

# **Herstellung und Untersuchung von alternativen Sorptionsmitteln auf der Basis von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur**

**Dr.-Ing.**

vorgelegt

von: Dipl.-Ing. Ulrike Straßburger  
geboren am: 10.01.1972 in: Gotha

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Naundorf  
Prof. Dr.-Ing. habil. W. Heschel  
Prof. Dr. rer. nat. habil. O. Wienhaus

Tag der Verteidigung: 23. Januar 2004

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Professur Agglomerationstechnik und Luftreinhaltung der TU Bergakademie Freiberg.

Hiermit möchte ich mich recht herzlich bei meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Naundorf, für die interessante Aufgabenstellung sowie die vielen wertvollen Hinweise und Diskussionen bedanken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern der Professur Agglomerationstechnik und Luftreinhaltung der TU Bergakademie Freiberg, auch denen, die in der Zwischenzeit nicht mehr dort tätig sind. Ihnen allen ist es zu verdanken, dass die technische Durchführung der Untersuchungen gewährleistet werden konnte.

Ich möchte mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Hinweise besonders bei Herrn Dr.-Ing. Hans – Werner Schröder bedanken.

Auch und gerade die computertechnische Unterstützung meines Ehemannes Axel hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich bedanke mich bei ihm für die Geduld und die ständig neue Motivation.

Ich bedanke mich bei der dreikant GmbH in Weimar für die Möglichkeit, die umfangreiche Arbeit so schnell und unkompliziert zu Papier bringen zu können.

Ein Teil der Untersuchungen wurde von der Lausitzer Braunkohle AG, Senftenberg (jetzt Vattenfall Europe Mining AG) gefördert. Für diese Unterstützung möchte ich mich recht herzlich bedanken.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>5</b>
<b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Chemischer Aufbau und Eigenschaften von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen</b>	<b>7</b>
2.1.1. Holz	7
2.1.2. Gras und Stroh	11
2.1.3. Braunkohle	14
2.1.4. Braunkohlenxylit	20
<b>2.2. Grundlagen der Aktivierung</b>	<b>23</b>
2.2.1. Reaktivität und Aktivierung	23
2.2.2. Möglichkeiten der Aktivierung von Feststoffen	24
2.2.3. Mechanische Aktivierung von Feststoffen	26
2.2.4. Einlagerung reaktiver Substanzen in einer Trägermatrix	29
<b>2.3. Grundlagen der Sorptionstheorie</b>	<b>31</b>
2.3.1. Wesen und Grundbegriffe der Adsorption	31
2.3.2. Adsorptionskapazität	32
2.3.3. Adsorptionseenthalpien	34
2.3.4. Transportvorgänge bei der Adsorption	34
2.3.5. Adsorption in Schüttungen	35
2.3.6. Mischadsorption und Trennwirkungen	38
2.3.7. Prozessrelevante Adsorptiveigenschaften	38
2.3.8. Technische Adsorbentien	39
2.3.9. Technische Durchführung der Adsorption	47
2.3.10. Einsatzgebiete und Anwendungsbeispiele der Adsorptionstechnik	50
2.3.11. Grundbegriffe der Absorption	51
2.3.12. Rauchgasentschwefelung	52
<b>3. AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>57</b>

<b>4. SUSPENSIONEN ALS SORPTIONSSTOFFE .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1. Herstellung der Suspensionen</b>	<b>61</b>
4.1.1. Verfahrenskonzept der Nassaufschlussmahlung von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen	61
4.1.2. Ausgangsstoffe	61
4.1.3. Zerkleinerungsapparate	63
4.1.4. Zerkleinerungsparameter	66
<b>4.2. Eigenschaften der Suspensionen</b>	<b>69</b>
4.2.1. Die Feinheit der Feststoffpartikel in den Mahlsuspensionen	69
4.2.2. Das Zetapotenzial der Feststoffpartikel in den Mahlsuspensionen	76
<b>4.3. Einsatz der Suspensionen als Sorptionsstoffe</b>	<b>78</b>
4.3.1. Beschreibung der Versuchsapparatur	78
4.3.2. Versuchsdurchführung	80
4.3.3. Versuchsauswertung	81
4.3.4. Darstellung der Versuchsergebnisse	82
4.3.4.1. <i>Sorptionsmechanismus</i>	82
4.3.4.2. <i>Mahlsuspensionen aus Rohkohle LAUBAG</i>	86
4.3.4.3. <i>Mahlsuspensionen aus Rohkohle ROMONTA</i>	88
4.3.4.4. <i>Mahlsuspensionen aus Gras, Stroh und Rinde</i>	91
4.3.5. Fazit	93
<b>5. FASERSTOFFE AUS BRAUNKOHLLENXYLIT UND HOLZ ALS SORPTIONSSTOFFE.....</b>	<b>95</b>
<b>5.1. Zielstellung</b>	<b>95</b>
<b>5.2. Herstellung der Faserstoffe</b>	<b>96</b>
5.2.1. Ausgangsstoffe	96
5.2.2. Zerfaserungstechnologie	98
5.2.3. Variation der Zerkleinerungsparameter	101
<b>5.3. Charakterisierung der Faserstoffe</b>	<b>103</b>
<b>5.4. Einsatz der Faserstoffe als Sorptionsstoffe</b>	<b>106</b>
5.4.1. Beschreibung der Versuchsapparatur	106
5.4.2. Versuchsdurchführung	107
5.4.3. Versuchsauswertung	108
5.4.4. Darstellung der Versuchsergebnisse	108
5.4.4.1. <i>Sorptionsmechanismus</i>	108
5.4.4.2. <i>Faserstoffe aus Braunkohlenxylylit und Löschkalk</i>	113
5.4.4.3. <i>Faserstoffe aus Holzhackschnitzeln und Löschkalk</i>	122
5.4.5. Fazit	124

<b>6. GRANULATE AUS BRAUNKOHLE UND LÖSCHKALK ALS SORPTIONS- STOFFE .....</b>	<b>126</b>
<b>6.1. Zielstellung</b>	<b>126</b>
<b>6.2. Herstellung der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</b>	<b>128</b>
6.2.1. Ausgangsstoffe	128
6.2.2. Granulierverfahren	128
<b>6.3. Eigenschaften der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</b>	<b>134</b>
<b>6.4. Einsatz der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate als Sorptionsstoffe</b>	<b>147</b>
6.4.1. Beschreibung der Versuchsanordnung	147
6.4.2. Versuchsdurchführung	148
6.4.3. Versuchsauswertung	151
6.4.4. Darstellung der Versuchsergebnisse	152
6.4.4.1. <i>Sorptionsmechanismus</i>	152
6.4.4.2. <i>Abscheidung von Schwefeldioxid mit Braunkohlengranulaten und mit Herdofenkoks</i>	157
6.4.4.3. <i>Einfluss der Rohkohlefeinheit auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</i>	159
6.4.4.4. <i>Einfluss der Art der Löschkalkzugabe und des Löschkalkgehaltes auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</i>	163
6.4.4.5. <i>Einfluss des Wassergehaltes in der Sorbensschüttung auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</i>	169
6.4.4.6. <i>Einfluss der SO<sub>2</sub> – Konzentration im Gasstrom auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</i>	179
6.4.4.7. <i>Einfluss der Sorptionstemperatur auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</i>	181
6.4.4.8. <i>Einfluss der Einsatzmenge auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate</i>	183
6.4.5. Vergleich der Sorptionskapazitäten von Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten und löschkalkhaltigen Faserstoffen	184
6.4.6. Verwertungs- und Entsorgungsmöglichkeiten für die beladenen Granulate	185
6.4.7. Fazit	187
<b>7. WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNGEN .....</b>	<b>189</b>
<b>8. MÖGLICHKEITEN FÜR DIE WEITERFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>196</b>
<b>9. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>199</b>

**Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen**

**Literaturverzeichnis**

**Abbildungsverzeichnis**

**Tabellenverzeichnis**

**Anlagenverzeichnis**

**Anlagen**

## 1. EINLEITUNG

Die Bedeutung nachwachsender Rohstoffe für die verschiedensten technischen Anwendungsgebiete hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Die wichtigsten Einsatzgebiete im technischen Bereich sind z.B. Werkstoffe, Verpackungsmaterialien, Papier, Textilien, Kraft- und Schmierstoffe, Chemikalien, Bindemittel, Bau- oder Dämmstoffe u.a.m. Weitere Möglichkeiten des Einsatzes für biostämmige Rohstoffe werden gegenwärtig durch intensive Forschungsarbeiten ergründet.

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe resultiert vor allem aus dem Bestreben, die in großen Mengen verfügbaren und damit kostengünstigeren Materialien einzusetzen. Außerdem sprechen die nachhaltige Verfügbarkeit, die biologische Abbaubarkeit, die Recyclebarkeit und damit eine gute Umweltverträglichkeit für einen Einsatz biostämmiger Rohstoffe. Durch ein gewachsenes Umweltbewusstsein und die Bemühung um geschlossene Stoffkreisläufe steht die Verwertung von Rohstoffen, die die Natur hervorbringt, immer deutlicher im Vordergrund. Die stoffliche Nutzung des in den Naturstoffen ruhenden Potenzials sollte im Vordergrund stehen und eine energetische Verwertung der Naturstoffe ist nur dann zu befürworten, wenn entweder die rohstofflichen Qualitäten keine stoffliche Nutzung rechtfertigen oder sich aufgrund der großen Verfügbarkeit, z.B. der Einsatz von Holz als alternativer Brennstoff, anbietet.

Unabhängig vom Anwendungsgebiet können nachwachsende Rohstoffe nur dann effektiv stofflich eingesetzt werden, wenn sie eine bestimmte Aufbereitung erfahren, und deren Bindungspotenziale durch geeignete Aktivierungsverfahren erschlossen werden. Um die Reaktivität der bindungsmäßig abgesättigten Ausgangsstoffe zu erhöhen, muss eine gezielte Aktivierung der Naturstoffe erfolgen. Nur dann sind sie befähigt, neue Bindungen mit anderen Rohstoffkomponenten oder Materialien auszulösen, die zur Herstellung von Produkten mit neuen Eigenschaften für neue Einsatzgebiete führen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Aktivierungsverfahren genutzt werden, die eine Erhöhung der Reaktivität von biostämmigen Rohstoffen ermöglichen. Es wird angestrebt, diese Steigerung der Reaktivität auf einem sehr hohen Niveau mit einem vergleichsweise geringen technologischen und energetischen Aufwand zu erreichen. Die Kombination einer Vielzahl von Aktivierungs- und Aufschlussmechanismen, die speziell beim Einsatz organischer Produkte wirksam werden, soll zu einer Auflockerung von Bindekräften bis hin zur Zerstörung vorhandener Strukturen führen, die für die Auslösung von neuen Reaktionen, z.B. die Anlagerung von Schadgasmolekülen, genutzt werden können.

Das Ziel der Untersuchungen ist nicht vorrangig die Herstellung hochwirksamer neuer Sorbentien für die Verwendung in der Gasreinigung in Großanlagen, sondern die Erprobung von

Verfahrensvarianten für den Nachweis, dass durch geeignete Aufschluss- und Aktivierungsverfahren biostämmige Rohstoffe zu Sorptionsstoffen für unterschiedliche Anwendungsfälle qualifiziert werden können. Das Sorptionsverhalten der hergestellten Produkte soll hier vorrangig als Nachweisreaktion für eine gelungene Aktivierung dienen. Es war die Herstellung von Sorptionsstoffen mit geringem Aufwand und für den Einsatz in dezentralen Anwendungsgebieten geplant. Aus apparativen und messtechnischen Gründen kann der Nachweis für die Aktivierung nur durch die Sorption von Schwefeldioxid an den hergestellten Produkten erbracht werden. Eine Anlagerung anderer Gaskomponenten an den reaktiven Produkten ist ohne Zweifel möglich, konnte jedoch bisher nicht untersucht werden.

Die Untersuchungen wurden auf die Rohstoffe Holz, Gras, Stroh, Rohbraunkohle und Braunkohlenxylit als Ausgangsstoffe für die Herstellung aktivierter Produkte beschränkt, wobei die Auswahl der Produkte nach der Verfügbarkeit und auf Wunsch des Auftraggebers erfolgte. Ein Teil der Untersuchungen wurde von der Vattenfall Europe Mining AG (früher: Lausitzer Braunkohle AG) gefördert. Mit der Zielstellung, aus biostämmigen Rohstoffen hochreaktive Produkte herzustellen, war auch die Suche nach neuen Einsatzgebieten für die biostämmigen Rohstoffe Rohbraunkohle und Braunkohlenxylit verbunden. Die traditionelle Nutzung der Weichbraunkohle ist einem stetigen Rückgang unterzogen, so dass das Potenzial dieses in großen Mengen und preisgünstig verfügbaren biostämmigen Rohstoffes, in dem mehr als nur ein hoher Heizwert steckt, in anderer Form ausgenutzt werden soll. Es sei nochmals erwähnt, dass kein Ersatz für traditionelle Hochleistungssorbentien hergestellt werden soll, sondern die Palette einsetzbarer Sorptionsmittel erweitert und die prinzipielle Eignung der aufgezählten Naturstoffe und biostämmigen Rohstoffe als Aufnehmerphase für Schadstoffmoleküle vor allem in den Anwendungsfällen nachgewiesen werden soll, bei denen der Einsatz von Hochleistungssorbentien zu kostenintensiv ist.



## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. Chemischer Aufbau und Eigenschaften von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen

#### 2.1.1. Holz

Der Rohstoff Holz ist ein Verbundrohstoff aus unterschiedlichen organischen Verbindungen mit folgender Elementarzusammensetzung:

- 45...52 % Kohlenstoff,
- 41...46 % Sauerstoff,
- 5... 6 % Wasserstoff,
- <1 % Stickstoff.

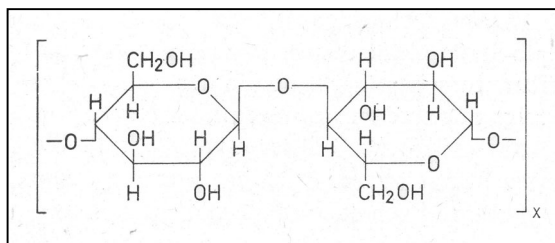
Diese Elementarzusammensetzung ist von der Baumart, dem Alter des Baumes, den Standortbedingungen und anderen Einflussgrößen abhängig. Die wichtigsten Stoffgruppen des Holzes sind:

Hauptbestandteile:	Cellulose	(42 ... 51 %),
	Hemicellulose	(24 ... 40 %),
	Lignin	(18 ... 30 %),
Nebenbestandteile:	Extraktstoffe	(1 ... 5 %),
	Asche	(0,2 ... 0,8 %).

Die Anteile der chemischen Hauptgruppen in Gewichtsprozenten unterscheiden sich bei den einheimischen Baumarten nur wenig. Der Anteil des Lignins ist bei Nadelhölzern etwas höher als bei einheimischen Laubhölzern. Exotische Baumarten weisen zum Teil deutlich höhere Ligningehalte auf, als dies bei einheimischen Holzarten der Fall ist [1], [2].

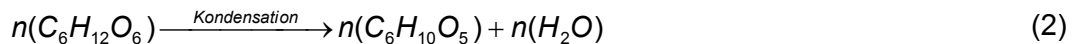
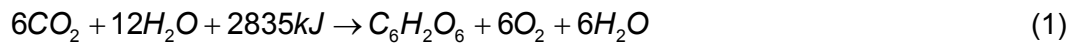
#### Cellulose

Die Cellulose besteht aus einem kettenförmigen Makromolekül (s. Abbildung 2.1), welches aus Glukoseeinheiten  $[C_6H_{10}O_5]$  - mit jeweils drei Hydroxylgruppen aufgebaut ist. Sie bildet hauptsächlich die Gerüstsubstanz der unverholzten Zellwand.



**Abb. 2.1:**  
Struktur der Cellulose [3]

Diese Glukoseeinheiten werden mit Hilfe der Energie des Sonnenlichtes aus Wasser und dem Kohlendioxid der Luft gebildet (s. Gleichung 1).



Die Cellulose besteht aus:

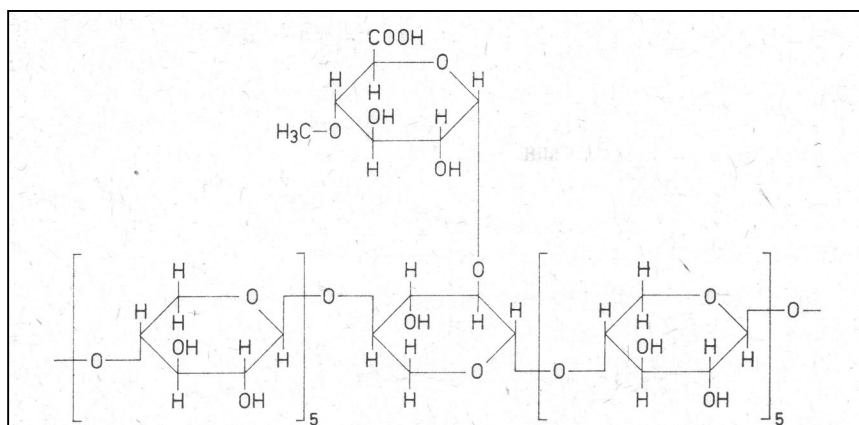
- 49,4 % Sauerstoff,
- 44,4 % Kohlenstoff,
- 6,2 % Wasserstoff.

Der hohe Polymerisationsgrad (1000 bis 5500) prägt die besondere Struktur der Cellulose und ist die Voraussetzung für den Aufbau eines gerichteten, elastischen und zugfesten Zellwandgerüsts. [2]

### Hemicellulose

Die Zellmembranen enthalten außer Cellulosen noch andere Kohlehydrate. Dazu gehört insbesondere die Hemicellulose, deren Anteil an der Gesamtstruktur des Holzes etwa 24 bis 40 % beträgt. Die Hemicellulosen unterscheiden sich von der Cellulose dadurch, dass ihr Durchschnittspolymerisationsgrad nur 70 bis 150 beträgt und dass es sich um Makromoleküle mit Seitenketten und daraus resultierend um leichter hydrolysierbare Polysaccharide handelt. Die Hemicellulosen übernehmen in der Pflanzenzelle folgende Aufgaben:

- stützende Stoffe im Zellwandgerüst,
- Reservestoffe,
- Quellstoffe, die die Durchlässigkeit der Membran steuern,
- Klebstoffe, die für die Verkitung der Zellmembran sorgen.



**Abb. 2.2:** Vereinfachte Strukturformel einer Hemicellulose [3]

Die Abbildung 2.2 zeigt eine vereinfachte Strukturformel für Hemicellulosen. Zwischen den Cellulosemakromolekülen und den Hemicellulosen bestehen relativ feste Bindungen, insbesondere in Form von Wasserstoffbrücken. [1],[2]

*Lignin*

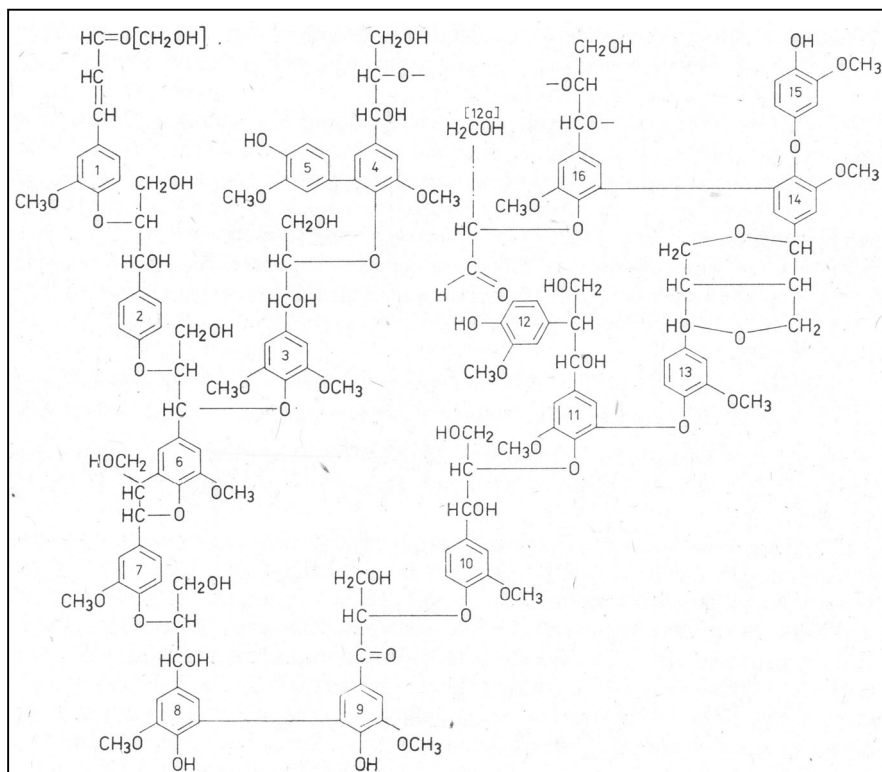
Das Lignin tritt im Holz nicht als selbstständiger Baustein auf, sondern als Begleiter der Cellulose. Lignin besteht aus ca.

- 60 % Kohlenstoff,
- 34 % Sauerstoff,
- 6 % Wasserstoff.

Lignin ist ein bräunlich-weißer, krümeliger, aromatischer, amorpher Stoff, der sich durch Säuren nicht hydrolysieren lässt und einen sehr variablen Polymerisationsgrad besitzt. Seine Bausteine sind nicht wie bei der Cellulose zu langen Ketten aneinandergereiht, sondern zu einem dreidimensionalen Molekül vernetzt. Es ist ein hochwertiger Matrixstoff, der das pflanzliche Gewebe erst zum festen und harten Holz macht.

Das Lignin ist völlig anders aufgebaut als die Cellulose und die Hemicellulose. Die Grundbausteine des Lignins bestehen aus Phenylpropaneinheiten, die hauptsächlich über C – C – C - Bindungen und über C – O – C – Etherbrücken zu einem räumlichen Netzwerk verknüpft werden. Es befinden sich am Phenol – Ring überwiegend substituierte Hydroxyl- und Methoxygruppen. Für das Ligninnetzwerk lässt sich keine verbindliche Strukturformel angeben. Es sind bisher nur Modellvorstellungen über den Aufbau des Ligninmoleküls bekannt.

Die Abbildung 2.3 zeigt das Modell des Fichtenligninmoleküls. Für Lignin des Fichtenholzes gilt z.B. die chemische Formel  $C_9H_{8,1}O_{2,4}(OCH_3)_{0,9}$ . [1],[2],[3],[4],[5]



**Abb. 2.3:** Strukturmodell des Lignin-Makromoleküls (Fichtenlignin) [3]

Außer den genannten Hauptbestandteilen sind im Rohstoff Holz weitere, sogenannte akzesorische Bestandteile enthalten. Dazu gehören:

- Ätherische Öle und Harze,
- Stärke und Fette (wichtige Speicherstoffe des Holzes),
- Eiweiße,
- Gerbstoffe,
- Phenolische Substanzen,
- Mineralstoffe.

Die Inhaltsstoffe und der strukturelle Aufbau des Holzes im Mikro- und Makrobereich bestimmen die technologischen Eigenschaften dieses Materials. Traditionell wird der Rohstoff Holz hauptsächlich als Werk- und Baustoff sowie als Brennstoff eingesetzt.

Die Funktionalität des Holzes wird dabei z.B. durch die folgenden Eigenschaftsmerkmale geprägt:

- Geringe Dichte,
- Geringe bis hohe Härte,
- Hohe Elastizität,
- Sehr hohe Festigkeit (Zugfestigkeit, Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Knickfestigkeit, Scherfestigkeit, Torsionsspannung),
- Gute Wärme- und Schalldämmung,
- Geringe Thermofestigkeit und leichte Entzündbarkeit. [1], [2], [4]

Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich um einen anisotropen Werkstoff handelt. Die Eigenschaften des Holzes sind deshalb nicht in alle Raumrichtungen gleich ausgeprägt.

Da diese Eigenschaften für die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit nur bedingt eine Rolle spielen, soll an dieser Stelle nicht detailliert auf exakte Kenngrößen eingegangen werden. Umfangreiche Angaben über die spezifischen Eigenschaften des Holzes und die Abhängigkeiten der Eigenschaften von verschiedenen Einflussfaktoren sind in der Literatur zu finden [1], [4].

Welchen Einfluss die Holzeigenschaften auf eine Aktivierung des Materials mit der Zielstellung der Erhöhung der Reaktivität und des Sorptionsvermögens haben, wird später näher erläutert. Dabei werden vordergründig die anisotropen Eigenschaften in der Weise genutzt, dass die Festigkeit des Holzes zwischen den Faserbündeln sehr gering ist.

Der Rohstoff Holz spielt aber auch bei der Erzeugung von Energie und Wärme eine bedeutende Rolle. Gegenwärtig werden ca. 12 % des Weltenergiebedarfes durch die Verbrennung von nachwachsenden Rohstoffen und insbesondere durch die energetische Verwertung von

Holz gedeckt. Um eine effiziente und umweltbewusste Verbrennung von Holz zu gewährleisten, sind zahlreiche verbrennungstechnische Einflussfaktoren zu berücksichtigen.

Die energetische Nutzung des wertvollen Rohstoffes sollte prinzipiell nur dann erfolgen, wenn eine stoffliche Verwertung nicht mehr möglich ist oder ein aufgrund der Verfügbarkeit günstiges Verhältnis zwischen Transportkosten und Nutzen den Einsatz des Holzes als billigen Brennstoff rechtfertigt.

### 2.1.2. Gras und Stroh

Gräser und Stroh gehören genauso wie das Holz zur Stoffgruppe der *Lignocellulosen* und besitzen deshalb prinzipiell einen gleichen oder wenigstens ähnlichen strukturellen Aufbau. Sie unterscheiden sich vordergründig in der mengenmäßigen Zusammensetzung der Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin.

#### *Stroh*

Durch den Reife- und Trocknungsprozess haben das Raps- oder Weizenstroh im Vergleich zum Grüngut beträchtliche stoffliche Umwandlungen erfahren, so dass die enthaltenen reaktiven, kolloiden Bestandteile nicht mehr in den Zellsäften dispergiert sind. Im trockenen Zustand ( $w \approx 10\%$ ) enthält Rapsstroh etwa 77 % flüchtige Bestandteile und 6,3 % Asche. Die Asche stellt zwar einen geringen Anteil dar, enthält aber neben etwa 40 % Calciumoxid vor allem sehr hohe Anteile von bis zu 28 % Alkalien ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) [6]. Die Tabellen 2.1 bis 2.3 enthalten Analysenwerte für Raps- und Weizenstroh.

**Tabelle 2.1:** Analysendaten für Raps- und Weizenstroh [6]

	Symbol	Einheit	Rapsstroh	Weizenstroh
Wassergehalt	w	%	10,4	6,6
Flüchtige Bestandteile		% (d)	76,6	81,5
		% (daf)	81,8	86,0
Aschegehalt	A	% (d)	6,3	5,3
Schwefelgehalt	S	% (d)	0,44	0,10
Schwefeleinbindung in die Asche (bei $\vartheta_{\text{Verbr.}} = 815^\circ\text{C}$ )	$\Psi_{SA}$	%	81,7	35,8

**Tabelle 2.2:** Aschezusammensetzung des Rapsstrohs [6]

SiO <sub>2</sub>	%	5,3	CaO	%	38,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeO)	%	0,8	MgO	%	2,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	1,9	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	6,4
K <sub>2</sub> O	%	23,8	SO <sub>3</sub>	%	16,8
Na <sub>2</sub> O	%	4,1			

**Tabelle 2.3:** Elementaranalysen für Raps- und Weizenstroh [7]

Element		Rapsstroh	Weizenstroh
C	% (daf)	48,08	50,27
H	% (daf)	5,35	5,71
N	% (daf)	1,17	0,97
O	% (daf)	45,06	42,89
S	% (daf)	0,34	0,16

Stroh fällt als Nebenprodukt bei der Getreideproduktion an und wird hauptsächlich als Düngestoff und als Einstreu oder teilweise als Futtermittel in der Tierhaltung genutzt. Ein großer Teil des Strohes wird auf dem Feld belassen und dient nach vorheriger Häckselung der Erhaltung des Humus- und Nährstoffgehaltes des Bodens. Darüber hinaus wird versucht, große Mengen Stroh der energetischen Verwertung zuzuführen. Die Strohverbrennung ist jedoch gegenüber der energetischen Verwertung von Holz mit einigen rohstoffspezifischen, feuerungstechnischen und nicht zuletzt mit erheblichen Umweltproblemen behaftet. Gegen eine thermische Verwertung von Stroh spricht auch dessen elementare Zusammensetzung, insbesondere der hohe Alkali- und teilweise Cl – Gehalt im Stroh. Das Potenzial dieses relativ kohlenstoffarmen und dafür sauerstoffreichen Rohstoffes sollte bei der stofflichen Nutzung besser ausgeschöpft werden. Zumal auch die hohe Verfügbarkeit und der damit verbundene niedrige Preis andere Einsatzgebiete rechtfertigen würden.

Der dezentrale, lokal begrenzte und vor allem saisonale Anfall des Rohstoffes wirkt sich jedoch nachteilig auf eine intensive Verwertung des Naturstoffes aus.

### Gras

Die Hauptbestandteile aller pflanzlichen Produkte, also Hemicellulose, Cellulose und Lignin, sind auch im Gras wiederzufinden. Die Anteile der einzelnen Stoffgruppen stellen sich im Vergleich zum Stroh oder gar zum Holz in anderen Verhältnissen dar. Das der Pflanze Festigkeit und Stützkraft verleihende Lignin ist in der frischen Grünpflanze nur in geringen Anteilen enthalten. Die größten Anteile fallen daher auf die Hemicellulose und die Cellulose, wobei die Hemicellulose die reaktive Komponente in der pflanzlichen Substanz ist. Weitere Be-

standteile sind Wasser, vielfältige Kohlehydrate, Fette und Eiweiße. Erntefrisches Gras enthält 80 bis 90 % Wasser. Die verbleibende Trockensubstanz besitzt 15 bis 25 % Proteine und 4 bis 5 % Fette. Die genannten Stoffe liegen in den Zellsäften der pflanzlichen Zelle in gelöster oder dispergierter Form vor [6]. In der Tabelle 2.4 sind ausgewählte Ergebnisse der Kurz- und Elementaranalyse des Grases aufgeführt.

**Tabelle 2.4:** Analysendaten für Wiesengras [7]

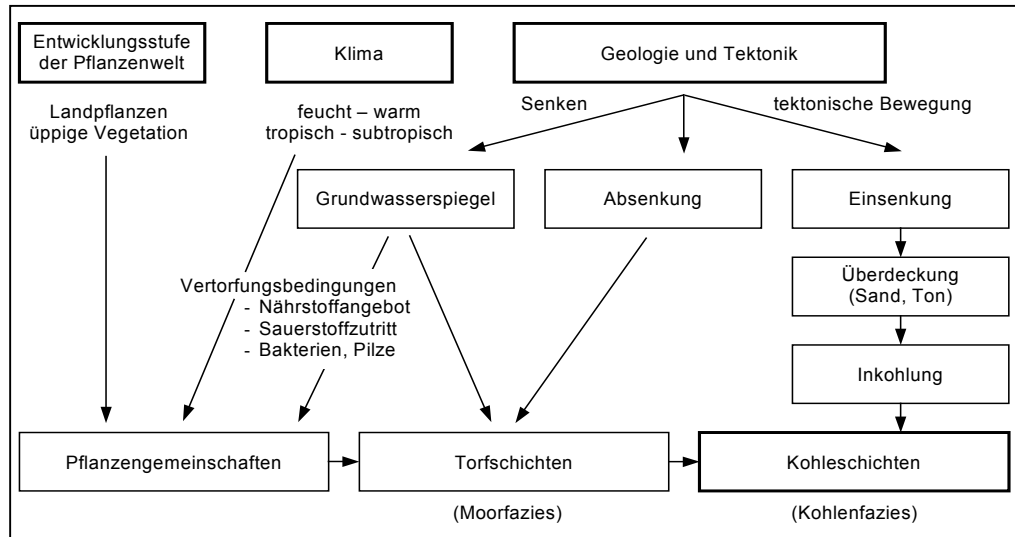
Kurzanalyse				Elementaranalyse		
Flüchtige Bestandteile		% (d)	64,10	C	% (daf)	48,74
		% (daf)	81,42	H	% (daf)	6,01
Aschegehalt	A	% (d)	21,27	N	% (daf)	2,84
Tiegelkoks		% (d)	34,01	O	% (daf)	42,03
		% (daf)	35,90	S	% (daf)	0,38

Gräser werden auf Grünland - bzw. Weideflächen oder speziell für die energetische Nutzung, z.B. auf Stilllegungsflächen, angebaut. Neben dem Graspotenzial aus der Landwirtschaft existiert dabei ein nicht unerhebliches Mengenaufkommen im Bereich der Landschaftspflege. Landwirtschaftlich anfallende Gräser werden derzeit hauptsächlich in Form von Grünschnitt oder als Heu zur Viehfütterung eingesetzt. Hinsichtlich der energetischen Grasverwertung werden derzeit prinzipiell zwei Verfahrenswege eingeschlagen. Das Gras wird entweder nach der Trocknung als Heu verbrannt, wobei aufgrund des hohen Alkali – und Chlorgehaltes große Verschlackungs-, Korrosions- und Emissionsprobleme auftreten. Aus diesem Grund wird der zweite Einsatzzweck des Grases für die Biogasproduktion zunehmend favorisiert.

Dass die Struktur und die Zusammensetzung des Grases auch und besonders eine stoffliche Nutzung rechtfertigt, zeigen Bemühungen der letzten Jahre, z.B. Fasern aus Gras herzustellen, die möglicherweise als Isolationsmaterialien, Rohstoff für Baumaterial und als Füllstoffe für Faserverbundwerkstoffe zum Einsatz kommen können [8]. Auch die Verwendung von Gras als Bindemittel für die Agglomeration schwer brikettierbarer Kohlen ist als positives und richtungsweisendes Beispiel für die Nutzung des stofflichen Potenzials eines nahezu immer und überall verfügbaren Rohstoffes zu nennen. Dass ein intensiver Aufschluss des Naturstoffes dafür notwendig ist, um die neuen Eigenschaften des Grases zu prägen, konnte bereits nachgewiesen werden [9].

## 2.1.3. Braunkohle

Die Weichbraunkohlen sind durch einen über Millionen von Jahren andauernden Inkohlungsprozess aus pflanzlichen Materialien entstandene Vielstoffgemische, deren chemische Zusammensetzung in starkem Maße von den pflanzlichen Ausgangsmaterialien und den Inkohlungsbedingungen abhängig ist. Die bei der Braunkohlenentstehung relevanten Einflussfaktoren und ablaufenden Prozesse veranschaulicht die Abbildung 2.4.



**Abb. 2.4:** Einflussfaktoren und Prozesse bei der Kohlenentstehung [10]

Die Vielzahl der in der Kohle enthaltenen chemischen Verbindungsgruppen werden in anorganische und organische Bestandteile unterteilt. Zu den anorganischen Bestandteilen in der Kohle gehören die Mineralien und das in der Kohle verschiedenartig gebundene Wasser. Man bezeichnet diese anorganischen Substanzen auch als Ballaststoffe der Kohle, da sie ihren Wert aus der Sicht der traditionellen Kohleverwertung mindern.

Zu den organischen Inhaltsstoffen der Braunkohle gehören:

- Wachse und Harze (werden als Bitumen zusammengefasst),
- Huminsäuren (freie und gebundene Huminsäuren),
- Restkohle (Humine, Polymerbitumina, Cellulose, Lignin u.a.). [3]

Man nimmt an, dass die organischen Bestandteile der Kohle aus Makromolekülen aufgebaut sind, die durch van - der - Waals – Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.



#### *Bitumen der Braunkohle*

Als Bitumen der Kohle werden in erster Linie Wachse und Harze des pflanzlichen Ausgangsmaterials bezeichnet, die aufgrund ihrer chemischen Resistenz während der Inkohlung keine bzw. nur geringfügige Veränderungen erfahren und sich in der Kohle angereichert haben. Einen Teil dieser chemisch beständigen Substanzen kann man makroskopisch als kleine Harzkügelchen in der Kohle verteilt erkennen. Der größere Teil ist jedoch homogen und feindispers in der Kohlesubstanz verteilt. Diese Bitumenbildner stammen hauptsächlich aus der äußeren Schutzschicht von Pollen, Sporen, Samenkörnern, Blättern bzw. Nadeln u.a..

Dass Braunkohlen unterschiedlicher Lagerstätten im Bitumengehalt stark variieren und welchen Einfluss die Wachse und Harze auf die Eigenschaften der verschiedenen Braunkohlen haben, wurde in der traditionellen Kohleforschung hinreichend nachgewiesen [3],[11]. Es wurde dort verstärkt der Einfluss des Bitumens auf das Brikettierverhalten der Braunkohle und die Qualität der entstandenen Braunkohlenbriketts untersucht. Des Weiteren ist das Bitumen die wichtigste Rohstoffbasis für die Schwel- und Extraktionstechnologien.

Für die weiteren Betrachtungen ist von Bedeutung, dass die mitteldeutschen Braunkohlen höhere Bitumengehalte aufweisen als die Kohlen der Lausitzer Reviere. Das resultiert aus dem unterschiedlichen Ausgangsmaterial bei der Entstehung der Kohlen. Während im mitteldeutschen Raum vorwiegend Laubbäume und Sträucher als Basis für die Inkohlung zur Verfügung standen, bestehen Lausitzer Braunkohlen hauptsächlich aus inkohlten Nadelhölzern und Koniferen. Die Bitumina der mitteldeutschen Braunkohlen bestehen aus 75 bis 80 % Wachsen, während die Bitumina der Kohlen aus dem Lausitzer Revier etwa 66 % Harze enthalten.

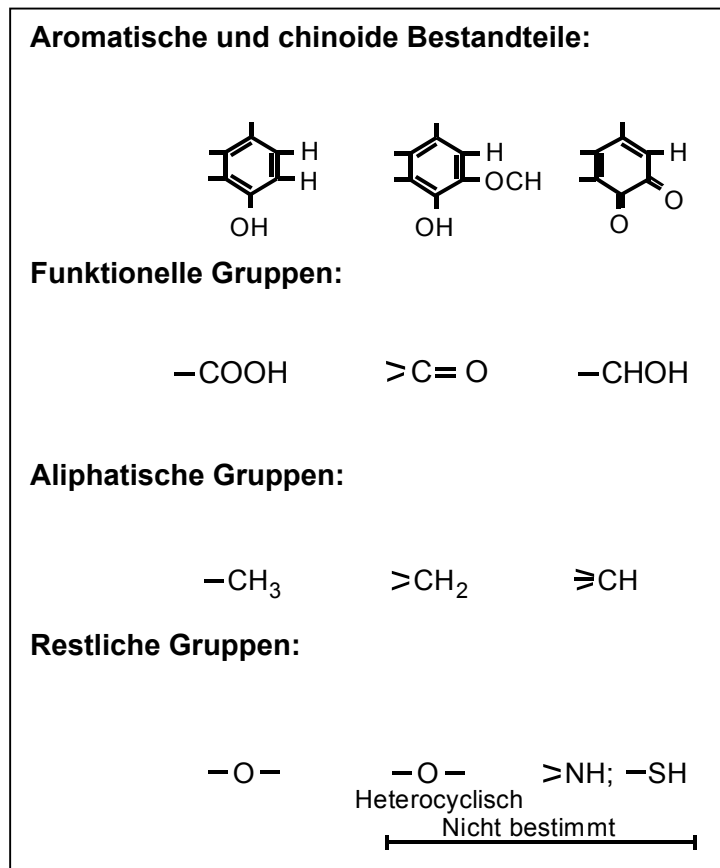
#### *Huminsäuren und Huminsubstanzen der Braunkohle*

Die Huminsäuren und die Humine stellen die eigentlichen Inkohlungsprodukte des prähistorischen Pflanzenmaterials dar und bilden den überwiegenden Anteil der Kohlesubstanz. Diese beiden Stoffgruppen sind deshalb bestimmend für das Veredlungsverhalten der Braunkohle. Je nach Inkohlungsgrad kommen sie in unterschiedlichen Mengen in der Kohle vor. Mit zunehmendem Inkohlungsgrad nimmt der Anteil der Huminsäuren ab und der Anteil an hochkondensierten Huminen zu. Weniger inkohlte Brennstoffe, wie Torf und jüngere Braunkohlen, haben bis zu 60 % Huminsäuren. Dagegen bestehen hochinkohlte Kohlen, z.B. Fettkohlen oder Anthrazit, fast ausschließlich aus Huminsubstanzen. Huminsäuren sind nach der Abtrennung aus der Kohle an der schwarzen Farbe und dem metallischen Glanz erkennbar. Diese Substanzen sind nach einer Trocknung sehr hart und lassen sich leicht pulverisieren.

Huminsäuren sind mehrbasische Säuren, die sich je nach Herkunft und Gewinnungsverfahren durch folgende Elementaranalyse auszeichnen:

Kohlenstoff:	54 bis 64 %
Wasserstoff:	3,3 bis 5,5 %
Sauerstoff:	30 bis 35 %
Stickstoff:	< 1%.

Die am Aufbau eines Huminsäuremoleküls beteiligten Atome sind zu fast 30 % in funktionellen Gruppen eingebaut. Die wichtigsten funktionellen Gruppen der Braunkohle zeigt die Abbildung 2.5.



**Abb. 2.5:** Strukturgruppen von entmineralisierter und entbituminierter Braunkohle [3]

Die Verknüpfung der Strukturelemente der Huminsäuren kann bisher nur anhand von Modellen dargestellt werden. Ein Strukturmodell für ein Huminsäuremolekül auf der Basis von Elementargruppen wurde von DRAGUNOW et. Al. entwickelt und ist in der Abbildung 2.6 dargestellt.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. Chemischer Aufbau und Eigenschaften von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen

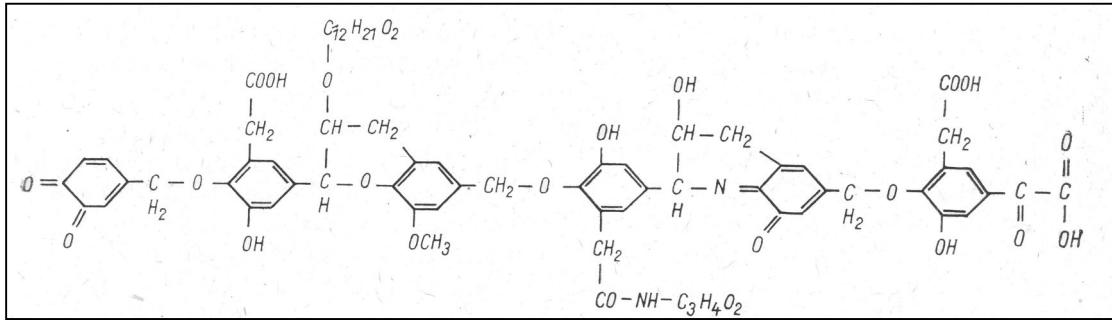


Abb. 2.6: Strukturmodell eines Huminsäuremoleküls nach DRAGUNOW [3]

Ein anderes hypothetisches Makromolekül für Braunkohlen wurde in den letzten Jahren von WOLFRUM vorgestellt (s. Abbildung 2.7).

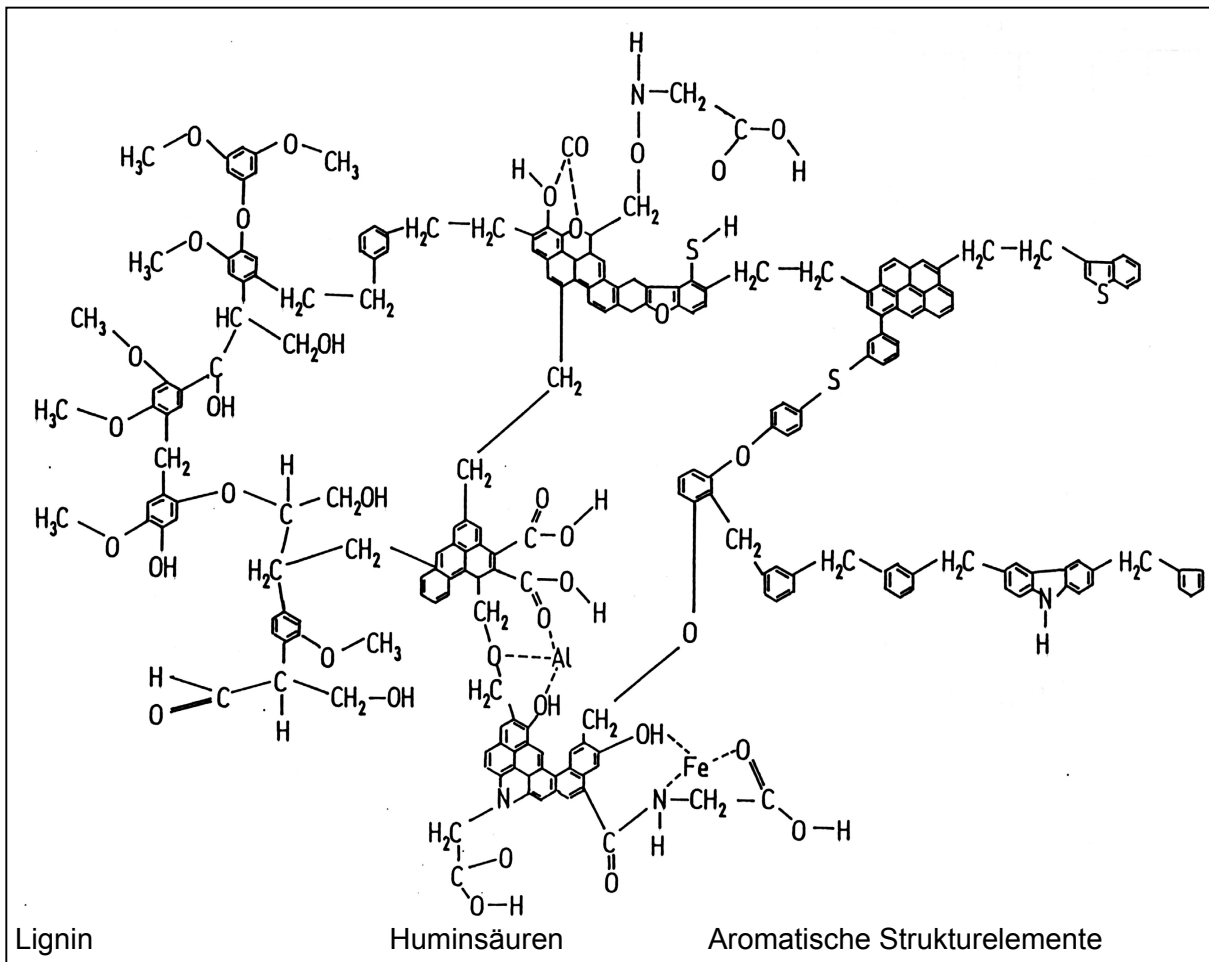


Abb. 2.7: Modell eines Braunkohlen – Makromoleküls (nach WOLFRUM) [12]

Die Humine der Braunkohle entstehen durch Molekülvergrößerung aus den Huminsäuren. Ihre chemische Charakterisierung ist schwer möglich, da sie weder in gebräuchlichen organischen und anorganischen Lösungsmitteln löslich sind, noch hydrolysiert werden können.

#### *Wasser*

Der Wassergehalt von Weichbraunkohlen variiert in Deutschland zwischen  $w = 45$  und  $62$  %. Der Anteil des Wassers in der Kohle ist sehr hoch und verringert den Gebrauchswert der Kohle beträchtlich. Die Wassermoleküle sind an der Kohlesubstanz unterschiedlich stark gebunden. Eine große Anzahl von Nebervalenzbindekräften, die von den Makromolekülen der Kohle ausgehen, bewirkt eine leicht erhöhte bis sehr intensive Bindung des Wassers an die Feststoffsubstanz der Kohle. Die feste Bindung ist möglich, da das Wasser ein starkes Dipolmoment besitzt. Die festeste Haftung des Wassers an der Kohlesubstanz basiert auf Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Weichbraunkohle insbesondere durch ihren hohen Sauerstoffgehalt von  $20$  bis  $27$  % mit den Wassermolekülen in einer außergewöhnlich hohen Zahl eingehen kann. Die direkt an der Kohle gebundenen Wassermoleküle binden außerdem durch Wasserstoffbrückenbindungen weitere Wassermoleküle, so dass eine Ausbildung von mehreren Schichten stattfindet.

#### *Mineralbestandteile*

Aus den anorganischen Bestandteilen der Kohle, die syngenetischen oder epigenetischen Ursprungs sind, entsteht durch den Verbrennungsprozess die Asche. Man unterscheidet dabei Bestandteile, die ohne Masseänderung in die Asche übergehen (z.B. Quarz) und Verbindungen, die entweder einem Masseverlust unterliegen (z.B. Karbonate, die  $\text{CO}_2$  abspalten) oder durch Reaktion mit Gasen eine Masseerhöhung erfahren haben (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  zu  $\text{CaSO}_4$ ). Aufgrund der Modifikation der mineralischen Kohlebestandteile bei der Verbrennung lässt sich deshalb aus dem Anteil und der Zusammensetzung der bei der Verbrennung entstandenen Asche nur indirekt auf den nominellen Mineralstoffgehalt der Braunkohle schließen.

Die Asche der Braunkohle wird aus den folgenden Komponenten gebildet:

- Asche, die aus den Elementen entsteht, die chemisch in die Kohlestruktur eingebunden sind,
- Asche, die aus den syn- und epigenetischen in die Kohle eingelagerten Mineralien entsteht.

Der Aschegehalt  $A$  der Braunkohle wird in Prozent (bezogen auf die feuchte bzw. wasserfreie Brennstoffprobe) oder als Aschezahl ( $\text{g Asche} / \text{MJ Heizwert}$ ) angegeben. Die Braunkohlen lassen sich entsprechend ihrem Aschegehalt in fünf Klassen von „normaler Kohle“ ( $A < 6$  %) bis „außerordentlich aschereiche Kohle“ ( $A > 30$  %) einteilen. [3], [11]

Es ist zu erwarten, dass der Aschegehalt und die –zusammensetzung verschiedener Braunkohlen für die Verwendung aktivierter Braunkohlen als Sorptionsmittel eine bedeutende Rolle

spielen. Es ist bekannt, dass sich ostelbische Braunkohlen fast immer durch einen niedrigeren Aschegehalt auszeichnen, als westelbische.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Lignin der ehemaligen Pflanzen während des Inkohlungsprozesses durch partielle Abbauprozesse und durch Reaktionen mit den Zersetzungsprodukten der übrigen Pflanzenbestandteile eine erhebliche strukturelle Veränderung erfahren hat. Der größte Teil der organischen Bestandteile der Weichbraunkohlen hat aber trotz dieser Modifikationen einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie das natürliche Lignin. Diese Verwandtschaft verdeutlicht der Vergleich der Strukturmodelle für das Lignin (s. Abbildung 2.3) und die Braunkohle (s. Abbildung 2.7). Beide Rohstoffe bestehen aus Aromatenbausteinen, die durch kurze aliphatische Brücken miteinander verbunden sind. Bei der Braunkohle ist lediglich ein Teil der aromatischen Molekülbausteine durch den Abbau von aliphatischen Brückenstrukturen stärker kondensiert.

Für Braunkohlen ist außerdem charakteristisch, dass durch den langen Inkohlungsprozess aus den ursprünglich definierten Pflanzeninhaltsstoffen ein neues Stoffgemisch aus sehr unterschiedlichen makromolekularen Verbindungen entstanden ist. Diese neuen Stoffe sind mit anorganischen Bestandteilen und mit den beständigen Wachsen und Harzen vermischt. Die Weichbraunkohle ist trotz ihrer Heterogenität ein Rohstoff geblieben, dessen Eigenschaften dominierend durch die des ehemaligen Lignins geprägt werden. Sie hat gegenüber dem natürlichen Lignin den Vorteil, dass sich in ihr Wachse und Harze angereichert haben, die nahezu unverändert vorliegen. Darüber hinaus besitzt die Weichbraunkohle im Gegensatz zum nativen Lignin einen hohen Anteil an Carboxylgruppen und anderen funktionellen Gruppen, die nach einem entsprechenden Aufschluss z.B. für Sorptionsprozesse ausgenutzt werden können. [13]

Es wurden im Jahr 2002 in Deutschland 181,8 Mio. t Braunkohle gefördert, die zu etwa 90 % der Wärme- und Stromerzeugung zugeführt wurden. Die Veredlungsprodukte der Braunkohle in Form von Briketts (1,553 Mio. t), Brennstaub (2,657 Mio. t), und Wirbelschichtkohle (0,548 Mio. t) wurden ebenfalls ausschließlich energetisch genutzt. Lediglich der Herdfenkoks (0,184 Mio. t) wird vorrangig als Sorptionsstoff eingesetzt und erfährt somit eine stoffliche Nutzung. (Quelle: Bundesverband Braunkohle; Stand 21.02.2003). In dem Naturstoff Braunkohle steckt aber mehr als nur ein hoher Heizwert, sondern eine Vielzahl von positiven Eigenschaften, die bei der Verbrennung völlig ungenutzt bleiben. Darüber hinaus nehmen die Absatzmengen der traditionellen Veredlungsprodukte, vor allem die der Briketts, immer weiter ab, so dass es zweckmäßig ist, neue Einsatzgebiete für die Braunkohle zu erforschen, in denen das gesamte Potenzial dieses wertvollen Rohstoffes weitestgehend ausgenutzt werden kann.

#### 2.1.4. Braunkohlenxylit

Unter dem Begriff *Braunkohlenxylit* werden Reste von ehemaligen Hölzern in Form von Wurzelstubben, Stamm- und Zweigresten verstanden, die bei der Inkohlung zwar eine Strukturveränderung erfahren haben, deren ursprüngliche Holzstruktur jedoch noch deutlich erkennbar ist. Diese Holzreste sind ein deutlicher Beweis dafür, dass die Kohlenflöze aus einer Sumpfwaldflora entstanden sind. In Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad eines Kohlenflözes können diese Holzreste noch sehr gut erhalten sein, wie dies bei den jüngeren Weichbraunkohlen der Fall ist. Mit zunehmender Inkohlung wird die Holzstruktur mehr und mehr unkenntlich, so dass sie bei Steinkohlen makroskopisch nur sehr selten erkennbar geblieben ist.

Es lassen sich mit steigendem biochemischen Inkohlungsgrad die in der Tabelle 2.5 beschriebenen Humifikationsstufen (Zersetzungsgrade) des Xylits mit charakteristischen Merkmalen abgrenzen. Zwischen den einzelnen Xylitvarietäten ist aufgrund der fließenden Übergänge eine scharfe Trennung nicht möglich.

Es ist aus der Tabelle zu entnehmen, dass die Struktur und die Eigenschaften des Xylits, genauso wie bei der detritischen Weichbraunkohle, in hohem Maße vom Inkohlungsgrad des Kohlenflözes abhängig ist. Eine wechselnde Vielzahl von organischen Verbindungen, die in die Hauptstoffgruppen Cellulose, Lignin, Bitumen, Harze, Wachse und Humusverbindungen unterteilt werden können, sind an der Zusammensetzung des Xylits beteiligt. Die Elementarzusammensetzung eines Braunkohlenxylits ist mit der eines Lignins vergleichbar, was LISSNER und GÖBEL nachweisen konnten [14]. Die Rohstoffe Holz und Xylit unterscheiden sich jedoch in der Verknüpfung der Elementarbestandteile. Während in einem rezenten Holz etwa 73 % Cellulose und Hemicellulose enthalten sind, fand während des Inkohlungsprozesses eine deutliche Anreicherung des Lignins im Xylit statt, die mit einem bakteriellen Abbau der Cellulosesubstanzen einhergeht.

Die Xylitvorkommen sind nicht nur vom Inkohlungsgrad der Kohlenflöze, sondern auch von den Inkohlungsbedingungen abhängig und variieren daher zwischen den einzelnen Lagerstätten. Es ist bekannt, dass in den Kohlenlagerstätten des mitteldeutschen Raumes deutlich geringere Xylitanteile zu finden sind, als dies in den Revieren der Lausitz der Fall ist. Der Xylitgehalt der jungtertiären Weichbraunkohlen im Niederlausitzer Lagerstättenrevier variiert in den gegenwärtig abgebauten Lagerstätten zwischen etwa 5 und 13 %. In den Lagerstätten der Lausitzer Reviere wird mit der Braunkohle zu etwa 60 bis 70 % Faserxylit gefördert.

**Tabelle 2.5:** Xylitvarietäten und deren charakteristische Eigenschaften [14]

Xylitvarietät	Charakteristik	
<b>Mumifiziertes Holz</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- geringfügige Veränderungen gegenüber rezenten Hölzern,</li> <li>- hohe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Eingriffe,</li> <li>- splittrig brechende Stücke, welche die nahezu völlig unversehrte Holzstruktur erkennen lassen (teilweise noch Rindenbestandteile erkennbar),</li> <li>- Unversehrtheit der Pflanzenzellen konnte auch mikroskopisch nachgewiesen werden,</li> <li>- diese bedingt ein hohes Porenvolumen, da die Zellinhaltsstoffe abgebaut worden sind,</li> <li>- hoher Anteil an Cellulose, die keiner bakteriellen Beeinflussung unterlag,</li> <li>- z.T. hoher Harzanteil</li> </ul>	<b>Faserxylit</b> (60 bis 70 % des Xylitaufkommens in der Lausitz)
<b>Cellulosereicher Xylit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fasrig, spaltendes Material,</li> <li>- elastisches Verhalten der Einzelfasern gegenüber jeglicher mechanischer Beanspruchung, beliebige Deformation ohne Bruch ist möglich,</li> <li>- bei mechanischer Beanspruchung oder nach der Lufttrocknung erfolgt Spaltung zu meist sehr hellen, bandförmigen Faserbündeln („Affenhaar“),</li> <li>- makroskopisch und analytisch nachgewiesener hoher Celluloseanteil,</li> <li>- Innenkapillarvolumen hat sich gegenüber dem mumifizierten Holz deutlich verringert</li> </ul>	
<b>Cellulosearmer Xylit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- deutlich veränderte Holzstruktur, Celluloseabbau hat stattgefunden,</li> <li>- Celluloseanteil jedoch noch bis zu 20 %, selten darüber,</li> <li>- Kurzbrüchigkeit als charakteristische Eigenschaft,</li> <li>- Bruchflächen erscheinen kurzsplittrig bis eben,</li> <li>- gelb- bis schwarzbraune Färbung,</li> <li>- weitere Verminderung des Innenkapillarvolumens</li> </ul>	
<b>Strukturxylit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gefügebestandteile, welche die physikalische Struktur des Holzes noch erkennen lassen, stofflich aber schon als Braunkohle anzusehen sind,</li> <li>- Unterscheidung in hellen und dunklen Strukturxylit,</li> <li>- nur noch unbedeutender Cellulosegehalt,</li> <li>- tiefgreifende stoffliche Umbildung des Lignins, mechanische und stoffliche Auflösung des Holzgewebes hat ihren fortgeschrittensten Zustand erreicht,</li> <li>- weiche, kurzbrüchige Materialien sind entstanden</li> </ul>	
<b>Doppleritischer Xylit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr problematischer Gefügebestandteil der Braunkohlen,</li> <li>- mehr oder weniger vollständige Vergelung der Zellgerüstsubstanz bewirkt ein von den anderen Xylittypen abweichendes mechanisches Verhalten</li> </ul>	

Es ist bekannt, dass das Vorkommen von langfasrigen bis grobstückigen Xyliten bei der Förderung und der Weiterverarbeitung der Braunkohle Schwierigkeiten mit sich bringt. Die Festigkeit der Xylitfasern bedingt schlechte Zerkleinerungseigenschaften und ruft meist Störungen in den Kohleaufbereitungsaggregaten hervor. Für die Herstellung von Brennstaub oder qualitativ hochwertigen Braunkohlenbriketts sollte der Braunkohlenxylylit deshalb zukünftig durch Zerkleinerung und Siebklassierung von der Kohlegrundmasse abgetrennt werden. Mit zunehmendem Xylitanteil in der abgebauten Braunkohle ergibt sich verstärkt die Notwendigkeit, neue und ökonomisch vorteilhafte Einsatzgebiete für den Faserxylylit zu erkunden.[14]



## 2.2. Grundlagen der Aktivierung

### 2.2.1. Reaktivität und Aktivierung

Unter der *Reaktivität* eines Feststoffes wird seine Fähigkeit und sein Bestreben verstanden, aufgrund von freien, nicht abgesättigten Bindungspotenzialen Reaktionen mit ein und demselben Stoff oder mit anderen Stoffen einzugehen. Diese Reaktivität wird allein durch gestörte Ladungsgleichgewichte in der Stoffstruktur verursacht und ist in ihrer Stärke maßgeblich von der Anzahl, der Verteilung und der Intensität von Defektstellen in der Molekülstruktur abhängig. Nahezu jeder in der Natur vorkommende Stoff besitzt aufgrund verschiedener Einflussfaktoren Fehlorderungen in seiner Gefüge- und Molekülstruktur, die vom idealen Kristallaufbau abweichen und die *natürliche Reaktivität* dieses Stoffes ausmachen [15]. Die Gitterdefekte werden auf der Grundlage ihrer räumlichen Ausdehnung klassifiziert (Tabelle 2.6).

**Tabelle 2.6:** Klassifizierung von Gitterdefekten [16]

Art des Defektes	Räumliche Ausdehnung	Charakteristik
<b>Punktdefekte</b>	Atomare Abmessungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- unbesetzte Gitterplätze,</li> <li>- Zwischengitteratome,</li> <li>- chemische Verunreinigungen,</li> <li>- elektronische Baufehler</li> </ul>
<b>Liniendefekte</b>	Eindimensional	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stufen- und Schraubenversetzungen</li> </ul>
<b>Flächendefekte</b>	Zweidimensional	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stapelfehler,</li> <li>- Kleinwinkelkorngrenze,</li> <li>- Zwillingsgrenzen,</li> <li>- Oberflächen des Stoffes</li> </ul>
<b>Volumendefekte</b>	Dreidimensional	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bereiche mit stark fehlgeordneter amorpher Struktur,</li> <li>- Poren</li> </ul>

Die natürliche Reaktivität eines Feststoffes kann durch gezielte Beanspruchung, z.B. mechanische Zerkleinerung des Stoffes, erhöht werden. Man spricht dann von einer *Aktivierung*, bei der die Gitterbausteine aus dem Ladungsgleichgewicht verschoben werden und zusätzliche Defektstellen durch Abspaltung von Ladungen erzeugt werden. Die Ursache für die Zunahme der Aktivität des Feststoffes ist der gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand erhöhte Energieinhalt, der zur Entstehung von instabilen Zuständen führt. Die Art und die Konzentration der dabei erzeugten Defekte bestimmen den thermodynamischen Zustand des aktivierten Festkörpers. Zur Beschreibung des thermodynamischen Zustandes nach erfolgter Aktivierung können thermodynamische Störfunktionen genutzt

werden, die sich als Differenz der Funktionen des aktivierten Zustandes (gekennzeichnet mit s) und des Gleichgewichtszustandes (gekennzeichnet mit \*) ergeben [16], [17], [18].

$$H_T^s = H_T^* - H_T = (H_0^* - H_0) + \int_0^T (c_p^* - c_p) dT + H_p^* - H_p \quad (3)$$

H..... Enthalpie  
 c<sub>p</sub>..... spezifische Wärmekapazität  
 H<sub>p</sub>..... Enthalpie eines isothermen Phasenüberganges

$$S_T^s = S_T^* - S_T = S_0^* + \int_0^T (c_p^* - c_p) d \ln T + H_p^*/T_p^* - H_p/T_p \quad (4)$$

S..... Entropie  
 T<sub>p</sub>..... Temperatur eines isothermen Phasenüberganges

$$G_T^s = G_T^* - G_T = (H_0^* - H_0) - T \cdot S_0^* + \int_0^T (c_p^* - c_p) dT - T \cdot \int_0^T (c_p^* - c_p) d \ln T + H_p^* - H_p + T \cdot H_p^*/T_p^* - T \cdot H_p/T_p \quad (5)$$

G..... Freie Enthalpie

### 2.2.2. Möglichkeiten der Aktivierung von Feststoffen

Um einen im Gleichgewichtszustand befindlichen Feststoff in ein reaktives Produkt mit einer hohen Bindungsaffinität zu anderen Stoffen zu überführen, bieten sich zahlreiche Aktivierungsverfahren an. Eine Auswahl der wichtigsten Aktivierungsmechanismen ist in der Tabelle 2.7 zusammenfassend dargestellt.

Ein häufig genutztes und insbesondere für anorganische Feststoffe ausführlich untersuchtes Verfahren der Aktivierung ist die Intensivzerkleinerung. Sie wird als *mechanische Aktivierung* von Feststoffen bezeichnet. Einen ähnlich hohen Stellenwert bei der Erzeugung von reaktiven Stoffen nimmt die *thermische Aktivierung* ein, die auch in Kombination mit Zerkleinerungsprozessen durchgeführt werden kann. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl weiterer Verfahren, die die Erhöhung der Reaktivität von Feststoffen zum Ziel haben, deren technische Bedeutung aber geringer als die der thermischen und mechanischen Aktivierung ist. Die Aktivierung von Feststoffen kann bei hoher Intensität der Zerkleinerung und/oder bei starker Erwärmung der Stoffe gleichzeitig durch z.B. Dehydratationen, Dehydroxilierungen, Modifikationswechsel oder partielle Schmelzphasenbildungen verstärkt werden.

