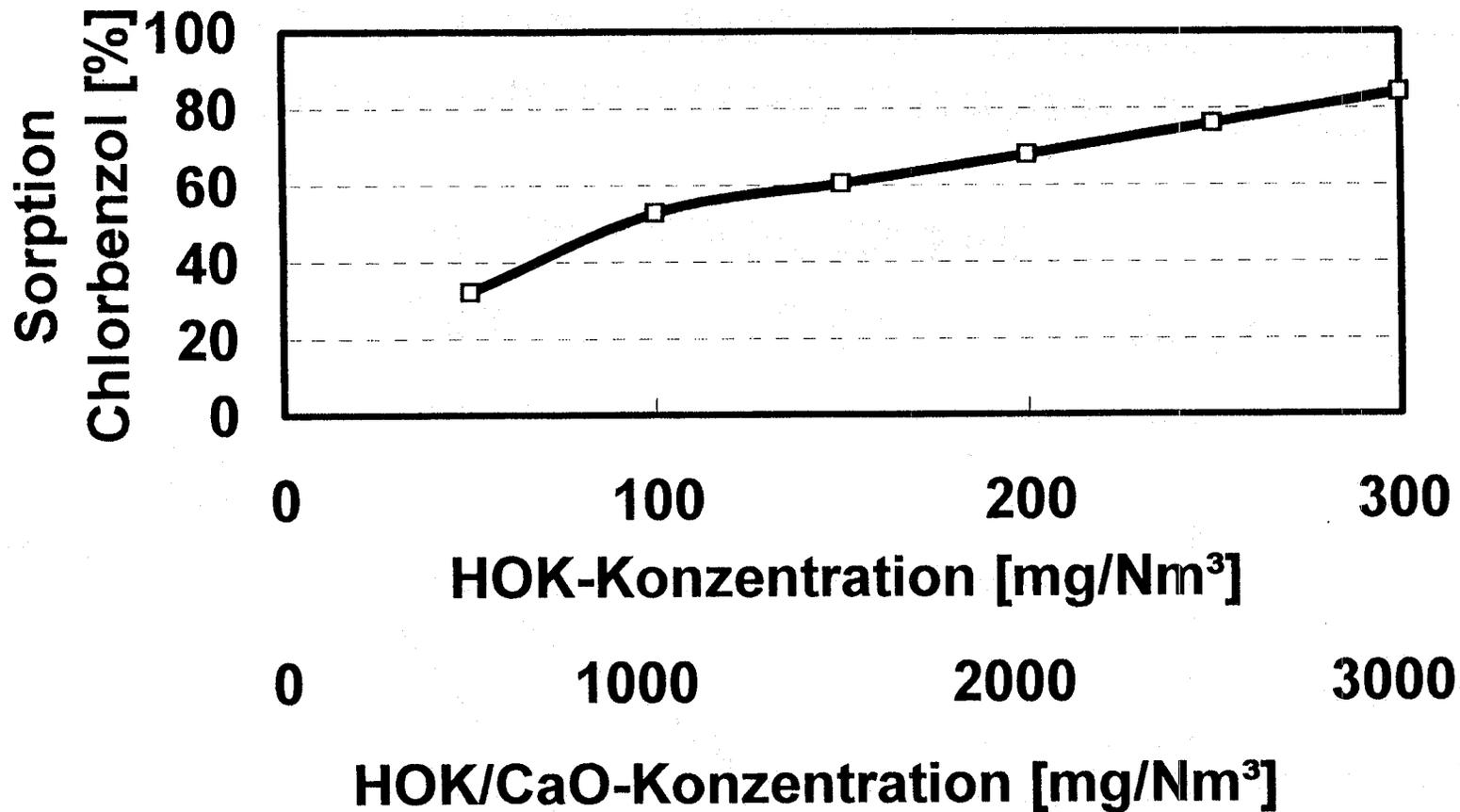
**Abb. 7** Abhängigkeit der Sorption von Chlorbenzol von der Verweilzeit verschiedener Sorbentien im Rohgas