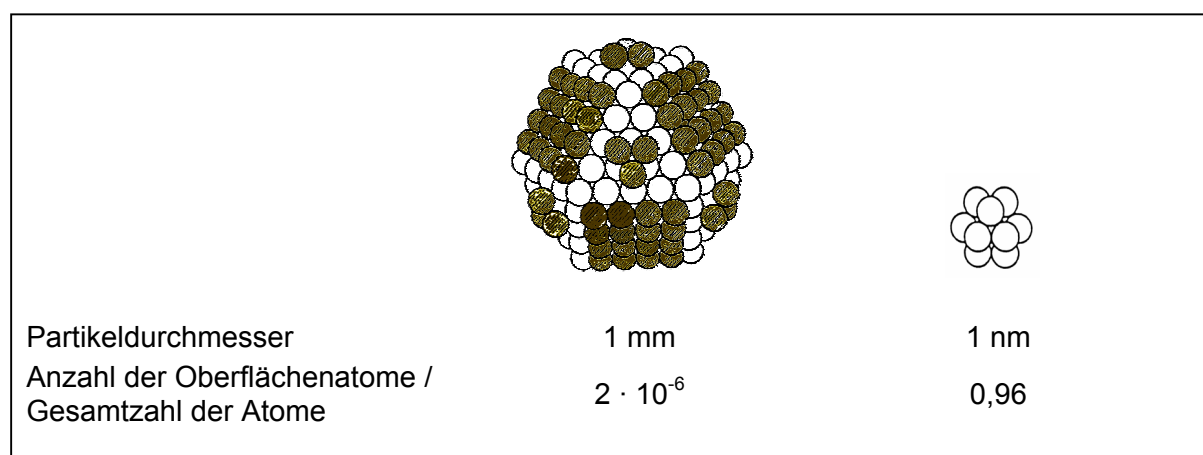
Da in dieser Arbeit vorrangig das Potenzial der mechanischen Beanspruchung für die Herstellung reaktiver biostämmiger Rohstoffe genutzt werden soll, wird nachfolgend auf die wichtigsten Grundlagen dieser Verfahrensvariante eingegangen.

**Tabelle 2.7:** Möglichkeiten der Aktivierung von Feststoffen [15]

Verfahren	Erreichbare Effekte
<b>Intensivverkleinerung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erzeugung von hohen Feinheiten und Aufrauungen</li> <li>- Erzeugung von Punkt- und Liniendefekten</li> <li>- Entstehung amorpher Strukturen</li> </ul>
<b>Thermische Behandlung</b> (allein oder in Kombination mit der Intensivverkleinerung)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lockerung von Anziehungskräften bis hin zur Abspaltung von Elektronen</li> <li>- Intensivierung der Atomschwingungen, Vergrößerung der Gitterabstände bis hin zu Platzwechsellvorgängen</li> <li>- Stärkere Bewegung von Molekülkomplexen führen zu Brüchen und Abspaltungen von Molekülteilen</li> <li>- Auftreten von Mikroschmelzen</li> <li>- partielle Verdampfung möglich</li> </ul>
<b>Reibung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erwärmung des Feststoffes</li> <li>- Erreichen des plastischen Zustandes</li> <li>- Einleitung von Umordnungsprozessen</li> </ul>
<b>Modifikationswechsel</b> (reversibel oder irreversibel)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Änderung der chemischen Zusammensetzung</li> <li>- Umordnungen, Volumenänderungen, Dichteänderungen führen zur Reaktivitätserhöhung</li> </ul>
<b>Dehydratation</b> (Kristallwasserabspaltung)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stoffänderungen</li> <li>- Entstehung von Löchern in der Molekülstruktur</li> </ul>
<b>Dehydroxilierung</b> (Abspaltung von OH-Gruppen)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aufbrechen chemischer Bindungen</li> </ul>
<b>Phasenumwandlung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Änderung von Aggregatzuständen</li> <li>- Einstellung von Spannungen, Umordnungsprozesse</li> </ul>
<b>Thermische Zersetzung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- stoffliche Änderung</li> <li>- freie Bindungen bewirken die Entstehung reaktiver Stoffe</li> </ul>
<b>Partielle Schmelzphasenbildung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erwärmung von Oberflächen</li> <li>- im Bereich der Mikrorauigkeiten liegen Schmelzen vor</li> </ul>
<b>Partielles Verdampfen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Partialdruckveränderungen durch Erwärmung</li> </ul>
<b>Partielles Herauslösen von Atomen (Anätzen)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Störungen, Spannungen, Versetzungen</li> <li>- Stoffumwandlungen</li> </ul>
<b>Einbau von Fremdatomen oder -molekülen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gitterstörungen, Spannungen, Versetzungen</li> <li>- kann gezielter oder ungewollter Effekt sein</li> </ul>

### 2.2.3. Mechanische Aktivierung von Feststoffen

Unter *mechanischer Aktivierung* wird nach SMEKAL die Gewinnung aktiver Festkörper durch Einwirkung mechanischer Kräfte verstanden [19]. Infolge mechanischer Beanspruchung von Stoffen bei hoher Energiedichte, wie sie z.B. bei Zerkleinerungsprozessen (insbesondere der Feinstmahlung) auftritt, kommt es zu energetischen Störungen des atomaren und molekularen Gefüges durch Zunahme atomarer Fehlstellen, Gitterdeformationen, Aufbrechen von Bindungen, Bildung von freien Radikalen und freien Elektronen, Zunahme von Versetzungen u.a. Diese Störungen äußern sich in einer Erhöhung der chemischen Reaktionsfähigkeit. Die mechanische Aktivierung umfasst somit die Teilchenzerkleinerung, die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und die komplexe Änderung der Struktur der Festkörper sowohl im Mikro- als auch im Makrobereich [20]. Dass mit abnehmender Partikelgröße die Zahl der Oberflächenatome und somit der reaktiven Zentren im Partikel steigt, veranschaulicht die Abbildung 2.8.



**Abb. 2.8:** Zunahme des Verhältnisses von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl der Atome infolge Zerkleinerung [15]

Von mechanischer Aktivierung wird deshalb gesprochen, weil bei diesen Vorgängen die freie Energie bzw. freie Enthalpie der Festkörper ansteigt. Der Einfluss der mechanischen Aktivierung auf die Festkörper ist insbesondere an der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Sorptionsvorgängen, Sinterprozessen, Lösereaktionen u.a. erkennbar.

Von großer praktischer Bedeutung ist des Weiteren der Tatbestand, dass bei der mechanischen Aktivierung von Feststoffen durch intensive Zerkleinerung immer parallel zur Entstehung von Gitterstörungen auch Ausheilungsprozesse stattfinden, die den Zuwachs an Reaktivität verringern bzw. sogar eine Verringerung der Reaktivität zur Folge haben können. Dieser Verbrauch an Reaktivität kann beim Mahlen von pulverförmigen Stoffen z.B. durch Agglomeration oder Rekrystallisation entstehen [21]. Gerade geschaffene freie Bindungen werden wieder abgesättigt. Außerdem sind Reaktionen des aktivierten Stoffes mit anderen Komponenten im Mahlraum (z.B. Wasser, Wasserdampf, Gasen, Dämpfen oder Stäuben)

möglich. Für verschiedene Mahlgüter wurden sogar Aktivierungsverläufe in Abhängigkeit von der Mahldauer ermittelt, die einzelne oder mehrere Maxima oder Minima aufwiesen. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Aktivität des Feststoffes während der Beanspruchung deutlich zu- oder abnehmen kann. Zahlreiche Beispiele in der Literatur belegen diese Theorie [22], [23].

Es wird demnach eine maximale Aktivierung eines Stoffes dann erreicht, wenn sich ein Gleichgewicht zwischen den neu entstehenden Gitterstörungen und den Ausheilungsprozessen einstellt. Dieser Punkt ist nicht nur stoffspezifisch, sondern in entscheidendem Maße vom Zerkleinerungsaggregat, von den Zerkleinerungsbedingungen, der Mahlatmosphäre sowie insbesondere von der Zerkleinerungsdauer abhängig.

Zahlreiche Untersuchungen und die daraus gewonnenen Erfahrungen haben gezeigt, dass für die Erzeugung bestimmter Aktivitätszustände der verschiedensten Feststoffe nahezu alle Aggregate der Fein- und Feinstzerkleinerung zur Anwendung kommen können. Es haben sich laut Literatur Kugelmühlen, Schwingmühlen, Planetenmühlen, Rührwerkskugelmühlen, Wälzmühlen, Desintegratoren und Strahlmühlen für die Aktivierung zumeist anorganischer Produkte bewährt [22], [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30]. Bei den weiteren Betrachtungen soll besonderes Augenmerk auf die in Schwingmühlen, Wälzmühlen und Schlagnasenmühlen ablaufenden Prozesse gelegt werden, da diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

Die in den Zerkleinerungsmaschinen ablaufenden Beanspruchungs- und Energieübertragungsvorgänge bestimmen im Zusammenhang mit den Stoffeigenschaften der Mahlgüter die erreichbaren Stoffveränderungen. Ziel der bei der mechanischen Aktivierung angewandten mechanischen Beanspruchung ist es, die aufgewendete Energie maximal in Formänderungsarbeit umzuwandeln und dabei die Elastizitätsgrenze der Stoffe zu überschreiten, um Strukturveränderungen zu erreichen. Hauptbeanspruchungsarten sind dabei Druck, Schlag, Prall und Scherung. Für die Übertragung der Energie in der Mühle sind

- das Verhältnis von Mahlkörpermasse zu Mahlgutmasse,
- die Beanspruchungszahl (wird durch die Häufigkeit und die Zeit der Beanspruchung bestimmt) und
- die mittlere Beanspruchungsgeschwindigkeit

von Bedeutung.

Bei Schwingmühlen und Wälzmühlen ist die *Beanspruchungsintensität* direkt vom Verhältnis Mahlkörpermasse zu Mahlgutmasse abhängig [31].

Ein wichtiges Kriterium für die Wirksamkeit der Mahlaggregate ist die *Beanspruchungszahl*, die bei der Schwingmühle und der Wälzmühle durch die Drehzahl und die Mahldauer bzw. bei kontinuierlichem Betrieb durch die mittlere Verweilzeit des Mahlgutes in der Mühle bestimmt wird [31]. Bei einer Schlagnasenmühle mit in der Regel einmaligem Durchgang des

Mahlgutes sind für die Bestimmung der Beanspruchungszahl die Mahlraumgeometrie, Anzahl und Anordnung der Prallelemente, die Anwesenheit und Gestaltung von Siebeinsätzen, die Mahlgutaufgabe u.a.m. von Bedeutung.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften aktivierter Stoffe werden unterschiedliche physikalische und chemische Messverfahren eingesetzt. Die wichtigsten Verfahren sind die Lösungskalorimetrie und die Differentialthermoanalyse zur quantitativen Bestimmung der Störungsenthalpien. Weitere Analysenmethoden, wie z.B. spektroskopische Verfahren, magnetische Messungen, Sedimentationsanalyse, Dichtebestimmungen, mikroskopische Verfahren, reaktionskinetische Messungen oder die Analyse elektronischer Defekte, sind ebenfalls für die komplexe Charakterisierung der Stoffeigenschaften anwendbar [16], [32], [33]. Besonders aussagekräftige und einfache Kriterien für die Beschreibung der Aktivierungserfolge sind die *Teilchengrößenveränderungen* und die *Veränderungen der BET – Oberflächen* in Abhängigkeit von der Aktivierungsintensität. Darüber hinaus ist die Reaktivität sehr gut nachweisbar anhand des *Sorptionsvermögens* aktivierter Stoffe. Auf die drei letztgenannten Kenngrößen stützen sich deshalb vorrangig die durchgeführten Untersuchungen zur Aktivierung biostämmiger Rohstoffe. Für ausgewählte Versuche wurde auch die Bestimmung des *Zeta – Potentials* als Nachweis der Aktivierung genutzt.

Die bisher getroffenen Aussagen bezogen sich hauptsächlich auf die *trockene Fein – und Feinstzerkleinerung* von Feststoffen. Darüber hinaus besteht aber auch die Möglichkeit, Produkte, die als Suspensionen vorliegen oder weiterverarbeitet werden, einer *Nasszerkleinerung* zu unterziehen. Im Gegensatz zur Trockenzerkleinerung ist bei der *Nassaufschlussmahlung* die das Mahlgut einschließende Phase eine Flüssigkeit.

Durch die Nasszerkleinerung können bestimmte Qualitätseigenschaften überhaupt erreicht oder weiter gesteigert werden. Als Beispiele seien an dieser Stelle

- die Verbesserung optischer Eigenschaften von Pigmenten,
- die Verbesserung von Aufzeichnungseigenschaften von Datenträgern,
- die Erhöhung der Lagerstabilität von Dispersionen und Suspensionen,
- die Erhöhung der Reaktivität von dispersen Feststoffen durch größere Oberfläche und mechanische Aktivierung und
- die Erhöhung der Sinteraktivität von keramischen Werkstoffen

genannt.

Diese Eigenschaften werden wesentlich durch Dispersitätsgrößen, insbesondere die Partikelgröße beeinflusst [34]. Die Nassmahlung ist im allgemeinen sehr viel effizienter als die Trockenmahlung. Bei der Nasszerkleinerung können z.B. in vielen Fällen feinere Korngrößenpektren erzielt werden. Signifikante Vorteile des Nassmahls sind gegenüber der Trockenmahlung die deutlich reduzierte Agglomerationsneigung während des Mahlprozesses (1 : 6) und die hohe Dispersionswirkung [35]. Darüber hinaus bewirkt die als Mahlhilfsmittel

eingesetzte Flüssigkeit (z.B. Wasser) die Ausbildung von Hydrathüllen, die Reaktionen der aktivierten Feststoffpartikel untereinander vermeiden oder verstärken. Des Weiteren ist es von großem Vorteil für nachfolgende Reaktionen, wenn die neu erzeugten Bindungspotenziale sofort mit Hydrathüllen statt mit Gasmolekülen abgesättigt werden. Angelagerte Gasmoleküle würden nachfolgende Reaktionen behindern. Dieser Effekt kann als Konservierung der Reaktivität bezeichnet werden. Weitere Vorteile der Anwesenheit von Flüssigkeiten im Mahlraum sind in einem geringeren Energieverbrauch und einer höheren Mahlleistung gegeben. Grundsätzlich können die Mühlen für die Nassaufschlussmahlung in Typen mit und ohne Mahlhilfskörper unterschieden werden. Nasszerkleinerungssysteme mit losen Mahlkörpern sind die klassische Kugelmühle, die Rührwerks-, Ringspalt- und Schwingmühle.

Die in Nassmahlsystemen wirksame Druck-/Schubbeanspruchung ist abhängig von der Viskosität der Mahlsuspension und dem Schergefälle zwischen den Mahlkörpern und der Suspension. Die Viskosität selbst wird durch die Faktoren Suspensionsmedium, Konzentration und Feinheit des Feststoffes direkt beeinflusst. Dementsprechend ändert sich die Viskosität während des Mahlvorganges kontinuierlich. Neben der Viskosität bestimmen Stoffeigenschaften wie die Korngröße, die Kornfestigkeit sowie Betriebsparameter wie die Umdrehungszahl, die Mahlkörperfüllung als Funktion von Masse, Durchmesser und Dichte das Mahlergebnis. Mit abnehmender Partikelgröße wird die Zufuhr der erforderlichen Zerkleinerungsenergie an die Einzelpartikel erschwert. Demzufolge muss bei Mahlvorgängen eine hohe Energiedissipation bzw. ein hoher partikelspezifischer Energieeintrag gewährleistet sein, was durch eine hohe Mahlkörperdichte, Kollisionsdichte und – rate und eine möglichst gute Fließfähigkeit des Mahlgutes zu realisieren ist [35].

Bisherige Untersuchungen schilderten häufig die Wirksamkeit von Nassmahlsprozessen bei der Aktivierung von anorganischen Feststoffen [36]. Es ist zudem zu erwarten, dass besonders bei der Nassmahlung von organischen Substanzen außer dem eigentlichen Zerkleinerungsvorgang auch Quell- und Löseprozesse ablaufen, die sich nicht nur auf die erreichbare Feinheit der Teilchen, sondern besonders auf die Reaktivität des aufgeschlossenen Produktes auswirken.

#### 2.2.4. Einlagerung reaktiver Substanzen in einer Trägermatrix

Die Vielfalt der traditionellen Aktivierungsverfahren wurde bereits dargestellt, wobei der thermischen und der mechanischen Aktivierung die größte technische Bedeutung zukommt. Die klassischen Aktivierungsverfahren sollen in dieser Arbeit um eine technisch interessante Variante für die Herstellung reaktiver Stoffsysteme erweitert werden. Es handelt sich dabei weniger um die eigentliche Erhöhung der Reaktivität fester Stoffe, sondern vielmehr um die Erhaltung bzw. Konservierung reaktiver Zonen für anschließende Prozesse, z.B. Adsorption oder chemische Reaktionen.

Dass die Reaktivität eines Stoffes nach dem eigentlichen Aktivierungsvorgang schnell wieder abnehmen kann, liegt in den stattfindenden Ausheilungsprozessen, in der Affinität des aktivierten Stoffes zum umgebenden Medium und daraus resultierenden Reaktionen begründet. Oftmals kann nur ein Teil der durch mechanische Aktivierung erzielten Reaktionsfähigkeit für gezielte Umwandlungsreaktionen, Sorptionsprozesse, Lösereaktionen oder Sinterprozesse genutzt werden. Bisher werden derartige Defizite erfolgreich durch das gleichzeitige Ablaufen von Aktivierungsprozessen und chemischen Reaktionen ausgeglichen. Es konnte nachgewiesen werden, dass einige Mühlenarten als Reaktoren einsetzbar sind und als sogenannte Mechanoreaktoren die Transformation von mechanischer Energie zur Erzeugung neuer Stoffqualitäten ermöglichen [25]. Auf diese Art und Weise kann sicher gestellt werden, dass die Reaktivität der Feststoffe nahezu verlustfrei für chemische Umsetzungen ausgenutzt werden kann.

Ein weiterer Nachteil aktivierter Feststoffe kann darin bestehen, dass sie in pulverförmiger Form vorliegen und aus diesem Grund trotz hoher Reaktivität z.B. für die Bindung von Gasen in einer durchströmten Schicht nicht nutzbar sind. So können Löschkalkpulver nur sehr schwer homogen von Gasströmen durchströmt werden. Die Sorptionsleistung des Löschkalkes ist in einer gasdurchströmten Schicht sehr beschränkt. Wenn es gelingt, eine Vereinzelung der reaktiven Partikel zu erreichen und somit eine nahezu vollständige Zugänglichkeit der aktiven Zentren zu gewährleisten, kann der Wirkungsgrad des Löschkalkes als Sorptionsmittel deutlich erhöht werden.

Die Verteilung von Löschkalkpartikeln kann durch Ein- oder Anlagerung in oder auf einer Trägermatrix realisiert werden. Die Matrixmasse sollte darüber hinaus auch als konservierendes Medium dienen. Reagglomerationen und unerwünschte Absättigungsreaktionen sollen durch das Trägermaterial weitestgehend vermieden werden.

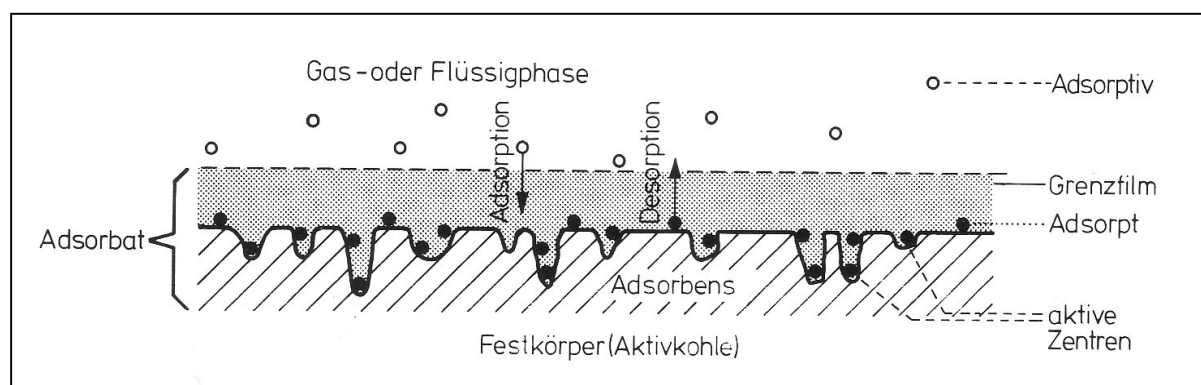
Über die technische Ausführung dieser im weitesten Sinne auch als Aktivierung zu verstehenden Maßnahme konnten bisher keine Untersuchungsergebnisse gefunden werden. Sie stellt daher eine neue, interessante Erweiterung der traditionellen mechano - chemischen Prozesse dar und ist zugleich Herausforderung, mit einfachen technischen Verfahren reaktive Produkte herzustellen, deren natürliche oder gewonnene Reaktionsfähigkeit möglichst vollständig für die Lösung von technischen Problemstellungen genutzt werden kann.



## 2.3. Grundlagen der Sorptionstheorie

### 2.3.1. Wesen und Grundbegriffe der Adsorption

Die Anreicherung eines Stoffes an der Phasengrenzfläche einer benachbarten Phase wird als *Sorption* bezeichnet. Findet diese Anlagerung von Gas- und Dampfmolekülen (*Adsorptiv*) an der inneren Oberfläche eines hochporösen Feststoffes (*Adsorbens*) statt, so spricht man von einer *Adsorption*. An der inneren Oberfläche der Adsorbentien befinden sich Atome oder Atomgruppen, deren Bindungskräfte nicht durch benachbarte Atome abgesättigt sind. An solchen Stellen mit freien Valenzen (*aktive Zentren*) lassen sich Fremdmoleküle anlagern, die im adsorbierten Zustand, als *Adsorpt* bezeichnet werden. Die gesamte Phasengrenzfläche nennt man *Adsorbat* [37]. In der Abbildung 2.9 ist der Vorgang der Adsorption vereinfacht dargestellt.



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung des Adsorptionsvorganges [38]

Unter *Desorption* versteht man das Lösen der adsorbierten Moleküle von der aktiven Oberfläche, also den Umkehrvorgang zur Adsorption.

Neben der vollständig reversiblen *Physisorption* mit rein physikalischer und durch van – der – Waals – Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen verursachter Bindung der Fluidmoleküle, bei der die adsorbierte Verbindung chemisch unverändert bleibt, unterscheidet man die *Chemisorption*. Bei diesem Sorptionsprozess führen stärkere Wechselwirkungsenergien zwischen Adsorbens und Adsorptiv zu einer chemischen Veränderung des adsorbierten Stoffes mit reversibler oder irreversibler Anlagerung. Gelegentlich können Übergänge zwischen beiden Erscheinungen beobachtet werden und auch in den nachfolgend durchgeführten Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass eine Kombination aus adsorptiven Anlagerungsprozessen und chemischen Umwandlungsreaktionen die Abscheidung von Schwefeldioxid aus der Luft bewirken.

Für die Kinetik der Adsorption sind neben der Diffusion im gaseitigen Grenzfilm vor allem die im Porengefüge stattfindenden Diffusionsvorgänge maßgebend. Hier hängt der Diffusionskoeffizient vom Größenverhältnis Porendurchmesser zu Molekülradien und von den sonstigen Eigenschaften des Adsorptivs ab [37], [39], [40].

2.3.2. Adsorptionskapazität

Die aus der Größe und Struktur der inneren Oberfläche eines Adsorbens resultierende und für die praktische Beurteilung eines Sorptionsprozesses entscheidende Aufnahmefähigkeit (Adsorptionskapazität, Beladung) für ein bestimmtes Adsorptiv wird in der Regel für den Gleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur als Funktion der Konzentration  $c$  im Trägergas bzw. des Partialdruckes im Trägergas durch Adsorptionsisothermen dargestellt. In besonderen Fällen ist auch die Adsorptionsisobare, d.h. die Abhängigkeit der Beladung von der Temperatur bei konstantem Partialdruck oder gleichbleibender Konzentration von Bedeutung.

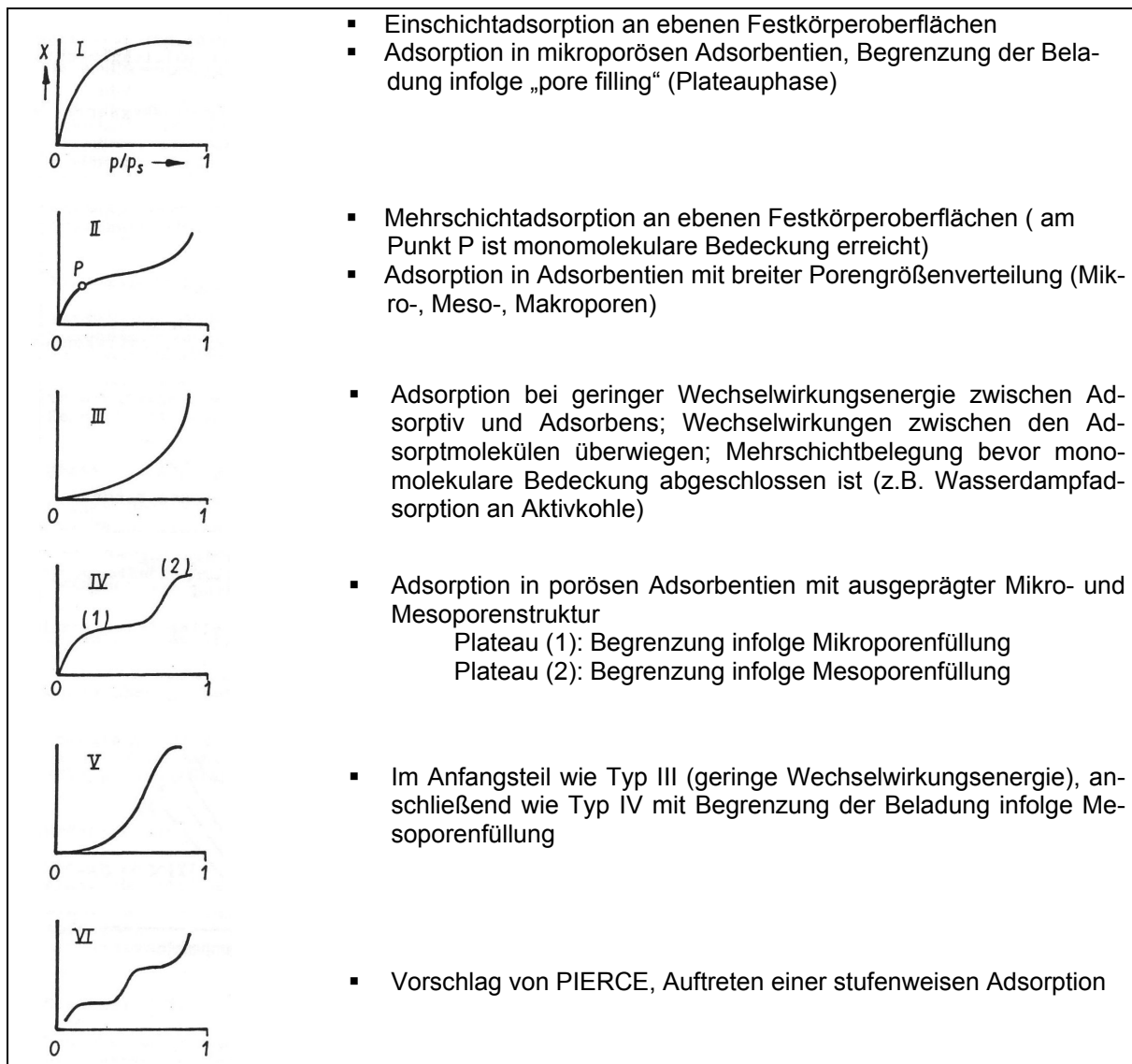


Abb. 2.10: Klassifizierung von Adsorptionsisothermen nach BRUNAUER [41]

Nach einer erstmalig von BRUNAUER vorgenommenen empirischen Klassifizierung unterscheidet man mehrere Haupttypen von Adsorptionsisothermen (s. Abbildung 2.10), aus deren Verläufen bestimmte Eigenschaften eines Adsorbens – Adsorptiv – Systems abgeleitet werden können.

Für die praktische Anwendung in der Adsorptionstechnik sind überwiegend die Typen I, II und IV von Bedeutung, da bei diesen Verlaufsformen besonders bei niedrigen Konzentrationen hohe Beladungen erreicht werden können. Es muss jedoch betont werden, dass der Isothermentyp nicht nur vom Adsorbens allein bestimmt wird, sondern von dem jeweiligen Adsorbens – Adsorptiv – System abhängt [38].

Zur quantitativen Beschreibung von Adsorptionsisothermen gibt es Ansätze nach unterschiedlichen Modellvorstellungen (s. Abbildung 2.11), die in der Literatur ausführlich diskutiert werden und hier nur kurz Erwähnung finden sollen [37], [40].

Adsorptionsisothermen nach	Isothermengleichung	Bemerkungen
<b>Freundlich</b>	$x = K \cdot p_i^n$	Niedrige Partialdrücke des Adsorptivs
<b>Langmuir</b>	$x = \frac{x_{\max} \cdot b \cdot p_i}{1 + b \cdot p_i}$	Homogene Adsorbensoberfläche, monomolekulare Bedeckung
<b>Brunauer, Emmet, Teller</b>	$\frac{p_i}{V(p_s - p_i)} = \frac{1}{V_{MB} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{MB} \cdot C} \cdot \frac{p_i}{p_s}$	Homogene Oberfläche, Mehrschichtenadsorption, Kapillarkondensation
<b>Dubin, Raduskevich</b>	$\log V = \log V_s - 2,3 \cdot \left( \frac{RT}{\varepsilon_0 \beta} \right) \left( \log \frac{p_s}{p_i} \right)^n$	Potenzialtheorie n=1,2,3; z.B. n=2 für die Adsorption organischer Lösemitteldämpfe an mikroporösen Aktivkohlen

K, n	adsorptivspezifische Konstanten	V	Adsorptivvolumen (ml)
x	adsorbierte Menge (g/100g)	V <sub>MB</sub>	Adsorptivvolumen bei monomolekularer Bedeckung (ml)
x <sub>max</sub>	Sättigungswert der Isotherme bei monomolekularer Belegung (g/100g)	V <sub>s</sub>	Adsorptivvolumen bei Sättigung (ml)
b	Adsorptivkoeffizient	V <sub>M</sub>	Molvolumen des Adsorptivs (l/mol)
C	Konstante	T	Temperatur (K)
p <sub>i</sub>	Adsorptivpartialdruck (Pa)	R	Gaskonstante (J/(kg·K))
p <sub>s</sub>	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs (Pa)	ε <sub>0</sub>	charakteristische Adsorptionsenergie (J/kg)
		β	Affinitätskoeffizient

**Abb. 2.11:** Übersicht über die wichtigsten Isothermengleichungen [37]

Diese Isothermen berücksichtigen zwar auch mehrschichtige Adsorptionsprozesse und inhomogene Adsorbensoberflächen, sind jedoch nicht allgemeingültig und auch nicht für die Übertragung von gemessenen Werten auf andere Temperaturen und Konzentrationen geeignet. Bei der Auslegung von Adsorptionsanlagen wird man daher auf experimentell ermittelte Adsorptionsisothermen zurückgreifen.

### 2.3.3. Adsorptionseenthalpien

Da beim Übergang von der fluiden in die adsorbierte Phase Energie abgebaut werden muss, gehört die Adsorption zu den exothermen Prozessen. Die frei werdende Adsorptionseenthalpie als Maß für die Bindungsenergie des Adsorpts lässt sich mit Mikrokalorimetern bestimmen. Dabei können sich exotherme Adsorptionsprozesse mit endothermen Desorptionsvorgängen überlagern.

Als *integrierte Adsorptionseenthalpie*  $\Delta h_{Ad}$  bezeichnet man die während des gesamten Adsorptionsvorganges frei werdende Energie. Demgegenüber entspricht die *differentielle Adsorptionseenthalpie*  $\Delta h_{Diff}$  der auf differentielle Beladungsstufen bezogenen abgegebenen Energiemenge. Die Adsorptionseenthalpie setzt sich zusammen aus der *Kondensationseenthalpie*  $\Delta h_K$  und der *Reaktionseenthalpie*  $\Delta h_B$ , wobei letztere von der Art der Bindung abhängt. Die Kondensationseenthalpie bleibt während der Adsorption konstant. Da die Oberfläche eines Feststoffes aktive Zentren mit unterschiedlicher Eignung zur Adsorption besitzt, nimmt die Reaktionseenthalpie insbesondere bei der Mehrschichtenadsorption ab. Zuerst findet eine Adsorption an den energetisch günstigeren Zentren statt bevor auch die weniger günstigen Stellen mit Fluidmolekülen belegt werden. Bei der Anlagerung an energetisch günstigere Valenzen wird mehr Bindungseenthalpie frei als bei der Adsorption an weniger günstigen [37].

### 2.3.4. Transportvorgänge bei der Adsorption

Der Adsorptionsvorgang setzt sich aus einem Transportprozess – der Diffusion der Adsorptivmoleküle – und der eigentlichen Adsorption, d.h. der Anlagerung der zu adsorbierenden Moleküle, zusammen. Da die eigentliche Adsorption und somit die Einstellung des Adsorptiongleichgewichtes in unmittelbarer Nähe der Adsorbensoberfläche nur einen Bruchteil der Prozessdauer beansprucht, kommt dem Diffusionsmechanismus eine große Bedeutung zu. Dieser unterteilt sich im Wesentlichen in die drei folgenden Abschnitte:

- Während der ersten Stufe eines Adsorptionsvorganges findet ein Transport der Adsorptivmoleküle durch den das Adsorbens umgebenden Gasraum oder die umgebende Flüssigkeit statt. Durch sogenannte *Filmdiffusion* überwindet das Adsorptivmolekül den um das einzelne Adsorbenteilchen befindlichen Grenzfilm. Besonders in Flüssigkeiten ist

dieser Vorgang zu Beginn des Adsorptionsprozesses geschwindigkeitsbestimmend, da die nachfolgenden Transportmechanismen an Bedeutung verlieren.

Die Dicke und Stabilität des sich um die Adsorbenspartikel ausbildenden und für die Adsorptionskinetik relevanten Grenzfilmes hängt stark von der Anströmgeschwindigkeit der Adsorbensschüttung ab. Wird diese sehr klein gewählt, so stellt sich ein ausgedehnter Grenzfilm ein. Bei erhöhter Anströmgeschwindigkeit schmälert man diesen und die nachfolgend beschriebenen Transportmechanismen gewinnen an Bedeutung.

- Nach dem Durchdringen des Grenzfilmes erfolgt der Stofftransport in die von außen zugänglichen Makro- und Mesoporen. Dieser Vorgang wird als *Porendiffusion* bezeichnet. Verzögernde Zusammenstöße mit den Porenwandungen spielen hier nur eine untergeordnete Rolle, da die Adsorptivmoleküle um ein Vielfaches kleiner als die Adsorbensporen sind. Während der Porendiffusion stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht mit den Poreinnenflächen ein. In Flüssigkeiten nimmt die Beweglichkeit der Adsorptivmoleküle mit dem Vordringen dieser in feinere Mikroporen ab. Dies ist mit einer zunehmenden Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes der Gasmoleküle mit den Porenwänden zu erklären. Diese vom Porenradius des Adsorbens abhängige Form der Diffusion wird auch als *Knudsen-Diffusion* bezeichnet.
- Parallel zur Poren- und Knudsen-Diffusion verläuft die sogenannte *Oberflächendiffusion*. Darunter versteht man den Stofftransport der sorbierten Phase an der Porenoberfläche. Nach der Sättigung der Makro- und Mesoporen ist die Oberflächendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist vom Beladungszustand der Oberfläche abhängig. [37], [40]

#### 2.3.5. Adsorption in Schüttungen

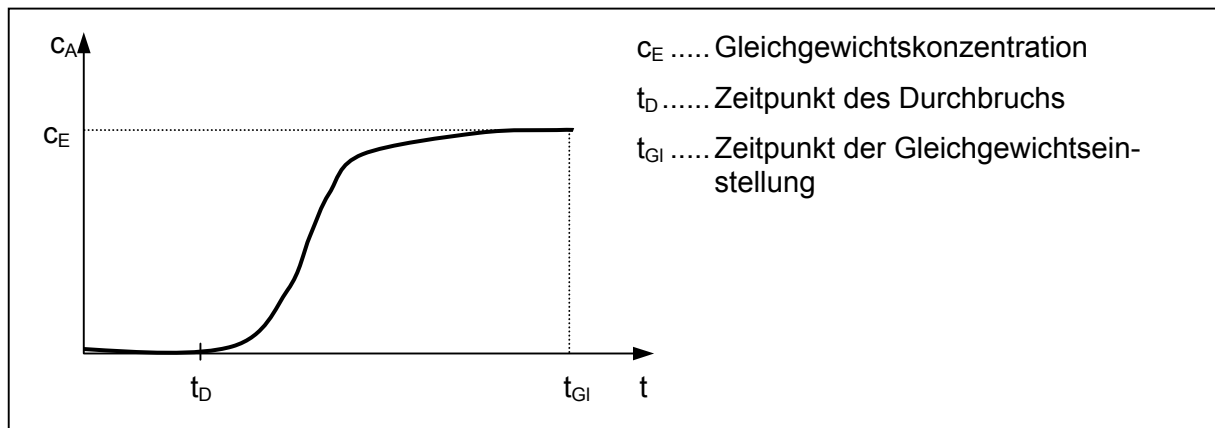
Während sich theoretische Betrachtungen häufig auf das Einzelkorn beziehen (s. Abschn. 2.3.4.), sind für die technische Adsorption die Vorgänge in einer ruhenden oder bewegten Schüttung maßgebend. Bei der überwiegend im Festbett betriebenen Adsorption wandert die Adsorptionszone (Massenübergangszone) in Strömungsrichtung durch den Adsorber. Eingangsseitig ist das Adsorbens vollständig beladen. Ausgangsseitig herrscht die Restbeladung aus der vorangegangenen Adsorption. Innerhalb der Adsorptionszone stellt sich ein Gleichgewicht zwischen adsorbierter Phase und der im Lückenvolumen der Schüttung vorliegenden Konzentration im Trägergas ein.

Bei weitporigen Adsorbentien sind diese komplexen Vorgänge weniger von den Transportvorgängen im Porensystem geprägt als bei engporigen Typen.

Nach dem Durchbruch des Adsorptivs steigt die aus der Schüttung austretende Adsorptivkonzentration  $c_A$  im Trägergas an, bis der Wert der Eingangskonzentration  $c_E$  eingestellt wird. Zum Zeitpunkt  $t_{GI}$  herrscht dann ein Gleichgewicht zwischen stattfindenden Anlage-

rungsprozessen und Desorptionsvorgängen einzelner Moleküle. Die Adsorbenschüttung ist bei Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes mit der Eingangskonzentration gesättigt. In dieser Weise wurden auch die später noch detaillierter zu beschreibenden Sorptionsversuche durchgeführt. Bei einstufigen Adsorbentien wird dieser Zustand in der Praxis jedoch nicht erreicht, da der Vorgang der Beladung bei einer vorgegebenen Durchbruchkonzentration (Grenzwert) abgebrochen werden muss.

Der Beladungsvorgang wird in Form einer Durchbruchkurve dargestellt. Die am Adsorbierende gemessene Austrittskonzentration  $c_A$  wird, wie die Abbildung 2.12 veranschaulicht, über der Versuchsdauer  $t$  abgebildet.



**Abb. 2.12:** Darstellung einer Durchbruchkurve

Prinzipiell weisen die Durchbruchkurven der verschiedenen Adsorbentien einen gleichen s-förmigen Verlauf auf. Dieser wird in starkem Maße von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Festbett, den Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten, der Diffusion im Korn, der Steigung und Krümmung der Sorptionsisothermen und der Höhe der freigesetzten Adsorptionswärme beeinflusst. Aus den sich ergebenden unterschiedlichen Durchbruchzeiten und Anstiegen der Kurven können für die verwendeten Adsorptionsmittel charakteristische Beladungseigenschaften abgeleitet werden, auf die in den Abschnitten 4.3.4, 5.4.4. und 6.4.4. detaillierter eingegangen werden soll.

Die sich über einer Durchbruchkurve ergebende Fläche stellt die Menge des Adsorptivs dar, die vom untersuchten Adsorbens aufgenommen werden kann und lässt sich wie folgt berechnen.

$$m_A = \dot{V} \cdot \rho_A \cdot \left[ c_E \cdot t_{GI} - \int_0^{t_{GI}} \Delta c(t) dt \right] / 60 \cdot 10^6 \quad (6)$$

- $m_A$  ..... Masse des Adsorptivs in g
- $\dot{V}$  ..... Volumenstrom durch die Adsorbenschüttung in l/h
- $\rho_A$  ..... Dichte des Adsorptivs in g/l
- $c_E$  ..... Konzentration des Adsorptivs im Rohgasstrom in ppm
- $t_{GI}$  ..... Zeit bis zur Sättigung des Adsorbens in min

Die Gesamtmenge des aufgenommenen Adsorptivs  $m_A$  kann durch Division durch die eingesetzte Adsorbensmenge  $m_{TS}$  in eine massebezogene *Gesamtbeladung* und damit in eine für jedes Adsorptionsmittel spezifische Größe überführt werden. Des Weiteren lässt sich aus den Adsorptionsverläufen eine *Durchbruchbeladung* (Beladung bis zum Zeitpunkt  $t_D$ ) bestimmen. Zur Berechnung wird die Zeit bis zum Durchbruch des Adsorptivs, d.h. die Phase der vollständig stattfindenden Adsorption herangezogen. Die Gleichung (6) vereinfacht sich dann wie folgt:

$$m_A = \dot{V} \cdot \rho_A \cdot c_E \cdot t_D / 60 \cdot 10^6 \quad (7)$$

Auch hier erhält man die massebezogene Durchbruchbeladung, indem man durch die Adsorbensmenge  $m_{TS}$  dividiert.

Aus den für jedes Adsorbens experimentell ermittelbaren Durchbruchkurven lassen sich die wirksame Höhe der Adsorbensschüttung und die erreichbare Gesamtbeladung bestimmen. Zur Bestimmung der wirksamen Höhe der Adsorbensschüttung muss man von der bei technischen Adsorbern häufig zutreffenden Annahme ausgehen, dass sich die Massenübergangszone mit konstanter Geschwindigkeit bei gleichbleibender Form in Strömungsrichtung durch das Festbett bewegt. Bei übereinstimmenden Strömungsgeschwindigkeiten lässt sich das Modell der Massenübergangszonen anwenden, um die experimentellen Ergebnisse aus kleinen, leicht zu untersuchenden Adsorbern auf großtechnische Anlagen zu übertragen.

Die für diese Übertragung notwendigen Berechnungen sind in der Literatur [39] ausführlich beschrieben und sollen deshalb an dieser Stelle nicht detaillierter behandelt werden.

Es sei hier jedoch noch erwähnt, dass sich die Beladungsvorgänge des Adsorbens in der Wirbelschicht und in Rührkesseladsorbern wesentlich komplexer darstellen, da sich die Adsorbenspartikel untereinander beeinflussen und unterschiedliche Verweilzeiten aufweisen können.

Für die Versuche, die nicht im Festbettadsorber, sondern auf dem Gebiet der Nassadsorption durchgeführt wurden, kann aufgrund der diskontinuierlichen Arbeitsweise aber davon ausgegangen werden, dass gleiche Verweilzeiten der Adsorbensteilchen gewährleistet sind. Eine Beeinflussung der Adsorbenspartikel untereinander kann infolge starker Verwirbelungen im Adsorber allerdings nicht ausgeschlossen werden. Die Berechnung der Beladung erfolgte auch bei diesen Versuchen nach dem vorgestellten Algorithmus.

### 2.3.6. Mischadsorption und Trennwirkungen

In praktischen Anwendungsfällen bestehen die zu reinigenden Abgase häufig aus Gasgemischen, die neben dem Adsorptiv vor allem Luft und Wasserdampf enthalten. Hier kommt es darauf an, ein solches Adsorbens einzusetzen, das möglichst selektiv eine oder mehrere Komponenten aufnimmt, ohne dass die Beladungskapazität durch Koadsorption der anderen Gasbestandteile wesentlich beeinträchtigt wird. Die Selektivität eines Adsorbens ist umso besser, je höher die Adsorptionenthalpie für den abzuscheidenden Stoff ist.

Die adsorptiven Trennwirkungen können auf folgenden Effekten beruhen:

- unterschiedliche Affinität eines Adsorbens für die einzelnen Gaskomponenten, die aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen abgeleitet werden kann;
- unterschiedliche kritische Moleküldurchmesser der Adsorptive, die dadurch zur Trennung führen, dass die effektiven Porendurchmesser des Adsorbens größer sind als die zu adsorbierenden Moleküle, aber kleiner als die nicht zu adsorbierenden;
- unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Adsorptive zu den aktiven Zentren bedingt durch den gaseitigen Grenzfilm und das Porengefüge (kinetischer Effekt).

### 2.3.7. Prozessrelevante Adsorptiveigenschaften

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Adsorptionsverfahrens sind auch folgende physikalische und chemische Eigenschaften des Adsorptivs in Betracht zu ziehen:

- Benetzungsvermögen,
- Siedepunkt,
- Molekulargewicht,
- Molekülstruktur,
- kritische Temperatur,
- Adsorptionswärme,
- Reaktionsverhalten,
- Desorbierbarkeit,
- Wasserlöslichkeit,
- Explosionsgrenzen,
- Korrosionsverhalten.

Durch Adsorptionsprozesse besonders gut abzuscheidende Stoffe sind jene, die aufgrund einer hohen Oberflächenspannung eine gute *Benetzbarkeit* des Adsorbens aufweisen. Die Adsorbierbarkeit nimmt außerdem mit steigendem *Siedepunkt* und zunehmendem *Molekulargewicht* zu. Die Bedeutung der *Molekülstruktur* hängt im Wesentlichen vom Porengefüge des eingesetzten Adsorptionsmittels ab. Durch Einstellung der Betriebstemperatur unterhalb



der kritischen Temperatur des Adsorptivs kann die Adsorptionskapazität durch Kapillarkondensation erhöht werden, indem eine Gasverflüssigung stattfinden kann.

Der Einfluss der *Adsorptionswärme* auf den Prozess wurde im Abschnitt 2.3.3. bereits dargestellt.

Aus dem *chemischen Reaktionsvermögen* eines Adsorptivs lassen sich im Voraus schon mögliche unerwünschte oder durch Chemisorption bewusst angestrebte Reaktionen ableiten. Die *Desorbierbarkeit* des Adsorptivs entscheidet maßgeblich über die Anwendbarkeit der Adsorption, da die einmalige Beladung wegen der kurzen Standzeit in der Regel kein effektives Verfahrenskonzept ergibt. Der für die Desorption notwendige Aufwand ist häufig entscheidend für die Anlagengestaltung und deren Konkurrenzfähigkeit. In enger Verbindung damit steht die Löslichkeit des zu adsorbierenden Stoffes, die eine Wasserdampfdesorption des Adsorbens ermöglicht oder als Alternative eine Heißgasdesorption erfordert.

Aus den *Explosionsgrenzen* ergeben sich sicherheitstechnische Maßnahmen für die Abluft erfassung, ihre Konditionierung und Einspeisung in die Anlage. Bei der Handhabung des Desorpts sind unter Umständen auch der *Flammpunkt* und die *Zündtemperatur* zu berücksichtigen. Für die Werkstoffauswahl des Adsorbens und der desorbatführenden Anlagenteile ist das *Korrosionsverhalten* des Adsorptivs sowie möglicher Reaktionsprodukte von entscheidender Bedeutung.

#### 2.3.8. Technische Adsorbentien

##### *Physikalisch – chemische Beschreibung der Adsorbentien*

Für die vielfältigen Aufgabenstellungen auf dem Gebiet der Adsorptionstechnik und für sehr spezielle Anwendungen gibt es unterschiedliche Adsorbentien. Für das Zusammenwirken von Herstellern, Vertrieb und Anwendern von technischen Adsorbentien ist es unerlässlich, die Qualität dieser Produkte durch praxisrelevante Eigenschaften zu charakterisieren. Hierfür werden im Wesentlichen folgende Merkmale genutzt:

- Adsorptionscharakteristik (Verlauf der Adsorptionsisothermen),
- spezifische innere und äußere Oberfläche,
- spezifisches Porenvolumen,
- Porenradienverteilung,
- stoffliche Beschaffenheit,
- katalytische Eigenschaften,
- Korngrößenverteilung,
- Schüttdichte,
- Rütteldichte,
- mechanische Festigkeit.

### *Adsorptionscharakteristik*

Durch den Vergleich der Adsorptionsisothermen verschiedener Adsorbentien gegenüber Wasserdampf und unpolaren organischen Dämpfen (z.B. Toluol) lässt sich ein Maß für die Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Adsorptionsmittel und den polaren bzw. unpolaren Gasmolekülen ableiten. Adsorbentien mit einer hohen Affinität zum Wasserdampf werden als hydrophil bezeichnet und unterscheiden sich somit von hydrophoben Adsorbentien, die hohe Wechselwirkungen zu unpolaren organischen Dämpfen besitzen.

Die Sättigungsbeladung des Adsorbens und der Anstieg der Isothermen sind maßgebend für die Wahl optimaler Betriebsbedingungen, für die Standzeit und Leistungsfähigkeit eines Adsorbens und haben nicht zuletzt Einfluss auf die Desorptionsbedingungen.

### *Spezifische Oberfläche*

Die Größe und die Beschaffenheit der durch die Porenstruktur gebildeten inneren Oberfläche sind für die Adsorption wesentliche Eigenschaften. Durch Gasadsorption unterhalb der kritischen Temperatur (Kapillarkondensation) lässt sich nach *BRUNAUER, EMMET und TELLER (BET – Methode)* die durch die Summe der Porenwände gebildete innere Oberfläche aus dem Adsorbatvolumen bei monomolekularer Bedeckung und aus dem Platzbedarf eines Moleküls bestimmen. Das Messverfahren ist in DIN 66131 „Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller“ festgelegt.

Von der Größe der spezifischen Oberfläche hängt die Anzahl der für die Adsorption zur Verfügung stehenden aktiven Zentren des Adsorbens ab. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit der inneren Oberfläche der Adsorbentien kommt es zu unterschiedlichen Affinitäten zwischen Adsorbens und Adsorptiv, die zu unterschiedlich intensiven Belegungen der aktiven Zentren mit Adsorptivmolekülen führen können.

### *Porenvolumen und Porenradiusverteilung*

Adsorbentien sollen nach Möglichkeit über ein großes Porenvolumen verfügen, das für den Transport und die Adsorption der Fremdmoleküle zur Verfügung steht. Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgt durch Kapillarkondensation aus der im Gleichgewichtszustand adsorbierten Gasmenge.

Abgesehen von Molekularsieben, die im Allgemeinen gleichförmige Porenöffnungen aufweisen, ist die Porenstruktur von Adsorptionsmitteln durch eine breite Porenradienverteilung gekennzeichnet. Die Bezeichnung Radius entspricht dabei jedoch einer Modellvorstellung, da es sich überwiegend um unregelmäßig zerklüftete, spaltähnliche Strukturen handelt.

Aus der Kenntnis über die Porosität und die Porenradienverteilung eines Adsorbens lassen sich Schlussfolgerungen über die Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze für das Adsorptiv und damit über die Adsorptions- und Desorptionskinetik ableiten.

Entsprechend der IUPAC – Norm<sup>1</sup> werden Poren nach ihrem Durchmesser wie folgt klassifiziert:

Submikroporen	$d < 0,4 \text{ nm}$
Mikroporen	$0,1 < d < 2,0 \text{ nm}$
Mesoporen	$2,0 < d < 50 \text{ nm}$
Makroporen	$d > 50 \text{ nm}$

### *Stoffliche Beschaffenheit*

Für die Qualität eines Adsorbens ist auch dessen stoffliche Beschaffenheit von Bedeutung. Eine diesbezügliche Beschreibung ist anhand folgender physikalischer und chemischer Eigenschaften möglich:

- Wassergehalt,
- Aschegehalt,
- Gehalt an flüchtigen Bestandteilen,
- pH – Wert,
- Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen,
- Gehalt an säurelöslichen Bestandteilen,
- Gehalt an Schwermetallen und Chloriden,
- Entzündungstemperatur.

In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Adsorptionsmittel lassen sich Aussagen über deren Beständigkeit gegenüber chemischen und thermischen Einflüssen und damit verbunden über deren Lebensdauer, die Wahl der Desorptionsbedingungen, zur Betriebssicherheit und Anlagengestaltung ableiten.

### *Katalytische Eigenschaften*

In Verbindung mit der stofflichen Beschaffenheit können erwünschte oder unerwünschte katalytische Eigenschaften auftreten. Die katalytischen Eigenschaften von Aktivkohlen werden z.B. in folgenden Verfahren technisch genutzt:

- $\text{SO}_2$  – Abscheidung durch Adsorptionskatalyse,
- $\text{H}_2\text{S}$  – Abscheidung aus Abgasen,
- Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei der Reinigung von Abgasen aus Clausprozessen.

---

<sup>1</sup> IUPAC ..... International Union of Pure and Applied Chemistry

Unerwünscht sind katalytische Eigenschaften in jenen Fällen, in denen zurückgewinnbare Produkte hydrolysiert, oxidiert oder in anderer Weise zersetzt werden. Solche Reaktionen wirken sich nicht nur negativ auf den Rückgewinnungsgrad aus, sondern machen in den meisten Fällen durch Bildung korrosiver Zersetzungsprodukte hochwertige und damit teure Werkstoffe bei der Anlagengestaltung erforderlich. Außerdem kann durch katalytische Umsetzung eine starke Wärmeentwicklung auftreten, die bei unsachgemäßem Betrieb zur Selbstentzündung der Adsorbentien führen kann.

Zu den erwünschten Reaktionen, hervorgerufen durch die chemische Zusammensetzung der Adsorptionsmittel, zählt vor allem die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Anwesenheit von Wasser oder die chemische Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu Sulfiten oder Sulfaten in Gegenwart von z.B. Calciumionen. Die genannten Effekte werden auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen genutzt.

#### *Korngrößenverteilung*

Für die in der Abgasreinigung eingesetzten Adsorbentien sind zusätzlich zu den Adsorptionseigenschaften die Korngröße (Formlingdurchmesser) und die Körnung (Ober- und Untergrenze bei Granulaten) charakteristische Eigenschaftsmerkmale. Die Korngrößenverteilung ist nicht nur maßgebend für die Auswahl eines geeigneten Auflagerostes, sondern hat Bedeutung für den Strömungswiderstand der Schüttung und damit für die Antriebsleistung des Abgasgebläses. Ebenso wirkt sich die Korngröße des Materials auf die Ausbildung eines homogenen Strömungsprofils aus.

#### *Schüttdichte*

Aus der Schüttdichte eines Adsorbens, angegeben als Masse pro Volumen in  $\text{kg/m}^3$  oder  $\text{g/cm}^3$ , lässt sich bei vorher berechneter erforderlicher Adsorbensmasse das für den Adsorptionserfolg erforderliche Adsorbervolumen bestimmen. In den meisten Fällen wird dafür jedoch die Rütteldichte verwendet.

#### *Rütteldichte*

Bestimmt wird die Rütteldichte als Quotient aus der Masse und dem nach dem Rütteln bis zur Volumenkonstanz neu eingestellten Volumen des Adsorbens. Das Ergebnis hängt von der Form, der Korngrößenverteilung und der Dichte des Materials ab. Aus der Rütteldichte lassen sich Rückschlüsse auf die Volumenkapazität eines Adsorbens und auf das hydraulische Verhalten (Druckverlust, Verwirbelung) des Adsorbens ziehen.

### *Mechanische Festigkeit*

Die Adsorptionsstoffe unterliegen sowohl beim Transport, Umschlag und Lagerung als auch beim Einsatz im Adsorber selbst hohen mechanischen Beanspruchungen. Die Durchströmung, Verwirbelung oder Kreislaufführung von Adsorbentien kann die Bildung von Abrieb und die Verringerung der Adsorbenskorngößen zur Folge haben. Aus diesem Grund werden an Adsorbentien, besonders wenn diese über längere Zeiträume zum Einsatz kommen sollen, auch hinsichtlich der mechanischen Festigkeiten hohe Anforderungen gestellt. Um die Veränderung der Adsorbensstruktur nach längerem Einsatz beurteilen zu können, empfiehlt es sich, diese definierten mechanischen Belastungen (z.B. definierter Druck oder Sturzprozesse) auszusetzen und die Veränderung, z.B. der Korngrößenverteilungen, gegenüber dem unbeanspruchten Adsorbens zu registrieren. [37], [40]

Neben allen genannten Eigenschaften der Adsorbentien spielen nicht zuletzt die *Verfügbarkeit* und der *Preis* eines Materials eine große Rolle bei der Auswahl eines Adsorbens. Auf dem Weg zu günstigeren Einsatzstoffen mit möglichst vergleichbaren Adsorptions- und Handlingseigenschaften gegenüber herkömmlich genutzten Adsorptionsmitteln soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

### Arten und Herstellung von Adsorbentien

In der Praxis werden verschiedene Adsorptionsmittel eingesetzt, die sich durch die Art der Ausgangsmaterialien, die Herstellungsverfahren, deren entstandene Struktur und chemische Zusammensetzung meist deutlich unterscheiden. Einen Überblick über die derzeit vorrangig zum Einsatz kommenden Adsorbentien, deren gebräuchlichste Form und die typischen Anwendungsgebiete gibt die Tabelle 2.8.

Kohlenstoffhaltige Adsorbentien werden zumeist aus organischen Naturstoffen hergestellt. Die Herstellung der klassischen Aktivkohle basiert hauptsächlich auf pflanzlichen (Holz, Nussschalen) und biostämmigen Rohstoffen (Torf, Braun- und Steinkohlen). Die für ein hochwertiges Adsorbens wichtige Porosität verbunden mit einer möglichst großen inneren Oberfläche kann durch folgende technologische Stufen erzielt werden:

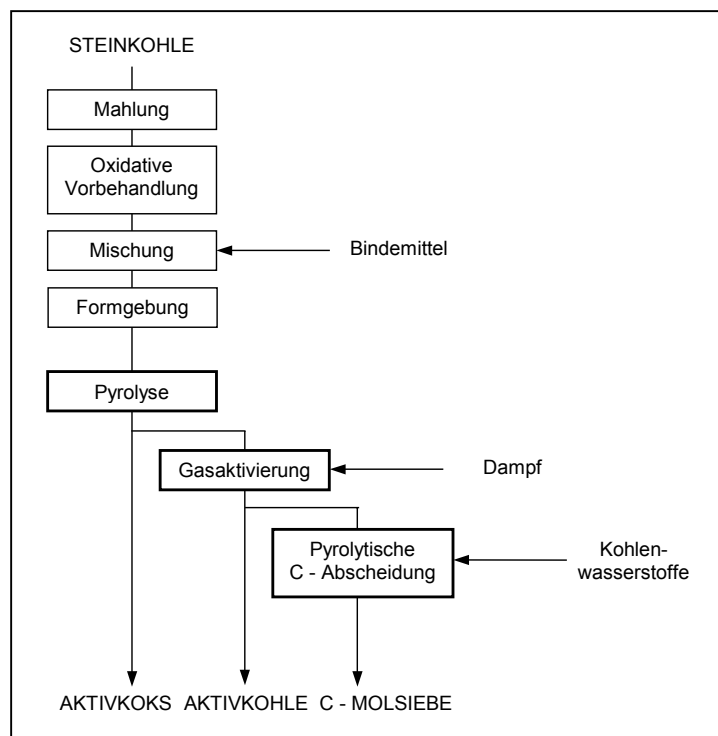
- Pyrolyse bei Temperaturen von 600 bis 1000°C (vorzugsweise bei 850°C),
- Aktivierung mit oxidierend wirkenden Gasen (mit Wasserdampf oder CO<sub>2</sub>; bei Temperaturen von 750 bis 1000°C),
- Chemische Aktivierung,
- Pyrokohlenstoffabscheidung.

**Tabelle 2.8:** Technische Adsorbentien

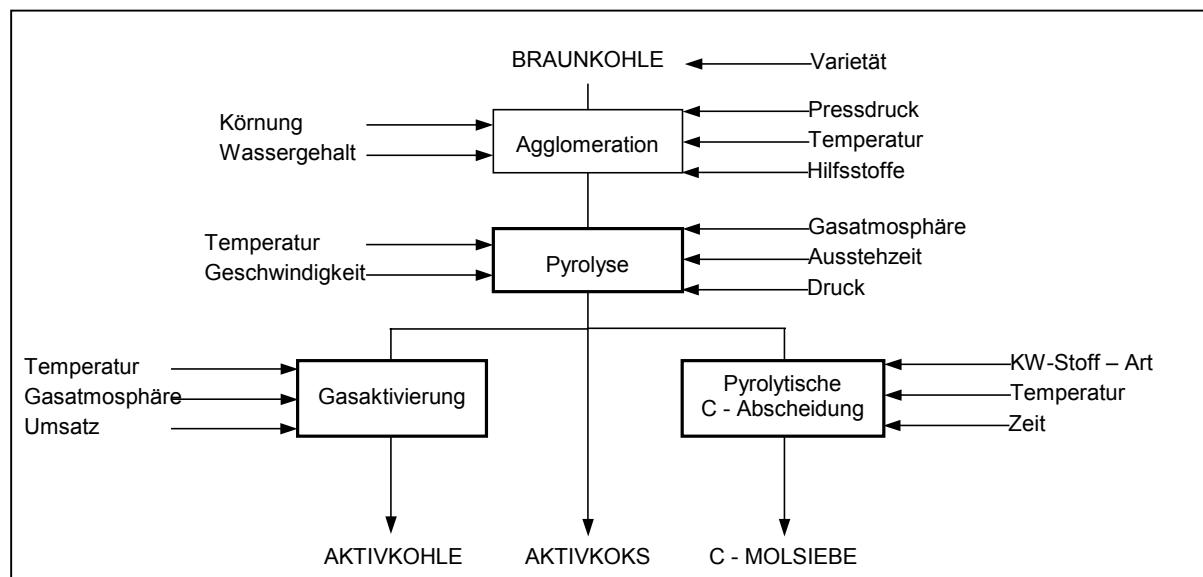
Adsorbens	Form	Anwendungsbeispiele
Aktivkohle	Korn, Zylinder, Pulver, Kugel, Faser (unbehandelt oder dotiert)	Abluft- /Abgasreinigung, Gasreinigung, Entfärbung, Katalysator bzw. Träger
Aktivkoks	Korn, Zylinder	Abgasreinigung, speziell Rauchgasentschwefelung / Entstickung, Vorfilter
Kohlenstoff – Molekularsiebe	Zylinder	Trennung von Gasen und Kohlenwasserstoffen
Adsorberharze	Korn, Kugel	Wasserreinigung, Entfärbung, Gasreinigung
Kieselgel	Korn, Kugel	Trocknung, Katalysator bzw. Träger
Aluminiumoxid	Korn, Kugel (unbehandelt oder dotiert)	Trocknung, Katalysator bzw. Träger, Adsorption polarer Substanzen
Molekularsiebe	Korn, Zylinder, Pulver	Trocknung, Gasreinigung, Abgasreinigung (polare Substanzen)

Durch thermische oder chemische Beanspruchung der Ausgangsmaterialien wird ein Stoffabbau erreicht, der die Entstehung von Poren bzw. die Aufweitung bereits vorhandener Poren zur Folge hat. Über die Abscheidung von Pyrokohlenstoff lassen sich dagegen Porenquerschnitte gezielt verengen [42].

Bei der Herstellung von Aktivkohle dominiert das Verfahren der Aktivierung mit oxidierend wirkenden Gasen; die chemische Aktivierung hat nur noch eine untergeordnete Bedeutung. Den hohen technologischen und energetischen Aufwand, der zur Herstellung hochwertiger Adsorbentien mit definierten Sorptionseigenschaften z.B. aus der Stein- und Braunkohle erforderlich ist, demonstrieren die in den Abbildungen 2.13 und 2.14 dargestellten Schemata [42].



**Abb. 2.13:** Technologisches Schema zur Herstellung von Adsorbentien auf der Basis von Steinkohle [42]



**Abb. 2.14:** Technologisches Schema zur Herstellung von Adsorbentien auf der Basis von Braunkohle [42]

Auf der Basis von Braunkohle kann auch nach dem Herdfenverfahren ein hochwertiger Braunkohlenkoks hergestellt werden, der als Adsorptionsmittel breite Anwendung findet. Da die Braunkohle keine „backenden“ Eigenschaften besitzt, ist Braunkohlenkoks kein grobstückiges Produkt, sondern ein feinkörniges Kohlenstoffkonzentrat, das in einem Korngrößenbereich von 0 bis 5 mm hergestellt wird. Der Verkokung gehen die Aufbereitung der Rohbraunkohle und die Trocknung voraus. Auf einer langsam rotierenden Herdplatte mit darüber angebrachten Rührarmen findet die Verkokung bei Temperaturen von etwa 950 °C und einer Verweilzeit von etwa 45 Minuten statt. Die für den Prozess erforderliche Wärme

wird durch Teilverbrennung der flüchtigen Bestandteile erzeugt. Das nachgeschaltete Abkühl- und Alterungssystem dient zudem der Konditionierung des anfallenden Kokes. Mittels Siebung und Mahlung erfolgt abschließend die Fraktionierung in die Verkaufsprodukte Feinkoks (1,25 bis 5,0 mm), Feinstkoks (0 bis 1,25 mm) sowie Koksstaub (0 bis 0,4 mm) [43],[44]. Dieses Verfahren ist, wie alle Verfahren auf der Basis von Naturstoffen oder Kohlen, aufgrund der hohen Arbeitstemperaturen durch einen hohen energetischen Aufwand gekennzeichnet.

Die Bausteine oxidischer Adsorbentien sind im wesentlichen die Oxide des Aluminiums, des Siliziums und des Magnesiums. Durch unterschiedliche Massenverhältnisse dieser Hauptkomponenten gelingt es in speziellen Herstellungsverfahren, hochporöse Produkte mit spezifischen Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungszweck herzustellen.

Im Vergleich zu den kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln verfügen diese Produkte über eine besonders hohe Affinität gegenüber polaren Verbindungen. Ihre mineralische Zusammensetzung erlaubt eine Regenerierung bei hohen Temperaturen ohne Brandgefahr.

In der Abgasreinigung und im Gasschutz treten Schadstoffe (z.B. HCN, Hg, H<sub>2</sub>S, Amine) auf, die sich erst nach chemischer bzw. katalytischer Umwandlung mit einer Reagenz quantitativ befriedigend abscheiden lassen. Zu diesem Zweck werden vor allem Aktivkohlen schadstoffspezifisch mit meist anorganischen Substanzen (z.B. Ag, Cu, S, Zn) imprägniert.

Der hohe technologische und energetische Aufwand für die Herstellung von Adsorbentien durch Pyrolyse und thermische Aktivierung begründet die Möglichkeit und Notwendigkeit, Adsorptionsmittel mit guten Sorptionseigenschaften nach alternativen Verfahren und mit möglichst geringen Kosten herzustellen. Schon in den 60er Jahren war es SCHRADER und Mitarbeitern auf der Basis von Eisenoxiden gelungen, Gasreinigungsmassen durch mechanische Aktivierung in einer Schwingmühle herzustellen [45]. Es wurde damals schon der technologische und finanzielle Vorteil der mechanischen gegenüber der thermischen Aktivierung erkannt. Auch andere Beispiele belegen, dass man seit geraumer Zeit bemüht ist, auf dem Weg der mechanischen Aktivierung Adsorbentien mit hoher Qualität herzustellen. DALLMANN, HEEGN und OTTO haben nachgewiesen, dass dem Einsatz von mechanisch aktivierten Kohlen als Adsorbentien deshalb eine Perspektive gegeben werden kann, weil billige Rohstoffe verwendet werden, die Herstellung sehr viel kostengünstiger gestaltet und das eingesetzte Material vollständig erhalten werden kann. Bei der thermischen Aktivierung kann dagegen mehr als die Hälfte des eingesetzten Rohmaterials bei der Pyrolyse und der Oxidation verloren gehen und gleichzeitig die Umwelt belasten [20].



### 2.3.9. Technische Durchführung der Adsorption

#### Adsorptions- und Desorptionsapparate

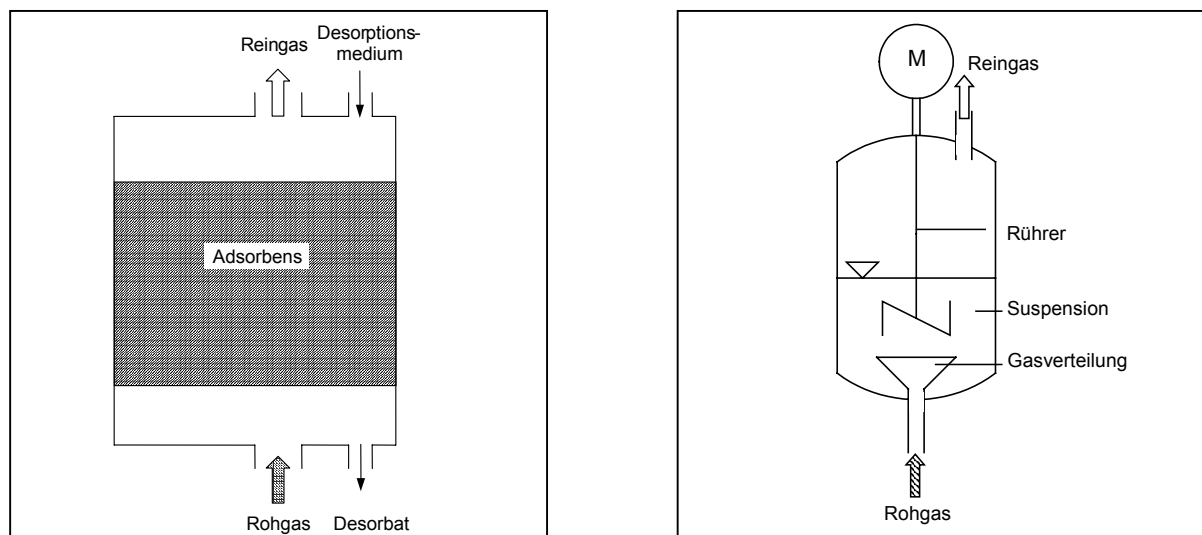
Um das Adsorbens in geeigneter Weise mit dem zu reinigenden Abgas in Kontakt zu bringen und nach seiner Beladung wieder zu regenerieren, hat man auf verschiedene Aufgabenstellungen abgestimmte Apparate entwickelt. Neben der möglichst effektiven Kontaktierung zwischen Gas und fester Aufnehmerphase werden an die eingesetzten Adsorber auch solche Anforderungen wie eine maximale Ausnutzung des Adsorptionsmittels, ein minimaler Druckverlust, ein günstiges Preis – Leistungs – Verhältnis und die Möglichkeit einer automatischen Steuerung des Reinigungsprozesses gestellt. Die Gestaltung von Adsorptionsapparaten ist im wesentlichen von der Form und vor allem von den mechanischen Eigenschaften der Adsorbentien abhängig. Die gebräuchlichsten Adsorberbauarten, in denen das Adsorbens als ruhende oder bewegte Schicht angeordnet ist, sind:

- Festbettadsorber,
- Wirbelbettadsorber,
- Rotoradsorber (axial oder radial),
- Wanderbettadsorber (Kreuz- oder Gegenstrom),
- Flugstromadsorber.

An dieser Stelle soll lediglich die prinzipielle Funktionsweise eines Festbettadsorbers betrachtet werden, da dieser Adsorbertyp am häufigsten zur Anwendung kommt. Die anderen Bauarten waren für die Untersuchungen in dieser Arbeit nicht von Bedeutung und werden in der Literatur detaillierter beschrieben [39].

Mit Rücksicht auf die relativ geringe Härte und Abriebfestigkeit der meisten Adsorbentien werden technische Adsorptionsanlagen in der Regel als Festbettreaktoren ausgeführt. Die schematische Darstellung eines solchen Festbettadsorbers ist aus der Abbildung 2.15 zu entnehmen.

Die Adsorbensschüttung wird homogen mit Anströmgeschwindigkeiten von maximal 0,02 bis 0,04 m/s durchströmt. Adsorption und Desorption finden allgemein im gleichen Apparat nacheinander statt. Einen quasi – kontinuierlichen Betrieb ermöglicht die Parallelschaltung von mindestens zwei Adsorbern. Festbettadsorber zeichnen sich durch eine einfache Konstruktion und geringe mechanische Beanspruchung des Adsorbens aus. Wichtigster Nachteil eines Festbettadsorbers ist ein hoher regelungstechnischer Aufwand.



**Abb. 2.15:** Schematischer Aufbau eines Festbettadsorbers (links) und eines Nassabscheiders (rechts)

Für den Einsatz fester, körniger bzw. pulverförmiger Adsorbentien ist die Adsorption bei entsprechender Durchströmbarkeit der Materialien im Festbettadsorber optimal durchführbar. Handelt es sich aber um feinstzerkleinerte aktivierte Feststoffe, die aufgrund ihrer hohen Partikelfinheit nicht homogen durchströmbar sind oder nach einem Nassmahlprozess in Form von Suspensionen vorliegen, bedient man sich eines Nassabscheiders, in dem der Sorptionsprozess ebenso diskontinuierlich durchgeführt werden kann. Die im Wasser verteilten Feststoffteilchen werden von einem Gasstrom umströmt und tragen zur Abscheidung von Gaskomponenten aus dem Trägergasstrom bei. Die Gasverteilung kann durch entsprechende Anströmböden oder Rührorgane optimal eingestellt werden. Die Abbildung 2.15 (rechts) zeigt die einfache Bauweise eines Nassabscheiders.

#### Regeneriermethoden und Entsorgung gebrauchter Adsorbentien

Die in der Abgasreinigung eingesetzten Adsorptionsanlagen lassen sich in Bezug auf die Entsorgung der gebrauchten Adsorbentien in folgende Gruppen einteilen:

- Anlagen mit periodischer Regenerierung des Adsorbens durch Desorption,
- Festbettadsorber zur Feinreinigung bei hoher Durchbruchbelastung ohne Regeneriereinrichtung,
- Wanderbettadsorber zur Schadstoffabscheidung auch bei geringer Durchbruchbelastung ohne Regeneriereinrichtung.

Aus Kostengründen werden in der Vielzahl der Anwendungsfälle die beladenen Adsorbentien einem Regenerierprozess zugeführt. Dadurch wird nicht nur der Wiedereinsatz des Adsorptionsmittels ermöglicht, sondern auch die Rückgewinnung des Adsorptivs (z.B. Lösemittelreste) realisiert.

Die Wahl des Regenerierverfahrens ist in starkem Maße von der Bindungsenergie, von den Adsorptionseigenschaften des Adsorbens und der Art des angelagerten Adsorptivs abhängig. Als Varianten der Regenerierung sind zum einen eine *Druckabsenkung*, technisch in Druckwechseladsorptionsanlagen umgesetzt, oder eine *Temperaturerhöhung* (Desorption mit Wasserdampf) bekannt. Diese und weitere Regenerationsmethoden sind in der Tabelle 2.9 zusammengefasst.

**Tabelle 2.9:** Verfahren zur Regeneration [37]

Regenerationsmethode	Prinzip	Anwendungsbeispiele	Folgeprobleme	Stand der Technik
Druckwechselregeneration	Wechsel zwischen höherem Druck bei der Adsorption und Druckabsenkung bei der Desorption	Gastrennung, z.B. N <sub>2</sub> aus der Luft, CH <sub>4</sub> aus Biogas	Rohgasverdichtung, neben Produktgasstrom noch sogenannter Armgasstrom	ja
<u>Thermische Verfahren:</u> Desorption	Desorption mit Wasserdampf oder Inertgas bei Temperaturen < 500°C	Lösemittelrückgewinnung, Rauchgasreinigung	Aufarbeitung der Desorbate	ja
Reaktivierung	Partielle Vergasung bei 800 bis 900°C mit Wasserdampf oder anderen Oxidationsmitteln	alle organischen Verbindungen aus der Gas- und Wasserreinigung	Nachverbrennung, gegebenenfalls Wäsche der Rauchgase	ja
<u>Extraktion mit:</u> organischen Lösemitteln	Extraktion in Kolonnen mit Schwefelkohlenstoff oder anderen Lösemitteln	Schwefel – Extraktion, Thiocarb - Verfahren	destillative Aufbereitung, Lösemittel-emissionen	ja
Natronlauge	Perkulation mit Natronlauge	phenolbeladene Aktivkohlen	Phenolabtrennung	ja
überkritischen Gasen	z.B. Extraktion mit überkritischem CO <sub>2</sub>	organische Verunreinigungen	Trennung CO <sub>2</sub> / organische Verbindungen	Technikumsmaßstab
Nassoxidation	Erhitzen mit Luft bei erhöhten Drücken (z.B. 50 bar) und erhöhten Temperaturen	Aktivkohlen aus der Wasserreinigung	Korrosionsprobleme	einzelne Anlagen
Biologische Regeneration	Besiedlung der Aktivkohle mit Bakterien (aerob oder anaerob)	biologisch abbaubare organische Verbindungen/ Wasserreinigung	Aufbereitung der entstehenden Bakterienkulturen	einzelne Filter

Für die Fälle, in denen die Regenerierung eines Adsorbens aus strukturbedingten oder auch wirtschaftlichen Gründen nicht realisiert werden kann, bieten sich für gebrauchte Adsorptionsmittel folgende Entsorgungsmöglichkeiten an:

- Reaktivierung mit Rückgewinnung adsorbierter Stoffe,
- Hydrierung mit anderen organischen Abfallstoffen, wie Altöle, Lackschlämme, Kunststoffe, Lösemittel,
- Mitverbrennung in der die Abgase emittierenden Kesselanlage (Kreislaufführung),
- Verbrennung in Feuerungsanlagen,
- Ablagerung auf SonderabfalldPONen.

Bei der Wahl des Entsorgungsweges steht die stoffliche Verwertung im Vordergrund, soweit es die Schadstoffbelastung zulässt.

#### 2.3.10. Einsatzgebiete und Anwendungsbeispiele der Adsorptionstechnik

Adsorptionsverfahren für die Trennung, Reinigung und Trocknung von Gasen finden in zunehmendem Maße Anwendung in den unterschiedlichsten Industriezweigen. Besonders dann, wenn kleine Anlagen mit niedrigen Durchsätzen für die Trennung von Gasen notwendig sind, oder aus einem großen, wenig adsorbierbaren Trägergasstrom ein in geringen Konzentrationen vorliegender adsorbierbarer Bestandteil abzuschneiden ist (z.B. Lösemittelrückgewinnung), arbeiten Adsorptionsverfahren wirtschaftlicher als andere Trennprozesse. Durch die Weiterentwicklung der verschiedenen Adsorbentien und durch die Optimierung der Verfahren können heute mit Hilfe der Adsorption weitere Aufgaben zur selektiven Abtrennung und Gewinnung von Gasen aus Gasgemischen und zur Gasreinigung gelöst werden.

Wie die Tabelle 2.10 zeigt, sind adsorptive Reinigungs- und Trennprozesse nicht nur auf dem Gebiet der Luftreinhaltung im Einsatz, sondern können auch zunehmend in der Abwassertechnik Anwendung finden.

Auch auf dem Gebiet der Abwasserbehandlung sind Bemühungen zu erkennen, neben den traditionellen Sorptionsmitteln, wie Aktivkohle, verfügbare Naturstoffe und modifizierte Naturstoffderivate als Aufnehmerphase für Schadstoffe zu verwenden. So konnten z.B. Braunkohle, Braunkohlenxylylit und Bagasse erfolgreich als Einwegadsorbentien für die Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden [46]. Das Adsorptionsvermögen der Naturstoffe beruht dabei auf den physikalisch – chemischen Eigenschaften dieser Materialien. So besitzt die Braunkohle eine hohe Anzahl an reaktiven Oberflächengruppierungen, die hauptsächlich auf den hohen Huminsäuregehalt zurückzuführen sind. Dazu gehören Alkyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen, phenolisch substituierte aromatische Verbindungen, aliphatische Alkohole, Carboxylverbindungen, aromatische Aldehyde und Carbonsäuren.

**Tabelle 2.10:** Einsatzgebiete für die Adsorptionstechnik

Niedrige Adsorptivkonzentration - Reinigungsprozesse -		Hohe Adsorptivkonzentration - Stofftrennprozesse -
Ohne Rückgewinnung des Adsorptivs	Mit Rückgewinnung des Adsorptivs	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Trinkwasseraufbereitung</li> <li>▪ Abwasserreinigung</li> <li>▪ Entfärbung von pharmazeutischen und Lebensmittelprodukten</li> <li>▪ Entfernung von Geruchs- und toxischen Stoffen wie NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> u.a. sowie Kohlenwasserstoffen aus Abgasströmen</li> <li>▪ Rauchgasentschwefelung ohne Regenerierung des Adsorbens (Einweg – Aktivkoks)</li> <li>▪ Trocknung von Gasen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lösemittelrückgewinnung aus der Abluft</li> <li>▪ Rauchgasentschwefelung mit Gewinnung des SO<sub>2</sub></li> <li>▪ Entfernung von H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> mit Gewinnung des Schwefels</li> <li>▪ Benzindämpfeadsorption in PKW</li> <li>▪ Kohlenwasserstoffrückgewinnung aus Tankatmungs gasen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Trennung von Normalparaffinen von Isoparaffinen und Aromaten, Isobutylen und n-Buten, p- und m-Dichlorbenzen</li> <li>▪ Selektive Trennung von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen</li> <li>▪ Gastrennung durch Druckwechseladsorption (O<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub> – Gewinnung aus der Luft, CH<sub>4</sub> -, CO<sub>2</sub> – Gewinnung aus Biogas/Deponiegas, H<sub>2</sub> – Gewinnung aus Brenngasen, CO/CO<sub>2</sub> – Trennung)</li> </ul>

### 2.3.11. Grundbegriffe der Absorption

Da bei den durchgeführten Arbeiten nicht nur Versuche mit trockenen Adsorbensschüttungen durchgeführt wurden, sondern verstärkt auch die Sorptionskapazität von in Wasser dispergierten Stoffen in Abhängigkeit von den Einsatzstoffen und von den Herstellungsparametern untersucht werden, soll an dieser Stelle auf einige Grundprozesse der Absorption näher eingegangen werden. Es ist gerade bei den Versuchen, in denen nassgemahlene Naturstoffe und biostämmige Rohstoffe als Sorptionsmittel zur Abscheidung von Schadgasen zum Einsatz kamen, von bestimmender Bedeutung, dass die Gaskomponenten aus dem Trägergasstrom vor der Adsorption an den Feststoffteilchen mit der Dispergierflüssigkeit reagieren.

Unter *Absorption* versteht man z.B. die Aufnahme eines Gases in einer Flüssigkeit durch Lösen oder durch Reaktion. Die das Gas aufnehmende Flüssigkeit wird auch als *Wasch- und Reaktionsmittel* bezeichnet. Der Absorptionsprozess wird durch *niedrige Temperaturen*, wenn es sich um reine Löseprozesse handelt, und immer durch *erhöhte Drücke* begünstigt. Handelt es sich bei dem Gas um ein Gemisch aus mehreren Komponenten und lösen sich bestimmte Bestandteile selektiv in dem Waschmittel, so kann die Absorption zur Reinigung oder auch zur Trennung des Gasgemisches angewandt werden. Bei der *Reinigung von Gasgemischen* werden unerwünschte Schadstoffe aus dem Rohgas abgetrennt, z.B. Entfernung von SO<sub>2</sub> aus Gasströmen.

Das beladene Waschmittel wird oft durch Austreiben des gelösten Gases regeneriert und dem Absorber wieder zugeführt. Dieser Vorgang wird als *Desorption* bezeichnet. Die De-

sorption des gelösten Gases wird durch erhöhte Temperaturen und niedrigen Druck begünstigt.

Je nach Art des Lösungsvorganges bei der Auflösung des Gases in dem Waschmittel unterscheidet man zwischen physikalischer und chemischer Absorption. Bei der *physikalischen Absorption* ist das Waschmittel keine gegenüber dem zu absorbierenden Stoff reaktionsfähige Flüssigkeit. Maßgeblich sind vorwiegend die zwischenmolekularen Wechselwirkungen (van – der – Waals – Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen), wie z.B. die Auflösung von O<sub>2</sub> in Wasser. Die *chemische Absorption* unterscheidet sich davon dahingehend, dass das Waschmittel selbst reaktionsfähig ist (z.B.  $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ ) oder sich im Waschmittel eine Reagenz befindet, mit der das zu absorbierende Gas eine chemische Bindung eingeht, z.B. Auflösen von CO<sub>2</sub> in wässriger Natronlauge.

Die Absorption und die Desorption werden üblicherweise sowohl in Boden- als auch in Füllkörperkolonnen durchgeführt. Die Auslegung dieser Kolonnen basiert auf Mengen- und Energiebilanzen, Gleichgewichtsbeziehungen und Ansätzen für die Stoffübertragung [47].

Die physikalischen Grundlagen der Absorption sollen an dieser Stelle nicht detaillierter beschrieben werden, da diese Prozesse bei der späteren Versuchsdurchführung lediglich als Zwischenstufe auf dem Weg zur chemischen Sorption von Schwefeldioxid an Feststoffen betrachtet und bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt werden.

#### 2.3.12. Rauchgasentschwefelungsverfahren

Der Nachweis der Reaktivität biostämmiger Produkte nach erfolgter Aktivierung soll durch Sorptionsversuche erbracht werden. Als zu sorbierende Gaskomponente wird Schwefeldioxid verwendet. Die Auswahl dieses Gases erfolgte aus anlagen- und messtechnischen Gründen und aufgrund der zu erwartenden Sorptionskapazitäten der aktivierten Rohstoffe gerade gegenüber dieser sauer reagierenden Gaskomponente.

Die Notwendigkeit der Errichtung von Rauchgasentschwefelungsanlagen ergibt sich aus dem Gefährdungspotenzial des Schwefeldioxids für die Gesundheit von Mensch und Tier sowie dessen schädlichen Einfluss auf die Umwelt. Ein in der TA Luft [48] gesetzlich festgelegter Grenzwert von 350 mg/m<sup>3</sup> für die Emission von Schwefeldioxid darf derzeit nicht überschritten werden. In verschiedenen Verordnungen des Bundes – Immissionsschutzgesetzes wird dieser Grenzwert für verschiedene Verbrennungsanlagen noch präzisiert. Im Rahmen einer EU – Richtlinie [49] wird die Ausscheidung von Schwefeldioxid zukünftig noch stärker reglementiert. Ab dem Jahr 2005 dürfen Stundenmittelwerte von 0,35 mg/m<sup>3</sup> nicht öfter als 24mal im Kalenderjahr und Tagesmittelwerte von 0,125 mg/m<sup>3</sup> nicht öfter als dreimal im Kalenderjahr überschritten werden. Aus diesen Vorgaben lässt sich die Bedeutung der Rauchgasentschwefelung im Allgemeinen und der Sorptionstechnik im Besonderen für den Umweltschutz ableiten.

An dieser Stelle sollen die wichtigsten Grundlagen der traditionellen Rauchgasentschwefelungsverfahren sowie Vor- und Nachteile dieser Techniken skizziert werden.

Die Rauchgasentschwefelung nimmt innerhalb der Rauchgasreinigung eine wichtige Position bei der Entfernung von Schadgasen ein. Prinzipiell unterscheidet man die Verfahren der trockenen, halbtrockenen und nassen Rauchgasentschwefelung.

#### *Trockene Rauchgasentschwefelung*

Eine trockene Entschwefelung von Rauchgasen kann an festen Sorbentien durch *physikalische Adsorption* erfolgen. Nach diesem Prinzip arbeitet das Aktivkoksverfahren zur kombinierten Abscheidung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$ . Die Grundlagen der adsorptiven Gasreinigung wurden in den vorangegangenen Abschnitten erörtert.

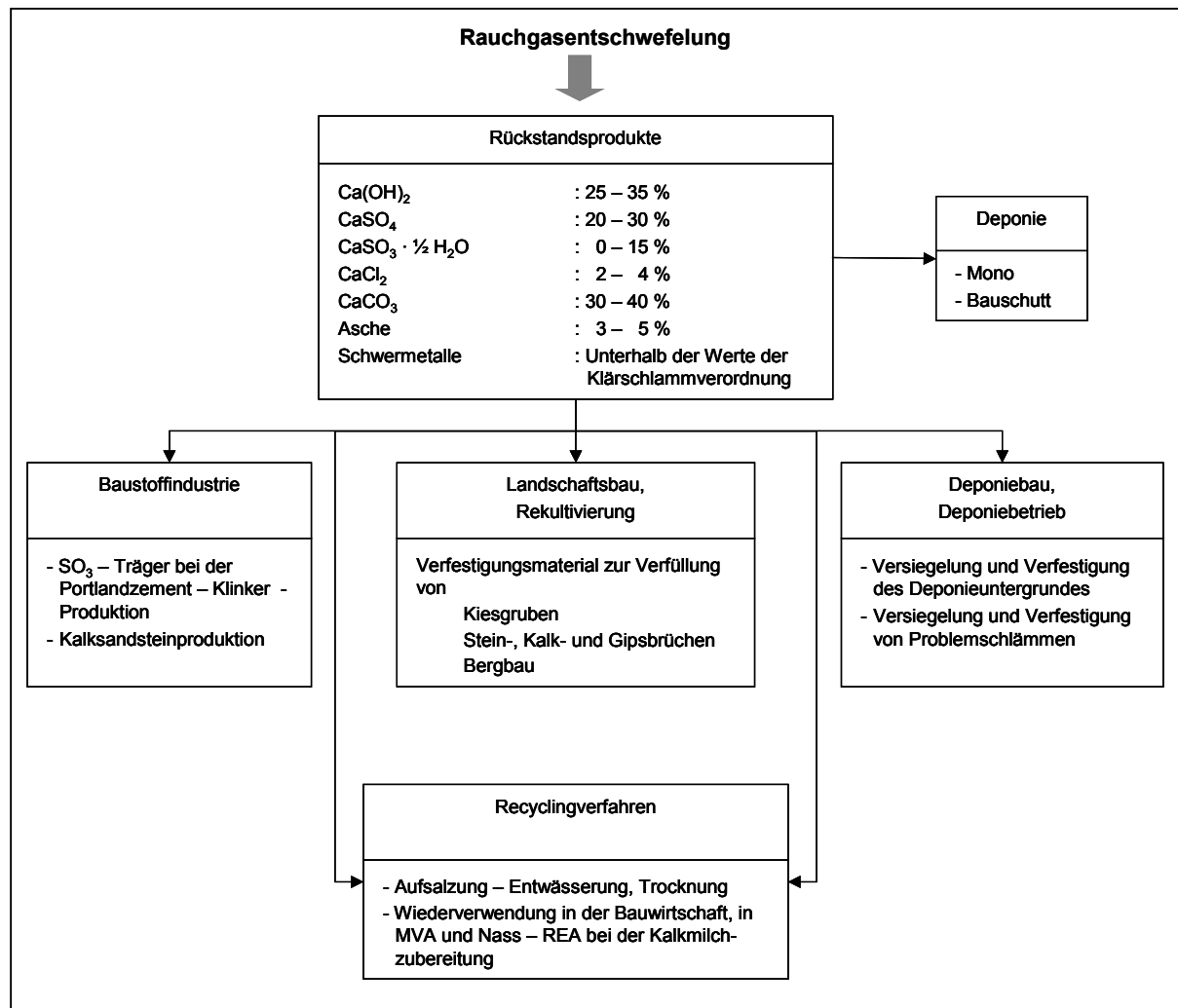
Eine andere Möglichkeit für die Abscheidung saurer Schadgasbestandteile ( $\text{SO}_2$ , aber z.B. auch  $\text{HCl}$  und  $\text{HF}$ ) ist die *chemische Adsorption* an trockenen, reaktiven Additiven auf Calcium- oder Magnesiumbasis. Bei diesem Verfahren wird das Absorptionsmittel in feinverteilter Form (Pulver) in das Rauchgas geblasen und entfernt die Schadgaskomponente durch chemische Einbindung. Die Zugabe des Additivs kann aber auch schon im Brennstoff erfolgen, um eine sofortige Einbindung des  $\text{SO}_2$  zu erreichen.

Die Einbindung des Schwefeldioxids und saurer Schadgase hängt von mehreren Einflussgrößen ab. Ein sehr wichtiger Parameter für die Sorption von  $\text{SO}_2$  mit Trockenadditiv – Substanzen ist die Temperatur. Es ist bekannt, dass die Wirksamkeit der Additive sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen eingeschränkt ist, wobei Magnesiumverbindungen geringere Einbindungsgrade und engere Temperaturfenster aufweisen als Additive auf Calciumbasis. Bei zu niedrigen Temperaturen reicht die Aktivierungsenergie für das Eintreten der Absorptionsreaktionen nicht aus, bei zu hohen Temperaturen liegt einerseits das Reaktionsgleichgewicht auf der Gasseite, andererseits versintern die Oberflächen der Additivpartikel, so dass für die  $\text{SO}_2$  – Absorption keine wirksame Oberfläche mehr zur Verfügung steht.

Auch andere Faktoren, wie z.B. die Verweilzeit, die Vermischung der Additive mit dem Rauchgas, die Partikelgröße und die Porenstruktur der Sorbentien, sind für den Abscheidungsprozess genauso relevant wie die Temperatur. Zahlreiche grundlegende Untersuchungen haben ergeben, dass die Optimierung der Porenstruktur der Additive durch aufwendige Verfahren wie Calcinierung, Hydratisierung und Pelletierung zur Verbesserung der  $\text{SO}_2$  – Einbindung beiträgt. Darüber hinaus wirkt sich eine zusätzliche Kontamination von Kalkhydratpartikeln mit Feuchtigkeit positiv auf die  $\text{SO}_2$  – Aufnahme aus, indem eine wässrige Partikeloberfläche geschaffen wird. Im feuchten Milieu nimmt die  $\text{SO}_2$  – Löslichkeit mit sinkender Temperatur exponentiell zu. Aus den verschiedenen Abhängigkeiten der Schwefeldioxidab-

sorption erklärt sich, dass je nach Anwendungsfall ein optimiertes Additiv eingesetzt werden muss.

Ein großer Vorteil des Trockenadditivverfahrens besteht darin, dass kein Abwasser anfällt. Die Verwendung der trockenen Rückstandsprodukte hängt von deren chemischer Zusammensetzung ab. Es bleibt aber für die Rückstände nicht nur der Weg der Entsorgung, sondern besteht auch die Möglichkeit, die Reaktionsprodukte stofflich zu nutzen. Beispiele dafür sind aus der Abbildung 2.16 zu entnehmen. [40], [50]



**Abb. 2.16:** Möglichkeiten zur Verwendung bzw. zum Verbleib der Rückstandsprodukte bei einer trockenen Rauchgasentschwefelung [50]

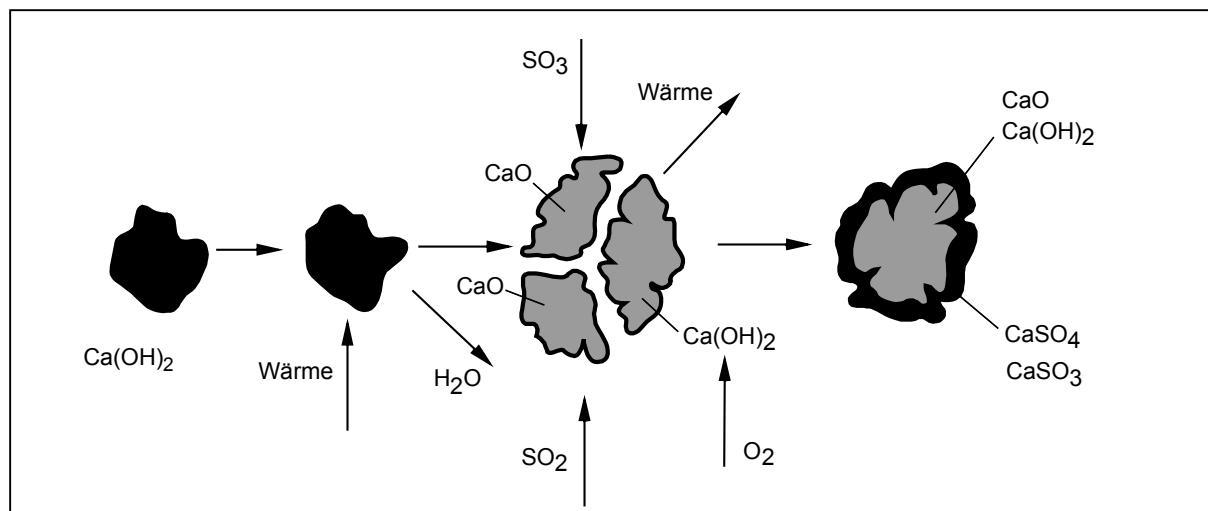
*Rauchgasentschwefelung im Halbtrockenverfahren*

Aus der Erkenntnis, dass die SO<sub>2</sub>-Absorption an feuchten Kalkpartikeln verbessert werden kann, entstanden die sogenannten Halbtrockenverfahren. Bei diesen Verfahren wird das Absorptionsmittel (i.Allg. Kalk- oder Natriumkarbonatsuspension oder Natronlauge) feinst verteilt in das heiße Rauchgas eingesprüht. Beim Kontakt des Sprühnebels mit dem Rauchgas verdampft einerseits das Wasser des Absorbens, andererseits reagiert das SO<sub>2</sub> mit



dem Absorptionsmittel. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind für das Kalkverfahren in der Abbildung 2.17 schematisch dargestellt. Der Verdampfungsprozess wird so weit betrieben, bis die entstehenden Reaktionsprodukte in Form von trockenem Pulver vorliegen. Dieses kann dann mit einem üblichen Staubabscheider aus dem Rauchgas entfernt werden.

Der wichtigste Vorteil des Sprühabsorptionsverfahrens besteht wie schon beim Trockenadditivverfahren darin, dass die Produktion von Abwasser vermieden wird. Gegenüber der trockenen Rauchgasentschwefelung zeichnet sich das Sprühabsorptionsverfahren durch höhere  $\text{SO}_2$  – Abscheidegrade bei geringerem Absorptionsmittelüberschuss aus. Der apparative Aufwand ist jedoch größer. Da als Endprodukt nicht nur Gips, sondern auch große Anteile an  $\text{CaSO}_3$  und  $\text{CaO}$  entstehen, wird teilweise eine thermische Nachbehandlung angeschlossen, um den Gipsanteil zu erhöhen. Es lassen sich für die Rückstände prinzipiell die gleichen Verwertungs- oder Entsorgungsmöglichkeiten wie beim trockenen Verfahren finden. [50]



**Abb. 2.17:** Möglicher Mechanismus der  $\text{SO}_2$ -Einbindung beim Sprühabsorptionsverfahren [50]

### *Nasse Entschwefelungsverfahren*

Für die Absorption von Schwefeldioxid mit den nassen Verfahren kommen im Wesentlichen entweder alkalische oder erdalkalische Absorptionsmittel in Form von Lösungen oder Dispersionen zum Einsatz, wobei die Wasserlöslichkeit alkalischer Absorptionsmittel wesentlich größer ist als die der erdalkalischen. Das gleiche gilt auch für die Reaktionsprodukte nach erfolgter Chemisorption von  $\text{SO}_2$ .

Allen Verfahren gemeinsam ist der Einsatz von Gas – Flüssigkeit – Kontaktapparaten, die die Fähigkeit haben, eine große Phasengrenzfläche zu erzeugen und den Stoffübergang des  $\text{SO}_2$  in die flüssige Phase zu begünstigen. Unabhängig vom detaillierten Aufbau eines Wäschers besteht ein solcher immer aus einem Sumpf, einer Gas/Flüssigkeits-Kontaktzone und einer Reingaszonen.

Im Wäschersumpf wird die Waschsuspension gesammelt, gerührt, belüftet und mit frischem Absorptionsmittel ergänzt. Die Größe des Wäschersumpfes wird hauptsächlich von der Auflösungsgeschwindigkeit des Absorptionsmittels sowie von der abzuscheidenden  $\text{SO}_2$  – Menge bestimmt.

Im mittleren Bereich des Wäschers, der Gas/Flüssigkeits – Kontaktzone, werden die Rauchgase meist im Gegenstrom mit der Waschsuspension in Kontakt gebracht und gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird über mehrere Ebenen gleichmäßig verteilt. Es bildet sich ein intensiv durchmischter Gas/Flüssigkeitsraum, in dem der Stoffübergang vom Rauchgas über das Wasser zum Absorbens stattfindet.

Im oberen Bereich des Wäschers, der Reingaszonen, werden die Rauchgase durch Tropfenabscheider geleitet und von den mitgerissenen feinen Flüssigkeitstropfen befreit.

Die Waschlösung wird im Absorber im Kreislauf gefahren. Es wird z.B. aus gemahlenem Kalkstein eine Suspension hergestellt, die dem Wäschersumpf kontinuierlich frisch zugeetzt wird. Andererseits wird dem Wäscher stetig eine Gipssuspension entnommen, aus der die Gipskristalle durch Eindickung abgetrennt werden. Außer dem Endprodukt Gips fallen bei diesem Verfahren große Mengen Abwasser an, das aufgrund der Ionen- und Metallgehalte besonders aufbereitet werden muss. Die Behandlung von REA – Abwasser kann z.B. durch chemische Konditionierung, Separation, Rückschleusung, Umsalzung, Eindampfkristallisation und Wertstoffgewinnung erfolgen. Sie ist mit einem erheblichen technischen und energetischen Aufwand verbunden, was einen großen Nachteil dieses Entschwefelungsverfahrens darstellt. [50]

### 3. AUFGABENSTELLUNG

Anhand verschiedener Beispiele in der Literatur konnte nachgewiesen werden, dass die mechanische Aktivierung ein geeignetes Verfahren zur Herstellung reaktiver Produkte mit verbesserten Eigenschaften ist. Die publizierten Ergebnisse wurden vorrangig bei Untersuchungen von anorganischen Rohstoffen erzielt, wobei diese Materialien auf die Veränderungen ihrer Struktur und Eigenschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Aktivierungsparametern, z.B. Zerkleinerungsaggregat, Mahldauer, Mahlkörper, untersucht wurden. Gegenstand der bisherigen Untersuchungen waren hauptsächlich die optimale Gestaltung des Zerkleinerungsprozesses, der Nachweis struktureller Veränderungen mit zahlreichen Analyseverfahren und die zerkleinerungstechnische Durchdringung des Aktivierungsprozesses. Es kamen am häufigsten Rohstoffe mit hoher technischer Bedeutung, wie z.B. Ton, Asche, Quarz oder Eisenoxide, zum Einsatz.

Für Naturstoffe und biostämmige Rohstoffe, wie z.B. Holz, Stroh und Gras, Torf, Rohbraunkohle und Xylit liegen bisher keine bzw. nur vereinzelte Erkenntnisse zu einer möglichen Aktivierung vor. Lediglich auf dem Gebiet der Aktivierung von Weich- und Hartbraunkohlen durch Nassaufschlussmahlung konnte bereits eindeutig nachgewiesen werden, dass die intensive Zerkleinerung von Braunkohlen durch Nassaufschlussmahlung die Herstellung von Koksen mit sehr hoher Festigkeit ermöglicht [51] oder die Brikettiereigenschaften von Mattbraunkohlen in entscheidendem Maße verbessert werden können, so dass den zuvor schlecht brikettierbaren Ausgangsstoffen ein hohes Agglomerationsvermögen verliehen werden kann [52]. Diese Ergebnisse lassen erwarten, dass auch eine Erhöhung des Sorptionsvermögens durch geeignete Aktivierungsverfahren erreicht werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit soll geprüft werden, ob und unter welchen Prozessbedingungen sowie nach welcher Verfahrensvariante Naturstoffe und biostämmige Rohstoffe durch Aktivierung in reaktionsfähige Produkte überführt werden können. Bei Bedarf werden auch anorganische Zusatzstoffe verwendet.

Der Nachweis der erzeugten Reaktivität soll über die Bestimmung des Sorptionsvermögens erfolgen. Wenn es gelingt, die Sorptionskapazität der Produkte durch intensiven Aufschluss der Materialien deutlich zu erhöhen, dann ist das nicht nur als Nachweisverfahren für den Aktivierungserfolg zu werten, sondern es eröffnet sich gleichzeitig die Möglichkeit, praktisch nutzbare und gegenüber traditionellen Sorptionsstoffen kostengünstigere, alternative Sorptionsmittel für die Abscheidung von Gasen zu entwickeln.

Mit geringem technologischen und energetischen Aufwand sollen Sorbentien hergestellt werden, die sich durch folgende vorteilhafte Eigenschaften auszeichnen:

- Hohes Sorptionsvermögen gegenüber verschiedenen Gaskomponenten,
- Gute Handlingseigenschaften bei der Anwendung der Sorbentien und bei Transport, Umschlag und Lagerung
- Bindung der Schadgase nicht nur auf physikalischem Wege, sondern vorrangig durch stabile chemische Fixierung, damit unerwünschte Desorptionen, z.B. bei einer Zwischenlagerung, ausgeschlossen werden,
- Gute Entsorgungsfähigkeit und Recyclebarkeit,
- Möglichkeit zur Weiterverarbeitung zu nutzbaren Endprodukten.

Die Herstellung von kostengünstigen Sorbentien ist nur dann möglich, wenn einfache Verfahren zur Anwendung kommen und folgende Kriterien für den Herstellungsprozess gewährleistet sind:

- Hohe Verfügbarkeit der Rohstoffe zu niedrigen Preisen,
- Vermeidung von Stoffwandlungsverlusten,
- Vermeidung der Entstehung von Abfallprodukten bei der Herstellung der Sorptionsstoffe,
- Vermeidung der Entstehung von Abwässern.

Die Herstellung von Sorbentien auf der Basis von Naturstoffen und biostämmigen Ausgangsstoffen wurde in der vorliegenden Arbeit im Rahmen von zwei unterschiedlichen Herstellungsvarianten realisiert, die sich hinsichtlich der Aktivierungsmechanismen und der Konsistenz der entstehenden Sorbentien deutlich unterscheiden. Folgende Verfahrensvarianten wurden untersucht und sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

#### **1. Herstellung von Suspensionen aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen**

Mit Hilfe der intensiven Nassaufschlussmahlung in verschiedenen Zerkleinerungsaggregaten und unter Einfluss verschiedener Mahlparameter sollen Suspensionen aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen hergestellt werden, die in einem Nassabscheider als Sorptionsmittel für die Abscheidung von Schwefeldioxid geeignet sind. Die Erhöhung der Reaktivität der Naturstoffe und der biostämmigen Rohstoffe soll ausschließlich durch mechanische Aktivierung erreicht werden. Neben der intensiven Zerkleinerung der Partikel und der Gewinnung möglichst großer reaktiver Oberflächen werden durch die Nassmahlung folgende Stoffwandlungsprozesse und Strukturveränderungen angestrebt, die zur Erhöhung der Re-

aktivität der Naturstoffe und biostämmigen Rohstoffe beitragen und für die Sorption von Schadgasen ausgenutzt werden sollen:

- Quellung,
- Partielle makromolekulare Auflösung,
- Zerstörung der Zellstrukturen bis hin zur Denaturierung der vorhandenen Strukturen,
- Herauslösen von reaktiven Zellinhaltsstoffen,
- Herauslösen von Huminsäuren und Mobilisierung funktioneller Gruppen bei der Nassaufschlussmahlung von Braunkohle.

## **2. Dispergierung von aktivierten Substanzen mit Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen**

Reaktive Substanzen, die zur Abscheidung von Gaskomponenten geeignet sind, wie z.B. Löschkalk zur Abscheidung von Schwefeldioxid, müssen, um maximale Abscheideergebnisse erreichen zu können, fein verteilt vorliegen und eine hohe Reaktivität haben, damit sie die Gasmoleküle schnell binden und dabei selbst vollständig ausgenutzt werden können. Bei der trockenen Gasreinigung mit Löschkalk wird dies nicht erreicht. Die wichtigsten Gründe dafür sind, dass der Löschkalk aus mehr oder weniger partiell versinterten Löschkalkpartikeln sowie aus Resten an Kalkstein und Fremdstoffen besteht. In dieser starren Bindung sind in den Löschkalkpartikeln ein großer Teil der  $\text{Ca(OH)}_2$  – Moleküle nicht für die gewünschte Abscheidereaktion zugänglich. Außerdem ist wasserfreier Löschkalk nur mäßig reaktiv. Bei der Herstellung von Sorptionsstoffen sollen deshalb folgende Aktivierungseffekte genutzt werden:

- Zerstörung der versinterten Kornstruktur der Löschkalkpartikel durch Nassaufschluss mit Mühlen oder Intensivmischern,
- Umwandlung des wasserfreien Löschkalkes in das wesentlich reaktivere Hydrogel.

Die Dispergierung des Löschkalkes in den Trägermaterialien auf der Basis von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen soll bei den nachfolgenden Untersuchungen auf verschiedenen Wegen und unter Verwendung unterschiedlicher Trägerstoffe realisiert werden:

### **a) Verwendung von zerfaserungsfähigen Rohstoffen (Holz und Faserxylit) als Trägerstoffe**

Auf der Basis von Braunkohlenxylit und Holzhackschnitzeln sollen Faserstoffe hergestellt werden, in denen nach der Vermischung in einem Doppelschneckenextruder der aktivierte Löschkalk homogen dispergiert vorliegt. Durch die anhaltend einwirkende Druck- und

Scherbeanspruchung in einem Doppelschneckenextruder und die vorherige Dispergierung des Löschkalkes wird eine homogene Verteilung der Löschkalkpartikel im gesamten Faserstoffvolumen erreicht, die zu einer möglichst vollständigen Ausnutzung des Löschkalkes für die Abscheidung von Schwefeldioxid führen soll. Die löschkalkhaltigen Faserstoffe sollen in einem Festbettadsorber auf ihr Sorptionsvermögen gegenüber Schwefeldioxid untersucht werden.

#### **b) Verwendung von aktivierter Weichbraunkohle als Dispergierhilfsstoff**

Es werden Braunkohlen – Löschkalk – Granulate hergestellt, die den Löschkalk in homogener Verteilung enthalten und bei der Durchströmung eines schwefeldioxidhaltigen Gasstromes durch die Granulatschüttung eine vollständige Nutzung der Löschkalkpartikel als Sorbens gestatten. Bei diesem Verfahren stehen die folgenden Aktivierungseffekte im Vordergrund:

- Aktivierung und Feinstzerkleinerung der Weichbraunkohle durch Nassaufschlussmahlung in einem Intensivmischer,
- Vermischung der aufgeschlossenen Weichbraunkohle und der Löschkalkdispersion in einem Intensivmischer,
- Überführung des feucht – pastösen Mischgutes in ein Granulat,
- Trocknung der Rohgranulate.

Nach den traditionellen Verfahren der Braunkohlenveredlung entsteht aus Weichbraunkohle nur dann ein festes und wasserbeständiges Produkt, wenn die Kohle nach einer Trocknung auf  $w \approx 18\%$  mit hohem Pressdruck verdichtet wird. Dabei entsteht ein hochverdichtetes, porenarmes Produkt, das als Trägerstoff für den Löschkalk nicht geeignet wäre.

Durch die oben genannten Aktivierungsprozesse soll aus der Weichbraunkohle allein durch Aufbauagglomeration und Trocknung ein sehr festes und feuchtebeständiges Gekörn hergestellt werden, das sich zugleich durch eine hohe Porosität auszeichnet. Die Diffusion der Schadgasmoleküle zum reaktiven Löschkalk im Granulatinneren wird damit gewährleistet. Das entstehende Granulat muss eine hohe Wasserbeständigkeit aufweisen, um die im feuchten Milieu stattfindende Umwandlung des Schwefeldioxids zur schwefligen Säure und deren Diffusion durch das flüssigkeitsgefüllte Porenvolumen der Granulatkörner zu den Löschkalkpartikeln zu garantieren.

## 4. SUSPENSIONEN ALS SORPTIONSSTOFFE

### 4.1. Herstellung der Suspensionen

#### 4.1.1. Verfahrenskonzept der Nassaufschlussmahlung von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen

Die verborgenen vorteilhaften Eigenschaften von Weichbraunkohlen und anderen biostämmigen Rohstoffen können nur dann genutzt werden, wenn diese durch Intensivmahlung zugänglich gemacht werden. Als besonders wirksames Verfahren zur Aktivierung der zu untersuchenden Stoffgruppen hat sich die Nassaufschlussmahlung, z.B. mit Schwingmühlen, bei erhöhten Temperaturen bewährt. Es wird neben der mechanischen Beanspruchung durch länger einwirkende Schlag- und Scherkräfte auch eine Quellung sowie eine partielle makromolekulare Auflösung und kolloidale Dispergierung der Naturstoffe erreicht. Durch die Intensivzerkleinerung wird das Herauslösen von Zellinhaltsstoffen und eine nahezu vollständige Zerstörung bestehender Strukturen bewirkt. Bei der Weichbraunkohle werden die in ehemaligen Zellstrukturen eingeschlossenen Harze und Wachse durch den Aufschlussprozess offenkundig. Darüber hinaus werden bestehende Bindungen aufgebrochen, funktionelle Gruppen aktiviert und reaktive Substanzen, wie z.B. Huminsäuren, mobilisiert. Alle diese Abweichungen vom stabilen Gleichgewichtszustand bewirken eine erhöhte Reaktivität der Materialien, die für die Abscheidung von Schadgasen ausgenutzt werden soll.

Der Zutritt von Luft und anderen Gasen ist bei der Intensivmahlung zu vermeiden, damit die aufgeschlossenen Bindekräfte nicht sofort durch die unerwünschte Absorption von Gasmolekülen abgesättigt werden. Die Nassaufschlussmahlung bietet den Vorteil, dass die Bindungspotenziale sofort durch die Ausbildung von stabilen Hydrathüllen für spätere Reaktionen gewissermaßen konserviert werden. [52],[53]

#### 4.1.2. Ausgangsstoffe

Die im folgenden beschriebenen Ausgangsstoffe dienen der Herstellung von Suspensionen und der Abscheidung von Schwefeldioxid in einem Nassabscheider.

##### *Rohbraunkohle*

Die nach der Rohkohleaufbereitung vorliegende Rohfeinkohle weist eine Körnung von  $\Delta d = 0$  bis 5 mm auf. Es kann für die Herstellung von Braunkohlensuspensionen entweder die gesamte Fraktion der Rohfeinkohle oder eine feinere, abgeseibte Fraktion mit  $\Delta d = 0$  bis 2 mm verwendet werden. Die beiden *Kohlefraktionen* unterscheiden sich hinsichtlich ihres Aschegehaltes, was für die Reaktivität der Kohle nach der Nassaufschlussmahlung von Bedeutung sein kann.

Der *Wassergehalt* einer Rohkohle bewegt sich in einem Bereich von  $w = 50$  bis 60 %.

Die *Herkunft* der Rohbraunkohle ist entscheidend für das zu erwartende Zerkleinerungs- und Sorptionsergebnis. Es ist bekannt, dass sich Rohkohle aus dem mitteldeutschen Raum aufgrund des pflanzlichen Ausgangsmaterials durch einen hohen Bitumengehalt (Wachse und Harze) auszeichnet. Dafür ist der Xylitanteil in den Lausitzer Braunkohlen höher. Es wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sowohl eine eozäne angiosperme Weichbraunkohle (Rohkohle der ROMONTA GmbH, Amsdorf aus dem Tagebau Röblingen, mit einem besonders hohen Bitumengehalt) als auch eine miozäne konifere Rohkohle der Niederlausitz (Rohkohle LAUBAG, Senftenberg) eingesetzt.

Die Tabelle 4.1 enthält eine Zusammenstellung von Analysendaten für die verschiedenen Kohlefraktionen der mitteldeutschen und Lausitzer Weichbraunkohlen, die einen Einblick über die Unterschiede zwischen beiden Kohletypen geben.

**Tabelle 4.1:** Analysendaten für Rohfeinkohle LAUBAG und Rohfeinkohle ROMONTA

	Symbol	Einheit	Rohfeinkohle LAUBAG		Rohfeinkohle ROMONTA	
			Fraktion 0 – 5 mm	Fraktion 0 – 2 mm	Fraktion 0 – 5 mm	Fraktion 0 – 2 mm
Wassergehalt	w	%	52,3		48,7	
Bitumengehalt	B	% (d)	4,31	4,44	14,26	13,80
		% (daf)	4,60	4,75	16,60	16,30
Aschegehalt	A	% (d)	6,21	6,45	14,10	15,35
Schwefelgehalt	S	% (d)	0,83	0,78	4,19	4,19
Ascheschwefelgehalt*	S <sub>Asche</sub>	%	8,93	8,96	11,69	11,79
Schwefeleinbindung in die Asche*	Ψ <sub>SA</sub>	%	66,80	73,10	39,30	42,30
Emittierter Schwefelgehalt *	S <sub>em</sub>	%	0,28	0,22	2,54	2,47

\* bei der Verbrennung mit  $\vartheta = 815^{\circ}\text{C}$  im Muffelofen

### *Wiesengras*

Frisch geerntetes Wiesengras mit einem Wassergehalt von  $w = 85$  bis  $90\%$  wurde als Ausgangsstoff zur Suspensionsherstellung genutzt. Es ist beim Einsatz dieses Naturstoffes zu erwarten, dass die intensive Zerkleinerung einen Aufschluss der Zellinhaltsstoffe bewirkt und diese extremen Strukturveränderungen zu einem erhöhten Bindevermögen gegenüber  $\text{SO}_2$  führen.

### *Rapsstroh und Weizenstroh*

Zur Herstellung von Raps- und Weizenstrosuspensionen wurde das gehäckselte Stroh in der Schlagnasenmühle vorzerkleinert ( $d_A = 2\text{ mm}$ ). Der Wassergehalt der Produkte beträgt etwa  $10$  bis  $15\%$ .



### *Rinde*

Auch die im Anlieferungszustand grobstückige Rinde musste vor der Nassaufschlussmahlung in der Schlagnasenmühle mit einem Austragssieb ( $d_A = 2 \text{ mm}$ ) vorzerkleinert werden. Der Wassergehalt der Rinde beträgt im Ausgangszustand  $w = 15 \%$ .

Im Allgemeinen handelt es sich bei den Naturstoffen (Rinde, Gras, Stroh) aufgrund ihrer fasrigen Struktur um schwerer zerkleinerbare Produkte als die Weichbraunkohle. Deshalb war auch die Vorzerkleinerung dieser Stoffe mit Ausnahme des Grases unbedingt erforderlich. Gras ist aufgrund seines frischen, nicht getrockneten Zustandes und seines niedrigen Ligningehaltes ein leicht zerkleinerbarer Rohstoff, was eine Nassaufschlussmahlung ohne starke Vorzerkleinerung ermöglicht.

Die Auswahl der Rohstoffe erfolgte aufgrund ihrer Verfügbarkeit und der sehr unterschiedlichen stofflichen Zusammensetzung. Die Inhaltsstoffe der biostämmigen Rohstoffe lassen bei intensivem Aufschluss und damit einhergehender Strukturveränderung eine hohe Reaktivität und daraus folgend ein hohes Aufnahmevermögen für  $\text{SO}_2$  erwarten.

#### 4.1.3. Zerkleinerungsapparate

Folgende Zerkleinerungsaggregate standen für die Herstellung von Suspensionen aus biostämmigen Rohstoffen zur Verfügung:

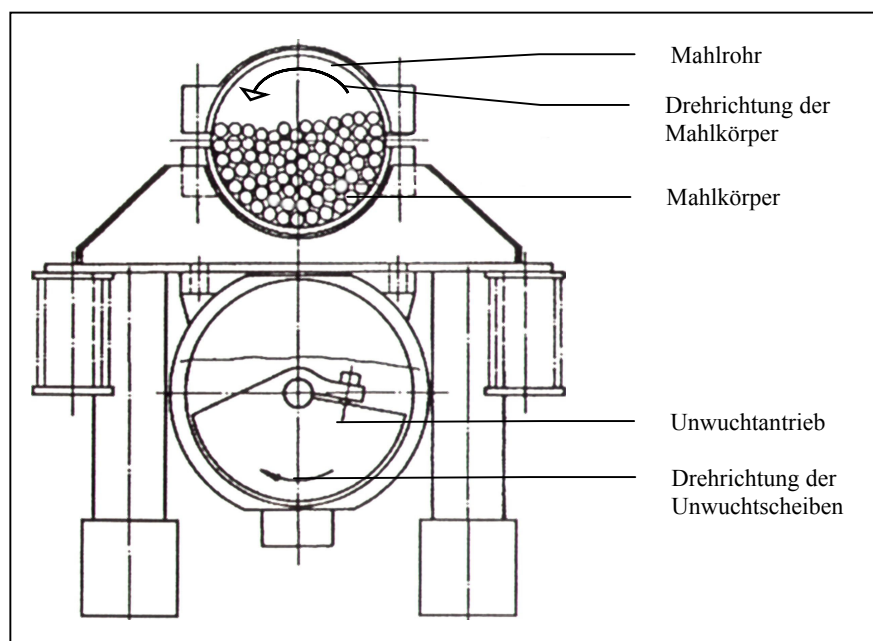
- Unwucht-Schwingmühle des Typs PALLA VM-S der Firma KHD HUMBOLDT WEDAG AG,
- Feinstmühle MICROS der Firma NARA MASCHINEN EUROPA GmbH.

### *Schwingmühle*

Bei der Schwingmahlung wird der Mahlbehälter über einen Antrieb, z.B. Unwucht- oder Excenter-Antrieb, in Schwingung versetzt. Die im Mahlbehälter befindlichen Mahlkörper (Kugeln oder Stäbe) werden durch die Schwingbewegung über die Wandung in der Frequenz der aufgezwungenen Schwingung in Bewegung versetzt. Der größte Teil der zugeführten Schwingungsenergie wird über die Wandung des Mahlrohres in Form von Stoßenergie von Mahlkörper zu Mahlkörper weiter übertragen. Durch die kreisförmige Schwingbewegung wird neben der reinen Stoß- und Schlagenergie zwischen den Mahlkörpern auch eine Drehbewegung des gesamten Mahlkörperbettes entgegengesetzt zur aufgezwungenen Schwingrichtung hervorgerufen. Neben den überwiegenden Stoß- und Schlagkräften wird zusätzlich Reibung zwischen Wandung und Mahlkörpern bewirkt. Die Zerkleinerung des Mahlgutes wird demnach vorrangig durch Stoß- und Schlagkräfte zwischen den Mahlkörpern und den Feststoffteilchen, zwischen den Feststoffpartikeln untereinander sowie durch Reibung erzielt. [54] Dies gilt sowohl für die Zerkleinerung trockener Materialien als auch die Nasszer-

kleinerung. In Anwesenheit von Wasser sind darüber hinaus auch Scherströmungen im Mahlbehälter zu berücksichtigen, die auch zur Zerkleinerung des Mahlgutes beitragen. Die vorteilhafte, kreisförmige Schwingbewegung bewirkt eine ständige Umwälzung der Füllung, die sich positiv auf die Dispergierung des Mahlgutes auswirkt.

Die Laborschwingmühle PALLA VM-S ist eine kleinere Rohrschwingmühle, die diskontinuierlich betrieben wird und nicht beheizbar ist (s. Abbildung 4.1). Der als Mahlrohr ausgeführte Behälter hat einen Innendurchmesser von 204 mm und eine Innenlänge von 310 mm. Die Mühle hat ein nutzbares Behältervolumen von 1,9 l. Dieses ist abhängig vom Füllungsgrad der Mahlkörper und der Mahlkörperart. Es wurde mit einem Mahlkörperfüllungsgrad von ca. 65 Vol.-% gearbeitet. Die Mahlgutmenge wird entsprechend dem Nutzvolumen diskontinuierlich in den Behälter eingefüllt. Nach dem Einfüllen der Rohstoffe und des Wassers beträgt der Gesamtfüllungsgrad des Mahlraumes ca. 80 Vol.-%. Als Mahlkörper stehen Stahlkugeln verschiedener Durchmesser und Stäbe zur Verfügung. Es wurden für die hier durchgeführten Versuche ausschließlich Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Die Mühle wird mit einer Schwingfrequenz von  $16,6 \text{ s}^{-1}$  und einer Schwingungsamplitude von 6,0 mm betrieben.

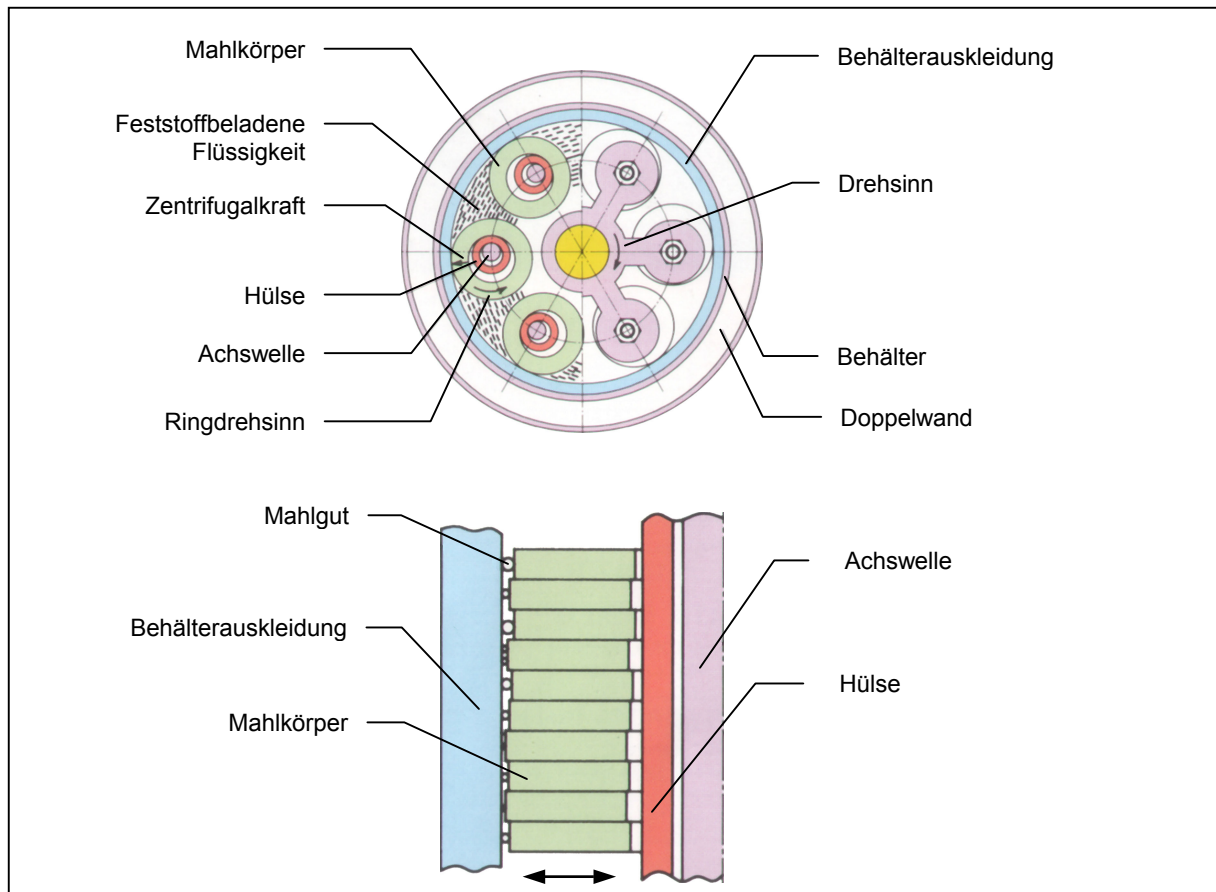


**Abb. 4.1:** Aufbau der Schwingmühle PALLA VM-S [55]

#### *Feinstmühle*

Die Feinstmühle MICROS zeichnet sich durch eine besonders intensive Zerkleinerungswirkung aus (s. Abbildung 4.2). Vom Zerkleinerungsmechanismus her kann eine Einordnung dieser Mühle bei den *Zentrifugalkraftwälmühlen* erfolgen. Bei diesen Mühlen wälzen sich Mahlkörper auf Mahlbahnen ab und zerkleinern das dort in dünnen Schichten befindliche Mahlgut durch Druckbeanspruchung sowie teilweise durch Scherung und Abriebwirkung.

Die Behälterwandung ist bei dieser Bauart die Mahlbahn, auf der die als Mahlscheiben ausgeführten Mahlkörper den Feststoff zerkleinern. Der erforderliche Mahldruck wird durch Zentrifugalkraft hervorgebracht. Zentrifugalkraftwälmühlen können als trocken oder nass arbeitende Mühlen betrieben werden. [56]



**Abb. 4.2:** Funktionsprinzip der Feinstmühle MICROS  
 Oben: Zusammenhang der Bewegungen im Mahlbehälter  
 Unten: Voneinander unabhängige Bewegung der Mahlscheiben

Charakteristisches Merkmal dieser Mühle ist eine rotierende Antriebswelle mit mehreren mit dieser Welle verbundenen und parallel angeordneten Achswellen, die in einem beheiz- oder kühlbaren Mahlbehälter eintauchen. Jede Achswelle ist mit ringförmigen Mahlscheiben von 1 bis 2 mm Stärke besetzt. Die Mahlscheiben können sich durch das Spiel zwischen dem Außendurchmesser der Achswelle und dem Innendurchmesser der Mahlscheiben untereinander verschieben. Wenn die Hauptantriebswelle in Rotation versetzt wird, werden die Mahlscheiben durch die Zentrifugalkraft radial nach außen beschleunigt, bis sie die Behälterwand berühren. Die auftretende Reibung zwischen Behälterwand und den Mahlscheiben führt zur Eigenrotation der Scheiben um die Achswelle. Es überlagern sich an jeder Mahlscheibe somit die Rotation um die Achswelle und jene um die Antriebswelle.

Die zu zerkleinernden Feststoffteilchen befinden sich zwischen den umlaufenden Mahlscheiben und der Innenwand des Mahlbehälters. Dort findet die Zerkleinerung durch hohe Druck- und vor allem sehr hohe Scherkräfte statt.

Da sich die Mahlscheiben unabhängig voneinander in horizontaler Richtung bewegen können, wird eine nahezu individuelle Zerkleinerung jedes einzelnen Partikels im Spalt zwischen der Mahlscheibe und der Behälterwand erreicht. Dieser Vorteil der Feinstmühle ermöglicht die Zerkleinerung von Feststoffen mit einem breiten Korngrößenspektrum und unterschiedlichen Zerkleinerungswiderständen.

#### 4.1.4. Zerkleinerungsparameter

Auf die Intensität der Zerkleinerung und die erreichbare Feinheit der Suspension, die als ein Maß für die erzielbare Reaktivität dient, haben verschiedene stoffspezifische und apparatetechnische Parameter Einfluss. Nachfolgend werden die Parameter benannt, die bei den Versuchen variiert wurden.