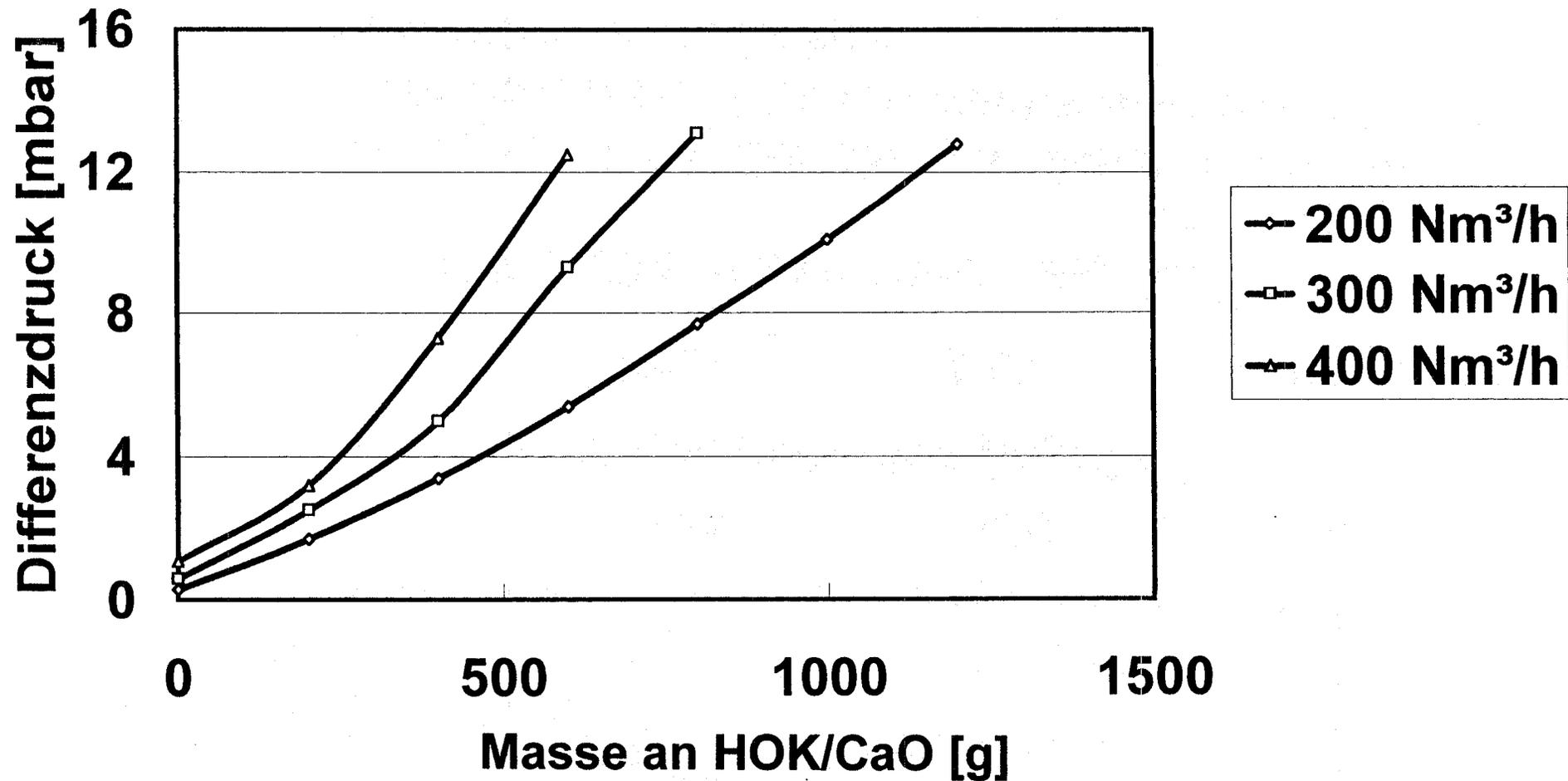
**Abb. 8** Abhängigkeit der Sorption von Chlorbenzol von der HOK/CaO-Mischung bei verschiedenen Verweilzeiten des Flugstaubes im Rohgas



**Abb. 9 Sorption von Chlorbenzol als Funktion der HOK/CaO-Mischung und der Verweilzeit des Flugstaubes im Rohgas**



**Abb. 10** Abhängigkeit der Sorption von Chlorbenzol als Funktion der HOK-Konzentration bzw. der HOK/CaO-Konzentration im Rohgas



**Abb. 11** Differenzdruck am Schlauchfilter der KASO als Funktion der eingespeisten Sorbensmasse bei verschiedenen Volumenströmen