##### *Mahltemperatur*

Die mechanische Aktivierung kann bei organischen Stoffen durch Erhöhung der Mahltemperatur beträchtlich intensiviert werden. Mit ansteigender Temperatur im Feststoff nehmen die Schwingungen der Atome zu. Platzwechselforgänge oder die Zerstörung von bestehenden Bindungen werden erleichtert. Hinzu kommt, dass organische Rohstoffe bei höheren Temperaturen teilweise erhebliche Veränderungen erfahren und dadurch leichter zerkleinerbar sind oder sogar in Lösung gehen. Man nennt die Kombination aus mechanischer Beanspruchung und Temperaturerhöhung auch hydrothermalen Aufschluss.

Um den Einfluss der Mahltemperatur auf die erreichbare Reaktivität von organischen Suspensionen zu untersuchen, wurden Temperaturen von 20°C und 100°C ausgewählt. Die Schwingmühle ist für eine Nassaufschlussmahlung bei erhöhten Temperaturen nicht konzipiert. Deshalb konnte der hydrothermale Aufschluss nur in der Feinstmühle realisiert werden.

##### *Mahldauer*

Dass die Mahldauer auf die Feinheit des Feststoffes einen großen Einfluss hat, ist bekannt. Mit zunehmender Mahldauer wird auch bei der Nassmahlung eine Erhöhung der Partikel-feinheit erreicht. Es ist dabei zu beachten, dass die mechanische Aktivierung aber auch zu Reagglomerationen führen kann und deshalb bei zu langer Beanspruchung die Partikelgröße wieder ansteigt und/oder die Reaktivität durch Konkurrenzreaktionen verloren geht. Die hergestellten Suspensionen werden deshalb nicht länger als 20 min gemahlen.

Wenn zusätzlich zur mechanischen Aktivierung eine thermische Beanspruchung der organischen Ausgangsstoffe durch Zerkleinerung bei erhöhter Temperatur (100°C) erfolgt, ist mit dem schnelleren Erreichen des Reaktivitätsmaximums zu rechnen. Um möglichst wenige Reagglomerationsprozesse zuzulassen und einen Großteil der geschaffenen Reaktivität für die Abscheidung von SO<sub>2</sub> zu nutzen, wurde die Mahldauer beim hydrothermalen Aufschluss auf 5 min beschränkt.

#### *Feststoff : Wasser – Verhältnis*

Die Feststoffkonzentration in der Suspension hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Zerkleinerungsintensität. Zum einen wird durch die Anwesenheit von Wasser eine Dispergierung der zerkleinerten Partikel erreicht. Das Wasser ermöglicht den Transport und die intensive Bewegung des Feststoffes während des Zerkleinerungsvorganges. Die Beanspruchungshäufigkeit durch die Mahlkörper wird dadurch erhöht. Es kann bei ausreichender Wassermenge nicht zu Anlagerungen oder Anbackungen von unzerkleinertem Feststoff an den Mahlkörpern kommen. Auch Reagglomerationen können durch das Wasser minimiert werden.

Außerdem übernimmt das Wasser bei der Nassaufschlussmahlung von organischen Rohstoffen die Funktion des Quellhilfsmittels und des Lösemittels. Zellinhaltsstoffe gehen in Lösung oder werden kolloidal dispergiert. Darüber hinaus finden Aufweichungsprozesse statt. Der Zerkleinerungsprozess wird dadurch beträchtlich intensiviert.

Nicht zuletzt dient das Wasser beim Aufschlussprozess als Konservierungsmittel für die entstandenen Bindungspotenziale. Die Ausbildung von Hydrathüllen verhindert die Absorption von fremden Gasmolekülen nach der Zerkleinerung. Dadurch bleibt die Reaktivität des Feststoffes für spätere Bindungsreaktionen erhalten.

Das Feststoff : Wasser – Verhältnis ist vom Wassergehalt der Ausgangsstoffe abhängig und variiert von 1 : 1,5 (Rohkohle mit  $w \approx 55\%$ ) bis 1 : 10 (Raps- bzw. Weizenstroh mit  $w \approx 10\%$ ). Die bei der Nassaufschlussmahlung eingesetzte Wassermenge wurde so gewählt, dass eine ausreichend dünnflüssige Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von  $a_{TS} = 13$  bis 23 % bei Rohkohlesuspensionen und von  $a_{TS} = 3$  bis 7 % bei Stroh- und Grassuspensionen entstand.

Unter Berücksichtigung der Mahlparameter und der Variation der Ausgangsstoffe wurden mit Hilfe der Nassaufschlussmahlung die in der Tabelle 4.2. zusammengestellten Suspensionen hergestellt.

**Tabelle 4.2:** Herstellung von Suspensionen aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen

Bezeichnung	Ausgangsstoff		Mühlentyp			Mahlparameter		
		verwendete Fraktion	Schlagnasenmühle $d_A = 2 \text{ mm}$	Schwingmühle	Feinstmühle	Dauer in min	Temperatur in °C	Feststoff : Wasser - Verhältnis
S1	Rohkohle LAUBAG	0 bis 5 mm	-	x	-	20	25	1:3
S2	Rohkohle LAUBAG	0 bis 5 mm	-	-	x	20	25	1:3
S3	Rohkohle LAUBAG	0 bis 5 mm	-	-	x	5	25	1:2
S4	Rohkohle LAUBAG	0 bis 5 mm	-	-	x	20	100	1:2
S5	Rohkohle LAUBAG	0 bis 2 mm	-	x	-	20	25	1:3
S6	Rohkohle LAUBAG	0 bis 2 mm	-	-	x	20	25	1:3
S7	Rohkohle ROMONTA	0 bis 5 mm	x	keine Nassaufschlussmahlung				
S8	Rohkohle ROMONTA	0 bis 2 mm	-	x	-	20	25	1:3
S9	Rohkohle ROMONTA	0 bis 2 mm	-	-	x	20	25	1:1,5
S10	Rohkohle ROMONTA	0 bis 2 mm	-	-	x	5	25	1:1,5
S11	Rohkohle ROMONTA	0 bis 2 mm	-	-	x	20	100	1:2
S12	Wiesengras	-	-	x	-	20	25	1:3
S13	Weizenstroh	-	-	x	-	20	25	1:10
S14	Rapsstroh	-	-	x	-	20	25	1:10
S15	Rinde	-	-	x	-	20	25	1:5

Um die Wirksamkeit der Nassaufschlussmahlung gegenüber der trockenen Zerkleinerung hinsichtlich der zu erreichenden Reaktivität zu demonstrieren, wurde die Fraktion von 0 bis 5 mm der Rohkohle ROMONTA in einer Schlagnasenmühle mit einem Austragsieb (Sieböffnungsweite  $d_A = 2 \text{ mm}$ ) zerkleinert und anschließend durch Zugabe von Wasser in eine Suspension überführt. Diese Suspension (S7) wurde zum Vergleich in das Versuchsprogramm aufgenommen. Es ist zu erwarten, dass sie sich deutlich von den Mahldispersio- nen bezüglich der Feinheit, Homogenität, Stabilität und nicht zuletzt des Sorptionsvermö- gens unterscheidet.

## 4.2. Eigenschaften der Suspensionen

### 4.2.1. Die Feinheit der Feststoffpartikel in den Mahlsuspensionen

Ein wichtiges Kriterium für den Aufschluss und die Aktivierung der Rohstoffe bei der Nassmahlung ist die Partikelfinheit, da zwischen der Reaktivität und der Partikelgröße bei Feststoffen ein enger Zusammenhang besteht. Der Feststoff wird zunehmend reaktiv, wenn das Verhältnis von bindungsmäßig nicht abgesättigten Oberflächenatomen und der Gesamtzahl der Atome sehr groß wird. Die Reaktivität der Mikropartikel von Feststoffen, die aus vielen reaktionsfähigen Molekülbausteinen bestehen, ist besonders groß. Letzteres trifft für die meisten Naturstoffe und auch für die biostämmigen Rohstoffe wie z.B. Weichbraunkohle zu. Es ist demnach zu erwarten, dass sich durch die Nassaufschlussmahlung die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Rohstoffe in dem Maße verändern, in dem diese auf kolloidale Feinheit zerkleinert werden. [57]

Es wurden die Partikelfeinheiten vorrangig für die Kohlesuspensionen bestimmt, da bei deren Herstellung die meisten Parameter variiert wurden und deren Einfluss auf das Zerkleinerungsergebnis dargestellt werden soll. Die Bestimmung erfolgte mit einem SYMPATEC HELOS – Lasergranulometer. Neben der graphischen Darstellung der Verteilungssumme  $Q_3(x)$  (s. Abbildungen 4.3 und 4.4) lassen sich die Partikelfeinheiten der Rohkohlesuspensionen anhand der mittleren Korngröße der Feststoffpartikel  $x_m$  sowie der  $x_{10}$  -,  $x_{50}$  - und  $x_{90}$  - Werte vergleichen. Dabei entsprechen die Werte für  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  bzw.  $x_{90}$  den Korngrößen, bei denen die Teilchengrößen – Verteilungsfunktion einen Mengenanteil von 10; 50 bzw. 90 % ausweist. Darüber hinaus gibt auch die volumenbezogene spezifische Oberfläche  $S_v$  der Mahlsuspensionen Auskunft über die Feinheit der Feststoffpartikel und die Reaktivität des gemahlenden Rohstoffes.

**Tabelle 4.3:** Partikelfinheit der Mahlsuspensionen

Bez.	Mahlsuspensionen	$X_m$ in $\mu\text{m}$	$X_{10}$ in $\mu\text{m}$	$X_{50}$ in $\mu\text{m}$	$X_{90}$ in $\mu\text{m}$	$S_v$ in $\text{m}^2/\text{cm}^3$
S1	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Schwingmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:3	50,45	1,28	7,72	38,07	1,687
S2	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:3	14,44	0,77	2,38	7,61	3,631
S3	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 5 min Feinstmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:2	31,07	1,06	4,79	21,99	2,319
S4	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle, 100°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:2	24,14	0,90	3,70	15,77	2,813
S5	Rohkohle LAUBAG 0 bis 2 mm 20 min Schwingmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:3	47,71	1,24	7,44	31,48	1,742
S6	Rohkohle LAUBAG 0 bis 2 mm 20 min Feinstmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:3	20,56	0,97	3,59	12,25	2,728
S7	Rohkohle ROMONTA 0 bis 5 mm zerkleinert in SNM mit $d_A = 2\text{mm}$ (keine Nassaufschlussmahlung)	320,00	170,00	220,00	260,00	n.b.
S8	Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm 20 min Schwingmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:3	30,78	0,91	3,99	19,17	2,502
S9	Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm 20 min Feinstmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:1,5	12,04	0,77	2,21	6,32	3,709
S10	Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm 5 min Feinstmühle, 25°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:1,5	18,11	0,80	2,68	10,42	3,348
S11	Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm 20 min Feinstmühle, 100°C Kohle-Wasser-Verhältnis 1:2	12,60	0,82	2,40	6,98	3,457
S15	Rinde 20 min Schwingmühle, 25°C Rinde-Wasser-Verhältnis 1:5	316,99	8,40	57,41	218,26	0,302

Die in der Tabelle 4.3 und den Abbildungen 4.3 und 4.4, die die Verteilungssummenverläufe für die untersuchten Suspensionen enthalten, dargestellten Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung lassen verschiedene Schlussfolgerungen zu.

#### *Einfluss des Zerkleinerungsaggregates auf die Partikelfinheit*

Die Zerkleinerung der Rohkohle erfolgt bei gleicher Mahldauer, gleicher Temperatur und gleichem Feststoffgehalt der Suspensionen in der Feinstmühle intensiver als in der Schwingmühle. Dies wird beim Vergleich der Feststoffsuspensionen S1 und S2 für Rohkohle LAUBAG (s. Abbildung 4.3) sowie der Produkte S8 und S9 für Rohkohle ROMONTA (s. Abbildung 4.4) deutlich. Die Reduzierung der mittleren Korngröße von 50,45  $\mu\text{m}$  (S1: Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm, 20 min Schwingmühle) auf 14,44  $\mu\text{m}$  (S2: Rohkohle LAUBAG



0 bis 5 mm, 20 min Feinstmühle) und die Erhöhung der spezifischen Oberfläche von  $1,687 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  auf  $3,631 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  für die genannten Suspensionen bestätigen diese Aussage. Die 20minütige Nassaufschlussmahlung der harz- und wachsreicheren Rohkohle ROMONTA in der Feinstmühle (S9) bewirkt ebenfalls eine Steigerung der Feinheit (Abbildung 4.4). Es nimmt auch die spezifische Oberfläche des in der Suspension enthaltenen Feststoffes deutlich zu.

#### *Einfluss der Mahldauer auf die Partikelfeinheit*

Die Abhängigkeit der Partikelfeinheit von der Mahldauer wird beim Vergleich der Suspensionen S3 (5 Minuten) und S2 (20 Minuten) erkennbar (Abbildung 4.3). Mit zunehmender Mahldauer verringert sich die mittlere Körngröße  $x_m$  von  $31,07 \mu\text{m}$  auf  $14,44 \mu\text{m}$  und die spezifische Oberfläche  $S_v$  steigt von  $2,319 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  auf  $3,631 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  deutlich an. Es ist demzufolge auch mit einer erhöhten Reaktivität des Mahlproduktes zu rechnen.

Eine Erhöhung der Partikelfeinheit in Abhängigkeit von der Mahldauer lässt sich so deutlich nicht nur bei der Zerkleinerung der Lausitzer Weichbraunkohle nachweisen (Abbildung 4.4).

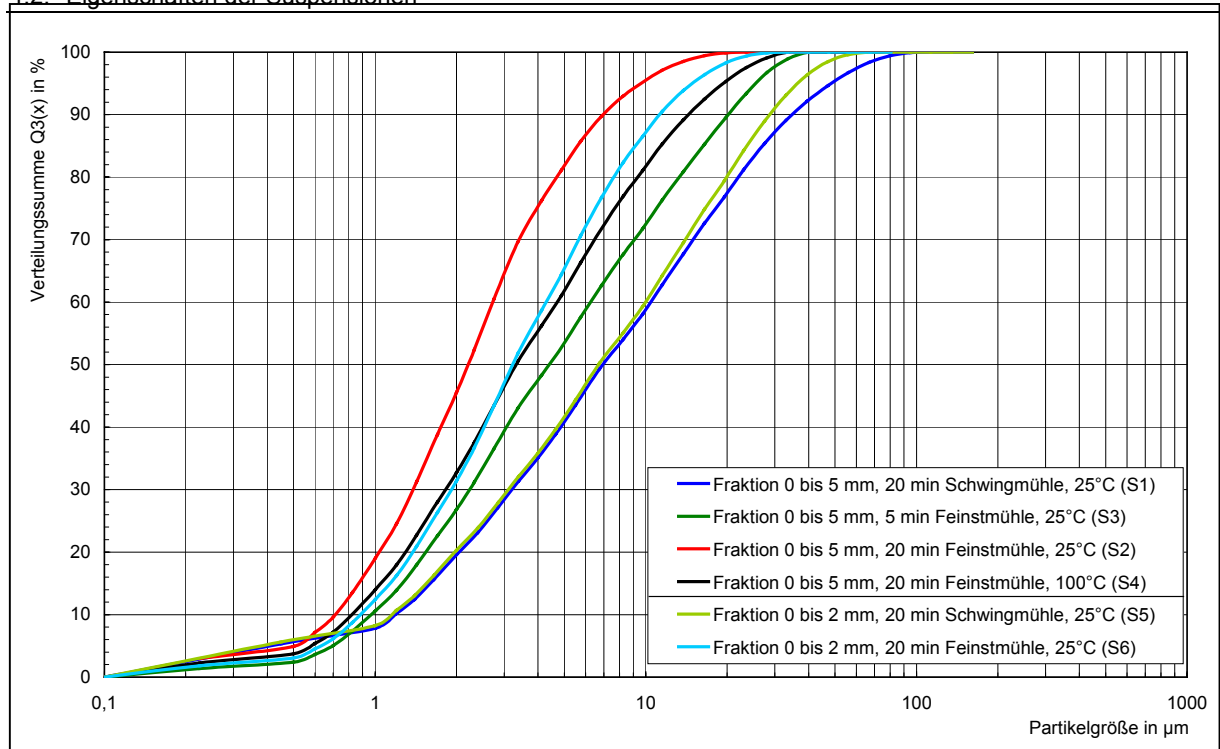
#### *Einfluss der Mahltemperatur auf die Partikelfeinheit*

Die Erhöhung der Mahltemperatur kann die erreichbare Partikelfeinheit unterschiedlich beeinflussen. Dies ist auf die bei der Mahlung stattfindenden und vorher nicht abschätzbaren Reagglomerationen und Konkurrenzreaktionen zurückzuführen. Der Vergleich der in der Feinstmühle bei  $25^\circ\text{C}$  (S2) und  $100^\circ\text{C}$  (S4) zerkleinerten Rohkohle LAUBAG zeigt noch keinen günstigen Einfluss der thermischen Beanspruchung des Feststoffes auf die Feinheit des Feststoffes (Abbildung 4.3). Es ist davon auszugehen, dass bei einer Mahldauer von 20 Minuten und gleichzeitiger Temperaturerhöhung das Aktivierungsmaximum schon überschritten wurde und Abbindevorgänge sowie Reagglomerationen zu einem Anstieg der Partikelgrößen führten. Bei der Lausitzer Kohle entstehen die festen Sekundärkörner vor allem durch die formschlüssigen Verbindungen des feinfasrig aufgeschlossenen Xylits sowie durch das hohe Bindungspotenzial der freien Huminsäuren.

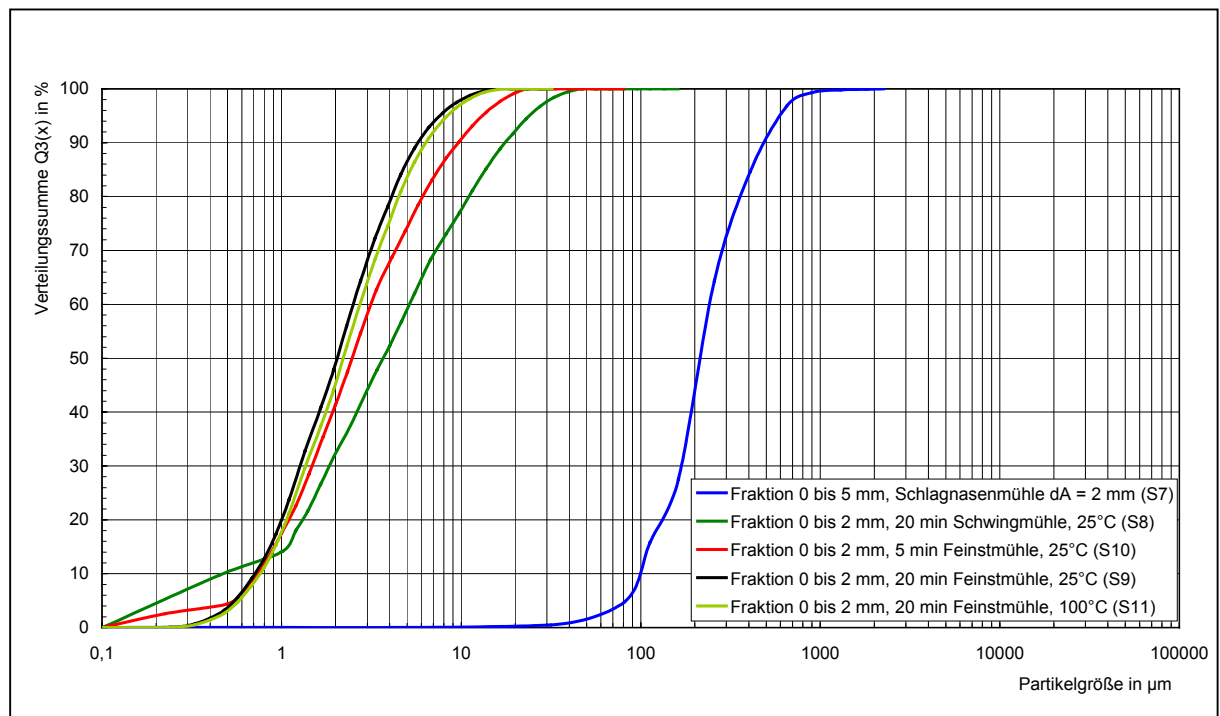
Auch bei der Intensivzerkleinerung der Rohkohle ROMONTA in der Feinstmühle (Abbildung 4.4) bewirkt der hydrothermale Aufschluss keine weitere Steigerung der Partikelfeinheit. Ab einem bestimmten Feinheitsniveau wird die Kohle offenbar so reaktiv, dass sehr feste Verbunde durch Reagglomerationen entstehen. Das ist bei bitumenreichen Kohlen insbesondere unter Anwendung erhöhter Mahltemperaturen der Fall, da die bei Temperaturen von  $75$  bis  $80^\circ\text{C}$  flüssig werdenden Wachse und Harze in der Mühle als Plastifizierungs- und Bindemittel wirksam werden.

4. SUSPENSIONEN ALS SORPTIONSSTOFFE

4.2. Eigenschaften der Suspensionen



**Abb. 4.3:** Darstellung der Verteilungssummen von Braunkohlensuspensionen (Rohkohle LAUBAG) in Abhängigkeit von der für die Suspensionsherstellung verwendeten Rohkohlefraktion und der Beanspruchungsintensität



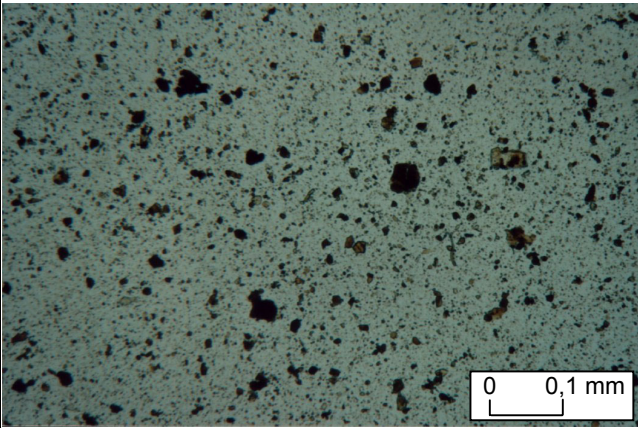
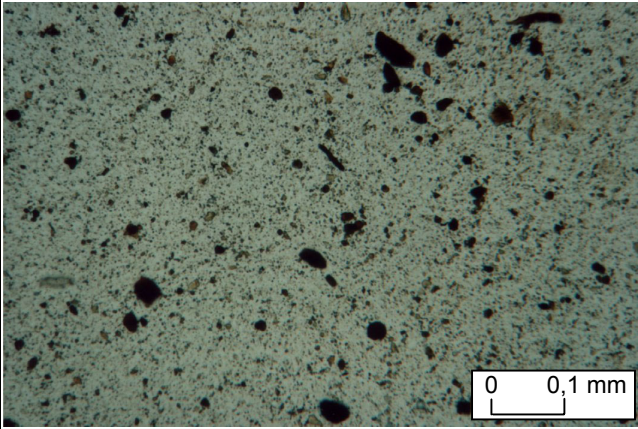
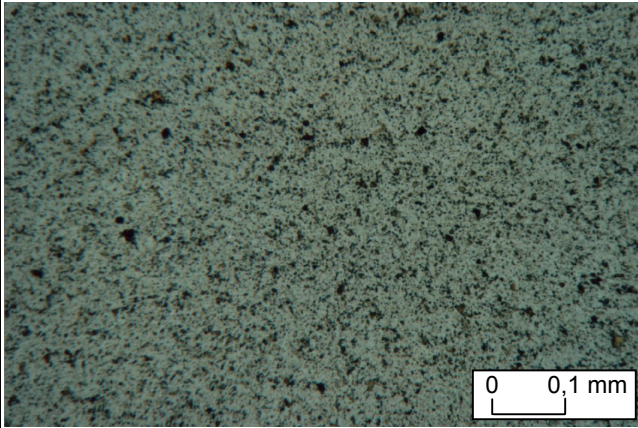
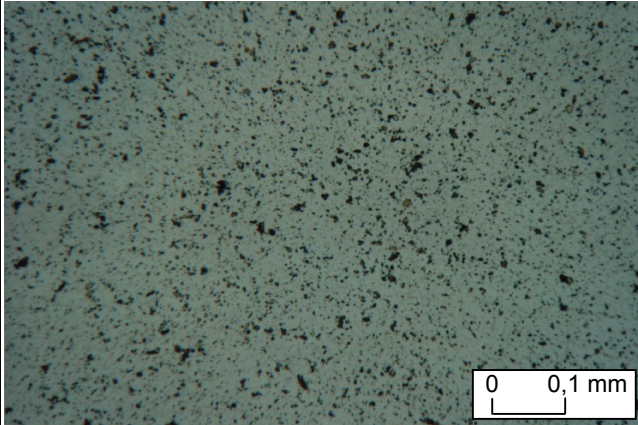
**Abb. 4.4:** Darstellung der Verteilungssummen von Braunkohlensuspensionen (Rohkohle ROMONTA) in Abhängigkeit von der für die Suspensionsherstellung verwendeten Rohkohlefraktion und der Beanspruchungsintensität

### *Einfluss der verwendeten Rohkohlefraktion auf die Partikelfeinheit*

Die Verwendung verschiedener Rohkohlefraktionen als Ausgangsstoffe für die Suspensionsherstellung ist für das Zerkleinerungsergebnis von untergeordneter Bedeutung (s. Abbildung 4.3). Bei 20minütiger Mahlung in der Schwingmühle unterscheidet sich die Partikelfeinheit der ursprünglichen Kohlefraktion von 0 bis 5 mm (S1) kaum von der Kohlefraktion 0 bis 2 mm (S5). Durch die Abtrennung der Kohlebestandteile mit  $d \geq 2$  mm sollte vielmehr eine stoffliche Sortierung erreicht werden, die auf das Zerkleinerungsverhalten der einzelnen Rohkohlefraktionen unter diesen Bedingungen keinen Einfluss hat.

Bei der Intensivmahlung in der Feinstmühle wird jedoch erkennbar, dass die Zerkleinerung der Kohlefraktion 0 bis 2 mm (S6) bei gleichen Mahlparametern schwieriger ist, als die Dispergierung der gröbereren Kohlefraktion (S2). Dies lässt darauf schließen, dass in der feineren Fraktion der Ausgangskohle entweder ein größerer Anteil an Partikeln mit einem höheren Zerkleinerungswiderstand enthalten ist oder verstärkt Reagglomerationsprozesse stattgefunden haben, die einer zunehmenden Partikelfeinheit entgegenwirken.

Anhand der Zahlenwerte und Diagramme lässt sich die Feinheit der hergestellten Suspensionen und deren Abhängigkeit von den Mahlparametern gut darstellen. Um die Konsistenz und Homogenität der Mahldispersionen bewerten zu können, wurden auch mikroskopische Aufnahmen herangezogen. Aus der Abbildung 4.5 ist zu entnehmen, dass mit der Zerkleinerungsintensität beim Einsatz eines effektiveren Mühlentyps oder durch Erhöhung der Beanspruchungsdauer nicht nur die Partikelfeinheit deutlich zunimmt, sondern Mahldispersionen entstehen, die sich auch durch eine hohe Homogenität auszeichnen. Die Kohlesubstanz liegt nach der Zerkleinerung in der Feinstmühle besonders bei einer Mahldauer von 20 Minuten zum großen Teil in kolloidal dispergierter Form vor.

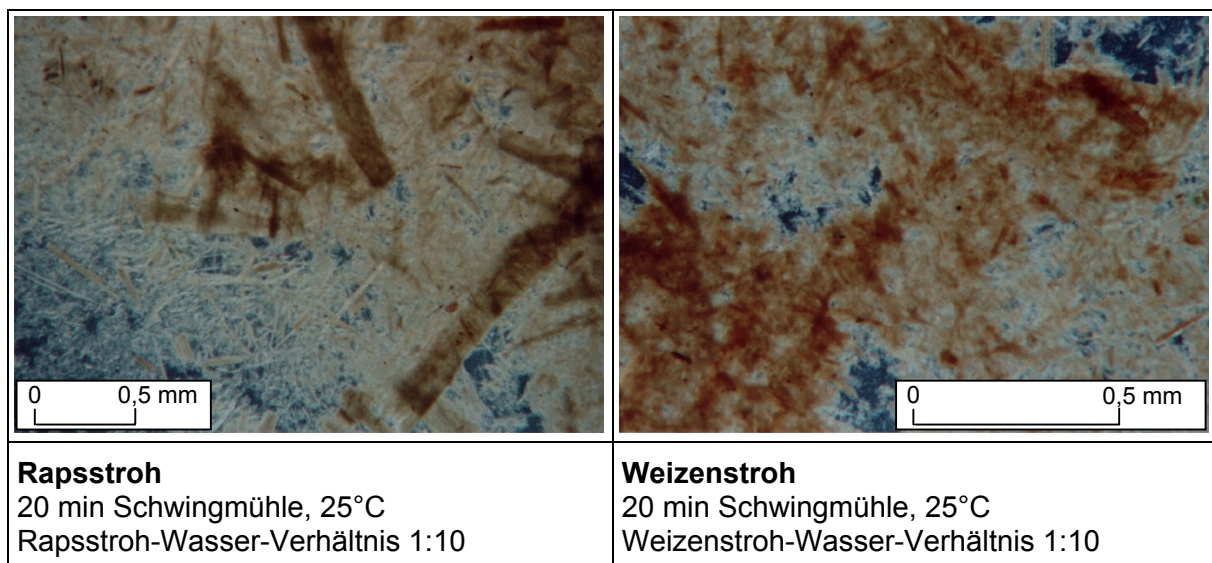
<p><b>S8</b></p>	<p><b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b>          20 min Schwingmühle, 25°C          Kohle-Wasser-Verhältnis 1:3</p> <p>Mittlere Korngröße <math>x_m</math> in <math>\mu\text{m}</math>: 30,78</p>	
<p><b>S10</b></p>	<p><b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b>          5 min Feinstmühle, 25°C          Kohle-Wasser-Verhältnis 1:1,5</p> <p>Mittlere Korngröße <math>x_m</math> in <math>\mu\text{m}</math>: 18,11</p>	
<p><b>S9</b></p>	<p><b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b>          20 min Feinstmühle, 25°C          Kohle-Wasser-Verhältnis 1:1,5</p> <p>Mittlere Korngröße <math>x_m</math> in <math>\mu\text{m}</math>: 12,04</p>	
<p><b>S11</b></p>	<p><b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b>          20 min Feinstmühle, 100°C          Kohle-Wasser-Verhältnis 1:2</p> <p>Mittlere Korngröße <math>x_m</math> in <math>\mu\text{m}</math>: 12,60</p>	

**Abb. 4.5:** Mikroskopische Aufnahmen von Braunkohlensuspensionen (Rohkohle ROMONTA)

Die Abhängigkeiten zwischen den Zerkleinerungsparametern und der Feinheit der Kohlepartikel sind bei der Nassaufschlussmahlung sehr vielschichtig. Das gilt auch für den Einfluss auf die Reaktivität der gemahlene Kohle. Diese wird immer ansteigen, solange sich die Partikelfeinheit messbar erhöht. Das Reaktionsvermögen wird aber nicht nur durch die Partikeloberfläche, sondern auch durch Bindungsbruch, Deformation, Quellung und partielles Lösen im Inneren der Partikel bestimmt.

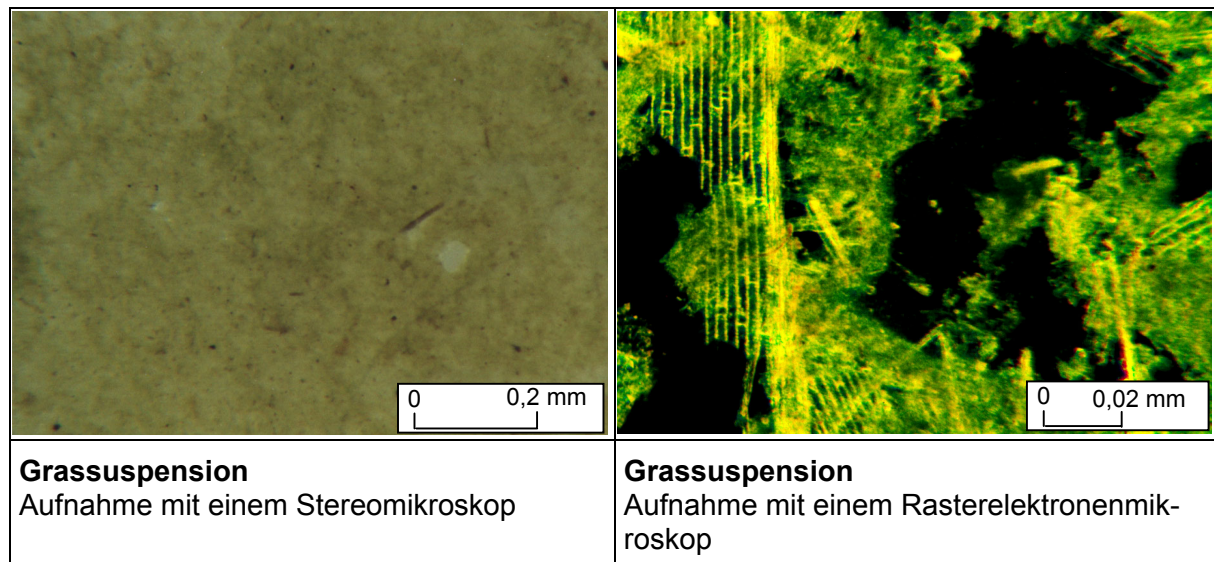
Die Reaktivität verringert sich deutlich, wenn die Sekundärkornbildung während der Zerkleinerung zu dominieren beginnt. In dieser Phase werden mehr Haupt- und Nebervalenzbindungen durch Reaktion zwischen den guteigenen Inhaltsstoffen auf der Partikeloberfläche und im Korninneren ausgelöst, als durch den Zerkleinerungsvorgang freigelegt werden können. Dieser Prozess des Aktivitätsverbrauchs während der Mahlung wird durch die spezifischen bindungsfreudigen Stoffgruppen der Weichbraunkohle besonders begünstigt und durch hohe Mahltemperaturen beschleunigt.

Die sich in Abhängigkeit von den Mahlparametern verändernde Partikelfeinheit der Rohbraunkohle konnte deutlich nachgewiesen werden. Wesentlich schwieriger ist der Nachweis bei der Zerkleinerung von Naturstoffen wie Gras und Stroh. Bei der Nassmahlung wird nicht nur eine intensive Zerkleinerung der Partikel erreicht, sondern bei diesen Stoffen verstärkt die Zerstörung der Zellstrukturen, das Herauslösen und in Lösung gehen von Zellinhaltsstoffen bewirkt. Einzelne Partikel oder Fasern sind nach der intensiven Beanspruchung nur noch vereinzelt vorhanden und deswegen schwer messbar. Den Beweis für die hohe Zerkleinerungswirkung von Schwingmühlen bei der Nassaufschlussmahlung erbringen die mikroskopischen Aufnahmen von Weizenstroh- und Rapsstrohsuspensionen, die in der Abbildung 4.6 dargestellt sind.



**Abb. 4.6:** Mikroskopische Aufnahmen von Strohsuspensionen

Der nahezu vollständige Aufschluss der Zellstruktur durch intensive Zerkleinerung von Wiesengras kann ebenso optisch nachgewiesen werden (s. Abbildung 4.7). Es wurde eine homogene Mahlsuspension erzeugt, in der die Faserstrukturen unter dem Stereomikroskop kaum noch erkennbar sind. Einzelne Pflanzenzellen lassen sich erst bei starker Vergrößerung unter dem Rasterelektronenmikroskop sichtbar machen.



**Abb. 4.7:** Mikroskopische Aufnahmen einer Grassuspension

#### 4.2.2. Das Zetapotenzial der Feststoffpartikel in den Mahlsuspensionen

Das Zetapotenzial ist ein Maß für den elektrischen Ladungszustand in einem fluiden Medium. In wässrigen Dispersionen sind Feststoffpartikel stets mehr oder weniger elektrisch geladen, wobei das Vorzeichen der Ladung und das Ladungspotenzial stoffspezifisch sind. Die Partikel organischer Stoffe sind häufig negativ geladen. Zur Entstehung der Partikelladung können folgende Mechanismen beitragen:

- Dissoziation dissozierbarer Stoffgruppen,
- Aufspaltung von Nebervalenzbindungen, z.B. durch Quellung,
- Adsorption von im wässrigen Milieu vorhandenen Ionen oder Dipolmolekülen,
- Aufbrechen von Verbindungen durch Zerkleinerung,
- Ablösen von Aschebildnern,
- Austritt von Stoffen aus eingekapselten Strukturen.

Alle genannten Effekte können unter den Bedingungen der intensiven Nassaufschlussmahlung die Ladung der Feststoffpartikel verändern, da das latente Ladungspotenzial bei der Weichbraunkohle und bei anderen Naturstoffen sehr groß ist. Insofern kann das Zetapotenzial als ein Indikator für Veränderungen in der makromolekularen Struktur und als ein Maß für den Aktivierungszustand betrachtet werden. [57]

Das Zetapotenzial wurde für die in der Tabelle 4.4 dargestellten Mahlsuspensionen bestimmt.

**Tabelle 4.4:** Bestimmung des Zetapotenzials für Mahlsuspensionen

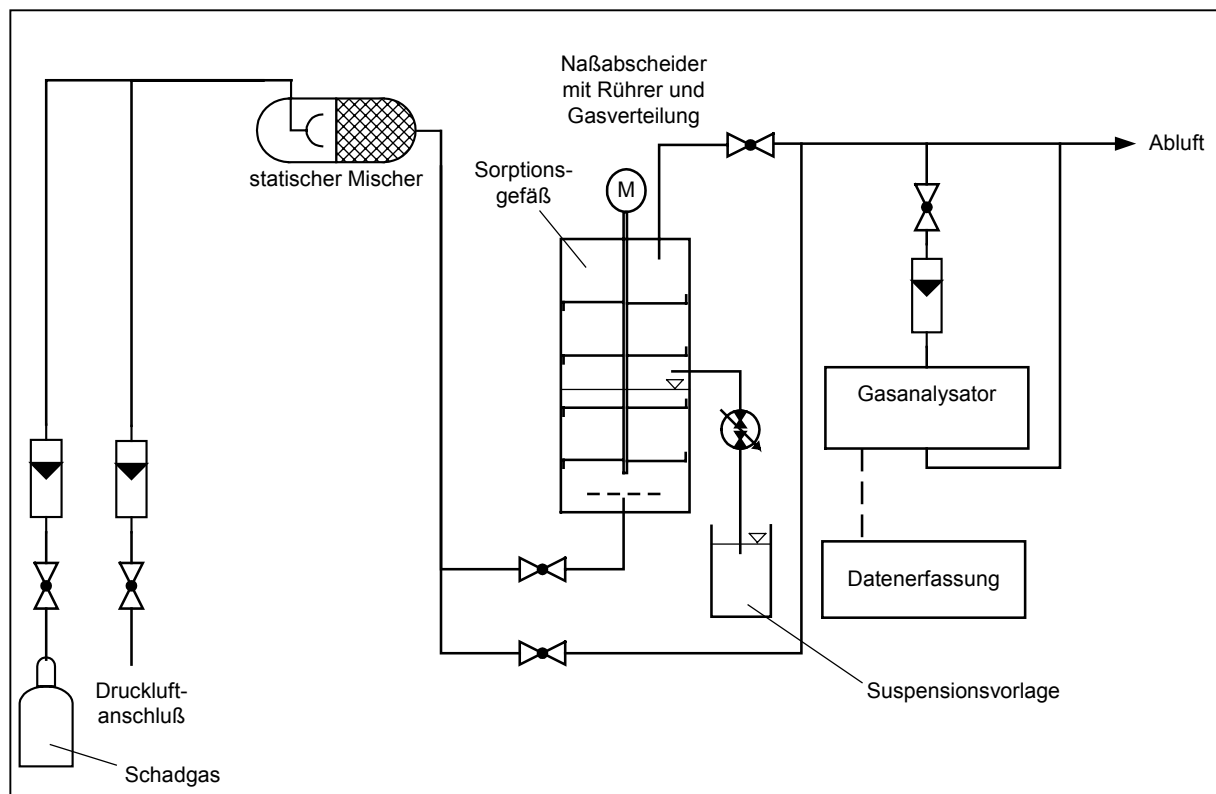
Bez.	Mahlsuspensionen	Mahltemperatur in °C	Mittleres Zetapotenzial in mV
S2	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle	25	-30,1
S4	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle	100	-30,9
S9	Rohkohle ROMONTA 0 - 2 mm 20 min Feinstmühle	25	-34,8
S11	Rohkohle ROMONTA 0 - 2 mm 20 min Feinstmühle	100	-37,5

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass mit Hilfe der Nassaufschlussmahlung in einer Feinstmühle sehr reaktive Braunkohlensuspensionen hergestellt werden können. Ein Zetapotenzial von – 30,1 bis – 37,5 mV lässt auf intensive Veränderungen der makromolekularen Struktur schließen, die zu einer erhöhten Aktivität des Feststoffes führen. Die Untersuchungen lassen aber auch erkennen, dass die erreichbare Reaktivität in starkem Maße stoffabhängig ist. Die leichter zerkleinerbare Rohkohle ROMONTA, die nachweislich (s. Tabelle 4.3) auf höhere Feinheiten zerkleinerbar ist, weist unter vergleichbaren Bedingungen etwas stärkere negative Ladungen als die Rohkohle LAUBAG auf. Die durchschnittliche Potenzialdifferenz beträgt etwa 5 mV. Das negative Zetapotenzial der Kohlepartikel erhöht sich bei der Nassaufschlussmahlung mit zunehmender Mahlintensität deutlich (z.B. Rohkohle ROMONTA, 20 min Feinstmühle, bei 25°C und 100°C), solange die Reaktivität der Kohle noch nicht das Niveau erreicht hat, bei dem durch Auslösen von Sekundärbindungen wieder mehr Ladungen abgebaut werden als diese durch Zerkleinerung neu geschaffen werden können.

### 4.3. Einsatz der Suspensionen als Sorptionsstoffe

#### 4.3.1. Beschreibung der Versuchsanlage

Die durch Nassaufschlussmahlung erzeugte hohe Reaktivität von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen soll für die effektive Abscheidung von Schadgasmolekülen aus einem Luftstrom genutzt werden. Zur Untersuchung der Sorptionskapazität von Mahlsuspensionen stand die Praktikumsanlage LABODEST 300 S der Firma FISCHER, Labor- und Verfahrenstechnik GmbH Meckenheim bei Bonn, zur Verfügung (s. Abbildung 4.8).



**Abb. 4.8:** Schematische Darstellung der Sorptionsanlage LABODEST 300 S mit Nassabscheider

Die Anlage ist im wesentlichen aus den folgenden Komponenten aufgebaut:

- Gasversorgung,
- Gasmischer,
- Nassabscheider (Sorptionsgefäß),
- Gasanalysator.

Die *Gasversorgung* besteht aus einem Druckluftanschluß und einer Druckflasche für die in den Gasstrom zu mischende Schadgaskomponente. Die Apparatur kann mit verschiedenen Gasen und Gasmischungen betrieben werden.



Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde ein Gasgemisch aus Luft und Schwefeldioxid verwendet. Das Schwefeldioxid wurde in einer Druckgasflasche bereitgestellt und die Trägergaskomponente Luft aus dem Druckluftnetz mit einem Gasvordruck von 1,0 bis 1,5 bar entnommen.

In einem *statischen Mischer* erfolgt die Kontaktierung und homogene Vermischung der Gaskomponenten. Dieser Mischer besteht aus einem mit einer Mischer – Füllkörperpackung gefüllten Glaskolben, der eine starke Verwirbelung der Gaskomponenten und eine optimale Vermischung gewährleistet. Durch verschiedene RotameterEinstellungen lassen sich Gasströme mit gewünschten  $\text{SO}_2$  – Konzentrationen herstellen. Der konditionierte Gasstrom wird nach dem Mischer entweder in den Festbettadsorber (s. Abschnitt 5. und 6.) oder in den Nassabscheider geleitet.

Im *Nassabscheider* befindet sich die Mahlsuspension, die vom Gasstrom durchströmt wird. Zum Zwecke der optimalen Verteilung des Gases in der Waschflüssigkeit wird die Gaszuführung über eine Verteilerdüse am Gefäßboden realisiert. Um die aufsteigenden Gasblasen zu zerteilen und den Kontakt zwischen der Gasphase und der Mahlsuspension zu intensivieren, befinden sich im Nassabscheider ein Rührwerk und Einbauten an den Behälterinnenwänden.

Das gereinigte und aus dem Nassabscheider oben austretende Gas wird einem *Gasanalytator* zugeführt, der die Restkonzentration der Schadgaskomponente misst. Die Messungen werden in Form von Durchbruchkurven, d.h. die Schadgaskonzentration  $c_A$  über der Versuchsdauer, dargestellt, aus denen die Schadstoffbelastung für die Feststoffsubstanz der Mahlsuspension berechnet werden kann. Die Messung der Schwefeldioxidkonzentration des aus dem Nassabscheider austretenden Gasstromes erfolgt mit einem NDIR – Betriebsphotometers vom Typ URAS 10 E der Firma HARTMANN & BRAUN. Das Messprinzip beruht auf der spezifischen Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich mit den Molekülen des Probegases. Alle heteroatomigen Moleküle wie  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ , und  $\text{NO}$  haben im IR-Bereich ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Die vom Messgerät ausgegebenen Daten werden mit einem PC dargestellt und ausgewertet. [58], [59]

#### 4.3.2. Versuchsdurchführung

Im Nassabscheider wurden die auf der Basis von biostämmigen Rohstoffen hergestellten Mahldispersionen auf ihr Sorptionsvermögen gegenüber  $\text{SO}_2$  untersucht. Folgende Versuchsparameter blieben in allen Versuchen konstant, um die Vergleichbarkeit der Sorptionsergebnisse unabhängig vom Einsatzstoff zu gewährleisten:

- Durchströmung der Suspension mit einem *Luftvolumenstrom* von  $\dot{V}_L = 260 \text{ l/h}$ ,
- *Schwefeldioxidkonzentration* im Rohgasstrom  $c_E = 4000 \text{ ppm}$ ,
- *Schwefeldioxidvolumenstrom*  $\dot{V}_{\text{SO}_2} = 1,04 \text{ l/h}$ ,
- *Sorptionstemperatur* im Nassabscheider  $T_S = 25^\circ\text{C}$  (Der Nassabscheider ist nicht beheizbar.)

Bei der Ermittlung der Sorptionskapazität werden hauptsächlich folgende Größen variiert:

- dispergierter Einsatzstoff,
- Zerkleinerungsintensität (Mühlentyp, Mahldauer, Mahltemperatur),
- Suspensionsmenge und damit Füllhöhe des Nassabscheiders,
- Feststoffgehalt der Suspension.

Die Durchströmung und damit die gesamte Versuchsdurchführung lässt sich beim Einsatz von Braunkohlensuspensionen sehr einfach realisieren. Bei Verwendung von Stroh- oder Grassuspensionen gestaltet sich die Durchführung des Sorptionsprozesses schon wesentlich schwieriger. Beim Zerkleinerungsprozess können eingetrocknete Eiweiße und andere Zellbestandteile des Strohs wieder mobilisiert werden, die bei der Durchströmung des Luftstromes zu einer extremen Schaumbildung führen. Die Höhe der Schaumschichten stellen einen Gewinn an vom  $\text{SO}_2$  zu durchströmenden Suspensionsvolumen dar und können somit einen positiven Einfluss auf die Kontaktierung der Adsorptivmoleküle mit der Aufnahmephase nehmen.

Durch intensive Rührbewegung und mit Hilfe von Einbauten an den Behälterwandungen kann die Schaumbildung beim Einsatz von Strohsuspensionen deutlich verringert werden. Die Durchströmung von Grassuspensionen ist jedoch auch mit Rührbewegungen nur bedingt möglich. Die heftige Schaumbildung ist auf die in den frischen und nun aufgeschlossenen Zellsäften vorhandenen Eiweiße zurückzuführen.

### 4.3.3. Versuchsauswertung

Wichtigstes Kriterium für die Bewertung der Sorptionskapazität einer Mahlsuspension gegenüber Schwefeldioxid ist die erreichbare Beladung. Diese wird aus der für jeden Einsatzstoff aufgenommenen Durchbruchskurve berechnet und entspricht der Fläche über der Kurve. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (6) unter Berücksichtigung folgender Größen:

$$\dot{V} = 261,04 \text{ NI/h (Luftvolumenstrom + SO}_2\text{ – Volumenstrom)}$$

$$\rho_{\text{SO}_2} = 2,92 \text{ g/l}$$

$$c_E = 4000 \text{ ppm}$$

$$m_{\text{SO}_2} = \dot{V} \cdot \rho_{\text{SO}_2} \cdot \left[ c_E \cdot t_{\text{GI}} - \int_0^{t_{\text{GI}}} \Delta c(t) dt \right] / 60 \cdot 10^6 \quad (8)$$

Der für  $t_{\text{GI}}$  einzusetzende Wert hängt davon ab, welche Beladung berechnet werden soll (s. Tabelle 4.5). Im allgemeinen wird die Gesamteladung  $B_{100}$  des Sorbens als Vergleichskriterium herangezogen. Diese ist dann erreicht, wenn die am Nassabscheider ausgangsseitig gemessene  $\text{SO}_2$  – Konzentration  $c_A$  gleich der Eingangskonzentration  $c_E$  ist. Darüber hinaus geben aber auch die Durchbruchbeladung  $B_0$  ( $c_A = 0,01 \cdot c_E$ ) und die Beladungen  $B_{50}$  ( $c_A = 0,5 \cdot c_E$ ) und  $B_{90}$  ( $c_A = 0,9 \cdot c_E$ ) Aufschluss über die Effektivität der  $\text{SO}_2$  – Abscheidung. Die Berechnung der Durchbruchbeladung  $B_0$  erfolgt nach der Gleichung (7), die sich durch Vereinfachung aus Gleichung (6) ergibt.

**Tabelle 4.5:**  $t_{\text{GI}}$  in Abhängigkeit von der zu berechnenden Beladung

Beladung		Definition	$t_{\text{GI}}$
<b>Durchbruchbeladung</b>	$B_0$	Beladungskapazität, bei der das $\text{SO}_2$ vollständig sorbiert wird, d.h. im Messgasstrom kein $\text{SO}_2$ registriert wird.	$t_{\text{GI}}$ entspricht der Versuchsdauer in Minuten, bei der $\text{SO}_2$ erstmalig im Messgasstrom registriert wird ( $t_D$ ).
	$B_{50}$	Beladungskapazität, bei der nur noch 50% des aufgegebenen $\text{SO}_2$ sorbiert werden, d.h. im Messgasstrom eine Konzentration von 2000 ppm messbar wird.	$t_{\text{GI}}$ entspricht der Versuchsdauer in Minuten, bei der 50% des $\text{SO}_2$ im Messgasstrom registriert werden.
	$B_{90}$	Beladungskapazität, bei der nur noch 10% des aufgegebenen $\text{SO}_2$ sorbiert werden, d.h. im Messgasstrom eine Konzentration von 3600 ppm messbar wird	$t_{\text{GI}}$ entspricht der Versuchsdauer in Minuten, bei der 90% des $\text{SO}_2$ im Messgasstrom registriert werden.
<b>Gesamteladung</b>	$B_{100}$	Beladungskapazität, bei der das $\text{SO}_2$ nicht mehr sorbiert wird, d.h. im Messgasstrom die Eintrittskonzentration von 4000 ppm registriert wird. Eine vollständige Sättigung des Sorbens ist erreicht.	$t_{\text{GI}}$ entspricht der Versuchsdauer in Minuten, bei der 100% des $\text{SO}_2$ im Messgasstrom registriert werden (gesamte Versuchsdauer)

Als Ergebnisse der Berechnung liegen die von der gesamten Mahlsuspension aufgenommenen  $\text{SO}_2$  – Mengen vor. Um die Sorptionskapazität der Feststoffe zu ermitteln, muss das vom Wasser aufgenommene  $\text{SO}_2$  abgezogen werden. In Nullversuchen bei gleichen Temperatur- und Durchströmungsbedingungen wie die Sorptionsversuche mit den Mahlsuspensionen konnte die Löslichkeit des  $\text{SO}_2$  im Wasser bestimmt werden. Das Ergebnis dieser Versuche ist eine massebezogene Schwefeldioxidmenge von  $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ gSO}_2/\text{gH}_2\text{O}$ , die das Wasser aufnehmen kann und abhängig vom Wassergehalt der eingesetzten Mahlsuspension von der Gesamtmenge  $\text{SO}_2$  abgezogen werden muss. Die sich daraus ergebende vom Feststoff sorbierte Adsorptivmenge wird durch die eingesetzte Trockensubstanz dividiert. Man erhält nach diesem Algorithmus eine vergleichbare Adsorptivbeladung in  $\text{gSO}_2/\text{g}$  Trockensubstanz.

#### 4.3.4. Darstellung der Versuchsergebnisse

Die wichtigsten mit den Mahlsuspensionen aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen in Abhängigkeit von verschiedenen Zerkleinerungs- und Versuchsparametern erzielten Ergebnisse sind in den Anlagen 1 a bis c zusammenfassend dargestellt. Es soll im folgenden Abschnitt das Sorptionsvermögen verschiedener aktivierter Rohstoffe in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Einflussfaktoren erörtert werden.

##### 4.3.4.1. Sorptionsmechanismus

Werden Weichbraunkohlen oder andere biostämmige Rohstoffe einer intensiven Nassaufschlussmahlung unterzogen, entstehen reaktive Mahlsuspensionen, die bei der Durchströmung mit einem Gasstrom Schwefeldioxid abscheiden. Die Abscheidung des  $\text{SO}_2$  ist sowohl auf ad- und absorptive Prozesse und nicht zuletzt auf eine chemische Einbindung des Schwefels in die Feststoffpartikel zurückzuführen. Aufgrund der bei der mechanischen Aktivierung geschaffenen freien Bindungspotenziale zeichnen sich die Mahlsuspensionen durch eine hohe Reaktivität aus, die zur Anlagerung von  $\text{SO}_2$ -Molekülen genutzt werden kann. Das in die Suspension eingeleitete Adsorptiv geht im Wasser in Lösung. Die Bildung von schwefeliger Säure ist die Folge. Durch Transportvorgänge in der Suspension gelangen die  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – Moleküle bzw. die  $\text{H}^+$  - und  $\text{SO}_3^{2-}$  - Ionen an die reaktiven Feststoffpartikel. Dort findet zunächst die adsorptive Anlagerung und anschließend die zum großen Teil chemische Einbindung in die Molekülstruktur statt. Frei gewordene Bindungen, aufgebrochene Molekülketten und andere reaktive Zonen bieten sich als Reaktionspartner an.

Dass nicht nur eine rein adsorptive Anlagerung sondern eine Chemisorption des  $\text{SO}_2$  an den aktivierten Feststoffen stattfindet, kann anhand einer Schwefelbilanz der Mahlsuspensionen nachgewiesen werden.

Im folgenden soll die Berechnung detaillierter beschrieben werden.

Aus der von dem in der Mahlsuspension enthaltenen Feststoff erreichbaren Gesamtbeladung  $B_{100}$  wird der sorbierte Schwefelgehalt  $S_S$  berechnet.

$$S_S = B_{100} \cdot \frac{32 \text{gS} / \text{molSO}_2}{64 \text{gSO}_2 / \text{molSO}_2} \cdot 100 \quad (9)$$

Nach vollständiger Beladung ist in der Suspension außer dem sorbierten Schwefel  $S_S$  auch der Ausgangsschwefelgehalt des Feststoffes  $S_0$  enthalten. Die Summe aus beiden Anteilen entspricht dem Gesamtschwefelgehalt  $S_{\text{ges}}$ .

$$S_{\text{ges}} = S_0 + S_S \quad (10)$$

Nach der Sorption wird die Suspension bei einer Temperatur von  $T = 100^\circ\text{C}$  getrocknet und eine Schwefelgehaltsbestimmung durchgeführt. Die dort ermittelte Kenngröße entspricht  $S_1$ . Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass bei der Trocknung der adsorptiv gebundene Schwefelgehalt  $S_a$  wieder desorbiert wird.  $S_a$  lässt sich demnach aus  $S_{\text{ges}}$  und  $S_1$  berechnen.

$$S_a = S_{\text{ges}} - S_1 \quad (11)$$

Der Anteil des chemisch gebundenen Schwefels  $S_c$  ergibt sich dann als Differenz aus dem insgesamt sorbierten Schwefelgehalt  $S_S$  und dem adsorptiven Anteil  $S_a$ .

$$S_c = S_S - S_a \quad (12)$$

Bezieht man den chemisch gebundenen Schwefel  $S_c$  auf den insgesamt sorbierten Schwefelgehalt  $S_S$ , so erhält man die Kenngröße  $a_c$  zur Bewertung des chemischen Einbindungsgrades des Schwefels für die einzelnen Suspensionen.

$$a_c = \frac{S_c}{S_S} \cdot 100 \quad (13)$$

Ein Berechnungsbeispiel (s. Tabelle 4.6) für die Sorption von Schwefeldioxid mit Hilfe einer Mahlsuspension aus einer Rohkohle LAUBAG (S6) soll den Berechnungsmodus veranschaulichen.

**Tabelle 4.6:** Berechnungsbeispiel für die Schwefelbilanz der Mahlsuspensionen

<b>Suspension S6</b>	
<b>Herstellung:</b>	<b>Rohkohle LAUBAG</b> Fraktion 0 bis 2 mm, 20 min Feinstmühle, 25°C
<b>Versuchsbedingungen:</b>	Masse der eingesetzten Suspension $m_S = 1015,5$ g Masse der eingesetzten Trockensubstanz $m_{TS} = 179,9$ g Feststoffanteil der Suspension $a_{TS} = 17,7$ %  Luftvolumenstrom $V_L = 260$ l/h Schwefeldioxidkonzentration im Gasstrom $c_E = 4000$ ppm Sorptionstemperatur $T_S = 25^\circ\text{C}$
<b>Berechnung</b>	
Ausgangsschwefelgehalt des Feststoffes $S_0$	$S_0 = 0,69$ %
Berechnung des sorbierten Schwefelgehaltes $S_S$	$B_{100} = 0,0339$ gSO <sub>2</sub> /gTS $S_S = B_{100} \cdot \frac{32\text{gS} / \text{molSO}_2}{64\text{gSO}_2 / \text{molSO}_2} \cdot 100$ $S_S = 0,0339 \cdot \frac{32\text{gS} / \text{molSO}_2}{64\text{gSO}_2 / \text{molSO}_2} \cdot 100$ $S_S = 1,70$ %
Berechnung des Gesamtschwefelgehaltes $S_{\text{ges}}$	$S_{\text{ges}} = S_0 + S_S$ $S_{\text{ges}} = 0,69$ % + $1,70$ % $S_{\text{ges}} = 2,39$ %
Bestimmung des Schwefelgehaltes des Feststoffes nach vollständiger Sorption und Trocknung $S_1$	$S_1 = 2,24$ %
Berechnung des adsorptiv gebundenen Schwefelgehaltes $S_a$	$S_a = S_{\text{ges}} - S_1$ $S_a = 2,39$ % - $2,24$ % $S_a = 0,15$ %
Berechnung des chemisorptiv gebundenen Schwefelgehaltes $S_c$	$S_c = S_S - S_a$ $S_c = 1,70$ % - $0,15$ % $S_c = 1,55$ %
Berechnung des Anteils $a_c$ des chemisorptiv gebundenen Schwefels am sorbierten Schwefel	$a_c = \frac{S_c}{S_S} \cdot 100$ $a_c = \frac{1,55\%}{1,70\%} \cdot 100$ $a_c = 91,2$ %

Die Tabelle 4.7 enthält die Ergebnisse der Schwefelbilanz, d.h. die Anteile des chemisorptiv gebundenen Schwefels  $a_c$  vom insgesamt aufgenommenen Schwefel  $S_S$ .

In Abhängigkeit vom Sorptionsstoff und von den Zerkleinerungsbedingungen können bis zu 92,7 % des aufgenommenen Schwefels chemisch fixiert werden. Die Schaffung von freien Bindungspotenzialen, die Zerstörung bestehender Strukturen und Mobilisierung funktioneller Gruppen sowie der Aufschluss von Zellinhaltsstoffen während des Aktivierungsprozesses sind für die chemische Bindung des Schwefeldioxids verantwortlich.

Besonders deutlich wird der Effekt, den die Nassaufschlussmahlung hinsichtlich der Schwefelbindung bewirken kann, beim Vergleich der Suspensionen S7 und S10. Die in einer Schlagnasenmühle zerkleinerte Rohkohle ROMONTA nimmt zum einen deutlich geringere SO<sub>2</sub> – Mengen auf und kann diese vorwiegend adsorptiv an den Feststoffoberflächen anlagern (a<sub>c</sub> = 16,7 %). Die Intensivzerkleinerung in der Feinstmühle hat eine Steigerung des chemischen Einbindungsgrades bis auf a<sub>c</sub> = 53,2 % zur Folge.

**Tabelle 4.7:** Schwefelbilanz für die Mahlsuspensionen

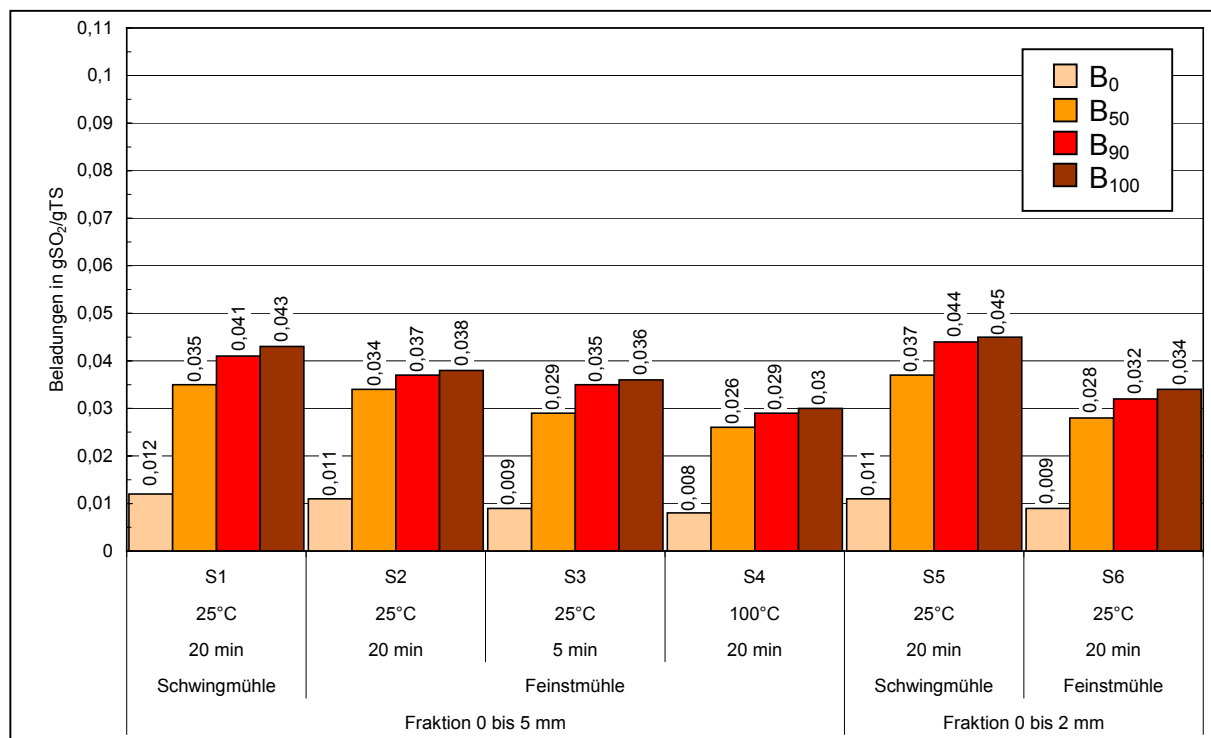
Bez.	Einsatzstoff	Ausgangsschwefelgehalt des Feststoffes	Gesamtbelastung des in der Mahlsuspension enthaltenen Feststoffes	Vom Feststoff sorbierter Schwefelgehalt	Schwefelgehalt des Feststoffes nach der Sorption	Schwefelgehalt des Feststoffes nach der Trocknung	Adsorptiv gebundener Schwefelgehalt	Chemisorptiv gebundener Schwefelgehalt	Anteil des chemisorptiv gebundenen Schwefels am sorbierten Schwefel
		S <sub>0</sub> in %	B <sub>100</sub> in SO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>S</sub> in %	S <sub>ges</sub> in %	S <sub>1</sub> in %	S <sub>a</sub> in %	S <sub>c</sub> in %	a <sub>c</sub> in %
S1	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Schwingmühle, 25°C	0,67	0,0428	2,14	2,81	2,33	0,48	1,66	77,6
S2	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle, 25°C	0,67	0,0384	1,92	2,59	2,45	0,14	1,78	92,7
S3	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 5 min Feinstmühle, 25°C	0,67	0,0361	1,81	2,48	2,21	0,27	1,54	85,1
S4	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle, 100°C	0,67	0,0299	1,50	2,17	1,98	0,19	1,31	87,3
S5	Rohkohle LAUBAG 0 bis 2 mm 20 min Schwingmühle, 25°C	0,69	0,0453	2,27	2,96	2,17	0,79	1,48	65,2
S6	Rohkohle LAUBAG 0 bis 2 mm 20 min Feinstmühle, 25°C	0,69	0,0339	1,70	2,39	2,24	0,15	1,55	91,2
S7	Rohkohle ROMONTA 0 - 5 mm Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2mm	3,52	0,0192	0,96	4,48	3,68	0,80	0,16	16,7
S8	Rohkohle ROMONTA 0 - 2 mm 20 min Schwingmühle, 25°C	3,52	0,0926	4,63	8,15	5,43	2,72	1,91	41,3
S9	Rohkohle ROMONTA 0 - 2 mm 20 min Feinstmühle, 25°C	3,52	0,0713	3,57	7,09	5,37	1,72	1,85	51,8
S10	Rohkohle ROMONTA 0 - 2 mm 5 min Feinstmühle, 25°C	3,52	0,0560	2,84	6,36	5,03	1,33	1,51	53,2
S11	Rohkohle ROMONTA 0 - 2 mm 20 min Feinstmühle, 100°C	3,52	0,0648	3,24	6,76	4,97	1,79	1,45	44,8
S12	Grassuspension 20 min Feinstmühle, 25°C	0,41	0,0435	2,18	2,59	2,38	0,21	1,97	90,4
S13	Weizenstrohsuspension 20 min Feinstmühle, 25°C	0,39	0,0150	0,75	1,14	0,94	0,20	0,55	73,3
S14	Rapsstrohsuspension 20 min Feinstmühle, 25°C	0,51	0,0228	1,14	1,65	1,45	0,20	0,94	82,5

Darüber hinaus sind chemische Umwandlungsprozesse gerade bei der Sorption von Schwefeldioxid in Stroh- oder Grassuspensionen an der extremen Schaumbildung bei einsetzender Durchströmung des Adsorptivs erkennbar. Aus den Zellen herausgelöste Eiweiß- und Stärkebestandteile reagieren stark mit den Schadgasmolekülen. Es entstehen stabile, schwer zerstörbare Schäume, die auch nach dem vollständigen Austrocknen noch eine beachtliche Festigkeit aufweisen. Diese Tatsache lässt auf stabile Verbunde, auf intensive chemische Reaktion zwischen den Feststoffpartikeln untereinander und auf die chemische Modifikation des Naturstoffes schließen.

#### 4.3.4.2. Mahlsuspensionen aus Rohkohle LAUBAG

Die für diesen Einsatzstoff bei der Sorption von Schwefeldioxid erzielten Ergebnisse sind in der Abbildung 4.9 dargestellt.

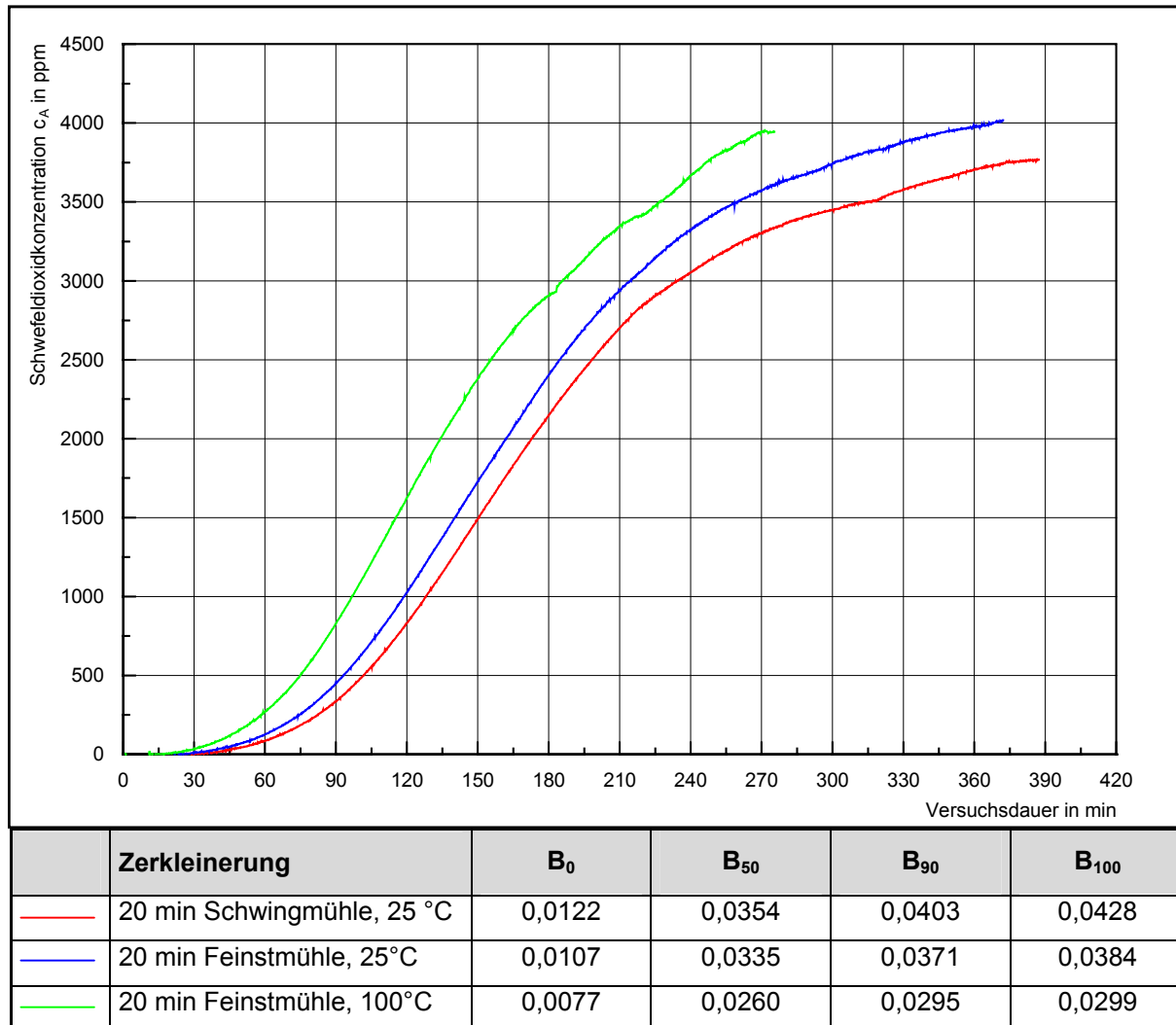
Bei der Sorption von Schwefeldioxid in Mahlsuspensionen auf der Basis einer xylitreichen Lausitzer Weichbraunkohle konnte eine Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von der Intensität der Feinstmahlung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Eine durch Nassaufschlussmahlung besonders in der Feinstmühle erzielte hohe Partikelfeinheit und Reaktivität, nachgewiesen anhand des Zetapotenzials, bewirkte keine entscheidende Erhöhung der Beladungskapazität im Vergleich zu einer in der Schwingmühle hergestellten Braunkohlensuspension.



**Abb. 4.9:** Sorptionsergebnisse der Mahlsuspensionen aus Rohkohle LAUBAG



Die Abbildung 4.10 zeigt die Durchbruchkurven für die in der Schwingmühle und Feinstmühle 20 Minuten gemahlene Kohlesuspensionen. Deren ähnlicher Verlauf und die berechneten Beladungen lassen noch keine Zunahme der Sorptionskapazität mit dem Einsatz der Feinstmühle erkennen.



**Abb. 4.10:** Durchbruchkurven und Beladungen für Mahlsuspensionen aus Rohkohle LAUBAG (Fraktion 0 bis 5 mm)

Der positive Einfluss der Zerkleinerungsintensität durch Verwendung einer effektiveren Mühle oder Erhöhung der Mahldauer auf die Reaktivität der Braunkohlensuspensionen konnte bisher nur über die Schwefeleinbindung in die Braunkohle nachgewiesen werden. Die Tabelle 4.7 verdeutlicht, dass der Anteil des chemisch stabil in der Braunkohle fixierten Schwefels mit intensiverer Zerkleinerung der Kohle in einer Feinstmühle zunimmt. Bis zu 92,7 % des insgesamt sorbierten Schwefels sind nicht aus der Suspension desorbierbar.

Auch eine Temperaturerhöhung bei der Nassaufschlussmahlung der Rohkohle LAUBAG (Fraktion 0 bis 5 mm) bewirkte keine Steigerung der Beladungskapazität (s. Abbildung 4.10). Es ist sogar ein leicht rückläufiger Trend im Sorptionsvermögen mit zunehmender Feinheit der Feststoffpartikel zu registrieren, was in einer mangelnden Konservierung der bei der Feinstzerkleinerung geschaffenen Bindungspotenziale begründet sein kann. Die äußerst reaktiven Suspensionen sind schnell bestrebt, einen bindungsmäßigen Gleichgewichtszustand wieder herzustellen. Deshalb finden Ausheilungsprozesse und Reagglomerationen statt, die eine spätere Nutzung der Reaktivität für die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  nicht mehr ermöglichen. Bei der Partikelanalyse werden diese Reagglomerationen durch Ultraschallwellen wieder zerstört und sind dort demnach nicht nachzuweisen. Denkbar ist auch, dass die Reaktivität durch die Verflüssigung von Harzen und Wachsen gedämpft wird.

Den Ausheilungsprozessen und Rekombinationsreaktionen kann nur entgegengewirkt werden, wenn die zeitliche Verzögerung zwischen der Entstehung von Bindungspotenzialen und der Sorption gegen Null geht. Dies ist nur durch gleichzeitige Nassaufschlussmahlung und Gasreinigung in einem Reaktor zu bewerkstelligen. Mühlen, in die Gasströme eingeleitet werden können, sind für diese Prozesskombination geeignet. In den hier durchgeführten Untersuchungen konnte die Verbindung von Aufschluss und Sorption in dieser Art nicht realisiert werden.

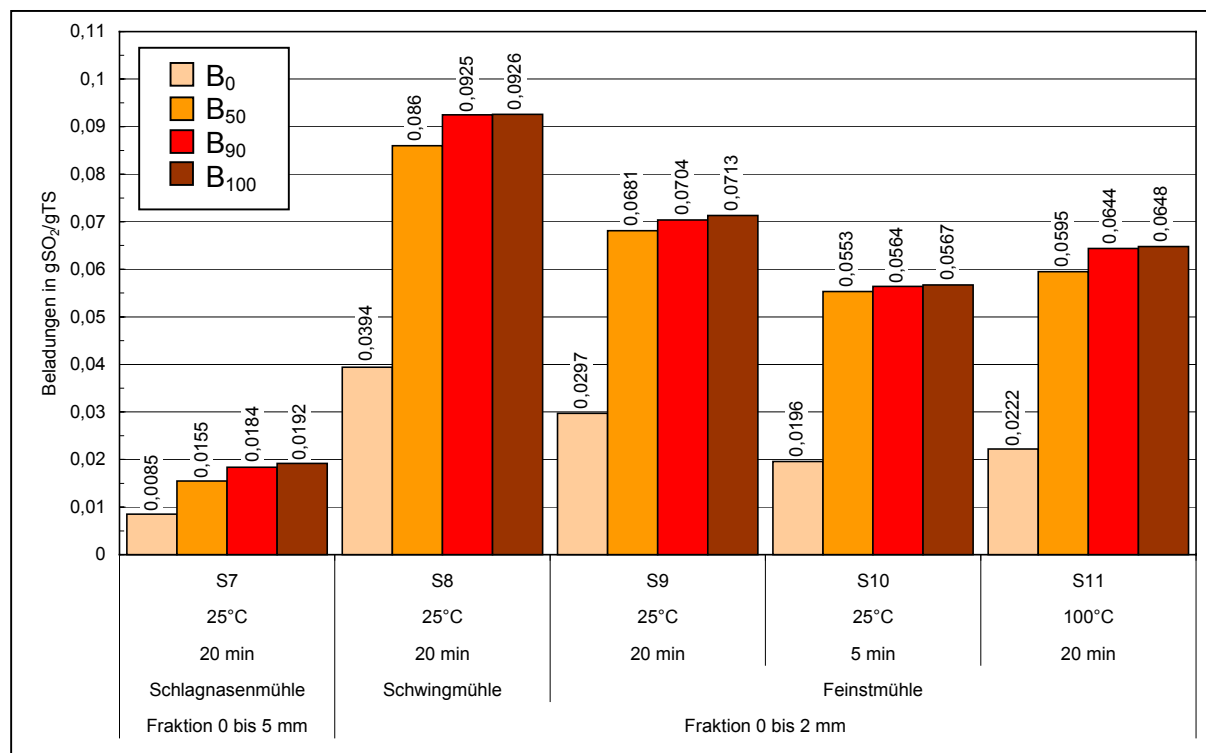
Die beschriebenen Zusammenhänge gelten nicht nur für die Verwendung der gesamten Rohkohlefraktion (0 bis 5 mm), sondern auch für die Feinstzerkleinerung der Fraktion 0 bis 2 mm.

#### 4.3.4.3. Mahlsuspensionen aus Rohkohle ROMONTA

Beim Vergleich der mit Mahlsuspensionen aus einer bitumenreichen mitteldeutschen Weichbraunkohle erzielten Sorptionsergebnisse (s. Abbildung 4.11) mit den Sorptionskapazitäten der Rohkohle LAUBAG (s. Abbildung 4.9) wird erkennbar, dass bei gleichen Zerkleinerungsparametern und Versuchsbedingungen mit der Rohkohle ROMONTA deutlich höhere Adsorptivbeladungen erreichbar sind.

Es ist demnach festzustellen, dass die Rohbraunkohle ROMONTA nicht nur leichter zerkleinerbar und damit eine größere Reaktivität erreichbar ist, sondern ein beachtlicher Teil der reaktiven Zentren für den Sorptionsprozess von Schwefeldioxid ausgenutzt werden kann. Eine in der Schwingmühle hergestellte Suspension aus Rohkohle ROMONTA kann mit  $0,0926 \text{ gSO}_2/\text{gTS}$  die doppelte  $\text{SO}_2$  – Menge aufnehmen, als dies bei einer Mahlsuspension aus Rohkohle LAUBAG der Fall ist. Diese Differenz kann auch daraus resultieren, dass bei der Nassaufschlussmahlung mehr und/oder reaktivere Substanzen aus der Kohlematrix herausgelöst werden, die mit dem  $\text{SO}_2$  reagieren. Dabei spielt auch der größere Anteil an Mineralstoffen in der Rohkohle ROMONTA eine wichtige Rolle. Deutlich höhere Asche- und

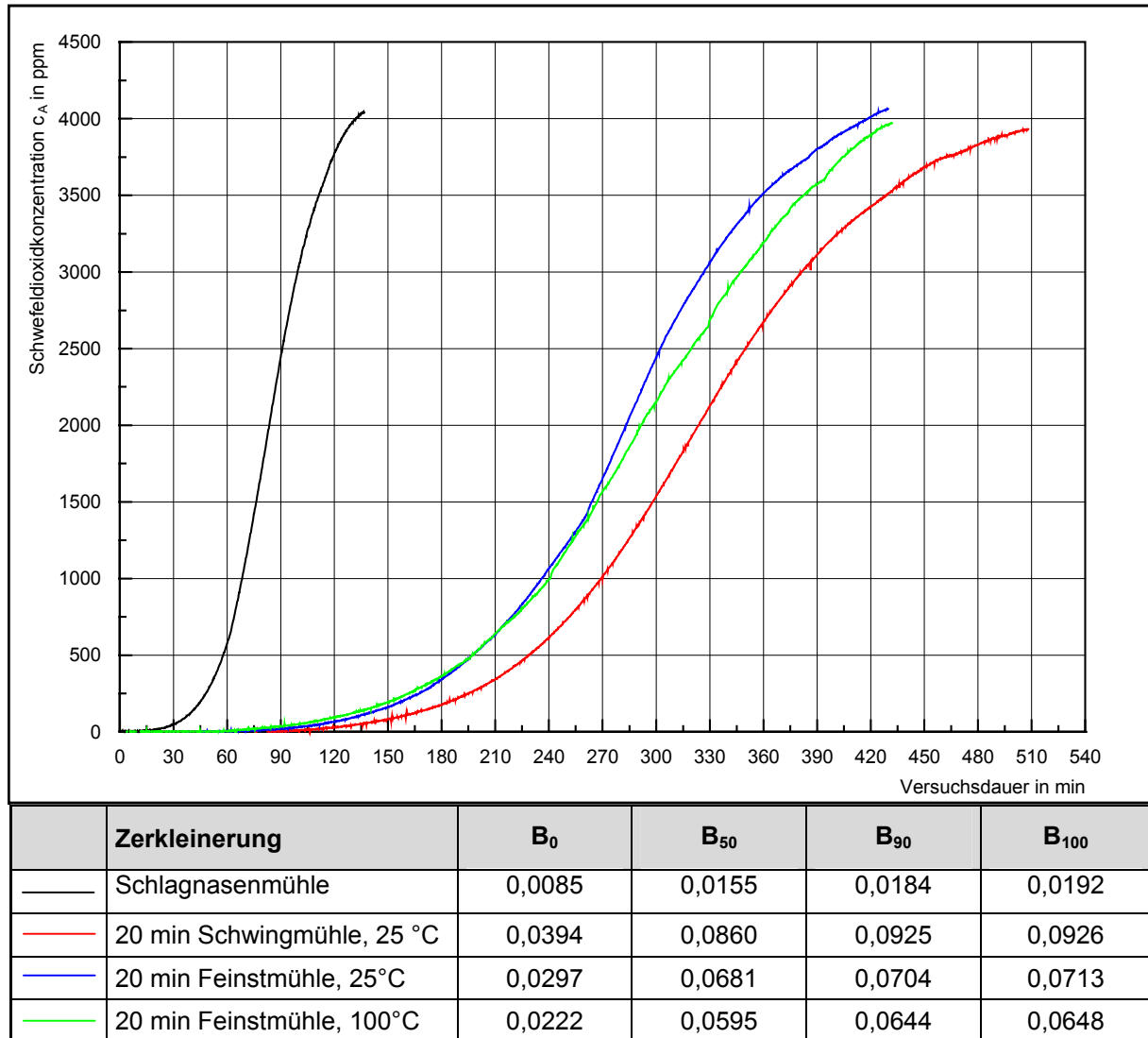
Bitumengehalte der Rohkohle ROMONTA gegenüber den Rohkohlefraktionen LAUBAG (s. Tabelle 4.1) weisen auf differenzierte Zusammensetzungen hin, die sich auch bei der Aktivierung und den erreichbaren Sorptionskapazitäten widerspiegeln.



**Abb. 4.11:** Sorptionsergebnisse der Mahlsuspensionen aus Rohkohle ROMONTA

Dass die Nassaufschlussmahlung einen deutlichen Zuwachs an Reaktivität gegenüber trockenen Zerkleinerungsverfahren bewirkt, zeigt der Vergleich mit einer in der Schlagnasenmühle zerkleinerten Rohkohle ROMONTA (S7), die anschließend in eine Suspension überführt und als Sorptionsmittel eingesetzt wurde. Nicht nur deren Sorptionsvermögen ist prinzipiell geringer als das der nassgemahlene Kohleprodukte, sondern auch die chemische Schwefeleinbindung in die Kohle ist praktisch zu vernachlässigen. Das in geringen Mengen abgeschiedene SO<sub>2</sub> kann schon bei geringen Temperaturen nahezu vollständig desorbiert werden (s. Tabelle 4.7).

Es zeichnet sich aber auch beim Einsatz dieser Kohle als Sorbens ab, dass nicht das vollständige Aktivierungspotenzial für die SO<sub>2</sub> – Abscheidung zur Verfügung steht. Mit intensiverer Zerkleinerung in der Feinstmühle stellt sich nicht der erhoffte Beladungsanstieg für die Mahlsuspensionen ein. Wie schon für die Rohkohle LAUBAG festgestellt werden konnte, liegt hier die Vermutung nahe, dass vorzeitige Konkurrenzreaktionen innerhalb der reaktiven Substanz zum Aktivitätsverlust und daraus resultierend zu einer niedrigeren Beladungskapazität führen. Die Verläufe der Durchbruchkurven in der Abbildung 4.12 belegen diesen Sachverhalt.



**Abb. 4.12:** Durchbruchkurven und Beladungen für Mahlsuspensionen aus Rohkohle ROMONTA

Bei den durchgeführten Versuchen konnte außerdem eine Abhängigkeit der Sorptionskapazität von Braunkohlensuspensionen von deren Feststoffgehalt festgestellt werden. Insbesondere beim Einsatz von Rohkohle ROMONTA als Sorbens für Schwefeldioxid steigt die auf den Feststoff bezogene Adsorptivbeladung mit sinkendem Feststoffgehalt. 2 Beispiele (s. Tabelle 4.8) sollen diesen Effekt verdeutlichen.

**Tabelle 4.8:** Einfluss des Feststoffgehaltes der Mahlsuspension auf die Sorptionskapazität

Rohkohle ROMONTA	$a_{TS}$	$B_0$	$B_{50}$	$B_{90}$	$B_{100}$
20 min Schwingmühle, 25 °C	16,0	0,0394	0,0860	0,0925	0,0926
	21,3	0,0336	0,0717	0,0771	0,0781
20 min Feinstmühle, 25°C	14,6	0,0297	0,0681	0,0704	0,0713
	17,9	0,0290	0,0657	0,0685	0,0691

Mit steigendem Feststoffgehalt  $a_{TS}$  ist von strömungstechnischen Veränderungen in der Suspension auszugehen. Aufgrund der zunehmenden Viskosität kann keine optimale Durchströmung der Suspension und keine ideale Gasblasenverteilung realisiert werden. Es ist davon auszugehen, dass der mittlere Gasblasendurchmesser größer und ihre Anzahl kleiner wird. Daraus resultiert eine kleinere Gesamtoberfläche der in der Suspension verteilten Gasblasen, die zu einer Verringerung der Kontaktfläche zwischen Gas und Feststoff führt. Auch durch intensive Rührbewegung wird keine ausreichende Zerkleinerung der Gasblasen erreicht.

Die strömungstechnische Durchdringung und die Optimierung des Nassabscheiders in Kombination mit den einzusetzenden Feststoffsuspensionen war nicht vorrangiges Ziel der Untersuchungen und soll deshalb an dieser Stelle nur kurz Erwähnung finden. Dass eine Prozessoptimierung sowohl apparateseitig als auch hinsichtlich der Eigenschaften der in diesem Nassabscheider einsetzbaren Sorbentien eine deutliche Steigerung der Sorptionskapazität bewirken kann, ist sicher anzunehmen, war aber mit den vorhandenen technischen Mitteln nicht zu realisieren.

#### 4.3.4.4. Mahlsuspensionen aus Gras, Stroh und Rinde

Zur Bewertung der Sorptionskapazitäten von Mahlsuspensionen aus verschiedenen Naturstoffen sind die erzielten Ergebnisse in der Abbildung 4.13 zusammenfassend grafisch dargestellt.

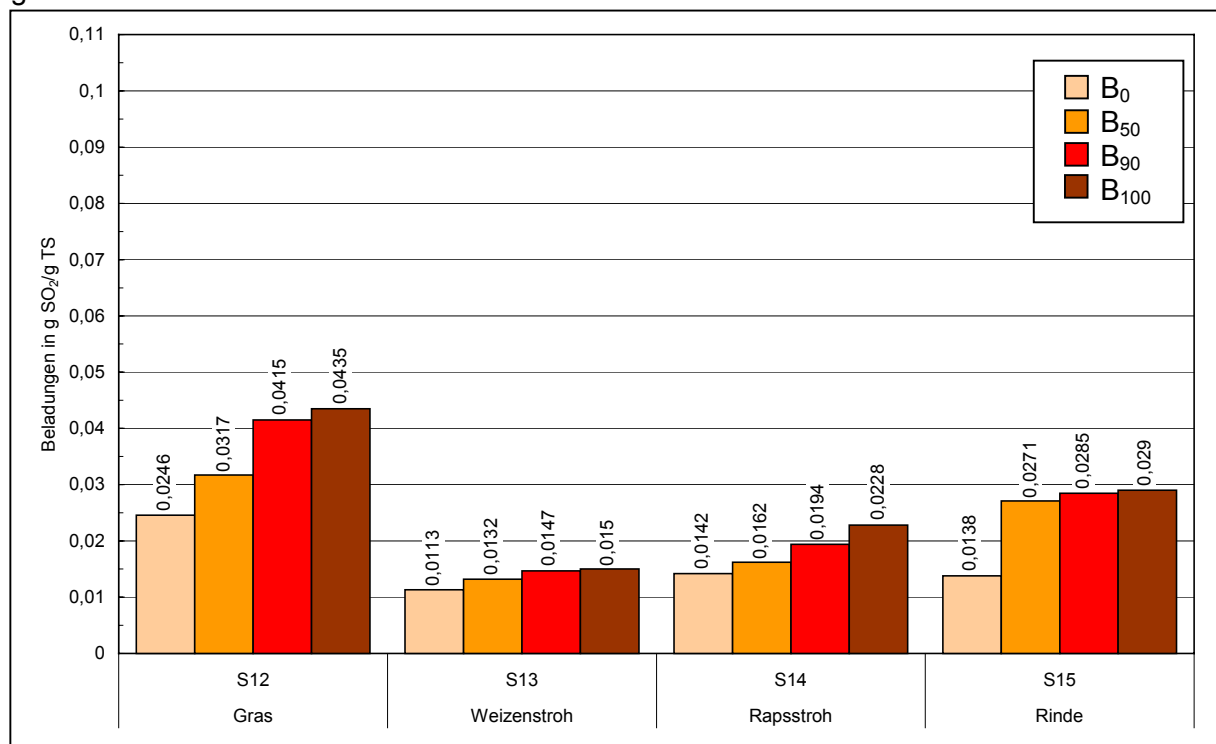
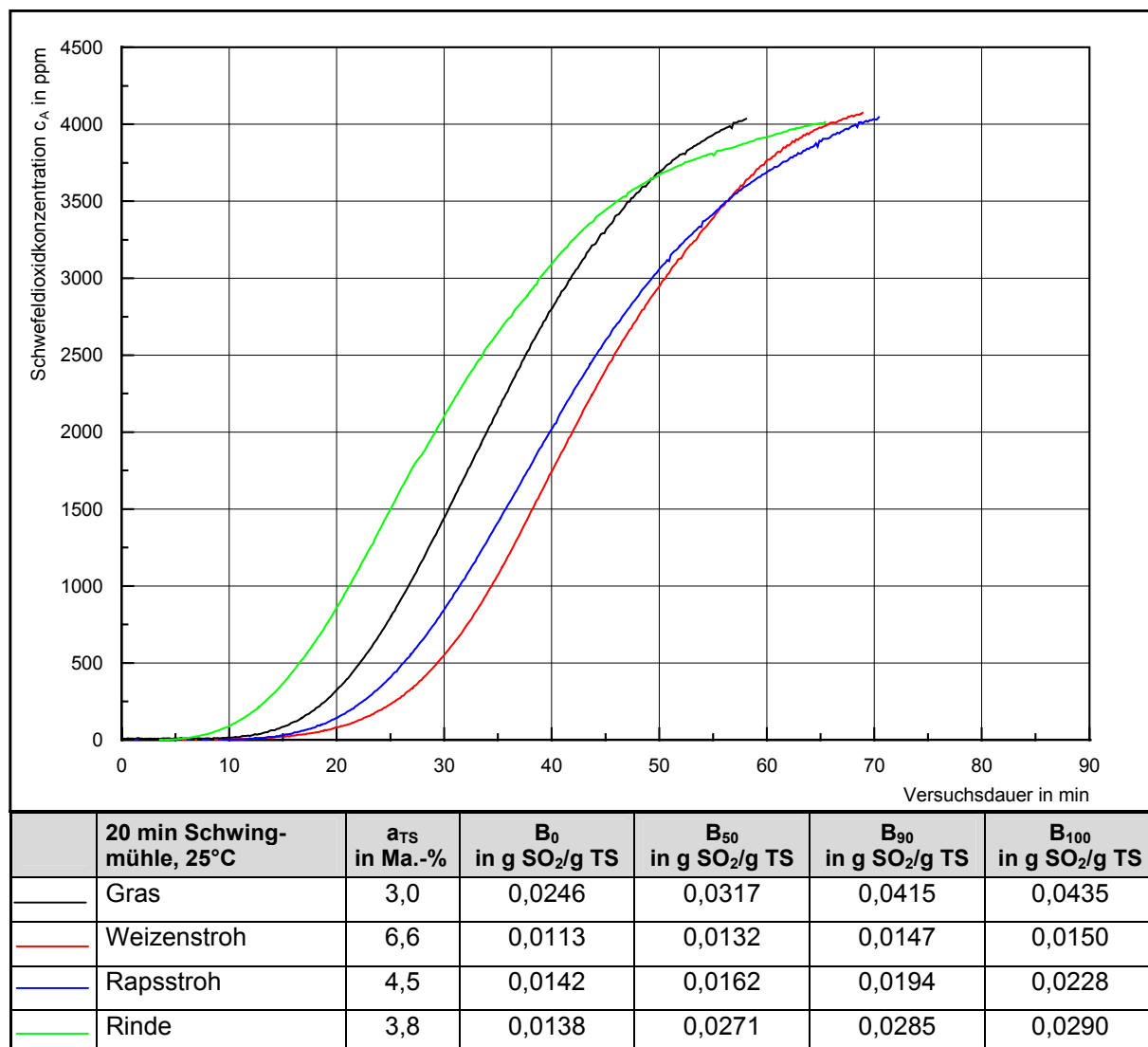


Abb. 4.13: Sorptionsergebnisse der Mahlsuspensionen aus Gras, Stroh und Rinde

Aus den dargestellten Ergebnissen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ableiten. Naturstoffen, wie z.B. Gras, Stroh und Holz, konnte durch intensive Nassaufschlussmahlung eine erhöhte Reaktivität verliehen werden, die zur Abscheidung von Schwefeldioxid, wenn auch nur bedingt, genutzt werden kann.

Die mit einer Grassuspension erreichbaren Ergebnisse sind mit den Ergebnissen einer Rohkohlesuspension (Rohkohle LAUBAG) vergleichbar. Die Zerkleinerung in einer Schwingmühle erwies sich als wirksames Aktivierungsverfahren, um Beladungskapazitäten von bis zu 0,043 gSO<sub>2</sub>/gTS zu erreichen. Im Vergleich zu den Rohkohlesuspensionen sind in den Naturstoffsuspensionen Feststoffgehalte von nur 3 bis ca. 7 Ma.-% (s. Anlage 1) enthalten. Vergleicht man daher die Durchbruchkurven der Naturstoffdispersionen (s. Abbildung 4.14) mit den Mahlsuspensionen aus Rohkohle LAUBAG (s. Abbildung 4.10), so werden Unterschiede in der Versuchsdauer deutlich. Erst die Berechnung der auf die Trockensubstanz bezogenen aufgenommenen SO<sub>2</sub> – Mengen macht einen Vergleich der Naturstoffe mit den Rohkohlen möglich.



**Abb. 4.14:** Durchbruchkurven und Beladungen für Mahlsuspensionen aus Gras, Stroh und Rinde

Es ist auch davon auszugehen, dass ein Großteil der geschaffenen Bindungspotenziale bis zum eigentlichen Sorptionsprozess nicht konserviert werden konnte. Durch Herauslösen von reaktiven Substanzen aus den Zellen finden bei den Naturstoffen verstärkt auch Ausheilungsprozesse und Reaktionen mit anderen Stoffen statt. Der Aktivitätsverlust ist vermutlich besonders hoch und geht extrem schnell. Auch hier wird das maximale Sorptionspotenzial nur dann vollständig ausgeschöpft, wenn die Zerkleinerung und Gasabscheidung in einem Aggregat gleichzeitig stattfinden.

Die bei der Durchströmung schwierigen Bedingungen (extreme Schaumbildung) machten einen optimalen Sorptionsprozess kaum möglich, so dass die zu erreichenden Adsorptivbelastungen bei apparatetechnischer Optimierung noch höher ausfallen können.

Die Schaumbildung kann in einem bestimmten Rahmen auch positiv für den Sorptionsprozess genutzt werden. Es entsteht aufgrund der Vielzahl kleinster Gasblasen eine große Kontaktfläche zwischen Gas- und fester Phase. Die Stoffübertragung wird damit begünstigt.

Die abgeschiedenen  $\text{SO}_2$  – Mengen sind zum größten Teil chemisch sorbiert worden, was die Erhöhung der Schwefelgehalte der Feststoffe beweist (s. Tabelle 4.7). Bis zu 90,4 % des abgeschieden  $\text{SO}_2$  wird chemisch gebunden, was auf intensive chemische Umwandlungsreaktionen und Strukturänderungen der Naturstoffe schließen lässt.

Die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  wird durch die aufgeschlossenen mineralischen Bestandteile der Ausgangsstoffe begünstigt. Ein hoher Aschegehalt von Stroh ( $A = 6,3 \%$ ) und Gras ( $A = 21,27 \%$ ) und insbesondere die darin enthaltenen Calciumverbindungen (s. Tabellen 2.1 und 2.2) tragen ebenfalls ihren Anteil zur chemischen Einbindung des Schwefels bei.

#### 4.3.5. Fazit

Auf der Basis von Naturstoffen und von biostämmigen Rohstoffen, insbesondere unter Verwendung von Rohbraunkohle, Gras, Stroh und Holz lassen sich mit Hilfe einer Nassaufschlussmahlung reaktive Suspensionen herstellen, die eine erhöhte Affinität gegenüber dem Schadgas  $\text{SO}_2$  aufweisen. Aus diesem Grund sind die Mahlsuspensionen als Sorptionsstoffe für die Abscheidung von z.B. Schwefeldioxid einsetzbar. [60]

Voraussetzung für die Schaffung eines hohen Sorptionsvermögens ist die mechanische Aktivierung der bindungsmäßig abgesättigten Feststoffe. Bei der Intensivzerkleinerung werden nicht nur zusätzliche Oberflächen der Feststoffe geschaffen, sondern strukturelle Veränderungen hervorgerufen, die sich in einer erhöhten Reaktivität des Feststoffes widerspiegeln. Verstärkt durch die Gegenwart des Wassers finden Quell- und Lösevorgänge, Platzwechselprozesse, partielle Phasenumwandlungen und thermische Zersetzungen statt. Dadurch werden strukturelle Fehlorderungen und Bindungsungleichgewichte erzeugt, die allein schon eine erhöhte Reaktivität des Feststoffes bewirken. Zusätzlich werden besonders im Rohstoff

Braunkohle zuvor eingeschlossene Inhaltsstoffe, wie z.B. Harze und Wachse, mobilisiert und funktionelle Gruppen für die Anlagerung von Gasmolekülen erschlossen. Bei der Intensivzerkleinerung von pflanzlichen Produkten, wie z.B. Wiesengras, werden Zellinhaltsstoffe (Eiweiße, Stärke, Fette) herausgelöst und bilden die reaktive Substanz.

Die mechanische Aktivierung der biostämmigen Rohstoffe kann in einer Schwingmühle oder in einer Zentrifugalkraftwälmühle durchgeführt werden. Der Nachweis über die erhöhte Reaktivität in Abhängigkeit vom verwendeten Mühlentyp und den Mahlparametern konnte zum einen über die Erhöhung der Partikelfinheit sowie des Zetapotenzials erbracht werden. Außerdem bewirkte die Reaktivität der gemahlten Feststoffe nachweislich ein erhöhtes Sorptionsvermögen gegenüber Schwefeldioxid.

Es musste jedoch auch festgestellt werden, dass das erzeugte Bindevermögen der Feststoffe nicht vollständig für die Sorption von  $\text{SO}_2$  ausgenutzt werden konnte. Reagglomerations- und Ausheilungsprozesse sowie Abbindereaktionen innerhalb der Feststoffe führen zu einem vorzeitigen Aktivitätsverlust. Es konnten die  $\text{SO}_2$  – Beladungen der Mahlsuspensionen deswegen nur bedingt Aufschluss über die geschaffenen Reaktivitäten geben. Diesem Aktivitätsverlust ist nur vorzubeugen, indem die zeitliche Verzögerung zwischen Aktivierung und Sorptionsprozess verringert bzw. vollständig beseitigt wird. Die Kombination von Aktivierung und Gasabscheidung in einem Aggregat lässt deutlich höhere Sorptivbeladungen des zerkleinerten Feststoffes erwarten.



## 5. FASERSTOFFE AUS BRAUNKOHLNXYLIT UND HOLZ ALS SORPTIONSSTOFFE

### 5.1. Zielstellung

Für die Bindung von Schwefeldioxid und anderen sauren Schadgasen ist Löschkalk ein besonders vorteilhafter Absorptionsstoff, der Gase in großer Menge chemisch stabil bindet. In den meisten Anwendungsfällen kann der Löschkalk jedoch nicht in der handelsüblichen Pulverform eingesetzt werden. Eine homogene Durchströmung eines derartigen Festbettfilters ist kaum und nur unter Auftreten großer Staubverluste zu realisieren. Diese Probleme können auch nicht durch Granulierung des Löschkalkes gelöst werden. Beim Kompaktier – Zerkleinerungs – Verfahren entstehen Löschkalkkörner mit einer sehr starken Verdichtung, die die vollständige Nutzung des Löschkalkes für die Bindung von  $\text{SO}_2$  unmöglich macht. Lediglich an der Oberfläche finden Abscheidereaktionen statt. Darüber hinaus sind auch Löschkalkgranulate, die durch Aufbauagglomeration erzeugt werden, für die Abscheidung von Schadgasen in der durchströmten Schicht nur bedingt geeignet. Bei geringer mechanischer Beanspruchung und/oder bei Kontakt mit Wasser oder Wasserdampf zerfallen die wenig stabilen Granulate. Außerdem haben alle reinen Löschkalkgranulate den Nachteil, dass sie nach kurzer Reaktionsdauer mit dem Schwefeldioxid durch Ausbildung von Festkörperbrücken aus  $\text{CaSO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$  zunehmend miteinander verbunden werden. Die Durchströmbarkeit der Schüttung geht dabei vollständig verloren.

Aus den genannten Gründen werden saure Gase üblicherweise in sogenannten Kalkwäschern gereinigt. Kalksuspensionen dienen hier als Sorptionsmedien für die abzuscheidenden Gaskomponenten. Diese Verfahrensvarianten sind aber mit einem erheblichen Abwasserproblem verbunden.

Durch die Versuche soll ein Dispergierhilfsstoff erzeugt und auf seine Eignung als Einbettungsmatrix für den Löschkalk untersucht werden, der eine vollständige Durchströmbarkeit und Zugänglichkeit der einzelnen Partikel gewährleistet und gleichzeitig Verkrustungen der reagierten Partikel verhindert. Als Trägerstoffe für die Überführung des Löschkalkes in einen gut durchströmbar und nicht staubenden Sorptionsstoff bieten sich Holzfaserstoffe oder auch Braunkohlenfaserxylit an. Gerade letzterer hat den entscheidenden Vorteil, dass er auch über einen langen Zeitraum und bei der Lagerung im feuchten Zustand gegenüber biologischem Abbau resistent ist. Die optimalen Prozessbedingungen, unter denen der Löschkalk in den Holz- oder Xylitfasern in feindisperser Verteilung stabil fixiert wird, sollen ermittelt werden. Von dem Faserxylit und dem Holz selbst sind nur geringe Sorptionskapazitäten zu erwarten. Sie werden hauptsächlich als Trägerstoffe benötigt, die verhindern, dass der Löschkalk durch die Gasströmung in Form von Staub ausgetragen wird und bewirken, dass die Durchströmbarkeit der Filterschicht erhalten bleibt.

## 5.2. Herstellung der Faserstoffe

### 5.2.1. Ausgangsstoffe

#### *Faserxylit*

Der Faserxylit aus den Lausitzer Braunkohlenlagerstätten ist wegen seiner hohen Zähigkeit ein schwierig zerkleinerbarer Rohstoff. Er wird bei der Zerkleinerung in den üblichen Schlägermühlen nur unzureichend zerkleinert. Bei intensiver Mahlbeanspruchung, z.B. in Kugel- oder Wälzmühlen, entsteht ein feinspäniger Xylitstaub. Der hohe Zerkleinerungswiderstand des Faserxylits ist für die Herstellung eines Sorptionsstoffes mit Löschkalk als Reaktand für das einzubindende Schwefeldioxid von Vorteil. Der Löschkalk kann mit erhöhtem Druck in die Xylitfasern gepresst werden, ohne dass dieser zu stark zerstört wird. Darüber hinaus besitzt er ein für die Aufnahme des Löschkalkes erforderliches hohes Porenvolumen. Außerdem ist ein schneller Zerfall der Xylitfasern während des Sorptionsprozesses nicht zu befürchten, da ihm durch den langen Inkohlungsprozess eine hohe Resistenz gegenüber biologischem Abbau auch unter feuchten Bedingungen verliehen wurde. Geruchsbelästigungen durch biologischen Abbau treten nicht auf.

Eine wichtige Voraussetzung für die stabile und durchgängige Durchtränkung des Xylits mit Löschkalk ist die Verwendung von Rohxylit. Der Xylit ist in diesem Zustand noch weich und leichter durchtränkbar, da noch keine Verhärtungen der Xylitbestandteile durch Trocknungsprozesse stattgefunden haben. Das Wasser in den Poren fungiert zudem als Flussmittel für das Eindringen des dispersen Löschkalkes in die inneren Poren der Xylitfasern.

Die Abbildung 5.1 zeigt die äußere Struktur eines Faserxylits im Anlieferungszustand. Das Ausgangsmaterial ist grobfasrig bis grobstückig mit einer Schüttdichte von  $\rho_{\text{Schütt}} = 0,35 \text{ g/cm}^3$  und einem Wassergehalt von  $w \approx 50 \%$ .



**Abb. 5.1:**  
Braunkohlenfaserxylit im  
Anlieferungszustand

### *Holzhackschnitzel*

Auch waldfrische Holzhackschnitzel sollen als Trägermatrix für den dispergierten Löschkalk verwendet werden. Dieser Ausgangsstoff erfüllt die Voraussetzungen für die Faserstoffherstellung hinsichtlich seines Zerkleinerungswiderstandes in ähnlicher Weise wie der Braunkohlenxylyt. Im Gegensatz zum Braunkohlenxylyt handelt es sich bei frischen Waldhackschnitzeln jedoch um ein Pflanzenmaterial, das noch keiner strukturellen Umwandlung unterzogen war. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass die mit Feuchtigkeit gefüllten Zellen und Poren des Materials das Eindringen des Löschkalkes erschweren. Trotzdem sollte es gelingen, den reaktiven Löschkalk in die aufgelöste Fasermatrix aus Holz einzubetten. Die äußere, grobstückige Struktur der Holzhackschnitzel zeigt die Abbildung 5.2. Der Wassergehalt der Hackschnitzel beträgt im Ausgangszustand  $w \approx 50\%$ . Das Material weist eine Schüttdichte von  $\rho_{\text{Schütt}} = 0,20$  bis  $0,50 \text{ g/cm}^3$  auf.



**Abb. 5.2:**  
Holzhackschnitzel im  
Anlieferungszustand

### *Löschkalk*

Für die feindisperse Verteilung des Löschkalkes in den Xylit – oder Holzfasern wird ein besonders feinkörniger und leicht zerkleinerbarer Löschkalk benötigt. Die Feinheit eines handelsüblichen Löschkalkes reicht nicht aus, auch wenn beim Löschprozess versucht wird, einen möglichst feinkörnigen und weichen Löschkalk herzustellen. Partiiell versinterte Löschkalkpartikel sowie Reste an Kalkstein und Fremdstoffen machen eine vollständige Zugänglichkeit und Ausnutzung aller Löschkalkmoleküle für die Abscheidung von Schadgasen unmöglich. Darüber hinaus ist die Reaktivität des wasserfreien Löschkalkes gering. Erst durch Überführung des Löschkalkes in das deutlich reaktivere Hydrogel durch Zugabe von Wasser und einen Energieeintrag führt zu einer erhöhten Affinität des Löschkalkes gegenüber sauren Gaskomponenten.

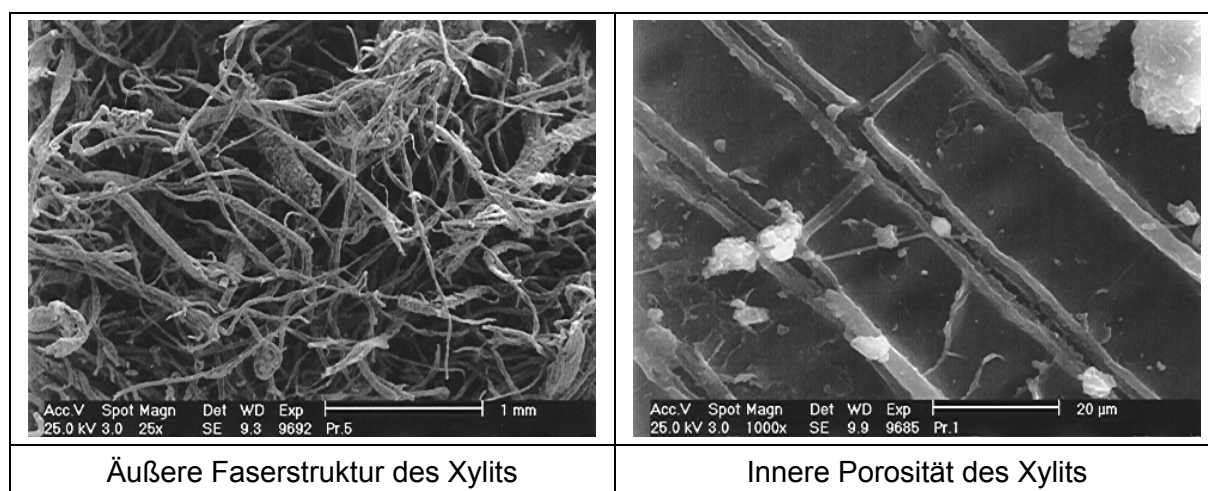
Dieser Aktivierungsprozess läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Der Löschkalk erfüllt die Bedingungen für die optimale Dispergierung in einem Faserstoff erst dann hinreichend, wenn er mit Wasser in einem Masseverhältnis Löschkalk : Wasser von etwa 1 : 1 bis 1 : 2 und bei intensiver Vermischung der Komponenten eingeweicht wird.

### 5.2.2. Zerfaserungstechnologie

Es ist aus früheren Untersuchungen an der Professur Agglomerationstechnik und Luftreinigung bekannt, dass bei der Zerkleinerung von Braunkohlenxylit in einem Doppelschneckenextruder eine intensive Auffaserung stattfindet. Aus dem ursprünglich grobfasrigen bis grobstückigen Xylit wird ein feinfasriges, nahezu watteähnliches Material hergestellt. Mikroskopische Aufnahmen (s. Abbildung 5.3) zeigen die Faserstruktur des im Doppelschneckenextruder aufgeschlossenen Xylits. Sie verdeutlichen auch, dass bei der intensiven Zerkleinerung vorrangig eine Kürzung der Faserlängen und Vereinzelung von großen Faserbündeln erreicht wird. Die ehemaligen Leitkanäle und Zellwände der pflanzlichen Ausgangssubstanz bleiben beim Aufschluss erhalten, werden aber durch Aufreißen zugänglich gemacht und machen die hohe Porosität des Faserxylits aus.

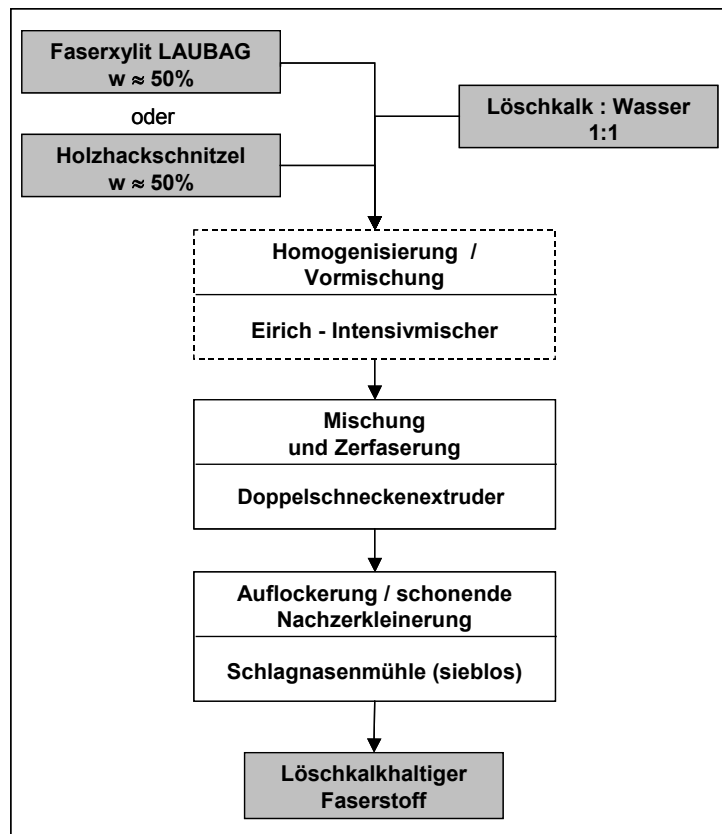


**Abb. 5.3:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von einem im Doppelschneckenextruder zerkleinerten Braunkohlenxylit

Es sollte auf der Basis dieser Kenntnisse versucht werden, in dem verzweigten Faser- und Porensystem des Xylits den Löschkalk homogen zu dispergieren.

Die Abbildung 5.4 zeigt das Verfahrensschema zur Herstellung von löschkalkhaltigen Faserstoffen, die als Sorptionsstoffe getestet werden sollen.

Der grobfasrige Xylit bzw. die Holzhackschnitzel müssen mit dem Löschkalk so intensiv vermischt und durchtränkt werden, dass eine möglichst feine, homogene und durchgängige Verteilung der einzelnen Löschkalkpartikel in der Fasermatrix vorliegt, die eine leichte und vollständige Zugänglichkeit des Löschkalkes für die abzuscheidenden  $\text{SO}_2$  – Moleküle ermöglicht.



**Abb. 5.4:**  
Verfahrensschema zur  
Herstellung von löschkalkhaltigen  
Faserstoffen

Nur durch hohe mechanische Beanspruchung wird der aufgeweichte Löschkalk stark dispergiert und zudem fließfähig. Es wird ihm ermöglicht, in die nur teilweise geöffneten Poren des Xylits oder des Holzes einzudringen. Eine homogene Verteilung ist nur dann zu erreichen, wenn die Förderwege in das Innere der Xylit- oder Holzfasern möglichst kurz sind und ein hoher äußerer Treibdruck besteht. Diese notwendigen Bedingungen werden erfüllt, wenn für den Zerkleinerungs- und Mischprozess ein Doppelschneckenextruder verwendet wird (s. Abbildung 5.5).

Es hat sich bei den Technikumsversuchen bewährt, eine erste Homogenisierung der beiden Komponenten Xylit bzw. Holz einerseits und Löschkalk andererseits in einem Eirich – Intensivmischer durchzuführen. Dieser erste Verfahrensschritt stellt jedoch nur eine Vormischung der Ausgangsstoffe dar (Mischdauer: ca. 30 s), die unter großtechnischen Bedingungen nicht erforderlich wäre. Die eigentliche Mischung der Rohstoffe erfolgt erst im Dop-

pelschneckenextruder (Typ MSKE 200/1020, der Firma LEHMANN Maschinenbau GmbH, Jocketa).



Technische Daten:

Antrieb		Schneckenengeometrie	
Antriebsleistung:	37 kW	Schneckenlänge:	840 mm
Anschluss:	400/600 V; 50 Hz	Durchmesser:	200 mm
Antriebsdrehzahl:	1450 min <sup>-1</sup>	Steigung:	200 mm
Schneckendrehzahl:	92 min <sup>-1</sup>	Durchsatz:	max. 2 m <sup>3</sup> /h

**Abb. 5.5:** Doppelschneckenextruder Typ MSKE 200/1020 der Firma LEHMANN Maschinenbau GmbH, Jocketa  
 Links: Außenansicht  
 Rechts: Ansicht der Schnecken

Mit Hilfe sehr hoher Druck- und Scherkräfte wird der zuvor dispergierte und aktivierte Löschkalk in die gerade erst entstehenden Fasern eingearbeitet. Dies wird im Doppelschneckenextruder sehr gut erreicht, da der Zerkleinerungsprozess unter Überdruck und bei Temperaturen von etwa 90 bis 100°C stattfindet. Die hohe Wassermenge im Zerkleinerungsraum und die schnelle Aufheizung der Rohstoffe bewirken, dass die Faserbündel zu dünnen Einzelfasern aufgelöst werden. Die innere Struktur und damit die Festigkeit der Fasern bleibt weitestgehend erhalten, da das Wasser als Gleitmittel fungiert und eine Zermürbung der Faserstruktur verhindert. Die mechanische Beanspruchung des Rohstoffgemisches durch die Schneckenflügel, der Überdruck im Zerkleinerungsraum, die hohen Temperaturen und das vollständig mit Wasser oder Wasserdampf ausgefüllte Lückenvolumen zwischen den Feststoffen sind nahezu ideale Bedingungen für die weitere Zerkleinerung und Fluidisierung des Löschkalkes und für sein Eindringen in die dünnen und aufgeweichten Fasern.

Die Zerkleinerung im Doppelschneckenextruder wird mit steigendem Löschkalkgehalt schwieriger. Durch die Zugabe der Löschkalkdispersion ist bei der Dosierung hoher Löschkalkanteile (ab 30 Ma.-% trockener Löschkalk bezogen auf Xylit mit  $w \approx 50\%$  oder Holz mit  $w \approx 50\%$ ) eine erhebliche Wassermenge im Doppelschneckenextruder enthalten. Die Bil-

dung fester Klumpen bei der Zerkleinerung ist die Folge. Außerdem haftet ein beachtlicher Teil des Löschkalkes an den Faseroberflächen, so dass bei der späteren Sorption von  $\text{SO}_2$  die Ausbildung von Festkörperbrücken aus  $\text{CaSO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$  zwischen den Fasern möglich wird. Die gleichmäßige Durchströmbarkeit dieses Materials in einem Festbettadsorber kann unter diesen Umständen nicht mehr gewährleistet werden.

Um das feuchte, leicht krümelige Material, das den Doppelschneckenextruder verlässt, aufzulockern, wird eine schonende, auflockernde Nachzerkleinerung in einer Schlagnasenmühle ohne Siebeinsatz empfohlen. Es erfolgt hier keine Zerkleinerung im eigentlichen Sinne, sondern vielmehr eine Vereinzelnung der Fasern, da es besonders bei Materialien mit hohen Löschkalkanteilen zu Verklebungen in der Faserstruktur kommen kann. Der Löschkalk wird bei dieser Art der Nachbehandlung nicht wieder von den Fasern abgetrennt. Es entstehen feinfasrige Materialien, die in einem Festbettadsorber optimal durchströmt werden und eine schnelle und vollständige Verfügbarkeit der Löschkalkpartikel für die abzuscheidenden  $\text{SO}_2$ -Moleküle erwarten lassen.

### 5.2.3. Variation der Zerkleinerungsparameter

Folgende Parameter wurden bei der Herstellung von löschkalkhaltigen Faserstoffen variiert:

#### *Zahl der Durchläufe durch den Doppelschneckenextruder*

Es wurden Faserstoffe hergestellt, die den Doppelschneckenextruder ein- bzw. zweimal durchlaufen haben. Mit der längeren Verweilzeit im Zerkleinerungsaggregat soll eine bessere Vermischung der Komponenten Xylit bzw. Holz und Löschkalk erreicht werden. Es ist zu erwarten, dass mit einer höheren Beanspruchungsintensität ein höherer Aufschluss der Fasern und damit verbunden eine homogenere Verteilung des Löschkalkes in der Matrix realisiert werden kann. Bedingt durch diesen Effekt könnte die Sorptionskapazität der Faserstoffe deutlich von der Verweilzeit im Extruder abhängig sein.

#### *Auflockerung nach dem Doppelschneckenextruder*

Wie schon erwähnt, wurde das aus dem Doppelschneckenextruder austretende und mehr oder weniger stark verklebte Mischgut einer nachträglichen Auflockerung unterzogen, um zum einen die Durch- und Umströmung der Fasern zu verbessern und darüber hinaus die Zugänglichkeit der Löschkalkpartikel für die  $\text{SO}_2$ -Moleküle zu erhöhen. Es wurde angestrebt, durch diese Auflockerung bzw. partielle Auffaserung eine möglichst vollständige Nutzung des Löschkalkes für die  $\text{SO}_2$ -Bindung zu erreichen.

Um die Notwendigkeit dieses Verfahrensschrittes innerhalb der Herstellungstechnologie der Faserstoffe zu untersuchen, wurden Faserstoffe mit und ohne Auflockerung als Sorptionsstoffe eingesetzt.

### Löschkalkgehalt der Faserstoffe

Es erfolgte im Doppelschneckenextruder die Vermischung der Ausgangsstoffe Xylit oder Holz mit unterschiedlichen Löschkalkmengen. Die hergestellten Mischungen enthielten 10, 20, 30 oder 50 Ma.-% Löschkalk. Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Werte auf die feuchten Ausgangsstoffe ( $w \approx 50\%$ ) bezogen sind. Bezieht man die Löschkalkgehalte auf die Trockensubstanz des Xylits und Holzes, ergeben sich folgende Abstufungen: 18 / 33 / 46 und 67 Ma.-% Löschkalk im Faserstoff. Es ist zu erwarten, dass sich die Affinität der Sorptionsstoffe gegenüber dem Schwefeldioxid mit zunehmendem Löschkalkanteil deutlich erhöht.

Die Kombination der verschiedenen Rohstoffzusammensetzungen und unterschiedlichen Zerkleinerungsparameter ergab eine Vielzahl verschiedener löschkalkhaltiger Faserstoffe, die in der Tabelle 5.1 zusammenfassend dargestellt sind.

**Tabelle 5.1:** Herstellung von löschkalkhaltigen Faserstoffen

Bez.	Zusammensetzung		Zerkleinerungsparameter		
	Anteil Faserxy- lit $a_x$ in Ma.-%	Anteil Lösch- kalk $a_{LK}$ in Ma.- %	Zerkleinerung im Doppelschneckenextruder		Auflockerung in der Schlagnasen- mühle
			1 Durchlauf	2 Durchläufe	
F1	100	0	-	x	-
F2	90	10	x	-	-
F3	90	10	-	x	-
F4	90	10	-	x	x
F5	80	20	x	-	-
F6	80	20	-	x	-
F7	80	20	-	x	x
F8	70	30	-	x	x
F9	50	50	-	x	x
Bez.	Zusammensetzung		Zerkleinerungsparameter		
	Anteil Holz $a_H$ in Ma.-%	Anteil Lösch- kalk $a_{LK}$ in Ma.- %	Zerkleinerung im Doppelschneckenextruder		Auflockerung in der Schlagnasen- mühle
			1 Durchlauf	2 Durchläufe	
F10	100	0	-	x	-
F11	80	20	-	x	-
F12	80	20	-	x	x
F13	70	30	-	x	x

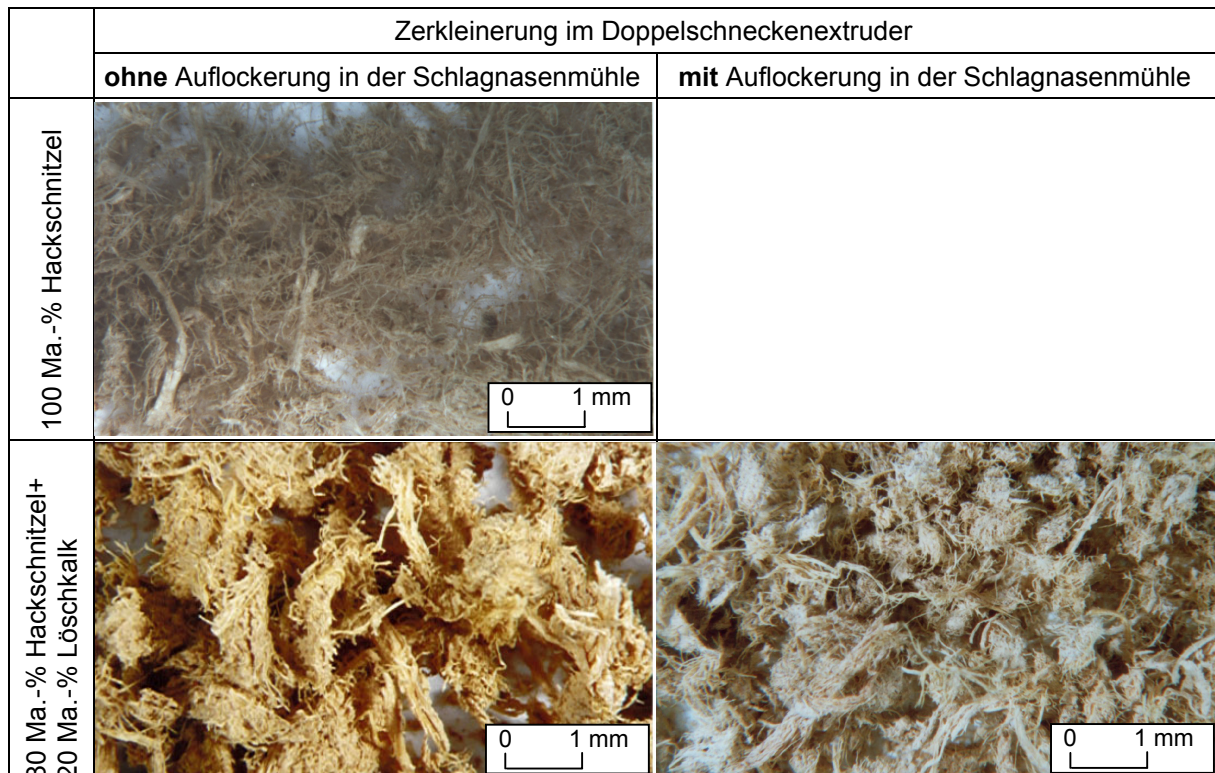


### 5.3. Charakterisierung der Faserstoffe

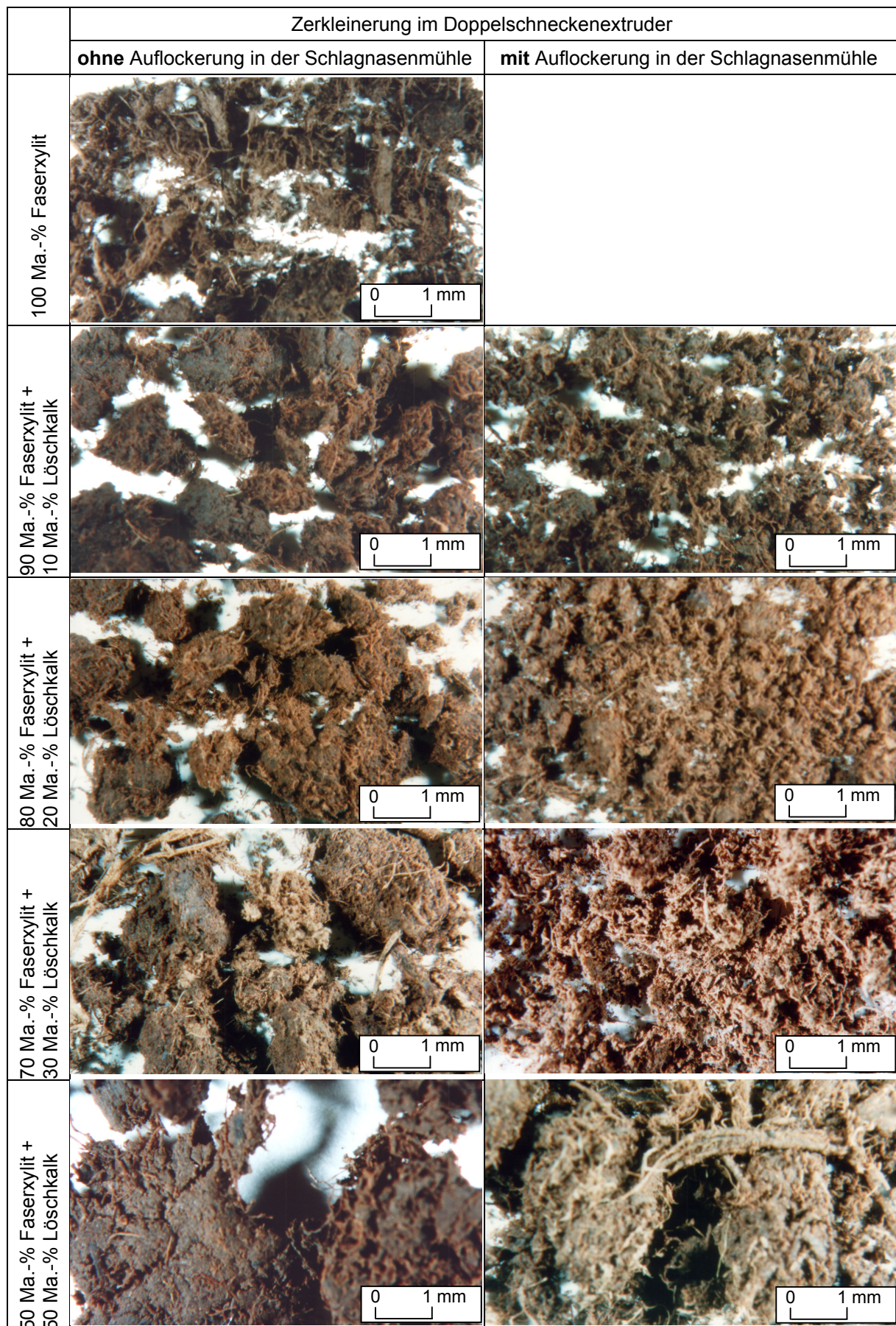
Aufgrund der fasrigen Struktur der Sorptionsstoffe ist eine Beschreibung des Dispersitätszustandes über eine Korngrößenanalyse nicht möglich. Die Struktur der Faserstoffe kann aber anschaulich anhand von mikroskopischen Aufnahmen beschrieben werden. Die Abbildungen 5.6 und 5.7 verdeutlichen den Einfluss der Zusammensetzung und Zerkleinerungsparameter auf die Struktur der entstandenen Faserstoffe, die Faserfeinheit und auf die Vereinzelung der Fasern.

Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass sich die Konsistenz der aus dem Doppelschneckenextruder austretenden Mischprodukte mit zunehmendem Löschkalkanteil ändert. Das ist auf die hohen eingebrachten Wassermengen zurückzuführen. Es entstehen besonders bei Löschkalkanteilen von  $a_{LK} \geq 30$  Ma.-% sehr kompakte Materialien, die eine verminderte Zerkleinerungswirkung erkennen lassen.

Eine Auflockerung der kompakten Faserverbände in einer Schlagnasenmühle führt zu Vereinzelungen und hat ohne Ausnahme zur Verbesserung der Faserstruktur beigetragen. Sie ist daher besonders bei hohen Löschkalkanteilen in der Fasermatrix ein unverzichtbarer zusätzlicher Verfahrensschritt in der Faserstoffherstellung.



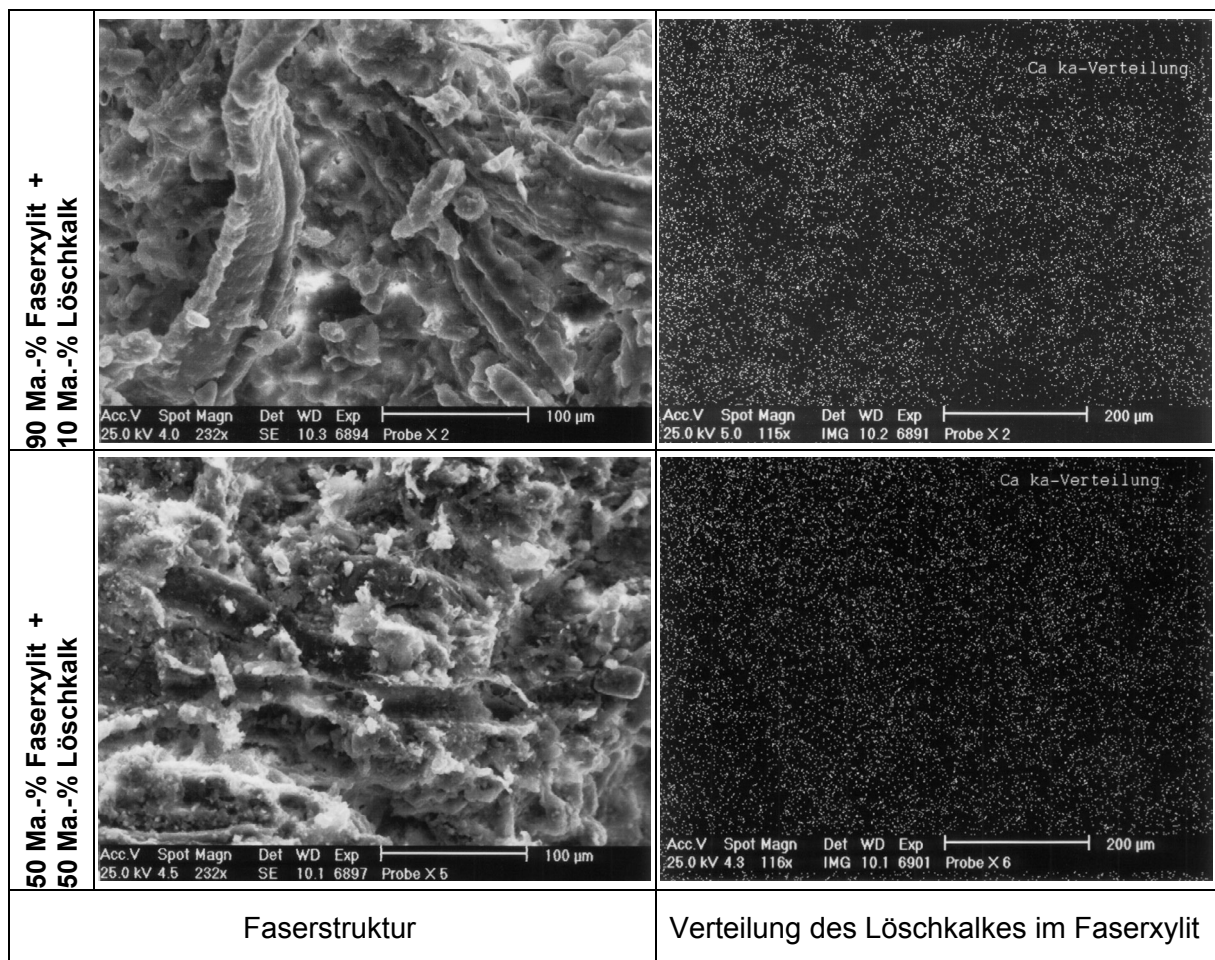
**Abb. 5.6:** Struktur der Faserstoffe aus Holzhackschnitzeln und Löschkalk



**Abb. 5.7:** Struktur der Faserstoffe aus Braunkohlenxylylit und Löschkalk

Schon bei der Betrachtung der hergestellten Versuchsproben unter einem Stereomikroskop konnte mit vergleichsweise geringen Vergrößerungen festgestellt werden, dass der Löschkalk in der Fasermatrix homogen verteilt vorliegt und fest an den Fasern anhaftet. Ablösungen des Löschkalkes durch mechanische Beanspruchung, z.B. beim Transport, sind nicht zu erkennen gewesen. Erst bei noch höheren Löschkalkanteilen in der Fasermatrix sind derartige Erscheinungen zu erwarten.

Mit einem Rasterelektronenmikroskop konnte neben der Faserstruktur der Zerkleinerungsprodukte auch die homogene Verteilung der Löschkalkpartikel, z.B. in einer Braunkohlenxylylitmatrix, besonders anschaulich bestätigt werden. Wie die Abbildung 5.8 beweist, gelingt die gleichmäßige Einbettung des Löschkalkes im Faserxylylit nicht nur für einen geringen Löschkalkanteil von 10 Ma.-%, sondern auch 50 Ma.-% Löschkalk können homogen verteilt werden.

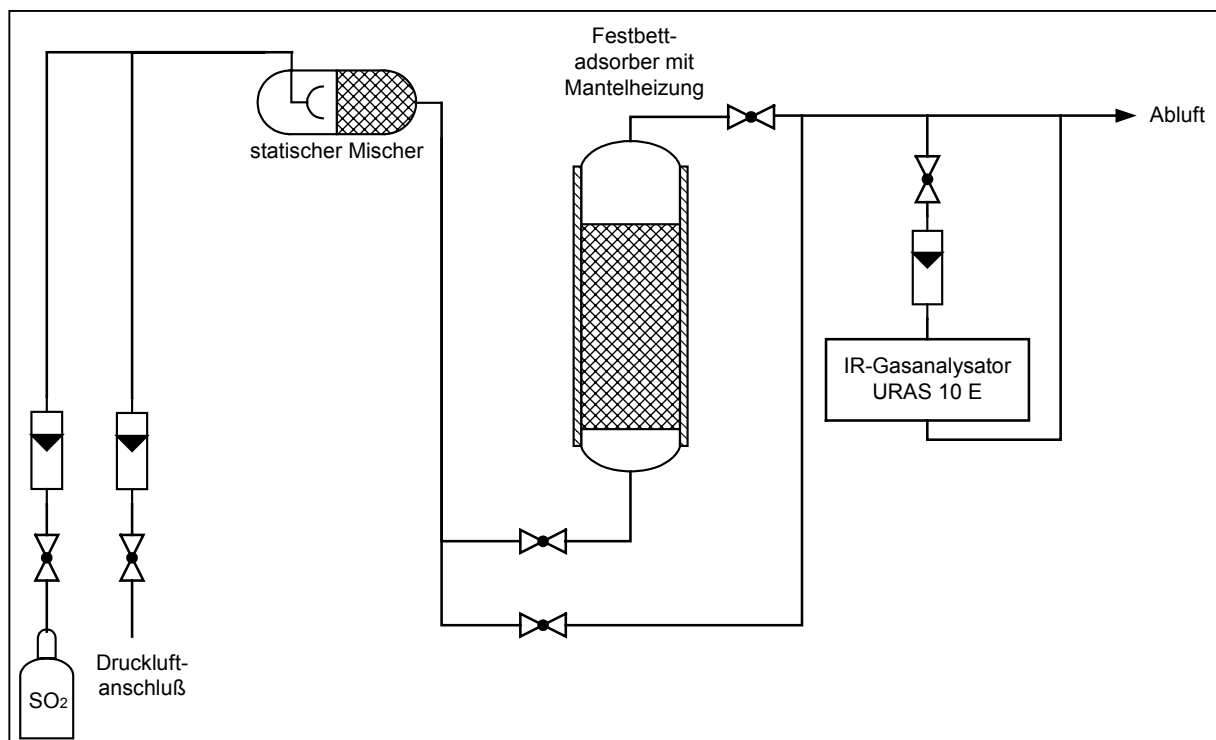


**Abb. 5.8:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von löschkalkhaltigem Faserxylylit

## 5.4. Einsatz der Faserstoffe als Sorptionsstoffe

### 5.4.1. Beschreibung der Versuchsanlage

Wie schon bei den Versuchen mit Nassmahlsuspensionen wurde die Praktikumsversuchsanlage LABODEST 300 S der Firma FISCHER Labor- und Verfahrenstechnik GmbH, Meckenheim bei Bonn, für die Durchführung der Sorptionsversuche genutzt. Der prinzipielle Aufbau der Apparatur unterscheidet sich bei den Untersuchungen mit Feststoffen nur darin, dass als Sorptionsgefäß ein Festbettadsorber verwendet wurde. In diesem findet die Durchströmung des Sorptionsmittels mit dem  $\text{SO}_2$  – haltigen Gasstrom und die Abscheidung der Gaskomponente statt. Die Abbildung 5.9 zeigt den prinzipiellen Aufbau der verwendeten Versuchsanlage.



**Abb. 5.9:** Schematische Darstellung der Sorptionsanlage LABODEST 300 S mit Festbettadsorber [58]

Der Aufbau und die Funktionsweise der einzelnen Anlagenteile wurde bereits ausführlich im Abschnitt 4.3.1. beschrieben. An dieser Stelle soll deshalb lediglich auf die Gestaltung des Festbettadsorbers, der das Kernstück der Versuchsanlage bei der Sorption in der durchströmten Schicht darstellt, näher eingegangen werden.

Die im Adsorber befindliche Adsorbenschüttung wird mit einem Gasstrom mit bekannter Schadgaskonzentration durchströmt. Für eine homogene Anströmung des Sorptionsmittels sorgt eine in den Adsorber eingelassene Glasfritte, die gleichzeitig als Auflagefläche dient. Der Adsorber weist einen Durchmesser von  $d_{\text{Ads}} = 35 \text{ mm}$  auf und kann bis zu einer Füllhö-

he von  $h_{\text{Ads}} = 450$  bis  $470$  mm beschickt werden. Der maximale Gasdurchsatz durch den Glaszylinder beträgt  $\dot{V} = 270$  l/h.

Es ist außerdem möglich, den Adsorber über einen mit Silikonöl gefüllten Mantel während der Versuche zu beheizen. Nach dem Durchtritt des Gasstromes durch den Adsorber wird dieser, wie im Abschnitt 4.3.1. beschrieben, in den Abluftstrom oder in den Gasanalysator geleitet. [58], [59]

#### 5.4.2. Versuchsdurchführung

Die auf ihr Sorptionsvermögen gegenüber Schwefeldioxid zu untersuchenden löschkalkhaltigen Faserstoffe wurden in den Festbettadsorber eingesetzt und mit einem Luftstrom von  $\dot{V}_L = 130$  l/h durchströmt. Es ergibt sich bei einem Adsorberdurchmesser von  $d_{\text{Ads}} = 35$  mm eine Flächenbelastung von  $F_{\text{Ads}} = 135$  m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. Die Schadstoffkonzentration während der Durchströmung betrug 4000 ppm SO<sub>2</sub>. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur ( $T_S \approx 25^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

Nach dem Einfüllen der Faserstoffe wurde eine leichte Verdichtung der Schüttung durch vorsichtiges Aufklopfen des Adsorbers vorgenommen. Diese Verdichtung erfolgt so lange, bis sich eine annähernd konstante Schütthöhe  $h_{\text{Ads}}$  einstellt. Die eingesetzten Adsorbentien bildeten nach dieser Verdichtung eine homogene, kompakte Schüttung und konnten optimal durchströmt werden.

Folgende versuchstechnische Parameter wurden variiert:

##### *Feuchtegehalt der eingesetzten Adsorbenschüttung*

Die nach dem Doppelschneckenextruder und/oder der nachträglichen Auflockerung vorliegenden Faserstoffe weisen einen Wassergehalt in einem Bereich von  $w_F = 45$  bis  $55$  % auf und wurden in diesem Zustand als Sorbentien getestet. Um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu ermöglichen und den Einfluss des Wassergehaltes auf die Abscheideleistung der Faserstoffe zu ermitteln, wurden die Materialien in einzelnen Fällen durch Aufsprühen und leichtes Einrühren von Wasser zusätzlich befeuchtet. Es handelt sich dabei um sehr geringe Wassermengen, die so gewählt wurden, dass ein oberflächenfeuchtes, gut durchströmbares Adsorbens vorliegt. Dabei ist zu beachten, dass die Befeuchtung besonders der stark löschkalkhaltigen Faserstoffe nicht zur Verklumpung oder Aufschlemmung der fasrigen Materialien führen darf. Die Wassergehalte der zusätzlich befeuchteten Faserstoffe lagen in einem Bereich von  $w_B = 56$  bis  $61$  %.

### *Einsatzmenge / Schütthöhe des Sorptionsmittels*

Mit der Veränderung der Einsatzmengen der Sorptionsstoffe ändert sich auch die Schütthöhe im Festbettadsorber, die Verweilzeit des Gases in der Adsorbensschüttung und damit die Kontaktzeit zwischen den abzuscheidenden SO<sub>2</sub> – Molekülen und dem reaktiven Löschkalk. Die Veränderung der Schütthöhe soll der Prozessoptimierung dienen.

#### 5.4.3. Versuchsauswertung

Die SO<sub>2</sub> – Konzentration des aus der Adsorbensschüttung austretenden Gasstromes  $c_A$  wurde mit einem Gasanalysator vom Typ URAS 10 E bestimmt und in Form einer Durchbruchkurve dargestellt, die der Berechnung verschiedener SO<sub>2</sub> – Beladungen dient. In Analogie zu den Berechnungen im Abschnitt 4.3.3. wurden mit Hilfe der Gleichung (6) die Durchbruchbeladungen  $B_0$  ( $c_A = 0,01 \cdot c_E$ ), die Beladungen  $B_{50}$  ( $c_A = 0,5 \cdot c_E$ ),  $B_{90}$  ( $c_A = 0,9 \cdot c_E$ ) und die Gesamtbeladungen  $B_{100}$  ( $c_A = c_E$ ) ermittelt.

Um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten, wurden die Beladungen als sorbierte SO<sub>2</sub> – Menge, bezogen auf die eingesetzte Trockensubstanz, berechnet. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil des SO<sub>2</sub> vom Wasser aufgenommen und vom Feststoff nicht adsorptiv oder chemisorptiv gebunden wird. Die pro Gramm Wasser aufnehmbare SO<sub>2</sub> - Menge ( $1,58 \cdot 10^{-3}$  gSO<sub>2</sub>/gH<sub>2</sub>O) wurde aus den Versuchen im Nassabscheider (s. Abschnitt 4.3.3.) übernommen und in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Faserstoff von der sorbierten SO<sub>2</sub> – Menge abgezogen.

#### 5.4.4. Darstellung der Versuchsergebnisse

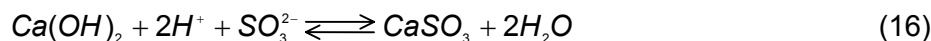
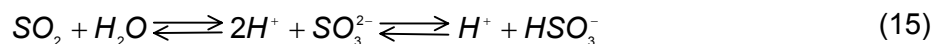
##### *5.4.4.1. Sorptionsmechanismus*

Von den Trägermaterialien Braunkohlenxylit und Holz sind geringe Sorptionskapazitäten zu erwarten. Es erfolgte bei der Herstellung der Faserstoffe zwar eine mechanische Beanspruchung der Rohstoffe, die sicher auch im gewissen Rahmen eine Aktivierung durch Schaffung neuer Oberflächen und Bindungspotenziale zur Folge hat. Der Aufschluss ist aber bei weitem nicht so effektiv wie bei einer Nassaufschlussmahlung.

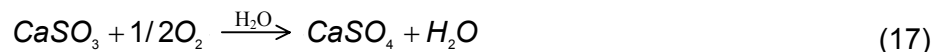
In Gegenwart des Löschkalkes wird die SO<sub>2</sub>-Abscheidung nur zum geringen Teil auf rein adsorptivem Weg, sondern vielmehr durch chemische Einbindung angestrebt. Die Adsorption stellt dabei einen wichtigen Zwischenschritt dar. Es dominiert aber die chemische Umsetzung des Löschkalkes zum Calciumsulfid und unter geeigneten Prozessbedingungen zum Calciumsulfat.

Die Umsetzung erfolgt nach den folgenden Reaktionsgleichungen:

1. Calciumsulfitbildung



2. Calciumsulfatbildung

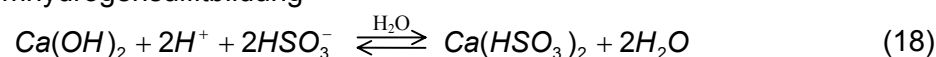


Sowohl die Calciumsulfit- als auch die Sulfatbildung werden durch das Vorhandensein ausreichender Wassermengen begünstigt. Außerdem trägt die Faserfeinheit der Sorptionsstoffe zu einer schnellen  $\text{SO}_2$ -Abscheidung bei. Die kurzen Diffusionswege in die Fasern ermöglichen einen schnellen Kontakt zwischen dem in der Feuchtigkeit gelösten Schwefeldioxid und dem bindenden Löschkalk. Nicht nur an der Faseroberfläche befindliche, sondern auch die in den Xylitporen eingebetteten Löschkalkpartikel werden in die chemische Reaktion einbezogen. Die Faserstoffe weisen aufgrund der Faserfeinheit eine hohe spezifische Oberfläche und eine hohe Porosität auf.

Unter den eingestellten Versuchsbedingungen ist die Entstehung von Calciumsulfat nicht zu erwarten. Eine wichtige Bedingung für diese Umwandlungsreaktion ist das Vorhandensein ausreichender Sauerstoffmengen. Die Zufuhr von Sauerstoff in die wassergefüllten Poren der Xylitfasern kann während der Sorptionsversuche nicht gewährleistet werden. Eine Oxidation des entstehenden Calciumsulfites zum Sulfat ist demnach ausschließlich in einer Nachbehandlung realisierbar. Mit der Bildung des Calciumsulfites ist das Schwefeldioxid jedoch ausreichend stabil in der Fasermatrix eingebunden, so dass diese Prozessstufe nicht zwingend erforderlich ist.

Außer den genannten Umwandlungsreaktionen ist für die Abscheidung des Schwefeldioxids mit Hilfe von Löschkalk gerade im feuchten bis wässrigen Milieu auch die Umsetzung zum Calciumhydrogensulfit, einem schon bei niedrigen Temperaturen leichtlöslichen Salz, das nur in wässrigen Lösungen vorliegt, nach folgender Reaktionsgleichung relevant.

3. Calciumhydrogensulfitbildung



Es wird erwartet, dass die Abscheidung des Schwefeldioxids zum überwiegenden Teil durch die beschriebenen chemische Umwandlungsreaktionen erfolgt. Anhand der Schwefelbilanz der Sorbentien soll dies nachgewiesen werden. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen (9) bis (13) analog zur Schwefelbilanz im Abschnitt 4.3.4.1. (s. Tabelle 4.6).

**Tabelle 5.2:** Schwefelbilanz für löschkalkhaltige Faserstoffe

Bez.	Einsatzstoff	S <sub>0</sub> in %	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>S</sub> in %	S <sub>ges</sub> in %	S <sub>1</sub> in %	S <sub>a</sub> in %	S <sub>c</sub> in %	a <sub>c</sub> in %
F1	100 Ma.-% Faserxylit (2x DSE)	0,69	0,0134	0,67	1,36	0,81	0,55	0,12	17,9
F2	90 Ma.-% Faserxylit + 10 Ma.-% Löschkalk (1x DSE)	0,75	0,151	7,55	8,30	5,10	3,20	4,35	57,6
F3	90 Ma.-% Faserxylit + 10 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	0,75	0,154	7,70	8,45	5,09	3,36	4,34	56,4
F4	90 Ma.-% Faserxylit + 10 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	0,75	0,144	7,20	7,95	3,88	4,07	3,13	43,5
F5	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (1x DSE)	0,58	0,233	11,65	12,23	7,89	4,34	7,31	62,8
F6	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	0,58	0,254	12,70	13,28	8,39	4,31	8,39	66,1
F7	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	0,58	0,251	12,55	13,13	8,35	4,78	7,77	61,9
F8	70 Ma.-% Faserxylit + 30 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	0,39	0,357	17,85	18,24	9,65	8,59	9,26	51,9
F9	50 Ma.-% Faserxylit + 50 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	0,24	0,298	14,90	15,14	8,78	6,36	8,54	57,3
F10	100 Ma.-% Hackschnitzel (2x DSE)	0,18	0,0122	0,61	0,79	0,38	0,41	0,20	32,8
F11	80 Ma.-% Hackschnitzel + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	0,24	0,168	8,40	8,64	6,41	2,23	6,17	73,5
F12	80 Ma.-% Hackschnitzel + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	0,24	0,175	8,75	8,99	6,69	2,30	6,45	73,7
F13	70 Ma.-% Hackschnitzel + 30 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	0,18	0,247	12,35	12,53	7,73	4,80	7,55	61,1
S <sub>0</sub>	Gemessener Ausgangsschwefelgehalt des Einsatzstoffes in %								
B <sub>100</sub>	Gesamtbeladung des Faserstoffes in gSO <sub>2</sub> /gTS								
S <sub>S</sub>	Aus der Gesamtbeladung B <sub>100</sub> des Faserstoffes berechneter sorbierter Schwefelgehalt in %					$S_S = B_{100} \cdot \frac{32gS / molSO_2}{64gSO_2 / molSO_2} \cdot 100$			
S <sub>ges</sub>	Summe des im Faserstoff nach der Sorption enthaltenen Gesamtschwefels in % (sorbierter Schwefel + Ausgangsschwefel)					$S_{ges} = S_0 + S_S$			
S <sub>1</sub>	Gemessener Schwefelgehalt des Faserstoffes in %, nach einer Trocknung bei 100°C								
S <sub>a</sub>	Adsorptiv gebundener Schwefel in % (wird bei der Trocknung bei 100°C desorbiert)					$S_a = S_{ges} - S_1$			
S <sub>c</sub>	Chemisorptiv gebundener Schwefel in %					$S_c = S_S - S_a$			
a <sub>c</sub>	Anteil des chemisorptiv gebundenen Schwefels am insgesamt vom Faserstoff sorbierten Schwefel in %					$a_c = \frac{S_c}{S_S} \cdot 100$			

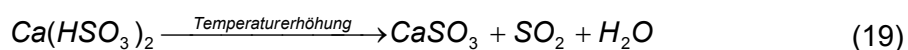


Die Tabelle 5.2 enthält die Ergebnisse der Schwefelbilanzen für die löschkalkhaltigen Faserstoffe aus Braunkohlenxylit und Holz. Da die Faserstoffe unter verschiedenen Versuchsbedingungen unterschiedliche Gesamtbelastungen erreichen, wurden für die Schwefelbilanz die jeweils besten Versuchsergebnisse herangezogen. Es soll demonstriert werden, welche Schwefeleinbindung jeder Faserstoff bei maximaler Beladungskapazität erreichen kann.

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Faserstoffe aus Braunkohlenxylit und Hackschnitzeln ohne Zugabe des Löschkalkes zwar geringe  $\text{SO}_2$  – Mengen aufnehmen können, diese jedoch überwiegend adsorptiv an sich binden, so dass eine Desorption bei einer Temperaturerhöhung stattfindet. Die für diese Faserstoffe aus Braunkohlenxylit und Holzhack schnitzeln ohne Löschkalkzugabe ermittelten chemischen Einbindungsgrade  $a_c$  betragen nur 17,9 bzw. 32,8 %.

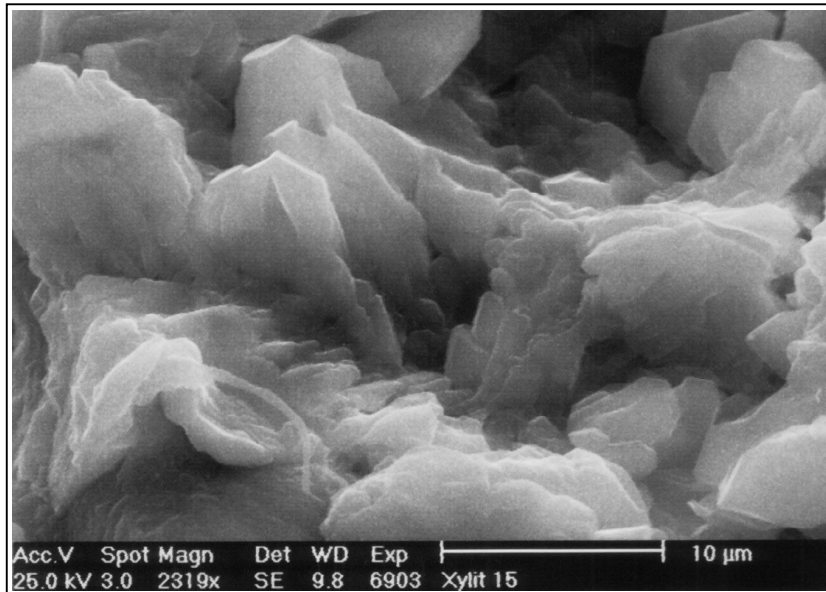
Durch die Einbettung von Löschkalk in der Fasermatrix und durch die Verteilung der einzelnen Löschkalkpartikel auf den Faseroberflächen wird eine deutliche Erhöhung der sorbierten  $\text{SO}_2$  – Mengen erreicht.

Die Vermutung, dass die Schwefeldioxidabscheidung mit Hilfe des Löschkalkes zum größten Teil durch chemische Fixierung stattfindet, konnte anhand dieser Ergebnisse aber noch nicht vollständig bestätigt werden. Es ist zwar eine deutliche Erhöhung des Schwefelgehalts  $S_1$  der beladenen Faserstoffe registriert worden; der berechnete Schwefeleinbindungsgrad  $a_c$  beträgt jedoch nur 43,5 bis maximal 73,7 %. Das bedeutet, dass nur etwa die Hälfte bis 3/4 des insgesamt sorbierten Schwefels chemisch stabil in Form von Calciumsulfit gebunden werden kann und bei einer Temperaturerhöhung bis auf 100°C ein beträchtlicher Anteil des  $\text{SO}_2$  wieder desorbiert wird. Dies ist auf die thermische Zersetzung des Calciumhydrogensulfites zurückzuführen.

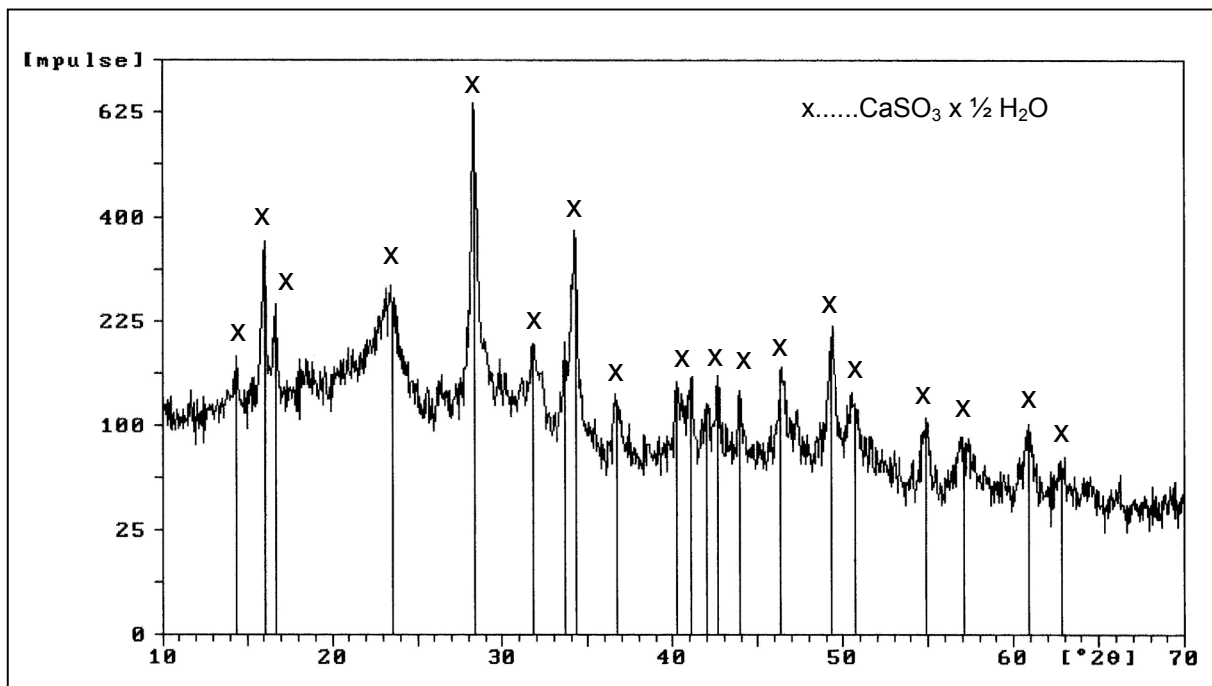


Nach dieser Reaktionsgleichung entsteht neben dem im Sorptionsprozess gebildeten Calciumsulfit auch durch die Trocknung  $\text{CaSO}_3$ , wobei Schwefeldioxid entweicht [61]. Begünstigt wird dieser Prozess dadurch, dass die im feuchten Zustand als Sorptionsmittel eingesetzten Faserstoffe ein geeignetes Milieu für die Entstehung des Hydrogensulfites bieten und den Umstand, dass der Wassergehalt der beladenen Faserstoffe nach dem Sorptionsprozess in einem Bereich von  $w = 30$  bis 45 % liegt und damit bei der Trocknung neben dem Wasser auch ein entscheidender Anteil des  $\text{SO}_2$  verloren geht. Bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes  $S_1$  kann dieser Anteil nicht mit erfasst werden. Für den Einsatz der Faserstoffe als Sorbentien bedeutet dies, dass beim Transport und bei einer Zwischenlagerung der beladenen Faserstoffe eine starke Temperaturerhöhung unbedingt zu vermeiden ist.

Die Entstehung von Calciumsulfid bei der Reaktion von Löschkalk und  $\text{SO}_2$  konnte anhand von Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop und mit Hilfe von Röntgenbeugungsanalysen nachgewiesen werden. Am Beispiel eines Faserxylits, der 20 Ma.-% Löschkalk enthielt (F6), bestätigen die Abbildungen 5.10 und 5.11 die Bildung von Calciumsulfid bei der Sorption von  $\text{SO}_2$ . Die Ausbildung von  $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle und die Analyse von  $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  bestätigen die beschriebenen Umwandlungsreaktionen.



**Abb. 5.10:** Faserstoff aus 80 Ma.-% Braunkohlenxylit und 20 Ma.-% Löschkalk nach der Sorption (Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop)



**Abb. 5.11:** Röntgenbeugungsanalyse für einen Faserstoff aus 80 Ma.-% Braunkohlenxylit und 20 Ma.-% Löschkalk nach der Sorption

Die Anlagen 2 a bis d geben einen Überblick über die wichtigsten Untersuchungsergebnisse zum Sorptionsverhalten von löschkalkhaltigen Faserstoffen. Die Abhängigkeiten der erreichbaren Sorptionskapazitäten von der Faserstoffzusammensetzung, den Parametern bei der Herstellung und den Sorptionsbedingungen sollen in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

#### 5.4.4.2. Faserstoffe aus Braunkohlenxylylit und Löschkalk

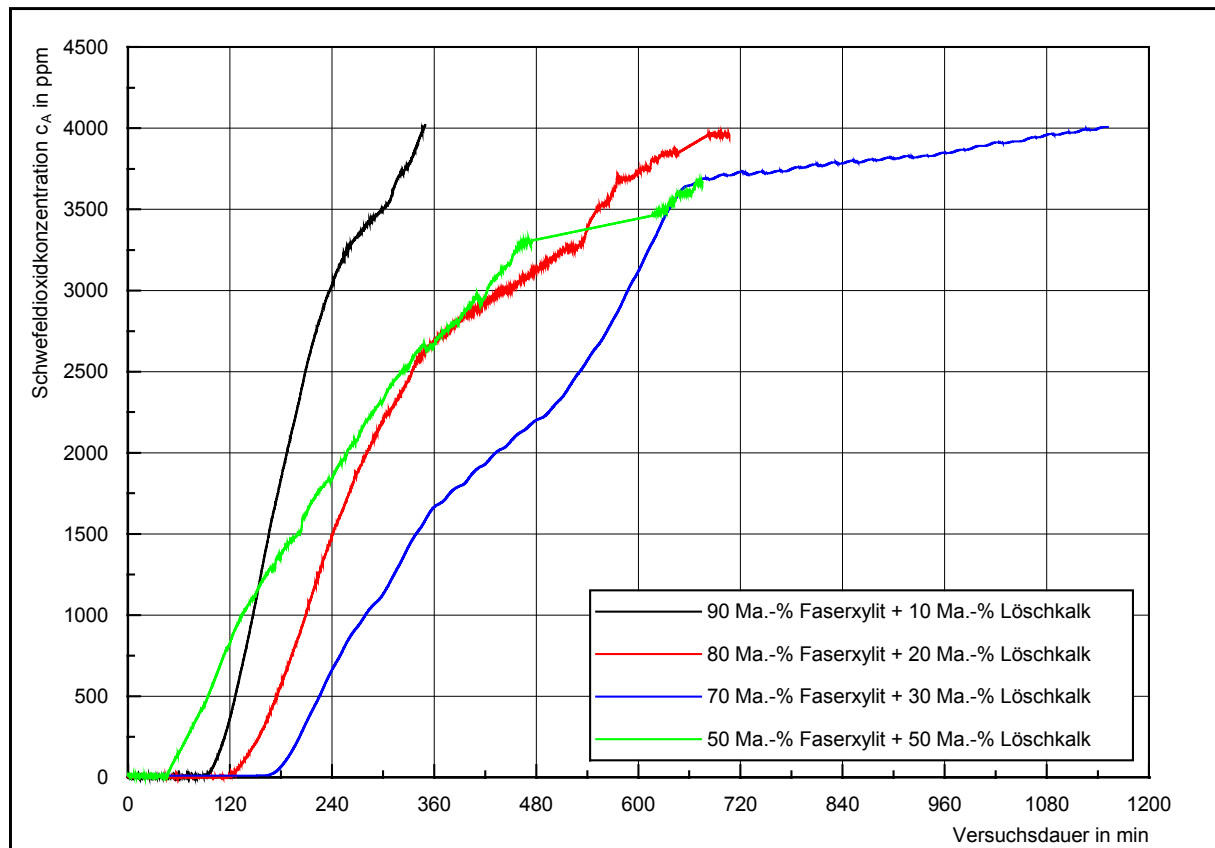
##### a) Einfluss des Löschkalkgehaltes auf die Sorptionskapazität

Erwartungsgemäß ist das Sorptionsvermögen des Braunkohlenfaserxylylits ohne Zusatz des reaktiven Löschkalkes gegenüber SO<sub>2</sub> gering. Die maximale Sorptionskapazität beträgt nur 0,0134 gSO<sub>2</sub>/gTS und spricht für ein geringes und zudem vorrangig adsorptives Aufnahmevermögen. Es ergibt sich daraus für den chemisch fixierten Schwefelanteil ein relativ geringer Anteil von a<sub>c</sub> = 17,9 %.

Die SO<sub>2</sub> – Abscheideleistung des Braunkohlenxylylits kann erst durch Zugabe von Löschkalk erhöht werden. Die Tabelle 5.3 und die Abbildung 5.12 dokumentieren die zunehmende Sorptionskapazität der Faserstoffe mit steigendem Löschkalkanteil in der Xylylitmatrix.

**Tabelle 5.3:** Abhängigkeit der Beladungskapazität vom Löschkalkgehalt der Faserstoffe

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>F</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	
F1	100 Ma.-% Faserxylylit (2x DSE)	47,7	47,7	17,4	4000	25	0,0122
F3	90 Ma.-% Faserxylylit + 10 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	56,5	56,5	17,4	4000	25	0,154
		56,5	56,5	34,8	4000	25	0,145
F6	80 Ma.-% Faserxylylit + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	47,6	56,4	34,8	4000	25	0,254
F8	70 Ma.-% Faserxylylit + 30 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	41,1	56,6	34,8	4000	25	0,337
F9	50 Ma.-% Faserxylylit + 50 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	43,6	50,8	34,8	4000	25	0,220

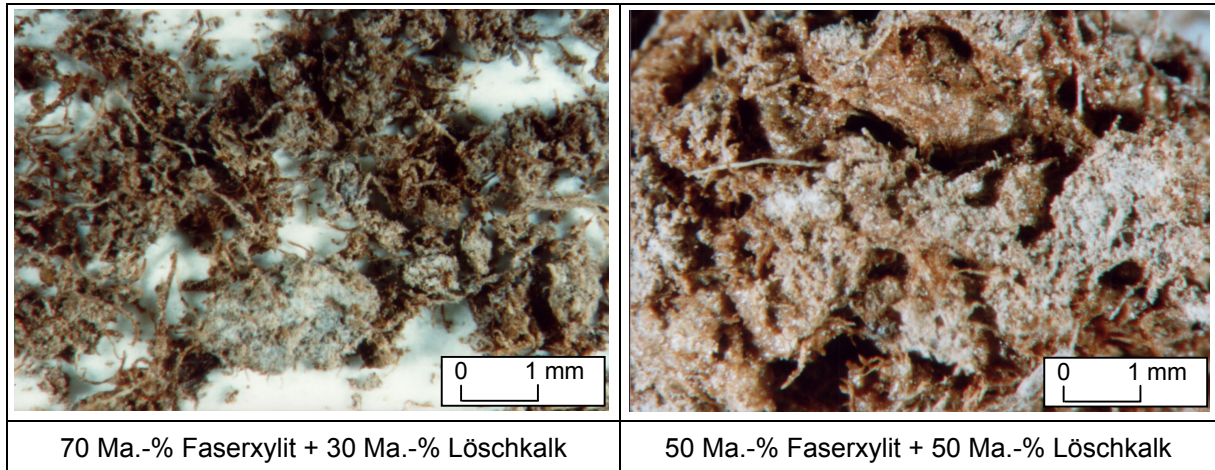


**Abb. 5.12:** Durchbruchkurven für löschkalkhaltigen Faserxylit  
 (Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 34,8$  g,  $w_B = 50,8 - 56,6$  %,  $c_E = 4000$  ppm,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )

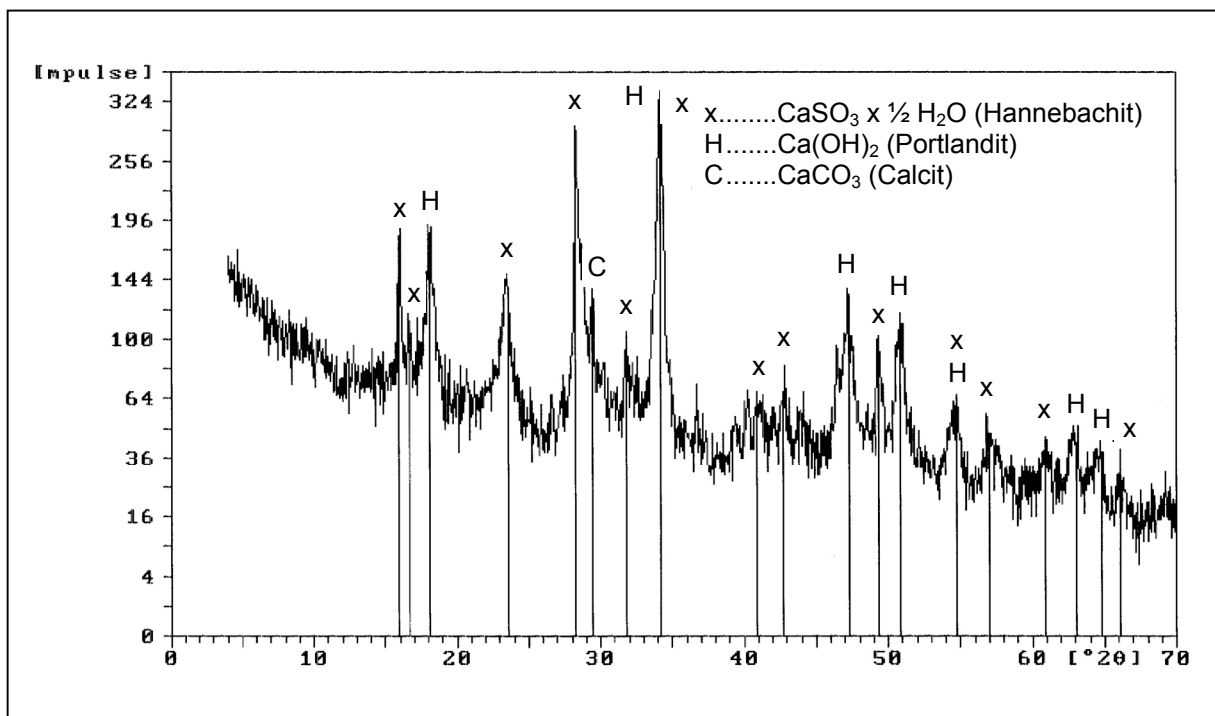
Um eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu erreichen, wurden durch zusätzliche Befeuchtung der Faserstoffe die Wassergehalte in den Sorbensschüttungen aneinander angeglichen ( $w_B = 50,8$  bis  $56,6$  % nach der Befeuchtung). Damit ist auch gewährleistet, dass für den Ablauf der chemischen Umwandlung des Löschkalkes zum  $\text{CaSO}_3$  ausreichende Wassermengen zur Verfügung stehen. Die Befeuchtung erfolgte durch Aufsprühen geringer Wassermengen auf die Fasern. Dabei muss die Sättigung der Faserstoffe berücksichtigt werden. Es darf die Befeuchtung nur in dem Maße durchgeführt werden, dass keine Verklebung der einzelnen Xylitfasern bewirkt wird, um die Durchströmung der Materialien nicht zu beeinträchtigen. Eine höhere Befeuchtung des Faserxylits mit 50 Ma.-% Löschkalk konnte nicht erfolgen, da der hohe Löschkalkanteil zu Aufschlammungen und Verklumpungen in der Faserstruktur führte.

Die Ergebnisse in der Tabelle 5.3 und die in der Abbildung 5.12 dargestellten Durchbruchkurven lassen die Schlussfolgerung zu, dass keine unendliche Steigerung des  $\text{SO}_2$  – Aufnahmevermögens erreicht werden kann. Eine maximale Beladungskapazität von  $B_{100} = 0,337$  g $\text{SO}_2$ /gTS wurde mit einem Faserxylit erzielt, der 30 Ma.-% Löschkalk enthält. Eine weitere Steigerung des Löschkalkanteils bis auf  $a_{LK} = 50$  Ma.-% bringt einen rückläufigen Trend der Beladungskapazitäten mit sich. Dieser ist mit der schlechteren Durchströmbarkeit der Materialien und der verstärkten Verkrustungsneigung der Faserstoffe zu begrün-

den. Eine hohe Konzentration von Löschkalk auf den Faseroberflächen und die an den Faseroberflächen stattfindenden Reaktionen führen zur Ausbildung von Festkörperbrücken. Die Abbildung 5.13 verdeutlicht die an den Faseroberflächen abgelagerten Reaktionsprodukte, die schon bei 30 Ma.-% Löschkalk im Faserxylit erste Festkörperbrücken ausbilden. Dieser Effekt wird bei höherem Löschkalkgehalt noch verstärkt und führt zur vollständigen Verkrustung der Faseroberflächen.



**Abb. 5.13:** Verkrustungsneigung der löschkalkhaltigen Faserstoffe während des Sorptionsvorganges



**Abb. 5.14:** Röntgenbeugungsanalyse für einen Faserxylit mit 50 Ma.-% Löschkalk nach der Sorption

Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass bei der Zugabe von 50 Ma.-% Löschkalk zum Braunkohlenxylit bis zur vollständigen Beladung des Faserstoffes nicht der gesamte enthaltene Löschkalk für die Bindung des  $\text{SO}_2$  ausgenutzt werden konnte. Eine Röntgen-

beugungsanalyse (s. Abbildung 5.14) bestätigte, dass im beladenen Faserstoff noch erhebliche Mengen Löschkalk (mit H gekennzeichnet), der nicht zum  $\text{CaSO}_3$  umgesetzt werden konnte, enthalten sind.

### b) Einfluss der Zerfaserungsintensität und Faserauflockerung auf die Sorptionskapazität

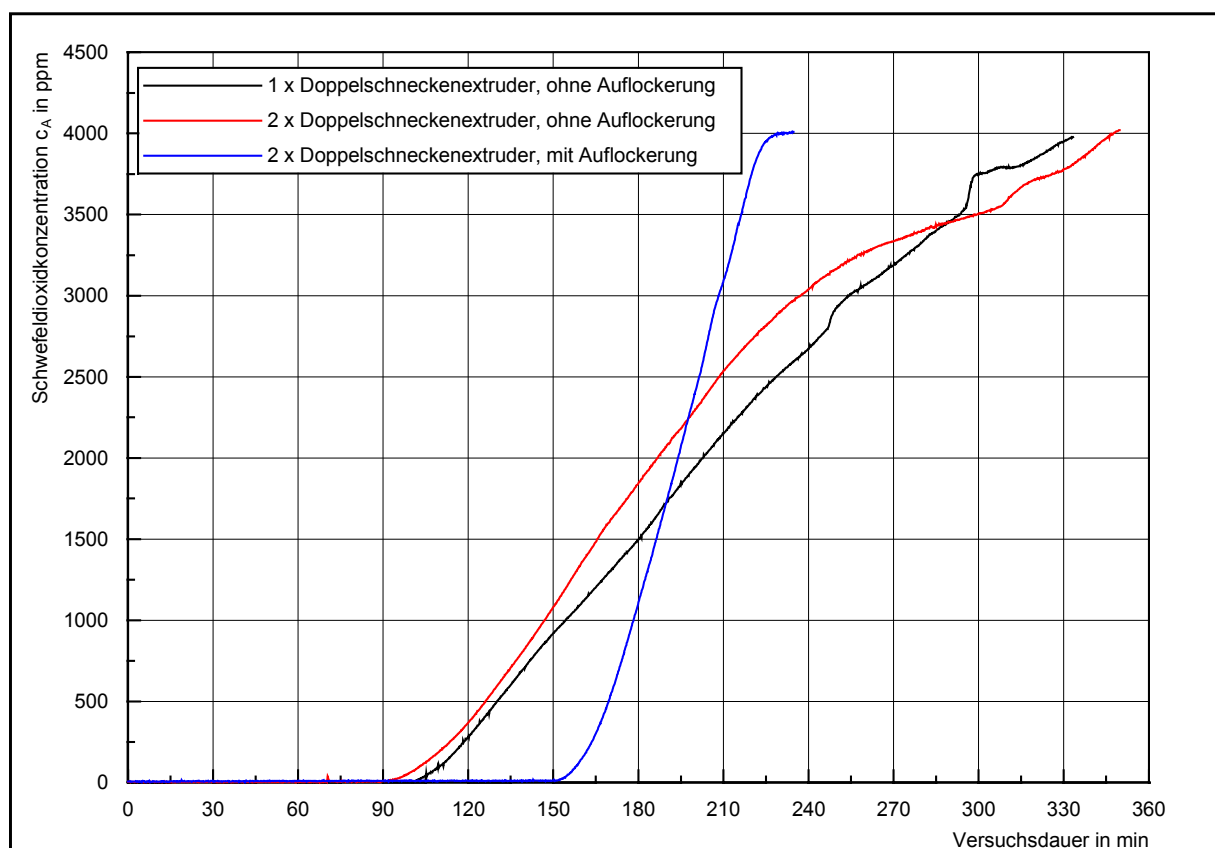
Dass die nachträgliche Auflockerung der im Doppelschneckenextruder hergestellten Faserstoffe einen beträchtlichen Einfluss auf die Faserstruktur der Produkte hat, konnte optisch nachgewiesen werden (s. Abbildung 5.7). Inwieweit sie damit auf die erreichbare Beladungskapazität der Sorbentien Einfluss nehmen kann, war zu klären. Darüber hinaus wurde untersucht, ob eine erhöhte Zerfaserungs- und Mischintensität durch zweimalige Beanspruchung im Doppelschneckenextruder eine Verbesserung der Löschkalkverteilung und -zugänglichkeit im Faserstoff zur Folge hat.

Die in der Tabelle 5.4 dargestellten Versuchsergebnisse lassen erkennen, dass eine hinreichend gute Vermischung der Komponenten Xylit und Löschkalk bei geringen Löschkalkanteilen ( $a_{LK} = 10 \text{ Ma.-%}$ ) schon bei einmaligem Durchlauf durch den Doppelschneckenextruder realisiert wird. Die Verteilung und Zugänglichkeit des Löschkalkes wird durch längere Beanspruchung des Faserstoffes nicht in dem Maße verbessert, dass damit höhere Gesamtbeladungen erreicht werden. Eine vollständige Ausnutzung des im Faserstoff enthaltenen Löschkalkes bestätigte die Röntgenbeugungsanalyse.

**Tabelle 5.4:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der Zerkleinerungsintensität und der Auflockerung der Faserstoffe

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					$B_{100}$ in $\text{gSO}_2/\text{gTS}$
		$w_F$ in %	$w_B$ in %	$m_{TS}$ in g	$c_E$ in ppm	$T_S$ in °C	
F2	90 Ma.-% Faserxylit + 10 Ma.-% Löschkalk (1x DSE)	56,5	56,6	34,8	4000	25	0,150
F3	90 Ma.-% Faserxylit + 10 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	55,3	55,3	34,8	4000	25	0,145
F4	90 Ma.-% Faserxylit + 10 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	53,9	53,9	33,9	4000	25	0,144
F5	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (1x DSE)	52,5	56,4	34,8	4000	25	0,233
F6	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	47,6	56,4	34,8	4000	25	0,254
F7	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	44,7	57,0	34,8	4000	25	0,251

Die zusätzliche Auflockerung des Mischgutes aus dem Doppelschneckenextruder in der Schlagnasenmühle bewirkt eine weitere Verbesserung hinsichtlich der Durch- und Umströmbarkeit des Sorbens. Die Gesamtbeladung ist jedoch nicht steigerbar, da das stöchiometrische Aufnahmevermögen des Löschkalkes schon ohne zusätzliche Auflockerung erschöpft ist. Beim Vergleich der in der Abbildung 5.15 dargestellten Durchbruchkurven für Faserstoffe mit 10 Ma.-% Löschkalk und unterschiedlichen Zerfaserungsgraden wird erkennbar, dass sich die Sorptionseigenschaften des Faserstoffes mit der Auflockerung doch verbessert haben. Es wird durch die Verbesserung der Löschkalkzugänglichkeit eine höhere Durchbruchbeladung  $B_0$  erzielt. Ein Großteil des Bindungspotenzials des Löschkalkes wird für die vollständige  $\text{SO}_2$  – Abscheidung aus dem Gasstrom ausgenutzt. Für die technische Anwendung eines solchen Faserstoffes bedeutet dies, dass deutlich längere Standzeiten der Sorbensschüttung erreicht werden, bevor sich der als Abbruchkriterium dienende zulässige  $\text{SO}_2$  - Grenzwert im Reingasstrom einstellt. Sorbentien, die hohe Durchbruchbeladungen erreichen und einen anschließend steilen Verlauf der Durchbruchkurve aufweisen, sind besonders wirksame Sorptionsstoffe.



**Abb. 5.15:** Durchbruchkurven für Faserstoffe aus 90 Ma.-% Faserylrit und 10 Ma.-% Löschkalk mit unterschiedlichen Zerfaserungsgraden  
(Versuchsbedingungen:  $m_{\text{TS}} = 34,8$  g,  $w_{\text{B}} = 53,9 - 57,0$  %,  $c_{\text{E}} = 4000$  ppm,  $T_{\text{S}} = 25^\circ\text{C}$ )

Mit steigendem Löschkalkanteil im Faserstoff gewinnt die längere Beanspruchung im Doppelschneckenextruder und eine anschließende Auflockerung zunehmend an Bedeutung. Das Sorptionsvermögen des Faserstoffes mit  $a_{LK} = 20 \text{ Ma.-%}$ , der das Zerfaserungsaggregat zweimal durchlaufen hat (F6), steigt gegenüber dem einmaligen Durchlauf (F5) an, was auf eine günstigere Löschkalkverteilung in der Fasermatrix schließen lässt. Die vollständige Reaktion des Löschkalkes zum Calciumsulfid ist die Folge (s. Abbildung 5.11). Auch bei diesem Faserstoff kann die  $\text{SO}_2$  - Beladung nur in dem Rahmen ansteigen, wie Löschkalk für den Sorptionsprozess zur Verfügung steht. Bei vollständiger Umsetzung des  $\text{Ca(OH)}_2$  zum  $\text{CaSO}_3$  kann keine höhere Beladung erwartet werden.

Es ist aber davon auszugehen, und das belegt die Abbildung 5.7 deutlich, dass eine gesonderte Auflockerung immer vorteilhaft ist und ab einem Löschkalkanteil von  $a_{LK} = 30 \text{ Ma.-%}$  unverzichtbar wird, um eine optimale Durchströmung des Faserstoffes im Adsorber überhaupt zu ermöglichen. Nur auf diesem Wege ist der gesamte in die Fasermatrix eingebettete reaktive Löschkalk für die  $\text{SO}_2$  - Abscheidung nutzbar. Dass dies möglich ist, belegen die mit einem Faserstoff aus 70 Ma.-% Faserxylylit und 30 Ma.-% Löschkalk erreichbaren hohen Beladungskapazitäten von bis zu  $0,357 \text{ gSO}_2/\text{gTS}$  (s. Anlage 2c).

### **c) Einfluss des Feuchtegehaltes der Faserstoffe auf die Sorptionskapazität**

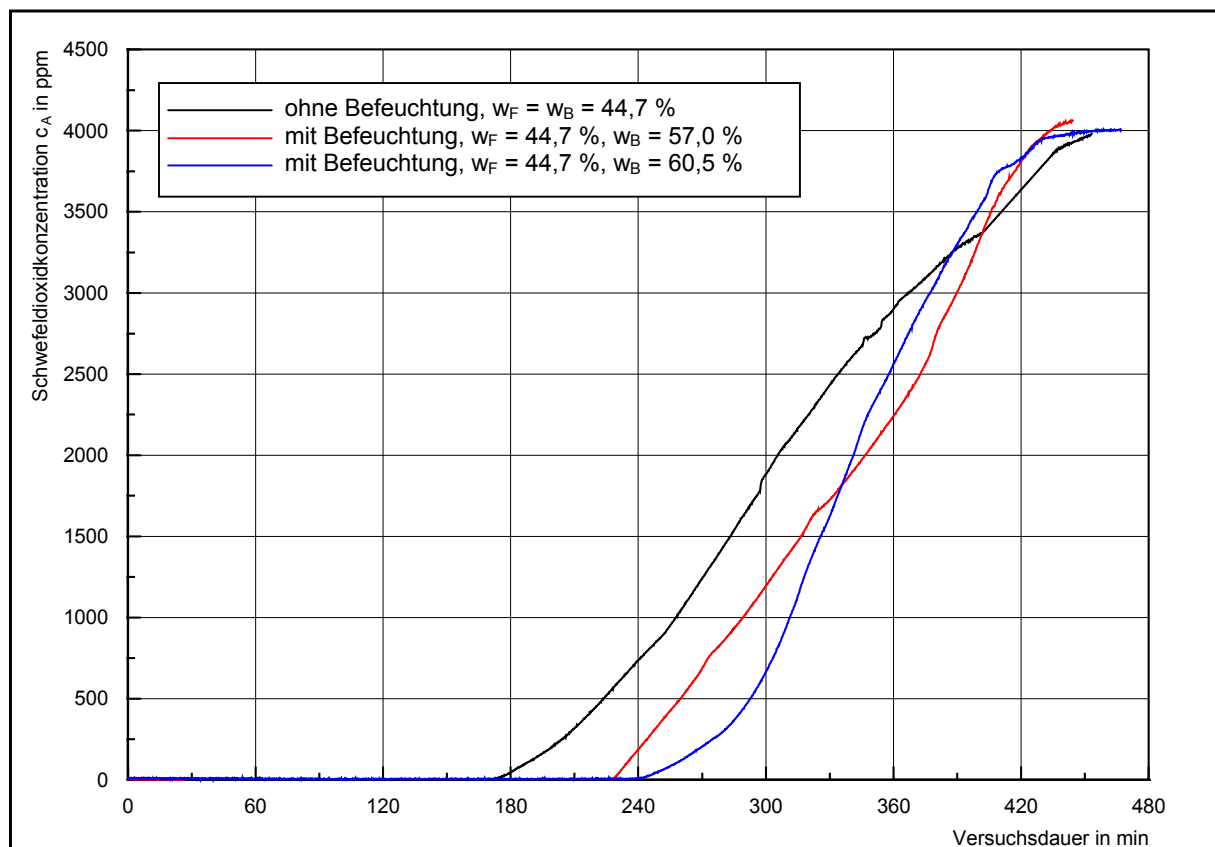
Eine besonders wichtige Voraussetzung für die vollständige chemische Umwandlung des Löschkalkes mit Schwefeldioxid zum Calciumsulfid ist das Vorhandensein ausreichender Wassermengen in der Sorbensschüttung. Während des Sorptionsprozesses findet durch den strömenden Gasstrom eine allmähliche Austrocknung der Sorbensschüttung statt. Die Folge der Austrocknung ist die unvollständige Umsetzung des Löschkalkes. Die Umwandlungsreaktion kommt zum Stillstand, ohne dass der gesamte Löschkalk zur  $\text{SO}_2$  - Abscheidung ausgenutzt werden konnte. Dem vorzeitigen Austrocknungsprozess kann nur entgegengewirkt werden, indem die Sorbensschüttung über den in ihr enthaltenen Wassergehalt hinaus zusätzlich befeuchtet wird. Die Einleitung eines Dampfstromes in den Festbettadsorber wird als geeignete Methode erachtet, konnte aber aus technischen Gründen bei den durchgeführten Untersuchungen nicht realisiert werden. Aus diesem Grund erfolgte eine zusätzliche Befeuchtung der Faserstoffe vor der Sorption ausschließlich durch Aufsprühen und Verteilen geringer Wassermengen auf den Faseroberflächen. So sollte einer schnellen Austrocknung der Schüttung vorgebeugt werden.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der erreichbaren Sorptivbeladungen der Faserstoffe vom Feuchtegehalt der Schüttung haben unter anderem zu der Erkenntnis geführt, dass die zusätzliche Befeuchtung der Faserstoffe nur dann erforderlich ist, wenn die Austrocknung der Schüttung zu einer unvollständigen Löschkalkumsetzung führt. Faserstoffe, die nur



10 Ma.-% Löschkalk enthalten, sind davon weniger betroffen, da der Löschkalk verbraucht ist, bevor die Sorbensschüttung ausgetrocknet ist.

Auch bei  $a_{LK} = 20$  Ma.-% können durch zusätzliche Befeuchtung keine deutlich höheren Gesamtbeladungen der Sorptionsstoffe erreicht werden. Die Durchbruchkurven in der Abbildung 5.16 und die in der Tabelle 5.5 dargestellten Ergebnisse dokumentieren aber den positiven Einfluss der zusätzlichen Befeuchtung, indem höhere Durchbruchbeladungen erzielt werden. Durch Zugabe geringer Wassermengen zum Faserstoff stellt sich ein höherer Wassergehalt  $w_B$  nach der Befeuchtung ein. Mit zunehmendem Wassergehalt  $w_B$  wird die Durchbruchbeladung (bei F7) von 0,130 gSO<sub>2</sub>/gTS (ohne Befeuchtung) auf 0,179 gSO<sub>2</sub>/gTS erhöht. Die zahlenmäßig gering erscheinende Steigerung bedeutet beim Einsatz von nur 34,8 g trockenen Faserstoffes eine Verlängerung der Phase der vollständigen Schwefeldioxidabscheidung von mehr als einer Stunde (s. Abbildung 5.16). Für die Verlängerung der Standzeiten eines mit diesem Faserstoff gefüllten Festbettadsorbers ist eine möglichst kontinuierliche Befeuchtung während des Sorptionsprozesses unbedingt zu realisieren.

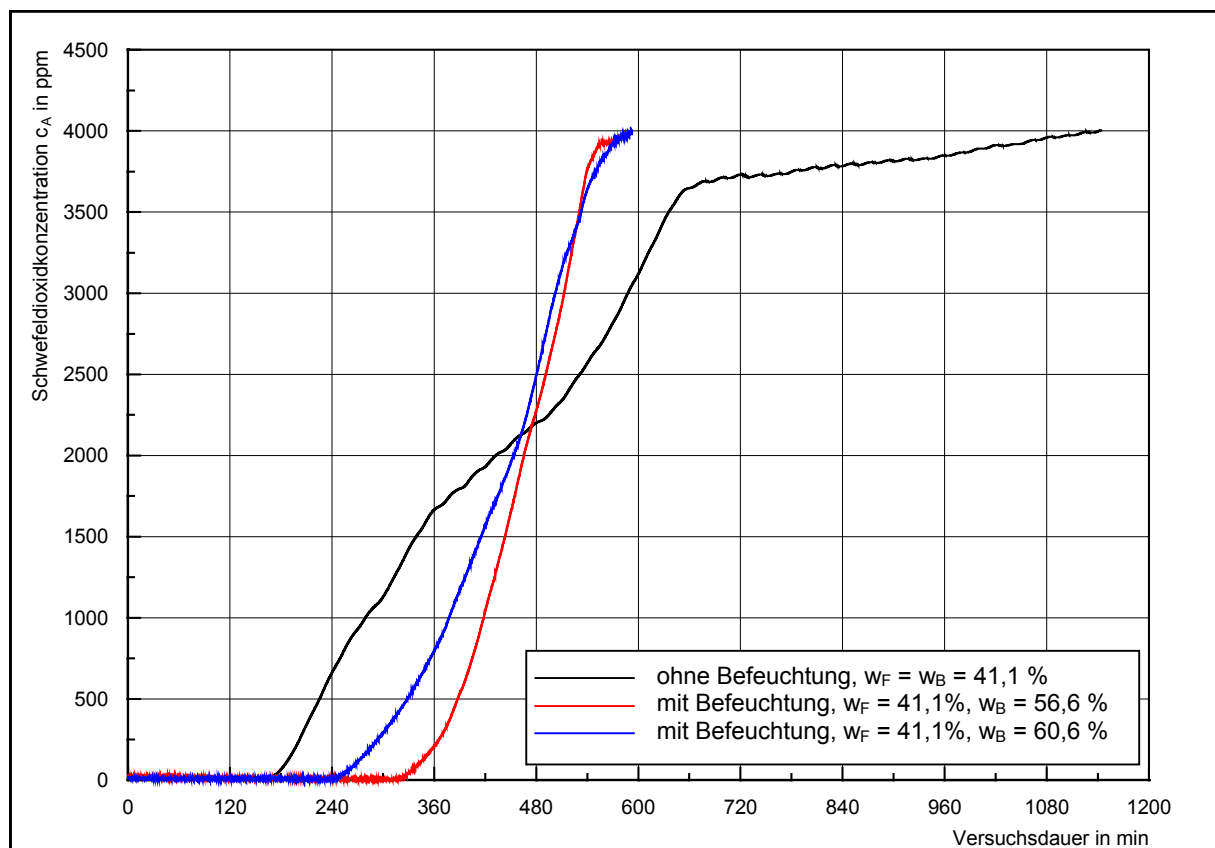


**Abb. 5.16:** Durchbruchkurven für einen Faserstoff aus 80 Ma.-% Faserylrit und 20 Ma.-% Löschkalk bei unterschiedlichem Wassergehalt der Sorbensschüttung  
(Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 34,8$  g,  $c_E = 4000$  ppm,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )

**Tabelle 5.5:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der zusätzlichen Befeuchtung der Faserstoffe

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					$B_0$ in gSO <sub>2</sub> /gTS	$B_{100}$ in gSO <sub>2</sub> /gTS
		$w_F$ in %	$w_B$ in %	$m_{TS}$ in g	$c_E$ in ppm	$T_S$ in °C		
F7	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	44,7	44,7	34,8	4000	25	0,130	0,228
		44,7	57,0	34,8	4000	25	0,167	0,251
		44,7	60,5	34,8	4000	25	0,179	0,249
F8	70 Ma.-% Faserxylit + 30 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	41,1	41,1	34,8	4000	25	0,128	0,347
		41,1	56,6	34,8	4000	25	0,239	0,337
		41,1	60,6	34,8	4000	25	0,184	0,319

Mit zunehmendem Löschkalkanteil im Faserstoff ist die Befeuchtung im Interesse der vollständigen Löschkalkausnutzung unbedingt erforderlich. Dabei muss jedoch auf eine geringe Wasserdosierung geachtet werden. In Verbindung mit dem aufgespritzten Wasser kommt es besonders bei  $a_{LK} = 30$  und 50 Ma.-% schnell zu Aufschleimmungen und Verklebungen der Faserstoffschüttung, die sich auf die Durchströmung und nicht zuletzt auf das Sorptionsvermögen des Faserstoffes negativ auswirken.



**Abb. 5.17:** Durchbruchkurven für einen Faserstoff aus 70 Ma.-% Faserxylit und 30 Ma.-% Löschkalk bei unterschiedlichem Wassergehalt der Sorbensschüttung  
 (Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 34,8$  g,  $c_E = 4000$  ppm,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )

Diese Verklebung der Faserstoffschüttung stellt sich beim Faserstoff mit  $a_{LK} = 30$  Ma.-% ab einem Wassergehalt von  $w_B \geq 60$  % markant ein. Dieser Aspekt wird durch die sich verringernde Durchbruchbelastung (s. Tabelle 5.5) bestätigt. Auch die Durchbruchkurven für diesen Faserstoff in der Abbildung 5.17 dokumentieren den rückläufigen Trend.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die zusätzliche Befeuchtung der Faserstoffe nur dann positiv auf die Sorptionskapazitäten auswirkt, wenn der Wassergehalt der Sorptionsstoffe nach der Herstellung  $w_F \leq 50$  % beträgt und in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt eine Grenze von  $w_B = 60$  % nicht überschritten wird. Mit Hilfe des auf der Oberfläche aufgetragenen Wassers wird die Bildung von schwefliger Säure und deren Diffusion in die Fasern und zum Löschkalk erst ermöglicht bzw. intensiviert.

#### d) Einfluss der Einsatzmenge der Faserstoffe auf die Sorptionskapazität

Mit Veränderung der in den Adsorber eingesetzten Faserstoffmenge verändert sich die Höhe des Festbettes. Die Verweilzeit des Gasstromes in der Schüttung wird größer. Da die Adsorption und die chemische Reaktion des Löschkalkes zum  $CaSO_3$  auch zeitabhängig sind, war mit der Steigerung der Schütthöhe auch eine Erhöhung des Sorptionsvermögens der Faserstoffe zu erwarten.

Bei geringen Löschkalkanteilen geht die Einbindung des Schwefels bis zur vollständigen Umsetzung des Löschkalkes so schnell, dass auch geringe Einsatzmengen schon zur vollständigen Beladung des Faserstoffes beitragen. Die auf die trockene Einsatzmenge bezogenen Gesamtbelastungen steigen mit der größer werdenden Schütthöhe nicht an, da für die weitere  $SO_2$  – Abscheidung spezifisch nicht mehr Löschkalk zur Verfügung steht.

Erst bei Löschkalkgehalten von  $a_{LK} \geq 20$  % sind tendenzielle Erhöhungen der Sorptionskapazitäten mit zunehmender Schütthöhe zu erkennen. Beispiele, die diesen Zusammenhang bestätigen, sind in der Tabelle 5.6 zu finden.

**Tabelle 5.6:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der Einsatzmenge der Faserstoffe

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					$B_0$ in gSO <sub>2</sub> /gTS	$B_{100}$ in gSO <sub>2</sub> /gTS
		$w_F$ in %	$w_B$ in %	$m_{TS}$ in g	$c_E$ in	$T_s$ in °C		
F3	90 Ma.-% Faserxylit + 10 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	56,0	56,0	17,4	4000	25	0,0825	0,0154
		55,3	55,3	34,8	4000	25	0,0690	0,0145
F6	80 Ma.-% Faserxylit + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE)	47,8	56,5	17,4	4000	25	0,0402	0,240
		47,6	56,4	34,8	4000	25	0,139	0,254
F8	70 Ma.-% Faserxylit + 30 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	41,1	60,6	34,8	4000	25	0,184	0,319
		41,9	60,0	46,4	4000	25	0,149	0,357
F9	50 Ma.-% Faserxylit + 50 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	43,6	49,6	14,1	4000	25	0,0127	0,298
		43,6	50,8	34,8	4000	25	0,0338	0,220

Längere Verweilzeiten des Gases in der Sorbensschüttung, längere Kontaktzeiten zwischen der Gasphase und den Feststoffoberflächen begünstigen die SO<sub>2</sub>-Abscheidung. Daraus resultieren hohe Beladungskapazitäten von bis zu 0,357 gSO<sub>2</sub>/gTS beim Einsatz eines Faserxylits mit 30 Ma.-% Löschkalk und Einstellung optimaler Versuchsbedingungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei Erreichen einer derart hohen Gesamtbeladung, das gesamte Bindungspotenzial des im Faserstoff enthaltenen Löschkalkes für die SO<sub>2</sub> - Abscheidung ausgenutzt werden konnte.

Die Verringerung der Sorptivbeladung mit der Erhöhung des Löschkalkgehaltes auf 50 Ma.-% in der Faserxylitmatrix (F9) ist wiederum auf die Austrocknung der Sorbensschüttung zurückzuführen. Für die Umsetzung besonders großer Löschkalkmengen hat eine ausreichende Wasserversorgung während des Sorptionsprozesses eine besonders hohe Priorität. Da diese nicht über den gesamten Versuchszeitraum gewährleistet werden konnte und die mit der Befeuchtung des Faserstoffes eingebrachte Wassermenge nicht ausreicht, findet die chemische SO<sub>2</sub> – Einbindung nur unter unvollständiger Löschkalkausnutzung statt.

#### 5.4.4.3. *Faserstoffe aus Holzhackschnitzeln und Löschkalk*

Eine Übersicht mit den Sorptionsergebnissen, die mit löschkalkhaltigen Faserstoffen auf der Basis von Holzhackschnitzeln erzielt wurden, enthält die Anlage 2 d. Die Holz – Löschkalk – Faserstoffe weisen ein insgesamt etwas geringeres Sorptionsvermögen als die vergleichbaren Faserxylite auf. Die Abscheideleistungen unterliegen jedoch prinzipiell den gleichen Abhängigkeiten, wie sie schon bei den Faserxyliten nachgewiesen werden konnten.

Ein im Doppelschneckenextruder hergestellter Holzfaserstoff hat eine intensive Zerfaserung erfahren und ist als Sorptionsmittel in einem Festbettadsorber sehr gut durchströmbar. Das Sorptionsvermögen dieses Stoffes allein ist jedoch sehr gering. Die Abscheidung des Schwefeldioxids erfolgt zudem hauptsächlich auf adsorptivem Wege. Nur etwa 33 % des in geringen Mengen aufgenommenen Schwefels wird chemisch in der Faserstruktur gebunden (s. Tabelle 5.2).

Durch Zugabe von Löschkalk wird das Sorptionsvermögen des Holzfaserstoffes deutlich erhöht. Die Dispergierung der reaktiven Komponente im Holzfaserstoff erfolgt so homogen, dass diese für die SO<sub>2</sub>-Moleküle schnell zugänglich ist und eine vollständige Umsetzung zum Calciumsulfit bzw. Hydrogensulfit ermöglicht wird. Die Abhängigkeit der Gesamtbeladungen vom Löschkalkgehalt im Faserstoff bestätigen die in der Tabelle 5.7 dargestellten Ergebnisse für Materialien, die noch nicht zusätzlich befeuchtet wurden.

**Tabelle 5.7:** Abhängigkeit der Beladungskapazität vom Löschkalkgehalt der Holz – Löschkalk - Faserstoffe

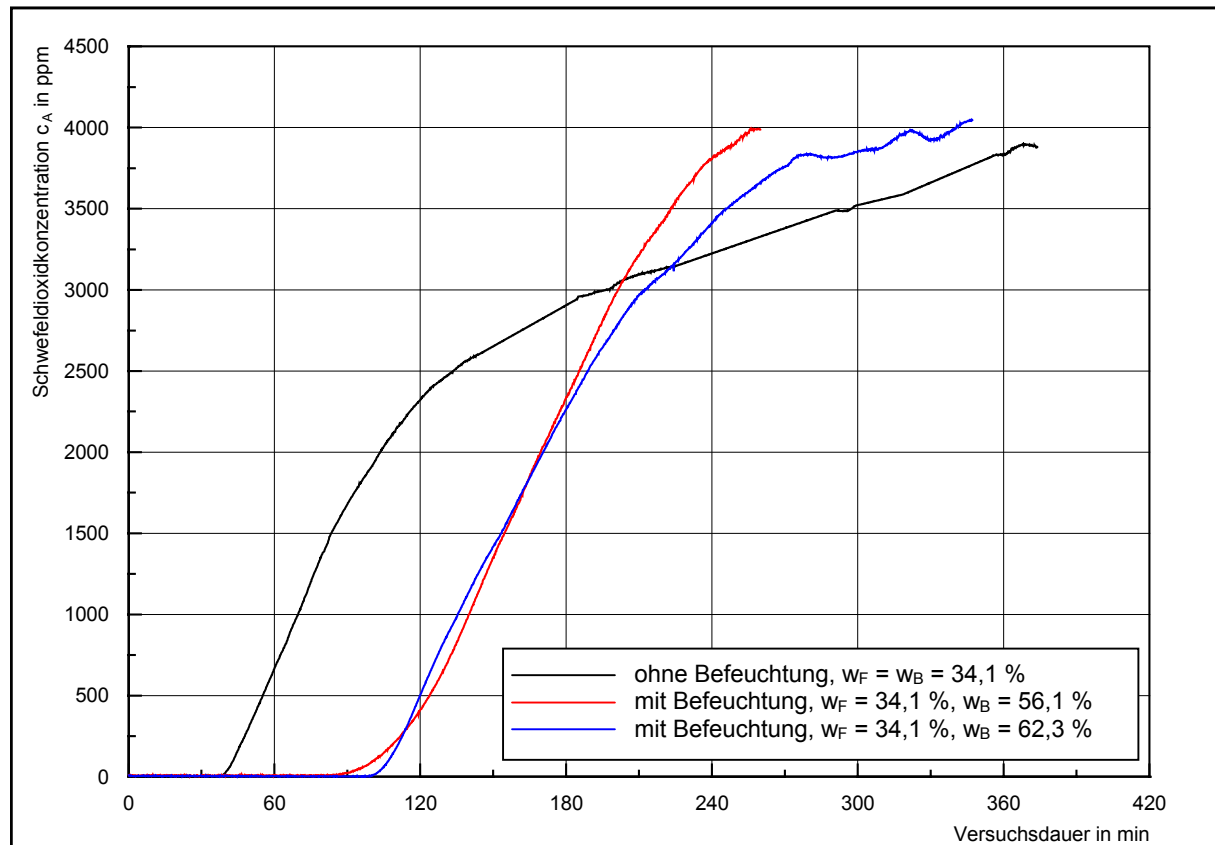
Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>F</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	
F10	100 Ma.-% Hackschnitzel (2x DSE)	39,9	39,9	26,4	4000	25	0,0122
F12	80 Ma.-% Hackschnitzel + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	34,1	34,1	26,4	4000	25	0,137
F13	70 Ma.-% Hackschnitzel + 30 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	31,1	31,1	26,4	4000	25	0,156

Eine zusätzliche Befeuchtung der nach der Herstellung an der Oberfläche abgetrockneten Holz – Löschkalk – Faserstoffe begünstigt, wie schon bei den löschkalkhaltigen Faserxyliten festgestellt werden konnte, die chemische Einbindung des Schwefeldioxids (s. Tabelle 5.8). Bis zu einem Wassergehalt von w<sub>B</sub> ≈ 60 % bleiben die Faserstoffe mit 30 Ma.-% Löschkalk auch gut durchströmbar. Verklebungen und zum Teil sogar starke Verkrustungen durch gebildete Festkörperbrücken an den Oberflächen treten erst bei höheren Löschkalkgehalten auf.

**Tabelle 5.8:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der zusätzlichen Befeuchtung der Holz – Löschkalk – Faserstoffe

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>F</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in	T <sub>S</sub> in °C		
F12	80 Ma.-% Hackschnitzel + 20 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	34,1	34,1	26,4	4000	25	0,0384	0,137
		34,1	56,1	26,4	4000	25	0,0885	0,163
		34,1	62,3	26,4	4000	25	0,0970	0,175
F13	70 Ma.-% Hackschnitzel + 30 Ma.-% Löschkalk (2x DSE, SNM)	31,3	31,3	26,4	4000	25	0,0235	0,156
		31,3	58,4	26,4	4000	25	0,0568	0,247

Der Einsatz von zusätzlich befeuchteten Faserstoffen führt auch zur Erhöhung der Durchbruchbeladungen der Sorbentien (s. Abbildung 5.18). Diese ist für den technischen Einsatz eines Sorptionsstoffes von großer Bedeutung. Es wird eine hohe Durchbruchbeladung, d.h. eine lange Phase der vollständigen SO<sub>2</sub>-Aufnahme und ein steiler Verlauf der Durchbruchkurve bis zur vollständigen Sättigung des Sorptionsmittels erreicht.



**Abb. 5.18:** Durchbruchkurven für einen Faserstoff aus 80 Ma.-% Hackschnitzel und 20 Ma.-% Löschkalk bei unterschiedlichem Wassergehalt der Sorbensschüttung  
(Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 26,4 \text{ g}$ ,  $c_E = 4000 \text{ ppm}$ ,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )

#### 5.4.5. Fazit

Durch Zerkleinerung von Braunkohlenxylylit und Holzhackschnitzeln in einem Doppelschneckenextruder sind Faserstoffe herstellbar, die sich durch eine hohe Faserfeinheit und gute Durchströmungseigenschaften auszeichnen. Die feuchten Materialien ( $w_F = 30$  bis  $50 \%$ ) sind darüber hinaus nicht staubend und besitzen gute Transport- und Handlingseigenschaften.

Auf und in den porösen Fasern lassen sich parallel zur Zerkleinerung Löschkalkpartikel dispergieren, die für einen Abscheideprozess von Schadgasen ausgenutzt werden können. Dies gelingt durch die hohe mechanische Beanspruchung, durch den mechanischen und hydraulischen Überdruck sowie aufgrund der hydrothermalen Bedingungen im Doppelschneckenextruder. Die Verteilung der Löschkalkpartikel in der Fasermatrix erfolgt dabei so homogen, dass eine vollständige Ausnutzung des Bindungspotenzials des Löschkalkes für die  $\text{SO}_2$  – Aufnahme erreicht werden kann.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Sorption des  $\text{SO}_2$  kaum durch adsorptive Anlagerungsprozesse erfolgt, sondern die chemische Umwandlung des Löschkalkes zum Calciumsulfit dominiert. Darüber hinaus ist im feuchten bis wässrigen Milieu in den Faserstoffen auch die Bildung von Calciumhydrogensulfit wahrscheinlich. Diese Reaktion führt jedoch

nicht zur thermisch stabilen Einbindung des  $\text{SO}_2$ , sondern macht eine Desorption des Schwefeldioxids bei einer Temperaturerhöhung möglich. Beim Umgang mit den beladenen Faserstoffen ist daher auf die Einstellung niedriger Umgebungstemperaturen zu achten.

Wichtigste Voraussetzung für die stattfindenden chemischen Reaktionen ist eine ausreichend hohe Feuchtigkeit in der Sorbensschüttung. Die in den Faserstoffen nach der Herstellung enthaltenen Wassermengen reichen für eine vollständige Umsetzung des Löschkalkes meist nicht aus. Die zusätzliche Befeuchtung der während des Sorptionsvorganges austrocknenden Sorbensschüttung ist für eine komplette Löschkalkumwandlung unbedingt erforderlich.

Unter günstigen Versuchsbedingungen kann ein auf der Basis von Braunkohlenxylylit hergestellter Faserstoff, der 20 Ma.-% Löschkalk enthält, Sorptivbeladungen bis zu  $0,254 \text{ gSO}_2/\text{gTS}$  erreichen. Bei der Steigerung des im Faserstoff eingebetteten Löschkalkgehaltes auf  $a_{\text{LK}} = 30 \text{ Ma.-%}$  sind Sorptionskapazitäten von bis zu  $0,357 \text{ gSO}_2/\text{gTS}$  erzielt worden. Eine weitere Erhöhung des Anteils der schwefeldioxidbindenden Komponente wirkt sich aufgrund von Verkrustungsprozessen in der Faserstruktur negativ auf den Abscheidungsprozess aus.

Um die Durchströmbarkeit und die Zugänglichkeit des in den Xylitfasern dispergierten Löschkalkes zu erhöhen, hat sich besonders für Faserstoffe mit Löschkalkgehalten  $a_{\text{LK}} > 20 \text{ Ma.-%}$  eine Auflockerung des im Doppelschneckenextruder hergestellten Produktes mit Hilfe einer Schlagnasenmühle bewährt.

Für die Dispergierung des Löschkalkes in einem Faserstoff bietet sich nicht nur der Braunkohlenxylylit an. Auch auf der Grundlage von Holzhackschnitzeln sind löschkalkhaltige Faserstoffe mit ähnlichen Gebrauchs- und vor allem Sorptionseigenschaften herstellbar. [60], [62]

## **6. GRANULATE AUS BRAUNKOHLE UND LÖSCHKALK ALS SORPTIONSSTOFFE**

### **6.1. Zielstellung**

Für die Abscheidung von Schadgasen in einer durchströmten Filterschicht werden abriebfeste und gut durchströmbare Adsorbentien benötigt. Diese müssen feuchtebeständig sein, damit sie bei hohen Gasfeuchtegehalten oder bei zeitweisen Taupunktunterschreitungen nicht zerfallen. Darüber hinaus muss die Durchströmbarkeit der als Sorbentien verwendeten Granulate jederzeit gewährleistet bleiben und darf nicht durch Ausbildung von Festkörperbrücken während des Abscheidungsprozesses eingeschränkt werden. Beim Einsatz im Adsorber und bei Transport- und Umschlagprozessen werden hohe mechanische Festigkeiten der Materialien gefordert. Weitere wichtige Anforderungen an körnige Sorptionsstoffe sind eine hohe spezifische Affinität und eine große Aufnahmefähigkeit gegenüber den abzuscheidenden Schadgasen. Letzteres wird vor allem dann erreicht, wenn die Schadgase nicht allein durch Physisorption, sondern hauptsächlich durch chemisorptive Einbindung fixiert werden. Die Sorbentien sollen zudem mit geringem Aufwand herstellbar und entsorgbar sein. Desorptionen dürfen bei einer Zwischenlagerung sowie bei Transport- und Umschlagprozessen bis zur Entsorgung nicht auftreten.

Für die Abscheidung von sauren Gasen ist Löschkalk ein relativ preisgünstiger Einsatzstoff mit einer hohen Aufnahmefähigkeit, der die Schadgase, wie z.B. Schwefeldioxid, chemisch stabil bindet. Eine schnelle und vollständige Bindung der Schadgase wird insbesondere dann erreicht, wenn der Löschkalk in Anwesenheit von ausreichend Wasser sowie bei der günstigsten Temperatur mit höchster Feinheit intensiv mit dem zu reinigenden Gas verwirbelt wird oder die Abscheidung in einer Löschkalksuspension erfolgt. Obwohl gerade das letztere Abscheidungsprinzip erhebliche Abwasserprobleme verursacht, haben sich diese Verfahren in Großanlagen mit hohen Anforderungen an den Abscheidegrad und hohen abzuscheidenden Gasmengen dennoch bewährt.

Das Verfahren der Verwirbelung von Löschkalk in das Rohgas erlangte bislang wegen des hohen Aufwandes für die Staubabscheidung und wegen der schlechten Löschkalkausnutzung [63] nur begrenzte praktische Bedeutung.

Als Alternative zu den Suspensions- und Flugstromverfahren bietet sich die Abscheidung von sauren Schadgasen mit Löschkalk in der durchströmten Schicht an. Dafür ist die Überführung des Löschkalkes in ein festes Granulat erforderlich, was nach dem bisherigen Erkenntnisstand entweder durch Pressverdichtung mit hohem Pressdruck oder durch Zusatz von Bindemitteln realisiert werden kann. Die unter diesen Bedingungen herstellbaren Löschkalkgranulate sind in einer durchströmten, feuchten Schicht zur Abscheidung von Schwefeldioxid nicht einsetzbar. Die unvollständige Ausnutzung des Löschkalkes, eine geringe mechanische und thermische Stabilität, die Behinderung der chemischen Reaktion



durch Bindemittelfilme, die verstärkte Bildung von Festkörperbrücken und damit eine erhöhte Verkrustungsneigung im feuchten Milieu sprechen gegen eine alleinige Granulierung von Löschkalk.

Die genannten Nachteile sollen beseitigt werden, indem der Löschkalk in einer festen, porösen und wasserbeständigen Matrix eingelagert wird. Als Trägermaterial soll eine Weichbraunkohle verwendet werden. Durch Kombination der Rohstoffe Braunkohle und Löschkalk sollen Granulate hergestellt werden, die folgende Anforderungen erfüllen:

- Hohe mechanische und thermische Beständigkeit,
- Hohe Kornstabilität bei der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf,
- Schnelle und vollständige Abscheidung von Schadgasen,
- Vollständige Ausnutzung des Löschkalkes für die Bindung der Schadgase,
- Keine Verkrustungen der Granulate durch Feststoffbrücken,
- Keine Staubaufwirbelung,
- Einfache und umweltfreundliche Entsorgung oder weitere Nutzung der beladenen Granulate,
- Geringe Herstellungskosten. [64]

## **6.2. Herstellung der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate**

### 6.2.1. Ausgangsstoffe

#### *Rohbraunkohle*

Als Trägermaterial für den zu dispergierenden Löschkalk wurde eine Lausitzer Weichbraunkohle verwendet. Zum einen ist die Verwendung dieser Rohfeinkohle auf die Vorgaben des Forschungspartners zurückzuführen, zum anderen war aufgrund früherer Untersuchungen an der Professur Agglomerationstechnik und Luftreinhaltung der TU Bergakademie Freiberg bekannt, dass aus Niederlausitzer Rohbraunkohlen durch Aufbauagglomeration unter geeigneten Prozessbedingungen Granulate mit enger und gezielt einstellbarer Körnungsbandbreite und hohen mechanischen Festigkeiten entstehen. Die Möglichkeit der Herstellung derartiger Granulate unter Anwendung neuer Agglomerationsverfahren ist besonders auf die günstigen Eigenschaften der Rohkohle zurückzuführen. Unter geeigneten Vorbehandlungs- und Prozessbedingungen kann ein großer Anteil der Feststoffsubstanz der Rohkohle kolloidal dispergiert und teilweise sogar gelöst werden, was das Auslösen von Bindekräften und Bindemechanismen mit hoher Wirksamkeit zur Folge hat. [65]

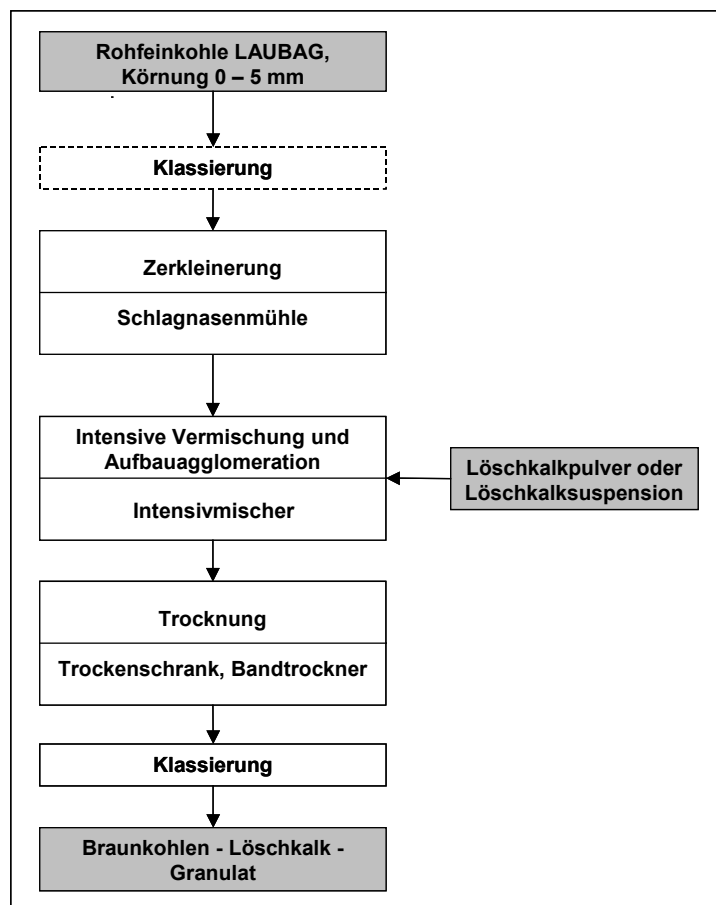
#### *Löschkalk*

Für die Abscheidung saurer Gaskomponenten, z.B. Schwefeldioxid, bietet sich Löschkalk als preisgünstiger Reaktionsstoff an. Dass dieser unter geeigneten Prozessbedingungen eine chemische Einbindung des  $\text{SO}_2$  unter Bildung von Calciumsulfit oder sogar Calciumsulfat bewirkt, konnte bereits nachgewiesen werden.

Für die Einbettung des Löschkalkes in einer Braunkohlenmatrix kann dieser in Form von Löschkalkpulver oder als Suspension verwendet werden. Es wurde bereits ausführlich erörtert, dass die Verwendung des Löschkalkes als Dispersion von Vorteil ist. Neben der Zerstörung der versinterten Kornstruktur, der Partikelzerkleinerung und dem Aufweichen der Löschkalkpartikel wird eine Aktivierung des Löschkalkes durch Entstehung des reaktiven Hydrogels  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bewirkt.

### 6.2.2. Granulierverfahren

In der Abbildung 6.1 ist das Verfahren zur Granulierung von Rohbraunkohle unter Zugabe von Löschkalk vereinfacht schematisch dargestellt. Die einzelnen Verfahrensschritte sollen im Folgenden näher erläutert werden.



**Abb. 6.1:**  
Schematische Darstellung  
des Granulierverfahrens

### a) Zerkleinerung der Rohfeinkohle

Voraussetzung für die Entstehung eines homogenen Granulates ist die Zerkleinerung der Rohkohle auf eine Körnung von  $\Delta d = 0$  bis 4 mm und vorzugsweise auf  $\Delta d = 0$  bis 1 mm. Die hohe Feinheit der Rohbraunkohle garantiert die Herstellung eines festen und porenreichen Granulates und die homogene Verteilung des Löschkalkes in der Rohkohle. In einer Schlagnasenmühle wird eine besonders hohe Feinheit der Rohkohle aufgrund des hohen Energieeintrages und der Blaswirkung in der Mühle erreicht. Es werden Austragsiebe in die Mühle eingesetzt, die die Entstehung einer vorgegebenen Feinheit garantieren.

Es kann sowohl die gesamte Rohfeinkohle mit einer Körnung von 0 bis 5 mm einer Zerkleinerung unterzogen werden, als auch nur eine Teilfraktion der Rohfeinkohle zur Granulatherstellung verwendet werden. In letzterem Fall ist der Zerkleinerung eine Klassierung zwecks Gewinnung bestimmter Kohlefraktionen vorgeschaltet. Durch die Klassierung wird neben einer stofflichen Vorsortierung der Kohlebestandteile auch erreicht, dass xylitreiche Fraktionen der Rohfeinkohle ausgehalten werden, was die Herstellung von besonders feinkörnigen Granulaten mit geringen Überkornanteilen zur Folge hat. Wenn die schwerer zerkleinerbaren Xylitanteile aus der Rohfeinkohle abgetrennt werden, entsteht bei der intensiven mechanischen Beanspruchung in der Schlagnasenmühle ein noch feineres Austragsgut, wel-

ches eine gute Basis für die Herstellung feiner Granulate mit hoher Porosität und Festigkeit bildet.

Ob die verwendete Rohkohle und die Zerkleinerungsintensität Einfluss auf das entstehende Granulat und nicht zuletzt auf dessen Sorptionsvermögen gegenüber Schwefeldioxid haben, sollte nachgewiesen werden, indem folgende Varianten für die Herstellung der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate untersucht wurden:

- Rohfeinkohle 0 bis 5 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 4$  mm,
- Rohfeinkohle 0 bis 5 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 2$  mm,
- Rohfeinkohle 0 bis 5 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm,
- Rohfeinkohlefraktion 0 bis 3 mm,
- Rohfeinkohlefraktion 0 bis 1 mm,
- Rohfeinkohlefraktion 0 bis 1 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm,
- Rohfeinkohlefraktion 0 bis 1 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,3$  mm.

#### **b) Granulierung durch Mischagglomeration**

In einem Intensivmischer vom Typ R02 der Firma EIRICH, Hartheim, findet der Kernprozess der Granulatherstellung statt (s. Abbildung 6.2). Unter dosierter Zugabe von Wasser werden die Komponenten Rohbraunkohle und Löschkalk intensiv miteinander vermischt. Voraussetzung für die homogene Vermischung und Granulierung ist die feine Verteilung des Wassers auf der Oberfläche der Rohstoffe. Dies ist besonders gut durch Verdüsung des Wassers bei der Dosierung zu realisieren. Der Intensivmischer erfüllt bei diesem Veredlungsverfahren folgende Funktionen:

- *Aktivierung des Bindevmögens der Rohkohle*  
Die Erhöhung des Bindevmögens der Rohbraunkohle wird durch die Zugabe von Wasser und den hohen Energieeintrag in das Mischgut erreicht. Ein Teil der Rohkohle wird auf eine hohe Feinheit dispergiert und dient beim nachfolgenden Agglomerationsprozess als Bindemittel.
- *Dispergierung der Löschkalkpartikel in der Rohkohle*  
Durch intensive Vermischung der Komponenten Rohkohle und Löschkalk wird eine homogene Verteilung des Löschkalkes in der Trägermatrix erreicht.
- *Granulierung der Rohkohle (Aufbauagglomeration in der Endphase des Mischprozesses)*  
In Abhängigkeit von der Rohkohlefeinheit, der Mischintensität und der zugegebenen Wassermenge entstehen Rohgranulate mit Körnungen von etwa 0 bis 5 mm.



**Abb. 6.2:**  
Intensivmischer der Firma EIRICH,  
Hartheim

Die Zugabe des Löschkalkes zur Rohkohle kann, wie schon erwähnt, als Pulver oder in Form von Suspensionen erfolgen. Die Zugabe von Löschkalksuspensionen hat den Vorteil, dass der Löschkalk schon feinst verteilt vorliegt und in der Braunkohle besser homogen dispergiert werden kann. Hinzu kommt die höhere Reaktivität des durch die Wasserzugabe und den Energieeintrag entstandenen Hydrogels. Inhomogenitäten in der Löschkalkverteilung sind eher bei der Verwendung von trockenem Löschkalk zu erwarten. Wenn in der Braunkohlenmatrix besonders große Löschkalkmengen eingebettet werden sollen, so ist dies nur durch Zugabe von pulverförmigem Löschkalk möglich, da mit den Suspensionen zu große Wassermengen in den Granulierprozess eingebracht werden, die zur Bildung sehr grober Granulat Körnungen führen.

Um Braunkohlengranulate mit unterschiedlichen Löschkalkanteilen herzustellen und den Einfluss der Löschkalkzugabe auf dessen Verteilung und auf ihre Zugänglichkeit für die abzuscheidenden  $\text{SO}_2$ -Moleküle zu untersuchen, wurde die Löschkalkdosierung folgendermaßen variiert:

- Zugabe des Löschkalkes als Pulver ( $a_{\text{LK}} = 10 / 15 / 20 / 30 / 40 \text{ Ma.-%}$  bezogen auf Rohkohle),
- Zugabe als 3%ige Löschkalksuspension ( $a_{\text{LK}} = 0,5 \text{ Ma.-%}$  Löschkalk bezogen auf Rohkohle),
- Zugabe als 30%ige Löschkalksuspension ( $a_{\text{LK}} = 7 / 15 \text{ Ma.-%}$  Löschkalk bezogen auf Rohkohle),
- Zugabe des Löschkalkes als Pulver und in Form einer 25%igen Löschkalksuspension ( $a_{\text{LK}} \approx 26 \text{ Ma.-%}$  Löschkalk bezogen auf Rohkohle)

### c) Trocknung der Rohgranulate

Die Rohkohle wird während des Misch- und Granulierprozesses durch die Zugabe des Wassers und den hohen Energieeintrag des Mischerquirls bindungsmäßig so aktiviert, dass sie bei der nachfolgenden Trocknung durch das Auslösen von inter- und intramolekulären Bindungen, durch partielle Auskristallisation von gelösten Stoffen und durch die Mobilisierung hydrophobierend wirkender Wachs- und Harzbestandteile irreversibel zu einer festen und wasserbeständigen Substanz verhärtet. Dabei werden viele feste Bindekräfte in Form von van – der – Waals – und Wasserstoffbrückenbindungen, in stärkerem Umfang auch Ionenbindungen sowie formschlüssige Verbindungen durch die Formierung aus der freien Beweglichkeit ausgelöst. In dem Wasser der Rohgranulate sind gelöste und kolloidal dispergierte Kohlesubstanzen enthalten, deren Konzentration durch die mechanische Aktivierung erhöht wird. Durch die Wasserverdunstung bei der anschließenden Trocknung tritt eine Übersättigung dieser bindungsaktiven Substanzen in der flüssigen Phase ein. Da das Wasser zuletzt aus den feinen Kapillaren und von den Kontaktstellen zwischen den Partikeln entfernt wird, findet dort eine Aufkonzentration dieser Substanzen statt. Im Verlauf der weiteren Austrocknung entstehen an diesen Stellen durch Aggregation und Kristallisation sehr stabile Festkörperbrücken. Außerdem bewirkt die Trocknung in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur thermo – chemische Reaktionen zwischen den Kohlebestandteilen, die durch die vorherige mechanische Aktivierung ermöglicht und effektiviert werden.

Um wasserbeständige und mechanisch stabile Granulate herzustellen, ist eine Trocknung bis auf  $w_G \leq 15 \%$  erforderlich. Erst dann sind die Abbinde-, Formierungs- und Verhärtungsvorgänge in der Granulatstruktur soweit fortgeschritten, dass diese auch durch Zugabe von Wasser nicht rückgängig gemacht werden können.

Bei der großtechnischen Granulatherstellung kann die Trocknung des Rohgranulates auf Bandtrocknern realisiert werden. Eine Um- und Durchströmung der Körner mit dem heißen Luftstrom bewirkt eine effektive Trocknung. Die Festigkeit der Rohgranulate ist für den

Transport zum und auf einem Bandtrockner ausreichend, ohne dass zu große Feingutanteile durch mechanische Zerstörung entstehen. Auch die Verwendung von Kontakttrocknern (z.B. Röhrentrocknern) oder Wirbelschichttrocknern ist vorstellbar.

In den Laborversuchen wurde die Trocknung auf Blechen in einem Trockenschrank durchgeführt. Die diskontinuierliche Beschickung des Trockenschrankes macht dieses Verfahren zwar weniger effektiv, ist aber für die in verhältnismäßig kleinen Mengen hergestellten Materialien völlig ausreichend.

#### **d) Klassierung der Granulate**

Gerade bei der Verwendung von Granulaten in einem Festbettadsorber dürfen im Granulat keine Staubanteile enthalten sein, die mit dem Gasstrom mitgerissen werden und mit großem Aufwand anschließend wieder abgeschieden werden müssen. Auch der Anteil zu grobkörnigen Materials soll vermieden werden, um eine optimale und gleichmäßige Durchströmung im Adsorber zu gewährleisten. Mit Hilfe einer Klassierstufe ist die Körnungsbandbreite der Granulate gezielt einstellbar. Der dabei anfallende Staub aus bereits granuliertem Feinstkorn kann dem Granulierprozess als Agglomerationskeime wieder zugeführt werden. Für das entstehende Überkorn bleibt die Verwendung in anderen Einsatzgebieten. Eine erneute Zerkleinerung und Rückführung in den Prozess ist nicht sinnvoll, da Verhärtungen und Strukturveränderungen der Rohkohle bei der Trocknung zu völlig veränderten Eigenschaften geführt haben.

Unter den genannten Bedingungen sind mit geringem technologischen und energetischen Aufwand Granulate herstellbar, die sich durch eine Vielzahl von positiven Eigenschaften auszeichnen.

### 6.3. Eigenschaften der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

Voraussetzung für den Einsatz eines Granulates als Adsorbens sind verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften, die eine Anwendung unter verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten ermöglichen und im Abschnitt 2.3.8. bereits Erwähnung fanden. Anhand der dort aufgeführten stoffspezifischen Kenngrößen soll nun eine Beschreibung und Bewertung der als Sorptionsmittel eingesetzten Braunkohlen – Löschkalk – Granulate erfolgen. Dazu wurden folgende Eigenschaften herangezogen:

- chemische Zusammensetzung,
- äußere Struktur,
- Korngrößenverteilung und mittlere Korngröße  $x_m$ ,
- Schüttdichte  $\rho_{\text{Schütt}}$  und Rütteldichte  $\rho_R$ ,
- Abrieb- und Druckfestigkeit,
- Wasserbeständigkeit,
- spezifische Oberfläche  $A_{\text{spez}}$ ,
- Löschkalkverteilung,
- Zündtemperatur.

In umfangreichen Versuchsreihen wurde eine Vielzahl von Braunkohlen – Löschkalk - Granulaten hergestellt, um eine Optimierung zwischen den Herstellungsparametern und den Granulateigenschaften zu erreichen. Ein Teil der hergestellten Granulate wurde auf deren Sorptionseigenschaften untersucht. An dieser Stelle sollen insbesondere die als Sorbentien getesteten Materialien beschrieben werden. Die Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Granulate. Für die Sorptionsversuche standen in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern Granulate mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und damit verbunden verschiedenen Eigenschaften zur Verfügung.

Um von den im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen auf eine praktische Anwendbarkeit der Granulate schließen zu können, ist es notwendig, die ermittelten Kenngrößen mit denen eines bereits großtechnisch im Einsatz befindlichen Adsorbens zu vergleichen. Als Vergleichsbasis dient ein feinkörniger Herdofenkoks (K).

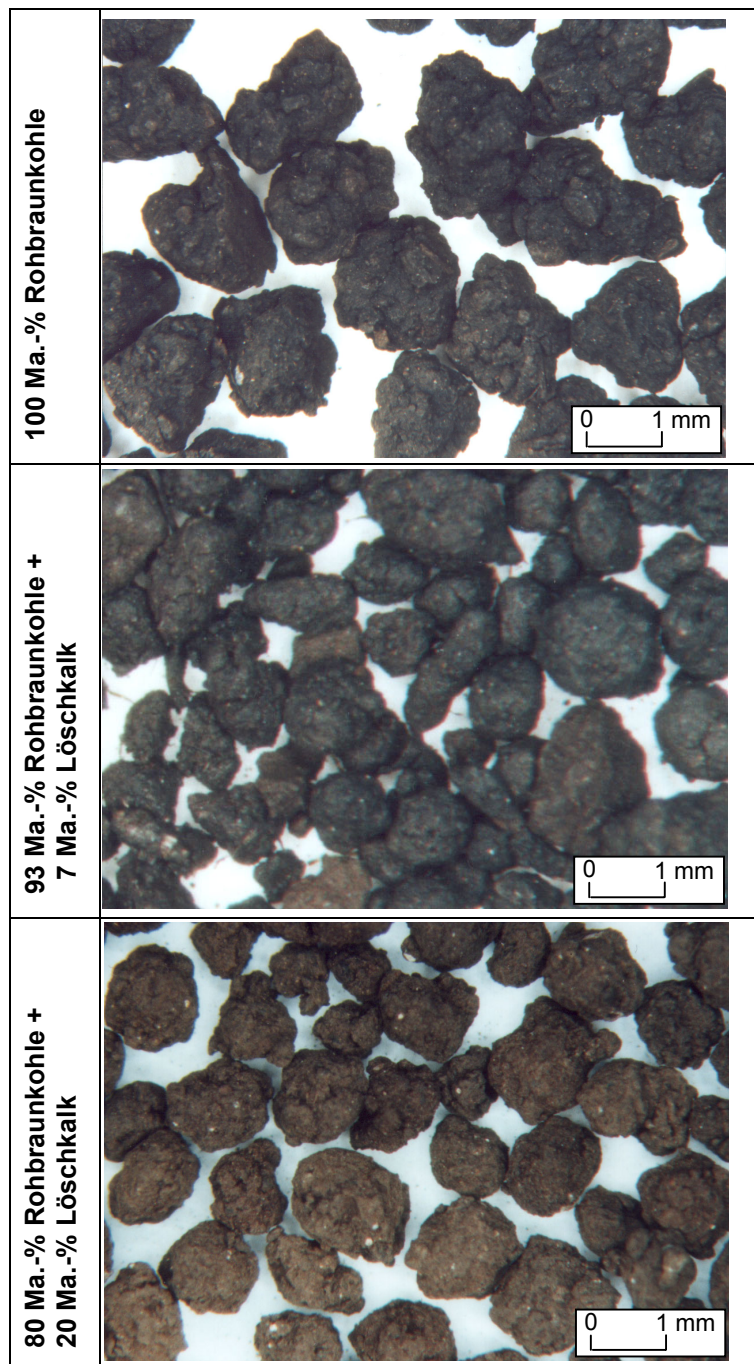


**Tabelle 6.1:** Herstellungsparameter und Eigenschaften der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate und des Herdofenkokeses

Bez.	Granulatherstellung				Granulateigenschaften				
	Rohkohlefraktion	Zerkleinerung in der Schlagnasenmühle ( $d_A$ in mm)	Löschkalkanteil $a_{LK}$ in %		Mittlere Korngröße $x_m$	Schüttdichte $\rho_{Schütt}$	Rütteldichte $\rho_R$	Spezifische Oberfläche $A_{Spez}$	Schwefelgehalt $S_0$
			Zugabe als Pulver	Zugabe als Suspension					
G1	Rohkohle 0 bis 5 mm	2	0	0	1,22	0,488	0,587	0,436	0,61
G2		2	10	0	0,72	0,637	0,725	0,546	0,52
G3		2	15	0	0,89	0,630	0,716	0,631	0,57
G4		4	20	0	0,97	0,621	0,698	7,757	0,43
G5		2	20	0	1,09	0,535	0,637	7,750	0,47
G6		0,5	20	0	1,38	0,575	0,653	6,623	0,46
G7		2	40	0	1,16	0,602	0,661	11,636	0,41
G8		0,5	40	0	1,26	0,638	0,684	9,261	0,39
G9		0,5	20	5,6	0,95	0,617	0,659	8,694	0,40
G10		0,3	20	6,7	1,25	0,588	0,638	8,494	0,43
G11		2	0	0,5	0,72	0,475	0,559	0,531	0,58
G12		0,5	0	7	0,85	0,645	0,745	0,300	0,53
G13		2	0	15	1,24	0,562	0,679	0,300	0,49
G14		0,5	0	15	1,02	0,606	0,739	7,936	0,61
G15	0 bis 3 mm	-	20	0	1,38	0,515	0,607	7,953	0,31
G16		-	0	7	1,12	0,582	0,694	1,963	0,60
G17		-	0	15	1,11	0,566	0,689	2,100	0,52
G18	0 bis 1 mm	-	20	0	1,26	0,628	0,734	6,927	0,41
G19		0,5	20	0	1,33	0,586	0,642	6,905	0,39
G20		0,3	20	0	1,28	0,591	0,650	6,131	0,40
G21		0,5	30	0	1,19	0,605	0,660	7,310	0,37
G22		-	20	5,6	1,17	0,602	0,659	7,878	0,41
K	-	-	-	-	0,76	0,552	0,632	288,6	0,23

### Äußere Struktur der Granulate

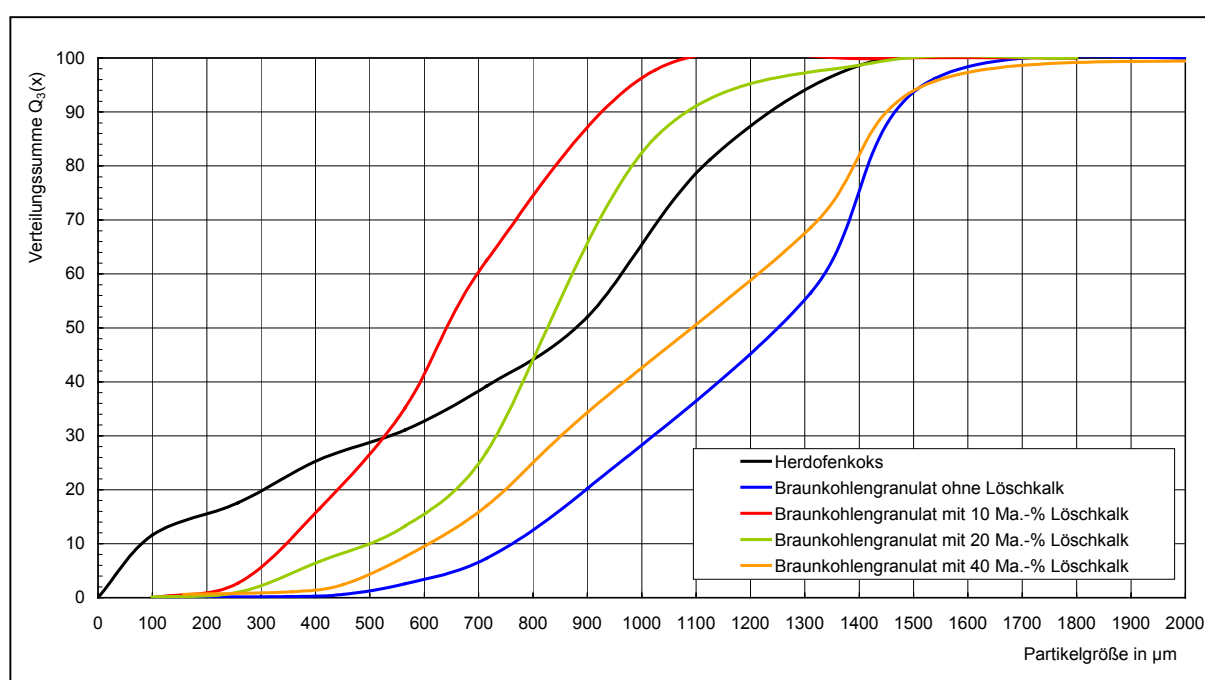
Die mit dem vorgestellten Granulierverfahren hergestellten Materialien zeichnen sich durch eine lockere, körnige Struktur aus, die nicht zu Verdichtungen oder Verfestigungen neigt. Die Abbildung 6.3 zeigt die äußere Struktur der löschkalkhaltigen Granulate, deren leicht hellere Einfärbung gegenüber einem Braunkohlengranulat einziges äußeres Kennzeichen für den darin enthaltenen Löschkalk ist. Auch die Granulate mit hohen Löschkalkanteilen bis zu  $a_{LK} = 40$  Ma.-% besitzen eine homogene äußere Oberfläche.



**Abb. 6.3:**  
Äußere Struktur der Braunkohlen –  
Löschkalk – Granulate

### Korngröße und Korngrößenverteilungen der Granulate

Die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate wurden gezielt mit Korngrößen von 0,2 bis 2,0 mm hergestellt, d.h. dass nach der Trocknung des Rohgranulates auf einen Wassergehalt von  $w_G \leq 15\%$  sowohl der Staub ( $x < 0,2$  mm) als auch grobkörniges Material ( $x > 2,0$  mm) abgetrennt wurden. Aus der Tabelle 6.1 ist zu entnehmen, dass die verwendeten Granulate mittlere Korngrößen von 0,72 bis 1,38 mm aufweisen. Dabei ist festzustellen, dass die mittlere Korngröße  $x_m$  mit zunehmendem Löschkalkgehalt steigt. Durch Zugabe größerer Löschkalkmengen beim Granulieren entsteht ein wesentlich gröberes Rohgranulat. Die Abbildung 6.4 verdeutlicht beispielhaft die Veränderung der Partikelfinheit mit zunehmendem Löschkalkgehalt der Braunkohlengranulate.



**Abb. 6.4:** Veränderung der Partikelfinheit mit steigendem Löschkalkgehalt der Braunkohlengranulate

Im Gegensatz zu den Braunkohlengranulaten enthält der Herdofenkoks mit vergleichbarer mittlerer Korngröße deutlich höhere Anteile an feinsten Kornfraktionen. Nicht nur beim Transport, sondern auch bei der Durchströmung im Adsorber kann dies zu unerwünschten Staubaufwirbelungen führen. Die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate sind demgegenüber nicht staubend und weisen vorteilhafte Handlings- und Durchströmungseigenschaften auf.

### Schüttdichten und Rütteldichten der Granulate

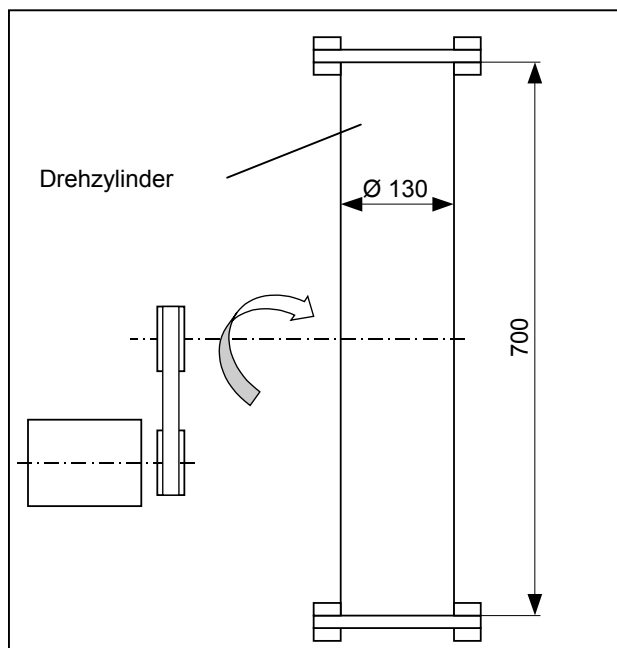
Die Schüttdichten der Granulate liegen in einem Bereich von 0,48 bis 0,64 g/cm<sup>3</sup> und sind damit nahezu identisch mit herkömmlichen Adsorbentien, wie am Beispiel des Herdofenkokes gezeigt werden kann. Dies trifft auch für die ermittelten Rütteldichten zu (s. Tabelle 6.1).

Für den Einsatz der Granulate im Adsorber sind die Schütt- und Rütteldichte maßgebliche Kenngrößen, die über die Verdichtungs- und Setzungseigenschaften des Sorptionsstoffes bei der Einwirkung mechanischer Kräfte oder allein nach längerer Standzeit Auskunft geben. Die Durchströmbarkeit des Einsatzstoffes muss zu jeder Zeit gewährleistet bleiben.

#### *Mechanische Beständigkeit der Granulate*

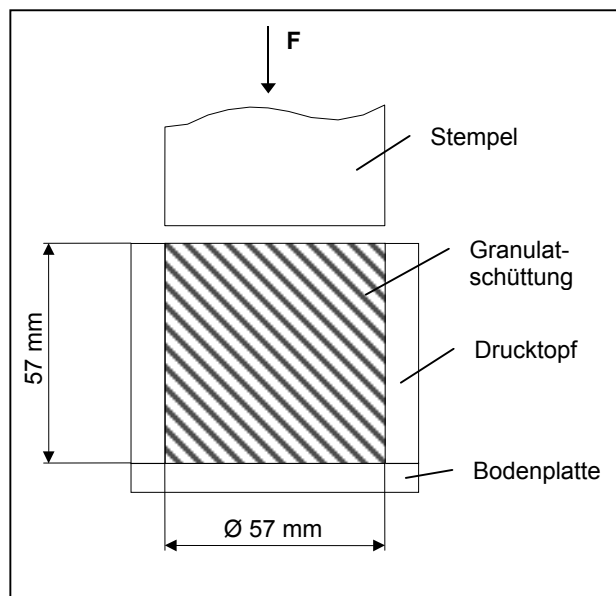
Um den Einsatz von Adsorptionsmitteln in der Praxis realisieren zu können, müssen diese eine bestimmte Beständigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung aufweisen. Nicht nur beim Einsatz in der Sorbensschüttung selbst, sondern auch bei Transport-, Umschlag- und Lagerungsprozessen darf kaum Abrieb entstehen, oder gar eine vollständige Zerstörung des Granulates hervorgerufen werden.

Eine Möglichkeit, die *Abriebfestigkeit eines Granulates* nachzuweisen, besteht in der starken mechanischen Beanspruchung des Gekörns in einem Sturzrohr und dem anschließenden Vergleich der Korngrößenverteilungen vor und nach der Beanspruchung. Die Granulate erfahren schon bei 100 Umdrehungen in einer Sturzapparatur (s. Abbildung 6.5) eine ausreichend hohe mechanische Beanspruchung, die durch den Einsatz kleiner Granulatmengen in dem Sturzrohr noch intensiviert wurde. Eine Dämpfung der auf den Boden auftreffenden Partikel durch andere Körner wird dadurch minimiert.



**Abb. 6.5:**  
Sturzapparatur zur Bestimmung der  
Abriebfestigkeit von Granulaten

Zum Nachweis der mechanischen Beständigkeit ist auch der sogenannte *Drucktopftest* geeignet, der Aufschluss über das Verhalten der Granulate im Belastungszustand geben kann. Den schematischen Aufbau der für die Bestimmung der Druckfestigkeit der Granulate verwendeten Prüfapparatur zeigt die Abbildung 6.6.



**Abb. 6.6:** Drucktopf zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Granulaten

In einen Metallzylinder mit einem Durchmesser von  $d = 57 \text{ mm}$  und einer Höhe von  $h = 57 \text{ mm}$  wird das zu untersuchende Granulat eingefüllt. Die Schüttung schließt bündig mit der Oberkante des Zylinders ab. Auf den Zylinder wird der Stempel einer Prüfpresse aufgesetzt. Im Anschluss daran erfolgt die Belastung der Granulatschüttung, indem der Prüfstempel mit einer definierten Geschwindigkeit nach unten fährt und das Granulat zusammendrückt. Wenn der eingestellte Pressdruck (z.B.  $p = 1 \text{ MPa}$ ) erreicht ist, wird das Material automatisch entlastet und der Prüfstempel wieder nach oben gefahren. Nach dieser kurzzeitigen, intensiven Druckbeanspruchung wurde das verdichtete Material auf Veränderungen der Partikelfinheit überprüft. Dies erfolgt durch die erneute Bestimmung der Korngrößenverteilung.

Trotz intensiver und häufiger Belastungsfolge im Sturzrohr entstand bei den untersuchten Granulaten kaum Abrieb. Das beweisen z.B. die mittleren Korngrößen der beanspruchten Granulate (s. Tabelle 6.2). Noch deutlicher wird die hohe Abriebfestigkeit der Granulate beim Vergleich der Korngrößenverteilungen nach der mechanischen Beanspruchung im Sturzrohr mit den Korngrößenverteilungen im Ausgangszustand. Für einzelne Granulate ist dieser Vergleich aus den Diagrammen in den Anlagen 3 a bis d zu entnehmen. Dort wird erkennbar, dass Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit größer werdendem Löschkalkanteil stärker der Bildung von Abrieb bei mechanischer Beanspruchung unterliegen. Dies lässt sich mit den Verfestigungen und Verhärtungen der Kohlestruktur beim Trocknungsprozess begründen. In der aktivierten Rohbraunkohle finden Umordnungs- und Einordnungsvorgän-

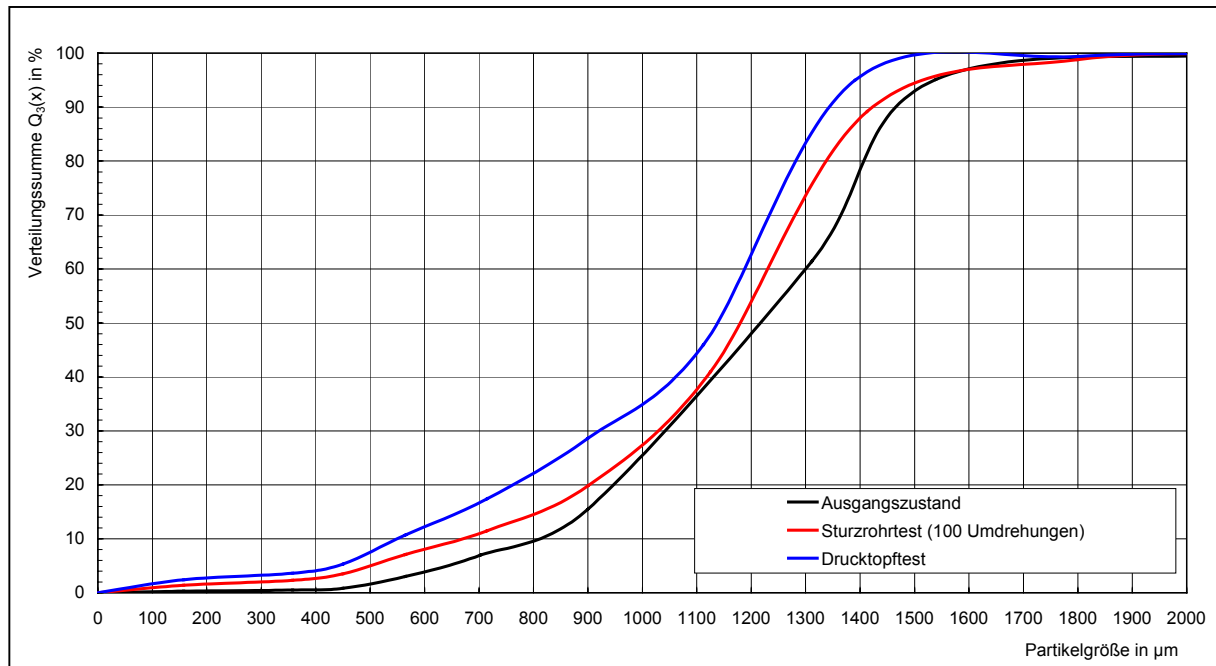
ge statt, die zu einer irreversibel verfestigten Struktur des Granulates führen. Befindet sich in der aktivierten Kohlematrix ein zusätzlicher Stoff, wie z.B. der Löschkalk, so kann nicht nur eine Anlagerung der Ca – Atome an den reaktiven Zentren der Rohkohle und somit die Ab-sättigung freier Bindungspotenziale erfolgen, sondern wird außerdem durch die Behinde-rung der Kornschumpfung während der Trocknung eine Lockerung der entstehenden Struk-tur bewirkt. Die Kohlebestandteile können untereinander nur weniger stabile Verbunde aus-bilden, die bei intensiver mechanischer Beanspruchung leichter aufgebrochen werden kön-nen. Gerade bei besonders hohen Löschkalkanteilen von 40 Ma.-% trägt dieser zu einer starken Auflockerung der Granulatstruktur bei.

**Tabelle 6.2:** Veränderung der Partikelfinheit nach mechanischer Beanspruchung der Granulate im Sturzrohr und im Drucktopf

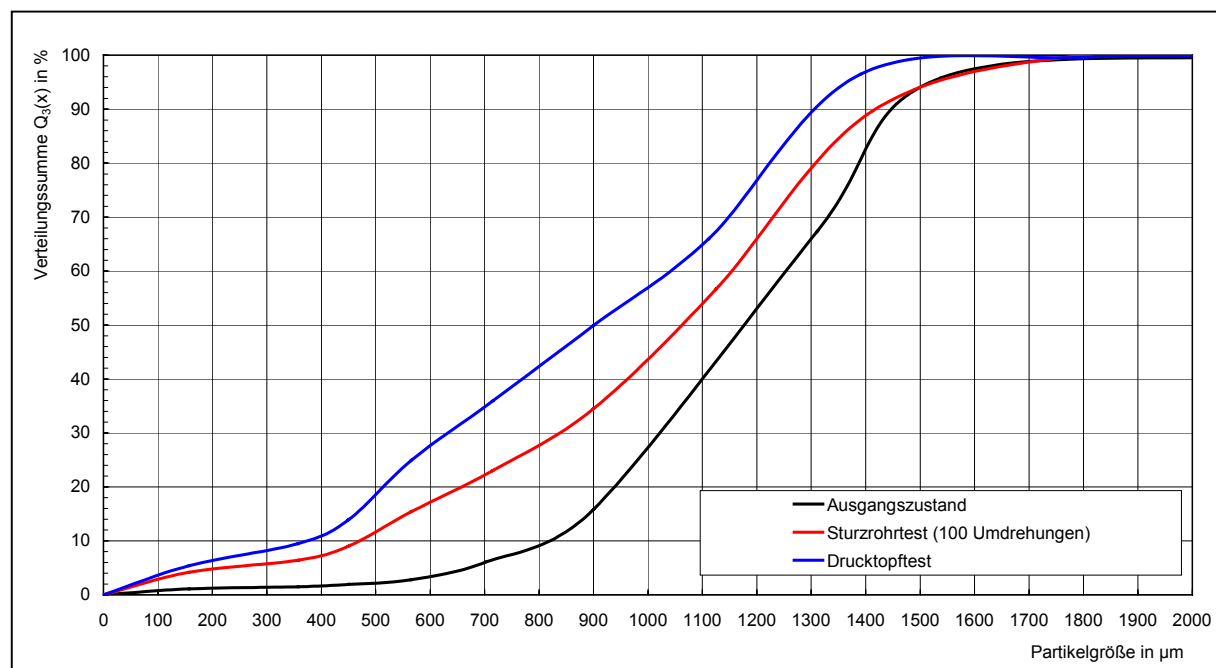
Bez.	Löschkalk- gehalt $a_{LK}$ in Ma.-%	Bestimmung der mittleren Korngrößen $x_m$ in mm		
		im Ausgangszustand	nach 100 Umdrehungen im Sturzrohr	nach dem Drucktopftest
<b>G1</b>	0	1,22	1,15	1,19
<b>G6</b>	20	1,38	1,14	0,99
<b>G7</b>	40	1,16	1,10	0,95
<b>G13</b>	15	1,24	1,07	1,16
<b>G14</b>	15	1,02	0,91	0,82
<b>G15</b>	20	1,38	1,35	1,29
<b>G17</b>	15	1,11	1,05	0,98
<b>G18</b>	20	1,26	1,07	0,91
<b>G19</b>	20	1,33	1,05	0,88
<b>G20</b>	20	1,28	1,27	1,18

An einem Beispiel für ein Braunkohlengranulat, das 20 Ma.-% Löschkalk enthält (G20), soll dessen hohe Abriebfestigkeit demonstriert werden (s. Abbildung 6.7).

Neben dem Löschkalkgehalt ist für die Ausbildung einer besonders festen und beständigen Granulatstruktur auch die Zerkleinerung der für die Granulierung verwendeten Rohkohle von Bedeutung. Das in der Abbildung 6.7 dargestellte Granulat G20 wurde auf der Basis einer Rohkohle (Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm), die mit einem 0,3 mm – Austragssieb in der Schlagnasenmühle zerkleinert wurde, hergestellt. In der Fraktion 0 bis 1 mm reichern sich Rohkohlebestandteile mit besonders guten Agglomerationseigenschaften an. Außerdem wird durch zusätzliche Zerkleinerung auf eine hohe Feinheit von  $\Delta d = 0$  bis 0,3 mm eine bindungsmäßige Aktivierung der Rohkohle bewirkt.



**Abb. 6.7:** Korngrößenverteilung eines Braunkohlen – Löschkalk – Granulates mit  $a_{LK} = 20 \text{ Ma.-%}$  in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart (G 20, verwendete Rohkohle: Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,3 \text{ mm}$ )



**Abb. 6.8:** Korngrößenverteilung eines Braunkohlen – Löschkalk – Granulates mit  $a_{LK} = 20 \text{ Ma.-%}$  in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart (G 6, verwendete Rohkohle: Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5 \text{ mm}$ )

Vergleicht man die Festigkeiten dieses Granulates mit dem Granulat (G6), das ebenso 20 Ma.-% Löschkalk enthält, aber aus der gesamten Rohkohle mit  $\Delta d = 0$  bis 5 mm und mit einem gröberen Austragssieb der Schlagnasenmühle von 0,5 mm entstanden ist, so werden

deutliche Unterschiede sowohl in der Abrieb- als auch in der Druckfestigkeit erkennbar (s. Abbildung 6.8).

Wie die ermittelten mittleren Korngrößen in der Tabelle 6.2 und ein Beispiel für eine Korngrößenverteilung in der Abbildung 6.7 veranschaulichen, werden die Granulatkörner auch bei der Belastung durch Druck kaum zerstört. Alle eingesetzten Granulate wurden bei der intensiven Druckbeanspruchung nur leicht ohne sichtbare Agglomerationseffekte verdichtet, ließen sich nach dem Versuch leicht aus dem Zylinder entfernen und behielten ihre lockere, körnige Struktur bei.

Dass auch bei der Beständigkeit der Granulate gegenüber Druckbelastungen eindeutige Abhängigkeiten von der chemischen Zusammensetzung, d.h. vom enthaltenen Löschkalkanteil vorliegen, ist anhand eines Vergleiches der Abbildungen 6.7 und 6.8 sowie der in der Anlage 3 zusammengestellten Diagramme nachzuvollziehen.

Für den Einsatz der Granulate in einem Festbettadsorber ist die Beständigkeit gegenüber hohen Druckbelastungen eine ausschlaggebende Kenngröße. In Schüttungen mit deutlich größeren Abmessungen, als diese in Laborversuchen eingesetzt werden, werden gerade die Granulatschichten im unteren Bereich durch das Eigengewicht des Sorptionsmittels über einen langen Zeitraum auf Druck belastet. Auch in diesem Belastungsfall dürfen keine Veränderungen hinsichtlich der Partikelfinheit auftreten. Weder Verdichtungen und Verfestigungen noch Zerfallserscheinungen dürfen die Durchströmbarkeit des Festbettes gefährden.

#### *Wasserbeständigkeit der Granulate*

Um die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate auf ihre Beständigkeit gegenüber Wasser zu untersuchen, wurden Wässerungsversuche über einen Zeitraum von 6 h durchgeführt. Schon während dieses Zeitraumes konnten Veränderungen festgestellt werden. Braunkohlengranulate, die keinen oder nur geringe Löschkalkmengen bis  $a_{LK} \approx 15 \text{ Ma.-%}$  enthalten, bewirken keine Verfärbungen im Wasser. Mit steigendem Löschkalkgehalt wird dieser mehr und mehr aus der Braunkohlenmatrix herausgelöst, was an einer zunehmenden milchigen Eintrübung des Wassers zu erkennen war. Es ist davon auszugehen, dass Calciumionen in Lösung gehen und feinste Kohlepartikel, die in Anwesenheit hoher Löschkalkmengen weniger fest in den Verband integriert sind, abgelöst werden. Eine Veränderung des pH – Wertes konnte mit Indikatoren ebenfalls nachgewiesen werden.

Des Weiteren hat der Löschkalkanteil Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Granulate. Während reine bzw. löschkalkarme Braunkohlengranulate nur schwer benetzbar sind und auch über einen langen Versuchszeitraum auf der Wasseroberfläche schwimmen, setzen sich Braunkohlengranulate mit höheren Löschkalkgehalten schnell ab.



Die hydrophoben Eigenschaften des Braunkohlengranulates sind in der Technologie der Herstellung begründet. Während des Trocknungsprozesses finden Verfestigungen und Verschmelzungen in der Kohlesubstanz statt, die nicht nur irreversibel sind, sondern ein Eindringen des Wassers in die Kohlestruktur verhindern und somit den hydrophoben Charakter der Granulate ausmachen. Bei der Einlagerung von bis zu 40 Ma.-% Löschkalk in der Braunkohlenmatrix können die Verfestigungsprozesse zwischen den Kohlepartikeln nicht so effektiv stattfinden, was eine leichtere Zugänglichkeit für das Wasser zur Folge hat. Die Granulatstruktur ist jedoch so stabil, dass lediglich einzelne Partikel oder Ca – Ionen herausgelöst werden. Auch über einen langen Versuchszeitraum bleibt die körnige, lockere Granulatstruktur vollständig erhalten. Diese Eigenschaft trägt mit dazu bei, den Einsatz der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate als Adsorbentien zu ermöglichen. Gerade in der Rauchgasreinigung werden neben dem Schadgas auch im Rauchgasstrom enthaltene Wasserdampfmenge von den Sorbentien aufgenommen. Dabei dürfen keine Zerfalls- oder Auflöseerscheinungen auftreten. Eine stabile, durchströmbare Schüttung muss auch in Anwesenheit des Wassers gewährleistet bleiben.

#### *Spezifische Oberfläche der Granulate*

Traditionelle, auf dem Weg der thermischen Aktivierung hergestellte Adsorbentien besitzen hohe spezifische Oberflächen, an denen die Abscheidung von Schadstoffen hauptsächlich durch adsorptive Anlagerung erfolgt. Der Adsorptionsvorgang ist vollständig abhängig von der Porenstruktur sowie der äußeren und vor allem inneren Oberfläche des eingesetzten Adsorbens. Aus diesem Grund besteht das Bestreben, immer leistungsfähigere Sorbentien mit immer größeren Oberflächen durch zumeist thermische Aktivierungsmethoden herzustellen.

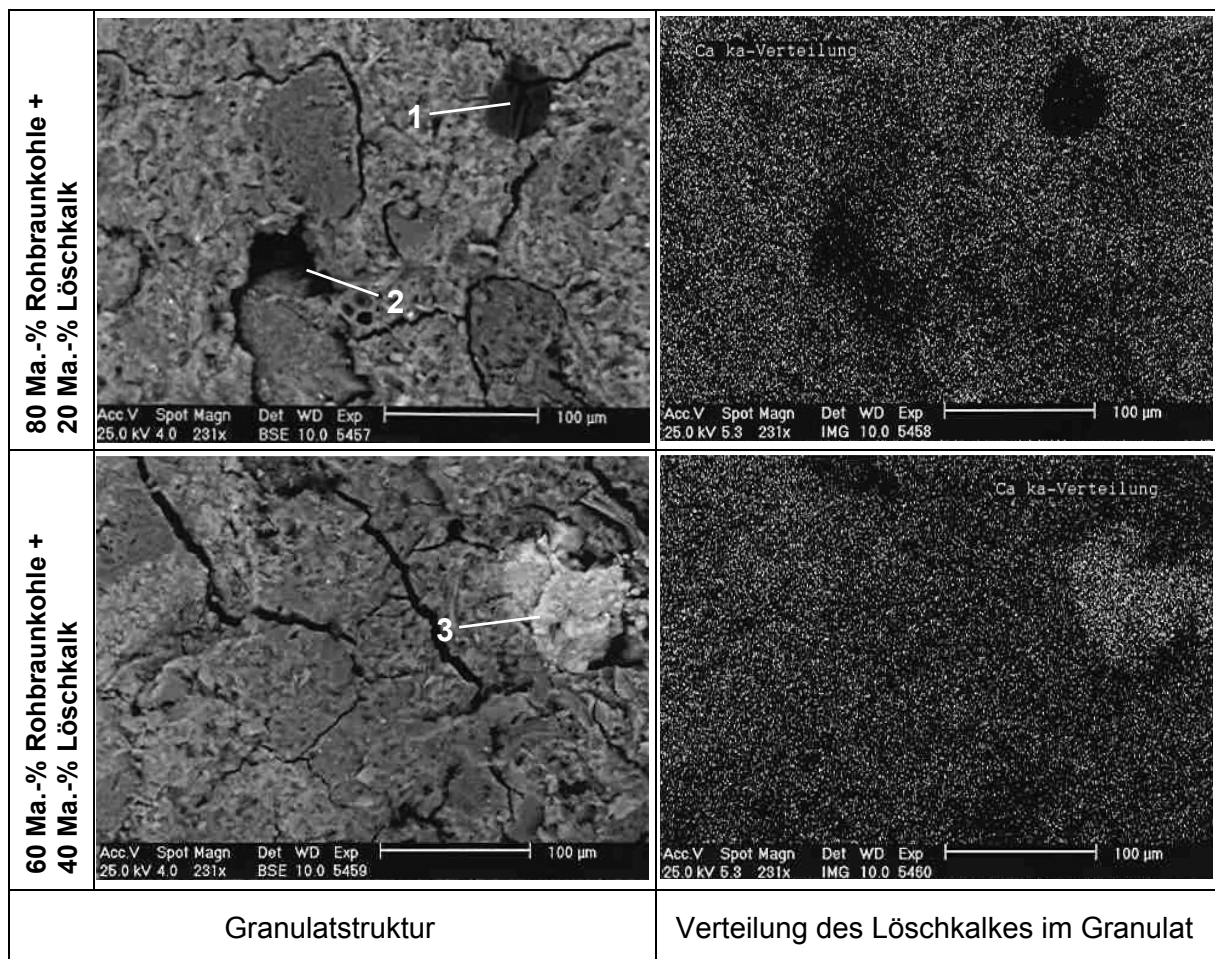
Auch die Herstellung sehr feinkörniger Granulate hat eigentlich die Gewinnung hoher äußerer und vor allem innerer Oberflächen und somit großer Kontaktflächen zwischen dem Schadstoff und dem Sorbens zum Ziel. Aufgrund einer deutlich geringeren Porosität gegenüber z.B. Aktivkohlen oder Herdofenkoxen gelingt dies jedoch nur bedingt. Für den angestrebten Abscheideprozess, der vorrangig auf der chemischen Einbindung von Schwefeldioxid durch den Löschkalk erfolgen soll, ist eine hohe spezifische Oberfläche in den Größenordnungen, wie sie für Aktivkohlen notwendig sind, nicht zwingend erforderlich. Die Adsorption von Gasmolekülen stellt bei der SO<sub>2</sub> - Aufnahme mit löschkalkhaltigen Granulaten nur einen Zwischenschritt auf dem Weg zur chemischen Umwandlungsreaktion dar. Hohe Abscheideerfolge sind aus diesem Grund von den Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten zu erwarten, auch wenn, wie die Tabelle 6.1 belegt, die spezifischen Oberflächen im Vergleich zu einem herkömmlichen Adsorbens sehr gering sind.

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen erfolgte nach der BET – Methode.

*Löschkalkverteilung in den Granulaten*

Viel wichtiger für die Einbindung des Schwefeldioxids ist eine homogene Verteilung des in der Braunkohlenmatrix eingebetteten Löschkalkes, die eine möglichst vollständige und schnelle Zugänglichkeit für die SO<sub>2</sub> – Moleküle bzw. die schweflige Säure gewährleisten soll. Ein weitverzweigtes, enges Porensystem könnte dem schnellen Abscheidungsprozess eher noch entgegenwirken, indem die Diffusionswege für das H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – haltige Wasser an die reaktiven Löschkalkpartikel noch verlängert würden.

Dass mit dem beschriebenen Granulierverfahren eine optimale Dispergierung des Löschkalkes in der Trägersubstanz Braunkohle erreicht wurde, bestätigen die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die Abbildung 6.9 zeigt sowohl die innere Struktur der Granulatpartikel, die 20 bzw. 40 Ma.-% Löschkalk enthalten, als auch die Verteilung des Löschkalkes in der Braunkohle. Eine durchgängig homogene Dispergierung von 20 Ma.-% Löschkalk in der Matrix wird erkennbar. Einzelne Inhomogenitäten sind auf gröbere Kohlepartikel (1), Luftporenschlüsse (2) oder körnige Mineralstoffe zurückzuführen, die in dieser Darstellung im Querschnitt abgebildet sind.



**Abb. 6.9:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von löschkalkhaltigen Braunkohlengranulaten

Auch höhere Löschkalkanteile können nach dem Granulierverfahren gleichmäßig in der Braunkohle eingebettet werden. Einzelne „Löschkalknester“ (3) treten nur selten und ausschließlich bei der Zugabe des Löschkalkes als Pulver auf. Die vorherige Dispergierung des Löschkalkes im Wasser wirkt sich auch bei höheren Löschkalkgehalten positiv auf dessen Verteilung aus. Dieser Effekt konnte schon bei der Herstellung von Faserstoffen aus Braunkohlenxylit und Löschkalk festgestellt werden.

#### *Zündtemperatur der Granulate*

Das Zündverhalten von Sorbentien spielt vor allem aus sicherheitstechnischen Gründen eine große Rolle beim Einsatz in der Rauchgasreinigung. Hohe Gastemperaturen bewirken eine schnelle Austrocknung und Erwärmung der Sorptionsstoffe und können im Extremfall je nach Anteil der flüchtigen Bestandteile im Material auch zu dessen Entzündung führen. Dass der Anteil der leichtflüchtigen Bestandteile in den löschkalkhaltigen Braunkohlengranulaten deutlich höher ist als bei Aktivkohlen oder Herdofenkoxen, die thermisch vorbehandelt wurden, ist bekannt und macht den Einsatz in einem heißen Rauchgas eher unwahrscheinlich. Eine Kühlung der Rauchgase wird in jedem Fall erforderlich sein. Um die Einsatzmöglichkeiten der Braunkohlengranulate bei der Gasreinigung besser abschätzen zu können, war es erforderlich, die Zündtemperaturen für diese Einsatzstoffe zu bestimmen.

Zur Charakterisierung des Entzündungsverhaltens wurden eine Reihe von Untersuchungsmethoden entwickelt, die sich jedoch meist auf die Bedingungen bei der Lagerung und dem Transport brennbarer Stäube beziehen (z.B. Warmlagerungsversuche und Bestimmung der Brennzahl entsprechend der VDI – Richtlinie 2263). In der Tabelle 6.3 sind nach diesem Verfahren ermittelte Kenngrößen für verschiedene Kohlenstoffadsorbentien, die als Vergleichsbasis dienen sollen, enthalten. Die Eignung dieser Untersuchungsmethoden für die sicherheitstechnische Bewertung von Kohlenstoffadsorbentien für den Einsatz in durchströmten Festbett- bzw. Wanderbett – Adsorbern unter Berücksichtigung der damit verbundenen veränderten Wärme- und Stofftransportbedingungen ist nicht nachgewiesen.

Es wurde für die Beschreibung des Zündverhaltens der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate die von HEDDEN und WILHELM weiterentwickelte Zündpunktbestimmungsmethode von BUNTE genutzt. Dabei findet die lineare Aufheizung einer luftdurchströmten Schüttung bis zur Entzündung statt. Dieses Bestimmungsverfahren wird aufgrund der reproduzierbaren Ergebnisse und der Einstellung praxisrelevanter Bedingungen als sehr aussagefähig erachtet.[66]

Eine Probeschüttung von 30 ml wird mit einem trockenen Luftstrom von 200 l<sub>i.N.tr</sub>/h durchströmt. Die Durchströmungsgeschwindigkeit des Gasstromes beträgt 0,1 m/s. Es findet die Aufheizung der Sorbensschüttung mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min statt. Der Temperaturverlauf wird sowohl in der Schüttung (Sorbenstemperatur) als auch im anströ-

menden Luftstrom (Gastemperatur) aufgezeichnet. Die Temperatur, bei der in der Sorbensschüttung eine Vervielfachung des Temperaturanstieges infolge der Entzündung zu verzeichnen ist, wird als *Zündpunkt* bzw. *Zündtemperatur* bezeichnet. Am Zündpunkt liegt die Gastemperatur um ca. 10 bis 20 K unterhalb der Sorbenstemperatur.

Die Tabelle 6.3 enthält die für ein Braunkohlengranulat ermittelte Zündtemperatur. Erwartungsgemäß liegt diese mit 198 °C deutlich unter den Zündtemperaturen von traditionellen Kohlenstoffadsorbentien. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass sich mit steigendem Löschkalkanteil im Granulat die Zündtemperatur erhöht.

**Tabelle 6.3:** Bestimmung des Zündpunktes für verschiedene Sorbentien

Adsorbens	Bestimmung des Zündpunktes in °C nach VDI 2263	Bestimmung des Zündpunktes in °C in der luftdurchströmten Schüttung
Herdofenkoks	367	350 - 400
Steinkohlenkoks	604	520 - 600
Braunkohlengranulat	-	198

Für den Einsatz der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate in der Rauchgasreinigung bedeutet eine niedrige Zündtemperatur, dass deren Anwendung weitestgehend auf die Schadstoffabscheidung aus gekühlten Rauchgasströmen beschränkt ist. Auch um die vollständige Ausnutzung des Abscheidepotenzials des in den Granulaten eingebetteten Löschkalkes zu erreichen, sind starke Temperaturerhöhungen zu vermeiden. Es muss der Austrocknung der Granulatschüttungen vorgebeugt werden, um die angestrebte chemische Umsetzung des Löschkalkes nicht zu behindern. Der Einfluss der Granulatfeuchte auf die erreichbaren Abscheideergebnisse wird im Abschnitt 6.4.4.5. detaillierter beschrieben.

#### 6.4. Einsatz der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate als Sorptionsstoffe

##### 6.4.1. Beschreibung der Versuchsanlage

Um das Sorptionsvermögen der Braunkohlen - Löschkalk – Granulate gegenüber Schwefeldioxid zu untersuchen, wurden diese analog zu den Sorptionsversuchen mit Faserstoffen in einem Festbettadsorber als Schüttung eingesetzt und deren  $\text{SO}_2$  – Aufnahmevermögen bestimmt. Es kam dabei ebenfalls die in den Abschnitten 4.3.1. und 5.4.1 beschriebene Versuchsanlage LABODEST 300 S der Firma FISCHER Labor- und Verfahrenstechnik GmbH, Meckenheim bei Bonn, zum Einsatz. Der Aufbau und die Funktionsweise der einzelnen Anlagenteile wurden dort ausführlich vorgestellt. Aus der Abbildung 5.9 ist der schematische Aufbau der Versuchsanlage zu entnehmen.

Kernstück der Versuchsanlage stellt der Festbettadsorber dar, der die Sorbensschüttung enthält und in dem die Kontaktierung von Gas- und fester Phase sowie die  $\text{SO}_2$  – Abscheidung stattfinden. Das eingesetzte Sorbens wird mit einem Gasstrom mit bekannter Schadgaskonzentration durchströmt. Die Homogenität der Anströmung wird durch den Einsatz einer Glasfritte gewährleistet, die gleichzeitig als Auflagefläche fungiert. Es wurde mit einem Glaszylinder gearbeitet, der einen Durchmesser von  $d_{\text{Ads}} = 35$  mm aufweist, bis zu einer Füllhöhe von  $h_{\text{Ads}} = 450$  bis 470 mm befüllt und mit einem maximalen Gasdurchsatz von  $\dot{V} = 270$  l/h durchströmt werden kann. Darüber hinaus bestand die Möglichkeit, eine Beheizung des Adsorbers über einen mit Silikonöl gefüllten Mantel vorzunehmen. Damit wurde die Versuchsdurchführung bei höheren Temperaturen realisierbar. [58], [59]

Entgegen den Ausführungen im Abschnitt 4.3.1. wurde bei den mit den Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten durchgeführten Versuchsreihen zur Analyse des aus dem Adsorber austretenden Gasstromes nicht nur ein NDIR – Photometer vom Typ URAS 10 E der Firma HARTMANN & BRAUN verwendet, sondern es stand zu Beginn der Versuche nur eine Wärmeleitfähigkeitsmesszelle als Detektor für die Gaskonzentrationen zur Verfügung. Das Messprinzip dieses Detektors beruht auf der Differenz der Wärmeleitfähigkeit eines reinen Trägergasstromes (Luft) und eines mit dem Adsorptiv beladenen Gasstromes. Die unterschiedliche Wärmeableitung der beiden Gasströme wurde als Potenzialdifferenz vom Messgerät ausgegeben und in eine Gaskonzentration umgewandelt. Der Vorteil dieser Messtechnik ist die Anwendbarkeit auf die verschiedensten Gaskomponenten unabhängig von deren optischen Eigenschaften. Als nachteilig hat sich jedoch herausgestellt, dass repräsentierbare Ergebnisse nur dann erzielt werden, wenn die Adsorptivkonzentration im Gasstrom sehr hoch ist, und dass die Wärmeleitfähigkeitszelle sehr anfällig gegenüber Gasstromschwankungen und hohen Turbulenzen im Messgasstrom ist.

Es hat sich später die IR - Messung des aus dem Adsorber austretenden Gasstromes besser bewährt. Diese Messmethode war jedoch ausschließlich für die  $\text{SO}_2$  – Messung und nur für geringere Adsorptivkonzentrationen (bis 5000 ppm) anwendbar.

#### 6.4.2. Versuchsdurchführung

Die Durchströmung der Sorbensschüttungen im Festbett erfolgte mit einem Luftvolumenstrom von  $\dot{V}_L = 130 \text{ l/h}$ . Bei einem Adsorberdurchmesser von  $d_{\text{Ads}} = 35 \text{ mm}$  ergibt sich eine Flächenbelastung von  $F_{\text{Ads}} = 135 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Der Luftvolumenstrom wurde in dieser Größenordnung festgelegt, da bei diesem Gasdurchsatz eine optimale Durchströmung der Sorbentien noch garantiert ist, ohne dass Aufwirbelungen oder gar der Austrag von feinen Feststoffteilchen aus dem Adsorber auftreten. Darüber hinaus hat die Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases durch den Adsorber einen entscheidenden Einfluss auf die Kontaktzeit zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Es muss eine ausreichende Verweilzeit des  $\text{SO}_2$  in der Sorbensschüttung gewährleistet werden, um die Abscheidung, die erwartungsgemäß auf der chemischen Umsetzung des Löschkalkes mit dem  $\text{SO}_2$  bzw. der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zum Calciumsulfit oder – sulfat beruht, zu ermöglichen. In den durchgeführten Untersuchungen lag die Durchströmungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Gaskonzentration in einem Bereich von  $v = 0,0377$  bis  $v = 0,0380 \text{ m/s}$ . Die eingesetzten Sorptionsstoffe bildeten im Adsorber eine homogene, kompakte Schüttung. Es kann von einer idealen Umströmung der Granulate und damit von einer vorteilhaften Kontaktierung zwischen dem abzuscheidenden Schwefeldioxid und der Aufnehmerphase Löschkalk ausgegangen werden.

Folgende Versuchsparameter wurden variiert, um deren Einfluss auf das Sorptionsvermögen der einzelnen Granulate zu untersuchen:

##### *Schwefeldioxidkonzentration*

Es ist zu erwarten, dass die Schwefeldioxidkonzentration des durch das Sorbens strömenden Gasstromes einen bedeutenden Einfluss auf dessen Abscheideleistung hat. Es verändern sich mit zunehmender  $\text{SO}_2$  – Konzentration nicht nur die Strömungsverhältnisse in der Sorbensschüttung, sondern es werden auch die ablaufenden chemischen Umwandlungsprozesse von der abzuscheidenden  $\text{SO}_2$  – Menge beeinflusst. Um diese Abhängigkeiten zu untersuchen wurden die Sorptionsversuche mit  $\text{SO}_2$  - Konzentrationen von 1000 ppm, 4000 ppm und 11400 ppm durchgeführt. Es wurden bewusst zu Beginn der Versuchsreihen sehr hohe  $\text{SO}_2$  – Anteile im Gasstrom eingestellt, da diese mit der vorhandenen Messtechnik (Wärmeleitfähigkeitsmesszelle) besser detektiert werden konnten. Die Verringerung der  $\text{SO}_2$  – Konzentration auf 4000 bzw. 1000 ppm erfolgte aus dem Grund, dass mit dem IR – Betriebsphotometer ausschließlich Konzentrationen bis 5000 ppm messbar waren und um eine Übertragung der Messergebnisse auf technische Rauchgasreinigungsprozesse, bei denen die Schwefeldioxidkonzentrationen in niedrigeren Größenordnungen liegen, zu ermöglichen.

### *Sorptionstemperatur*

Wie schon beim Einsatz der Faserstoffe im Festbettadsorber wurden auch die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate zum größten Teil bei einer Sorptionstemperatur von  $T_S \approx 25^\circ\text{C}$  auf ihr Aufnahmevermögen gegenüber Schwefeldioxid untersucht.

Um die Abhängigkeit des Abscheideerfolges von der Temperatur im Adsorber zu untersuchen, wurde eine Temperaturerhöhung in der Sorbensschüttung durch einen mit Silikonöl gefüllten Heizmantel um den Adsorber erreicht. Es war mit diesem Heizmantel nicht möglich, eine über den gesamten Sorptionsversuch konstante Temperatur auf hohem Niveau im Sorbens einzustellen. Die in der Schüttung gemessene Temperatur erhöht sich während des Versuches stetig bis auf Werte von  $T_S = 75 - 90^\circ\text{C}$ . Die Temperaturerhöhung ist in starkem Maße von der Versuchsdauer abhängig. Höhere Temperaturen als  $T_S = 90^\circ\text{C}$  konnten unter den gegebenen apparativen Bedingungen nicht eingestellt werden. Trotzdem erwies sich diese Methode als praktikable Möglichkeit, die Versuchsbedingungen, unter denen die eingesetzten Braunkohlen – Löschkalk – Granulate eine  $\text{SO}_2$ -Abscheidung bewirken sollen, den Einsatzbedingungen bei der Reinigung heißer Rauchgasströme anzunähern. Die Einstellung der erhöhten Sorptionstemperaturen erfolgte für ausgewählte Sorbentien.

### *Feuchtegehalt der Sorbensschüttung*

Es ist bekannt, dass die chemische Fixierung des  $\text{SO}_2$  durch Umwandlung des Löschkalkes zum Calciumsulfid oder –sulfat nur in Anwesenheit ausreichender Wassermengen stattfinden kann. Dieser Effekt konnte schon beim Einsatz der löschkalkhaltigen Faserstoffe nachgewiesen werden.

Um aus der Braunkohle und dem Löschkalk feste und wasserbeständige Granulate herzustellen, ist es jedoch unbedingt erforderlich, eine thermische Trocknung bis auf Wassergehalte von  $w_G \leq 15\%$  durchzuführen. Nur dann kann gewährleistet werden, dass sich durch Verfestigungsreaktionen und Aushärtungen feste Kohleverbände ausbilden, die die hohe Qualität der Braunkohlengranulate bewirken und einen Einsatz als Sorbentien ermöglichen. Die nach der Trocknung in den Granulaten enthaltenen geringen Wassermengen lassen geringe Sorptivbeladungen erwarten, da die Wassermengen für eine vollständige Umsetzung des enthaltenen Löschkalkes nicht ausreichen.

Um diese Defizite auszugleichen, wurde entweder ganz auf die Trocknung der Granulate verzichtet, keine vollständige Trocknung der Granulate durchgeführt oder eine zusätzliche Befeuchtung der in den Festbettadsorber eingesetzten Granulate vorgenommen. Die beiden ersten Verfahrensvarianten bringen jedoch einen deutlichen Verlust der Granulatqualitäten hinsichtlich der mechanischen und Wasserbeständigkeit mit sich. In diesen Fällen kamen Rohgranulate mit einem Wassergehalt von  $w_G \approx 50\%$  oder nur unvollständig getrocknete Granulate mit  $w_G = 15$  bis  $40\%$  zum Einsatz.

Eine nachträgliche Wiederbefeuchtung hat keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die Struktur der Granulate. Nach der irreversiblen Verfestigung der Rohkohlematrix kann eine Zugabe von Wasser keine Auflösung der Granulatstruktur mehr bewirken. Die Wasserzugabe erfolgte in geringen Mengen bis zum Erreichen eines oberflächenfeuchten Zustandes des Materials. Es war bei der Befeuchtung von großer Bedeutung, dass das Granulat in einem rieselfähigen und im Festbettadsorber gut durchströmbaren Zustand verbleibt. Die Ausbildung von Verklumpungen und Inhomogenitäten in der Sorbensschüttung durch zu große Wassermengen war zu vermeiden. Es hat sich herausgestellt, dass trockene Granulate mit einem Wassergehalt von  $w_G = 7$  bis 15 % bis auf einen Wassergehalt von  $w_B \approx 40$  % wiederbefeuchtet werden können, ohne dass Einschränkungen im Durchströmungsverhalten gemacht werden müssen. Das zusätzlich aufgebrachte Wasser befindet sich in den Granulatporen und an der äußeren Oberfläche der Granulatkörner, und kann somit schnell wieder abgetrocknet werden.

Eine weitere Möglichkeit, dem chemischen Umwandlungsprozess ausreichende Wassermengen zuzuführen, bestand darin, den in den Adsorber eingeleiteten Gasstrom vorher zu befeuchten. Zu diesem Zweck wurde dieser durch einen mit Wasser gefüllten Behälter geleitet und bei einer Umgebungstemperatur von  $T \approx 25^\circ\text{C}$  mit Wasser gesättigt. Ob die somit in den Sorptionsprozess eingebrachte Feuchtemenge eine vollständige Umsetzung des Löschkalkes bewirken kann, sollte untersucht werden. Diese Variante wurde nur bei der Sorption bei Raumtemperatur ( $T_S = 25^\circ\text{C}$ ) und nur in ausgewählten Versuchen angewandt. Die Sättigung des Gasstromes mit größeren Wassermengen bei erhöhten Gastemperaturen war nicht möglich, da eine entsprechende Isolation aller Gasleitungen nicht realisiert werden konnte. Darüber hinaus tritt in verstärktem Maße eine Korrosion der Gasleitungen bei der Durchströmung eines feuchten Gasstromes mit hohen  $\text{SO}_2$  – Konzentrationen auf. Aus technischen Gründen wurde die Anwendung eines befeuchteten Gasstromes auf ein Minimum begrenzt.

Das Ziel bestand darin, ein optimales Gleichgewicht zwischen Granulattrocknung und Wiederbefeuchtung zu ermitteln, so dass Granulate mit hinreichend guten mechanischen Eigenschaften und gleichzeitig maximalem Sorptionsvermögen zum Einsatz kommen können.



### *Einsatzmenge des Sorbens*

Um eine generelle Vergleichbarkeit besonders der aufgenommenen Durchbruchskurven untereinander zu ermöglichen, wurden die meisten Sorptionsversuche mit einer Granulatmenge von 17,4 g Trockensubstanz durchgeführt. In Abhängigkeit vom enthaltenen Wassergehalt ergeben sich geringfügige Unterschiede in den Höhen der Sorbensschüttungen. Mit der Veränderung der in den Adsorber eingesetzten Sorbensmenge verändert sich auch die Verweilzeit des im Gasstrom enthaltenen SO<sub>2</sub> in der Schüttung und die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Gasphase und reaktivem Löschkalk. Es war zu erwarten, dass mit höherer Sorbensschüttung eine Steigerung der Sorptivbeladungen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate zu erreichen ist. Um diese Abhängigkeiten zu untersuchen, wurden die Einsatzmengen der Sorbentien in einigen Versuchen variiert.

#### 6.4.3. Versuchsauswertung

Die SO<sub>2</sub> – Konzentration des aus dem Festbettadsorber austretenden Gasstromes  $c_A$  wurde entweder im Wärmeleitfähigkeitsdetektor oder im IR – Gasanalysator bestimmt und in Form einer Durchbruchkurve in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf ließen sich nach der Gleichung (6) (s. Abschnitt 4.3.3.) die folgenden Kenngrößen ermitteln, die zur Beurteilung des Sorptionsvermögens der einzelnen Sorbentien herangezogen wurden:

- Durchbruchbeladung  $B_0$  ( $c_A = 0,01 \cdot c_E$ );
- $B_{50}$  ( $c_A = 0,5 \cdot c_E$ );
- $B_{90}$  ( $c_A = 0,9 \cdot c_E$ );
- Gesamtbeladung  $B_{100}$  ( $c_A = c_E$ ).

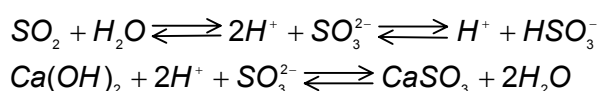
Mit der Berechnung der massebezogenen Beladung in gSO<sub>2</sub>/gTS wird die Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse gewährleistet. Es ist aber auch hier zuvor erforderlich, von der vom feuchten Granulat aufgenommenen SO<sub>2</sub> – Menge den vom Wasser sorbierten Anteil von  $1,58 \cdot 10^{-3}$  g SO<sub>2</sub>/g H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit vom Wassergehalt abzuziehen.

#### 6.4.4. Darstellung der Versuchsergebnisse

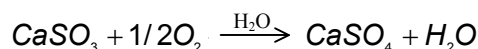
##### 6.4.4.1. Sorptionsmechanismus

Im Gegensatz zu einem traditionellen Adsorbens, wie z.B. Herdofenkoks, dem durch thermische Aktivierung eine besonders hohe spezifische Oberfläche verliehen wurde und an dem aus diesem Grund die Abscheidung von Schwefeldioxid hauptsächlich aufgrund physikalischer Anlagerung erfolgt, ist die SO<sub>2</sub> – Abscheidung mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten vorrangig durch chemische Fixierung des Schadgases zu erwarten. Der reaktive Löschkalk wurde in einer Trägermatrix homogen und fein verteilt eingebettet und soll möglichst vollständig und schnell für die abzuscheidenden SO<sub>2</sub> – Moleküle und der daraus entstandenen schwefligen Säure zugänglich sein. Die Adsorption spielt bei diesem Abscheidungsprozess eine untergeordnete Rolle. Es findet vielmehr die Lösung des SO<sub>2</sub> im vorhandenen Wasser, die Bildung von H<sup>+</sup> - und SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - Ionen und ein Transport zur reaktiven Komponente Löschkalk statt. Die anschließende Umsetzung des Schwefeldioxids mit dem Löschkalk unter Entstehung von Calciumsulfid oder eventuell von Sulfatverbindungen erfolgt nach den folgenden im Abschnitt 5.4.4.1. bereits beschriebenen Reaktionsgleichungen:

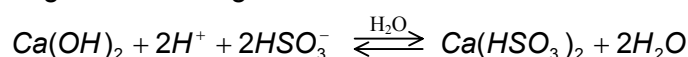
#### 4. Calciumsulfidbildung



#### 5. Calciumsulfatbildung



#### 6. Calciumhydrogensulfidbildung



Wichtige Voraussetzung für den Ablauf dieser Reaktionen ist das Vorhandensein ausreichender Wassermengen sowohl auf der Granulatoberfläche als auch im Granulat Korn. Das Wasser dient gleichzeitig als Transportmedium bei der chemischen Fixierung des SO<sub>2</sub> im Inneren der Granulat Körner. In Gegenwart des Wassers ist auch hier die Bildung des Calciumhydrogensulfids zu erwarten.

Der Nachweis über die nahezu vollständige chemische Einbindung des Schwefeldioxids im Braunkohlen – Löschkalk – Granulat kann z.B. mit Hilfe einer Schwefelbilanz erbracht werden. Die Berechnung des chemisorptiv gebundenen Schwefelgehaltes bezogen auf den sorbierten Schwefelgehalt erfolgt auch hier nach dem im Abschnitt 4.3.3.1. (Gleichung (9) bis (13)) dargestellten Algorithmus. An einem Beispiel für ein Braunkohlengranulat, das 15 Ma.-% Löschkalk enthält (G3), ist diese Berechnung nachvollziehbar (s. Tabelle 6.4).

**Tabelle 6.4:** Berechnungsbeispiel für die Schwefelbilanz der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

<b>Granulat G3</b>	
<b>Zusammensetzung:</b>	<b>85 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Fraktion 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 2$ mm <b>15 Ma.-% Löschkalk</b> (Pulver)
<b>Versuchsbedingungen:</b>	Wassergehalt des Granulates $w_G = 11,0$ % Wassergehalt des Granulates nach der Befeuchtung $w_B = 29,8$ % Masse der eingesetzten Trockensubstanz $m_{TS} = 17,4$ g  Luftvolumenstrom $V_L = 130$ l/h Schwefeldioxidkonzentration im Gasstrom $c_E = 11400$ ppm Sorptions Temperatur $T_S = 25^\circ\text{C}$
<b>Berechnung</b>	
Ausgangsschwefelgehalt des Granulates $S_0$	$S_0 = 0,57$ %
Berechnung des sorbierten Schwefelgehaltes $S_S$	$B_{100} = 0,123$ gSO <sub>2</sub> /gTS $S_S = B_{100} \cdot \frac{32\text{gS} / \text{molSO}_2}{64\text{gSO}_2 / \text{molSO}_2} \cdot 100$ $S_S = 0,123 \cdot \frac{32\text{gS} / \text{molSO}_2}{64\text{gSO}_2 / \text{molSO}_2} \cdot 100$ $S_S = 6,15$ %
Berechnung des Gesamtschwefelgehaltes $S_{\text{ges}}$	$S_{\text{ges}} = S_0 + S_S$ $S_{\text{ges}} = 0,57$ % + $6,15$ % $S_{\text{ges}} = 6,72$ %
Bestimmung des Schwefelgehaltes des Granulates nach vollständiger Sorption $S_1$	$S_1 = 6,18$ %
Berechnung des adsorptiv gebundenen Schwefelgehaltes $S_a$	$S_a = S_{\text{ges}} - S_1$ $S_a = 6,72$ % - $6,18$ % $S_a = 0,54$ %
Berechnung des chemisorptiv gebundenen Schwefelgehaltes $S_c$	$S_c = S_S - S_a$ $S_c = 6,15$ % - $0,54$ % $S_c = 5,61$ %
Berechnung des Anteils $a_c$ des chemisorptiv gebundenen Schwefels am sorbierten Schwefel	$a_c = \frac{S_c}{S_S} \cdot 100$ $a_c = \frac{5,61\%}{6,15\%} \cdot 100$ $a_c = 91,2$ %

In der Tabelle 6.5 sind die nach dem dargestellten Berechnungsmodus ermittelten maximalen chemischen Einbindungsgrade  $a_c$  für die unterschiedlichen löschkalkhaltigen Braunkohlengranulate und für den Herdofenkoks zusammengefasst. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich eindeutig nachweisen, dass das vom Braunkohlen – Löschkalk – Granulat aufgenommene Schwefeldioxid unter günstigsten Sorptionsbedingungen nahezu vollständig chemisch eingebunden werden konnte. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für die Granulate unter verschiedenen Versuchsbedingungen unterschiedlich hohe Sorptivbelastungen erreicht werden

konnten. Für die Schwefelbilanz wurde nur das jeweils beste Versuchsergebnis herangezogen, um den maximal erreichbaren chemisch fixierten Anteil des Schwefels darzustellen.

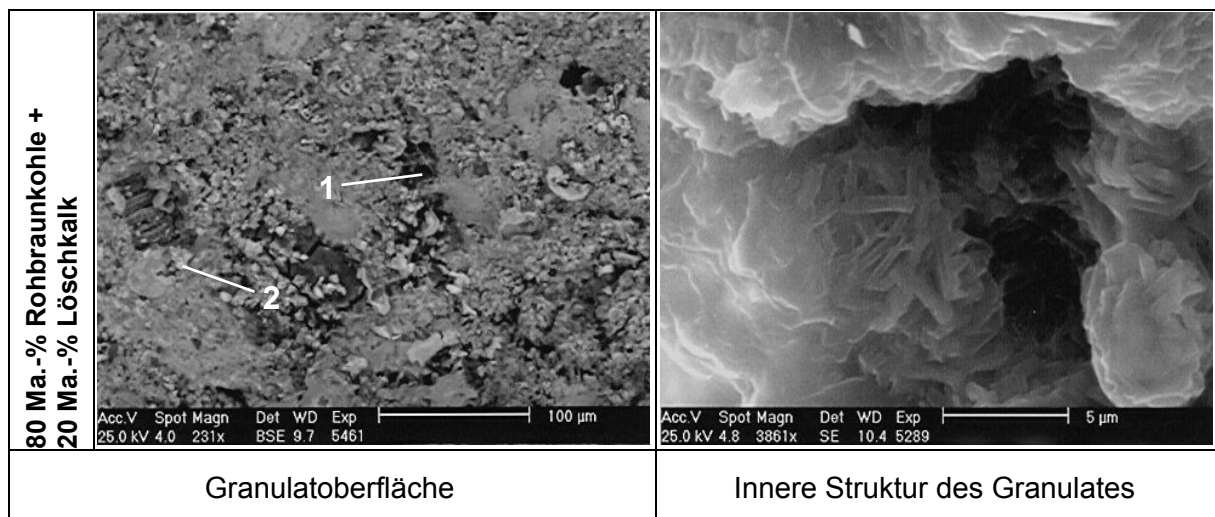
**Tabelle 6.5:** Schwefelbilanz für Braunkohlen – Löschkalk - Granulate

Bez.	Granulatherstellung				Schwefelbilanz							
	Rohkohlefraktion	Zerkleinerung in der Schlagnasenmühle ( $d_A$ in mm)	Löschkalkanteil $a_{LK}$ in %		$S_0$ in %	$B_{100}$ in gSO <sub>2</sub> /gTS	$S_S$ in %	$S_{ges}$ in %	$S_1$ in %	$S_a$ in %	$S_c$ in %	$a_c$ in %
			Zugabe als Pulver	Zugabe als Suspension								
G1	Rohkohlefraktion 0 bis 5 mm	2	0	0	0,61	0,0253	1,27	1,88	1,26	0,62	0,65	51,2
G2		2	10	0	0,52	0,0960	4,80	5,32	4,76	0,56	4,24	88,3
G3		2	15	0	0,57	0,1230	6,15	6,72	6,18	0,54	5,61	91,2
G4		4	20	0	0,43	0,1524	7,62	8,05	6,94	1,11	6,51	85,4
G5		2	20	0	0,47	0,1120	5,60	6,07	5,98	0,09	5,51	98,4
G6		0,5	20	0	0,46	0,1737	8,69	9,15	8,15	1,00	7,69	88,5
G7		2	40	0	0,41	0,0670	3,35	3,76	3,28	0,48	2,87	85,7
G8		0,5	40	0	0,39	0,1070	5,35	5,74	5,11	0,63	4,72	88,2
G9		0,5	20	5,6	0,40	0,1835	9,18	9,58	9,20	0,38	8,80	95,9
G10		0,3	20	6,7	0,43	0,2082	10,41	10,84	9,34	1,50	8,91	85,6
G11		2	0	0,5	0,58	0,0440	2,20	2,78	2,61	0,17	2,03	92,3
G12		0,5	0	7	0,53	0,1440	7,20	7,73	6,60	1,13	6,07	84,3
G13		2	0	15	0,49	0,0979	4,90	5,39	4,89	0,50	4,40	89,8
G14		0,5	0	15	0,61	0,1120	5,60	6,21	5,41	0,80	4,80	85,7
G15	0 bis 3 mm	-	20	0	0,31	0,0719	3,60	3,91	3,90	0,01	3,59	99,7
G16		-	0	7	0,60	0,0747	3,74	4,34	3,87	0,47	3,27	87,4
G17		-	0	15	0,52	0,0699	3,50	4,02	3,62	0,40	3,10	88,6
G18	0 bis 1 mm	-	20	0	0,41	0,1130	5,65	6,06	5,90	0,16	5,49	97,2
G19		0,5	20	0	0,39	0,1841	9,21	9,60	8,77	0,83	8,38	91,0
G20		0,3	20	0	0,40	0,0640	3,20	3,60	3,51	0,09	3,11	97,2
G21		0,5	30	0	0,37	0,1514	7,57	7,94	6,81	0,37	7,20	95,1
G22		-	20	5,6	0,41	0,1918	9,59	10,00	8,24	1,76	6,83	71,2
K		-	-	-	0,84	0,0705	3,53	4,37	3,60	0,77	2,76	78,2

Im Gegensatz zu den löschkalkhaltigen Faserstoffen ergeben sich bei der Schwefelbilanz für die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate sehr hohe chemische Schwefeleinbindungsgrade  $a_c$  in einem Bereich von 71,2 bis 99,7 %.

Diese sind auf die gegenüber der Sorption mit Faserstoffen veränderten Sorptionsbedingungen zurückzuführen. Die löschkalkhaltigen Granulate kommen, um maximale  $SO_2$  – Beladungen zu erreichen, mit einem Wassergehalt von  $w_B = 30$  bis 45 % zum Einsatz. Da dieser deutlich geringer ist als bei den Faserstoffen ( $w_B = 50$  bis 60 %), wird die Bildung von Calciumhydrogensulfit reduziert. Mit fortschreitendem Sorptionsprozess findet außerdem die Austrocknung der Granulatschüttung statt, die einer übermäßige Bildung dieses Reaktionsproduktes entgegenwirkt. Nach der vollständigen Beladung der Granulate beträgt deren Wassergehalt nur noch 10 bis 20 %. Bei der anschließenden Trocknung findet die mit der Gleichung (19) beschriebene Zersetzung des  $Ca(HSO_3)_2$  nur noch in deutlich reduziertem Maße statt. Die entweichenden  $SO_2$  – Mengen sind gering, was zu hohen Schwefelgehalten  $S_1$  führt. Die Umsetzung des Löschkalkes findet demzufolge nahezu vollständig zum bei 100°C stabilen Calciumsulfit statt.

Der beschriebene Sorptionsmechanismus lässt sich nicht nur rein rechnerisch, sondern auch durch Aufnahmen der beladenen Granulate unter dem Rasterelektronenmikroskop nachweisen. Die Abbildung 6.10 zeigt an einem Beispiel (G19), dass schon an den Oberflächen der beladenen Granulate die Anlagerungen der bei der Sorption entstandenen Reaktionsprodukte deutlich erkennbar sind. Es wird unter dem Rasterelektronenmikroskop aber auch die Bildung von  $CaSO_3 \times \frac{1}{2} H_2O$ , das in den Poren des Granulates nadelförmig auskristallisiert, bestätigt.

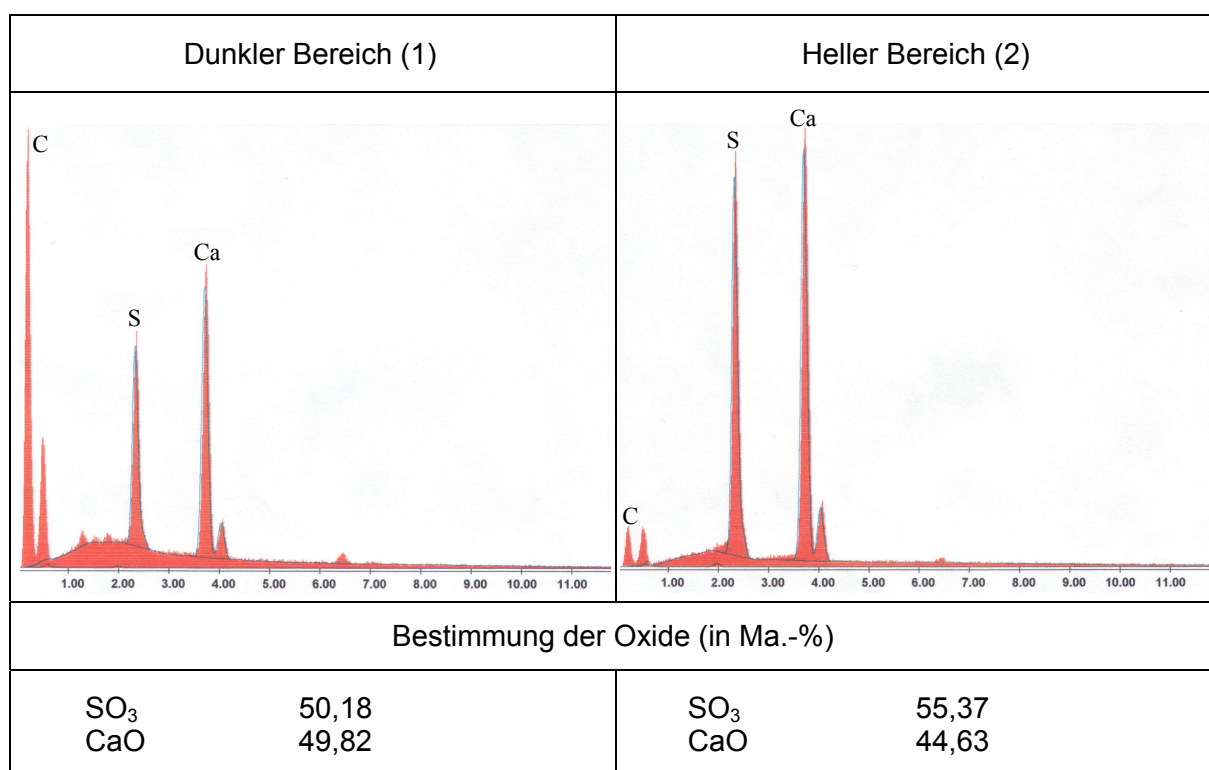


**Abb. 6.10:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von einem löschkalkhaltigen Braunkohlengranulaten nach der Sorption von Schwefeldioxid

Es wurden mit Hilfe einer energiedispersiven Elektronenstrahl – Mikroanalyse (Analysegerät: EDAX DX 4) die Zusammensetzungen der in der Abbildung erkennbaren dunklen (1) und hellen (2) Bereiche bestimmt. Außer dem Kohlenstoff der Granulatgrundsubstanz, der in

den dunkleren Bereichen (1) dominiert, wurden in beiden Bereichen Schwefel- und Calciumverbindungen detektiert. Wobei die Höhe der Peaks in den Diagrammen (s. Abbildung 6.11) noch keinen eindeutigen Schluss über die mengenmäßigen Verteilungen der einzelnen Elemente zulässt. Die Masseanteile der Oxide der Elemente Schwefel und Calcium wurden anschließend berechnet und diese unterscheiden sich in den einzelnen Bereichen geringfügig.

Dieses Analyseverfahren gibt jedoch keinen Aufschluss über die Art der bei der chemischen Umwandlung des Löschkalkes entstandenen Schwefel- und Calciumverbindungen. Es kann anhand dieser Ergebnisse, die in der Abbildung 6.11 dargestellt sind, die Entstehung von Calciumsulfid oder –sulfat vorerst nur vermutet werden.

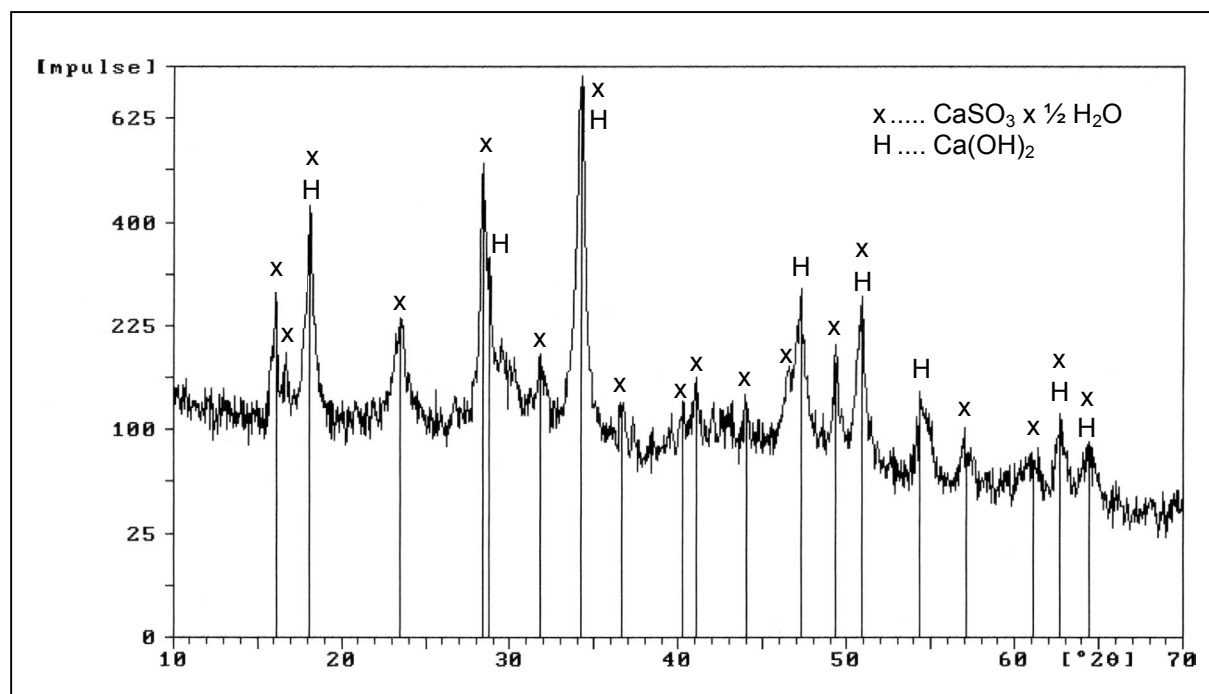


**Abb. 6.11:** Ergebnisse der energiedispersiven Elektronenstrahl – Mikroanalyse (EDAX DX 4) für ein löschkalkhaltiges Braunkohlengranulat (G19) nach der Sorption von Schwefeldioxid

Mit Hilfe einer Röntgenbeugungsanalyse wurde die Vermutung bestätigt, dass die Umsetzung des Löschkalkes zum Calciumsulfid bei der SO<sub>2</sub> – Abscheidung stattgefunden hat, wie die Abbildung 6.12 für ein löschkalkhaltiges Braunkohlengranulat (G8) veranschaulicht. Die Umwandlung des Löschkalkes zum Calciumsulfat konnte nicht nachgewiesen werden, da die für die Sulfatbildung erforderliche Sauerstoffzufuhr in die mit Wasser gesättigten Poren des Granulates nicht möglich war.

Es wird aus dieser Abbildung aber auch ersichtlich, dass bei einmaligem Einsatz des Braunkohlen – Löschkalk – Granulates als Sorbens noch keine vollständige Ausnutzung aller

Löschkalkpartikel für den Abscheideprozess erreicht werden konnte. Dass die unvollständige Umsetzung des Löschkalkes durch die zu schnelle Wasserverdunstung aus der Granulatschüttung verursacht wurde, wird später ausführlicher diskutiert.



**Abb. 6.12:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G8) nach der Sorption von Schwefeldioxid

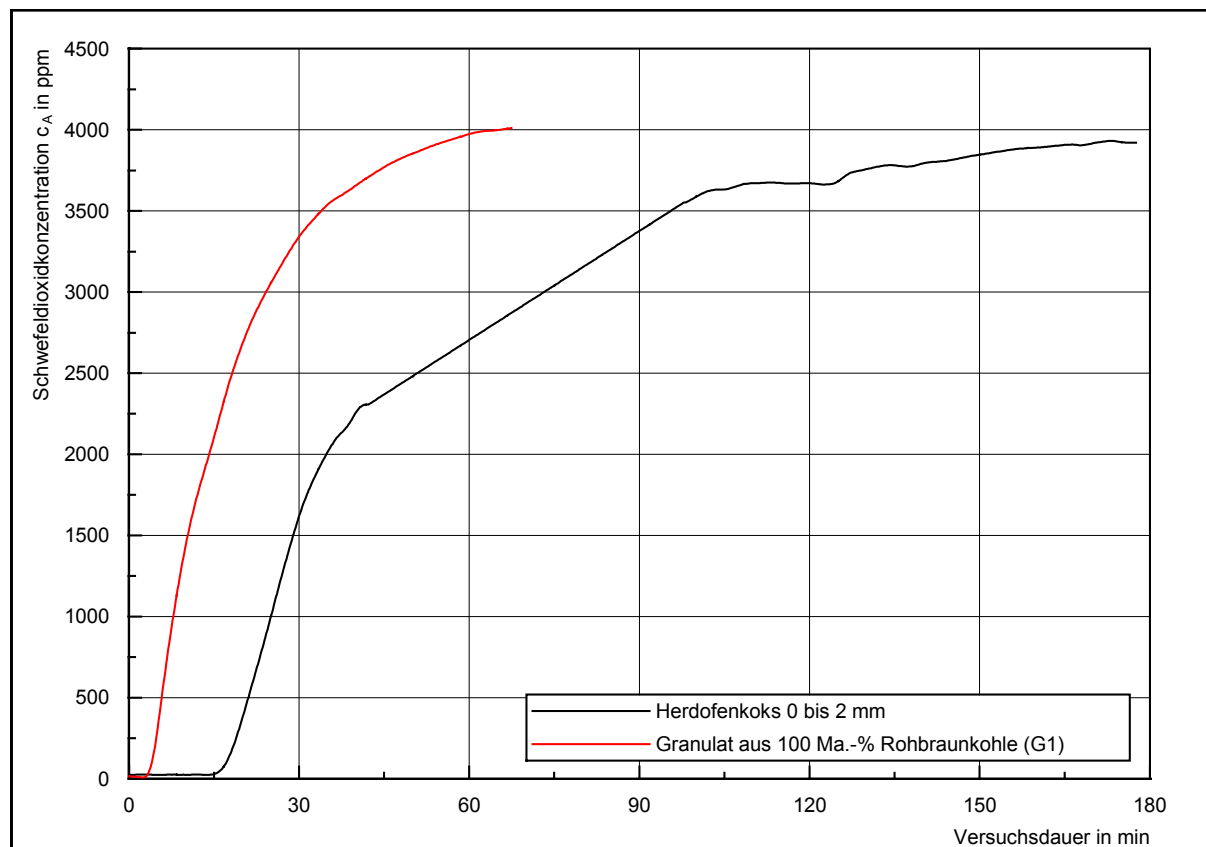
Die Versuchsergebnisse, die mit den als Sorptionsstoffe eingesetzten Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten erzielt werden konnten, sind in den Anlagen 4 a bis g zusammenfassend dargestellt. Eine Auswahl der wichtigsten Ergebnisse, die die Abhängigkeit der Sorptionskapazität von den unterschiedlichen sowohl stoffspezifischen Einflussgrößen als auch versuchstechnischen Parametern dokumentieren, soll in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

#### 6.4.4.2. Abscheidung von Schwefeldioxid mit Braunkohlengranulaten und mit Herdofenkoks

Um eine Einordnung der Sorptionsergebnisse, die mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten erzielt wurden, vornehmen und die technische Bedeutung der mit diesen Sorptionsstoffen erreichbaren Sorptivbeladungen beurteilen zu können, wurden zunächst die Sorptionskapazitäten eines Braunkohlengranulates ohne Löschkalk (G1) und eines Herdofenkokes (K) ermittelt. Die Tabelle 6.6 enthält eine Auswahl der mit einem Braunkohlengranulat und dem Herdofenkoks unter den hier einstellbaren Versuchsbedingungen ermittelten  $\text{SO}_2$  – Beladungen. Diese sollen als Vergleichsbasis für die löschkalkhaltigen Braunkohlengranulate dienen. Die mit den beiden Produkten aufgenommenen Durchbruchkurven sind in der Abbildung 6.13 dargestellt.

**Tabelle 6.6:** Sorptionsergebnisse für ein Braunkohlengranulat und einen Herdofenkoks

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		W <sub>G</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G1	100 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm	14,0	38,4	17,4	4000	25	0,0051	0,0253
K	Herdofenkoks 0 bis 2 mm	1,9	29,1	17,4	4000	25	0,0250	0,0705



**Abb. 6.13:** Durchbruchkurven für ein Braunkohlengranulat (G1) und einen Herdofenkoks (K)

Aus einer Rohbraunkohle lässt sich auch ohne Zusatz von Löschkalk ein gut durchströmbares Granulat herstellen, das für den Einsatz im Festbettadsorber prinzipiell geeignet ist. Die Abscheidung von Schwefeldioxid ist mit diesem Granulat jedoch nur bedingt möglich. Es überwiegt aufgrund der stofflichen Zusammensetzung des Sorbens die adsorptive Anlagerung der Schwefeldioxidmoleküle. Im Rahmen einer Schwefelbilanz (s. Tabelle 6.5) konnte nachgewiesen werden, dass nur ca. 50 % des aufgenommenen SO<sub>2</sub> chemisch in dem Granulat fixiert werden konnten. Bei der Trocknung, beim Transport oder der Durchströmung des Granulates können demzufolge große SO<sub>2</sub> – Anteile desorbiert werden.



Da das Braunkohlengranulat eine um ein Vielfaches geringere spezifische Oberfläche als ein traditionelles Adsorbens, wie z.B. der Herdofenkoks, besitzt (s. Tabelle 6.1), sind die abgeschiedenen  $\text{SO}_2$  – Mengen vergleichsweise gering.

Es ist bekannt, dass die Anlagerung des  $\text{SO}_2$  an der hohen spezifischen Oberfläche des Herdofenkokes auf der rein physikalischen Bindung basiert. Es handelt sich bei diesem Sorptionsstoff um ein Mehrwegadsorbens, das in einem Desorptionsprozess regeneriert werden kann. Die Regeneration findet vorzugsweise bei hohen Temperaturen und / oder niedrigen Drücken statt.

Der für die Schwefelbilanz verwendete Schwefelgehalt  $S_1$  des nach der Adsorption beladenen Herdofenkokes, der nach der Trocknung des Stoffes bei  $100^\circ\text{C}$  bestimmt wurde, ist mit 3,6 % (s. Tabelle 6.5) vergleichsweise hoch. Bei der Trocknung wurden demzufolge nur geringe Mengen des aufgenommenen  $\text{SO}_2$  wieder desorbiert. Folglich wird als Ergebnis der Schwefelbilanz ein Anteil von  $a_c = 78,2\%$  als chemisch gebundener Schwefel ermittelt. Die durch Adsorption des Schwefeldioxids und des Wassers im Koks entstandene Schwefelsäure kann bei einer Temperaturerhöhung auf  $100^\circ\text{C}$  nicht abgetrennt werden. Darüber hinaus findet auch die Bindung von  $\text{SO}_2$  an freien Ca – Ionen am Koks statt. Die Trocknungsbedingungen reichen für eine Regeneration des Herdofenkokes demzufolge nicht aus.

#### *6.4.4.3. Einfluss der Rohkohlefeinheit auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk - Granulate*

Für den Einsatz verschiedener Rohkohlefraktionen und Rohkohlefeinheiten als Einbettungsmatrix für den Löschkalk gab es unterschiedliche Motivationen.

Zum einen war bekannt, dass die unterschiedlichen Fraktionen der Rohbraunkohle LAUBAG gegenüber der Gesamtkohle andere Aschegehalte und Mineralzusammensetzungen aufweisen. In den daraus resultierenden Differenzen der  $\text{SO}_2$  – bindenden Hauptbestandteile kann schon von stofflicher Seite ein differenziertes Sorptionsvermögen der Granulate begründet sein. Die Tabelle 6.7 enthält die Aschegehalte und -zusammensetzungen der einzelnen Rohkohlefraktionen und macht deutlich, dass die feineren Rohkohlefraktionen mit  $\Delta d = 0$  bis 1 mm sowie  $\Delta d = 0$  bis 3 mm geringfügig höhere Aschegehalte als die Gesamtkohle mit  $\Delta d = 0$  bis 5 mm aufweisen. Der Anteil der Hauptbestandteile CaO und MgO, die für die Einbindung des  $\text{SO}_2$  relevant sind, ist zum Teil etwas geringer. Insgesamt sind allein aufgrund der Aschezusammensetzung der unterschiedlichen Rohkohlefraktionen keine gravierenden Unterschiede der Sorptionskapazitäten für die Braunkohlengranulate zu erwarten.

**Tabelle 6.7:** Aschegehalte und – zusammensetzung der Rohkohlefraktionen und der Gesamtkohle

	Rohkohlefraktionen		Gesamtrohkohle
	$\Delta d = 0$ bis 1 mm	$\Delta d = 0$ bis 3 mm	$\Delta d = 0$ bis 5 mm
Aschegehalt A in %	6,15	5,81	5,65
Elementaranalyse (umgerechnet auf die Oxide)			
Na <sub>2</sub> O	0,39	0,00	0,00
MgO	9,70	5,92	11,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,28	3,71	5,38
SiO <sub>2</sub>	11,89	7,92	6,95
SO <sub>3</sub>	22,79	15,93	27,85
K <sub>2</sub> O	0,34	0,00	0,60
CaO	22,96	25,03	23,38
TiO <sub>2</sub>	0,33	0,34	0,00
MnO	0,10	0,47	0,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,22	40,68	24,05
Summe	100,00	100,00	100,00

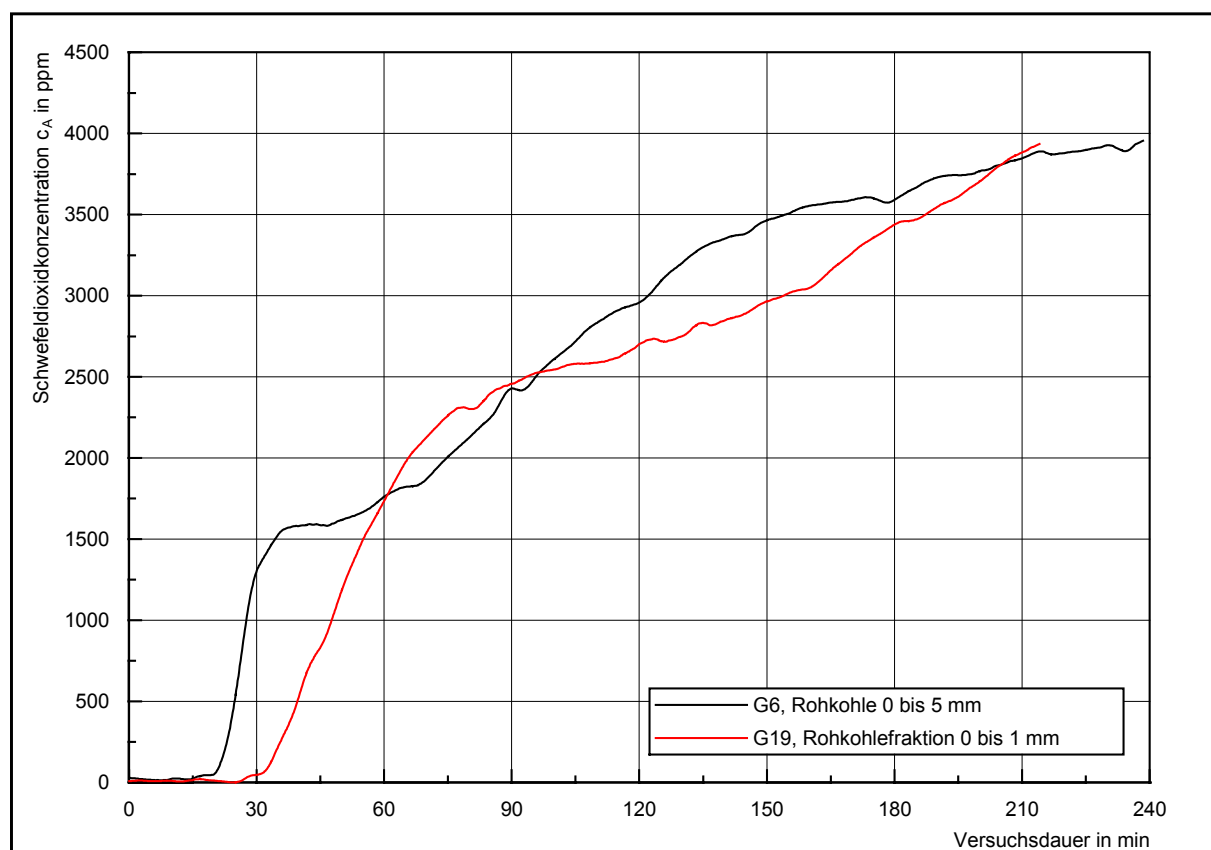
Es soll demnach durch Absiebung und Granulierung der feineren Rohkohlefraktionen, insbesondere der Rohfeinkohle mit  $\Delta d = 0$  bis 1 mm, über die Herstellung einer optimalen Granulatstruktur auf die SO<sub>2</sub> – Aufnahme des Granulates Einfluss genommen werden. Durch die Absiebung werden stärker verdichtete und xylitreichere Kohlebestandteile ausgehalten, die die Entstehung einer homogenen Einbettungsmatrix stören würden.

Dass die Verwendung der Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm statt einer Gesamtrohkohle bei gleicher Zerkleinerung in einer Schlagsamenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm einen positiven Einfluss auf die Struktur und daraus resultierend die Sorptionskapazität des entstandenen Braunkohlen – Löschkalk – Granulates hat, zeigen die Ergebnisse in der Tabelle 6.8. Bei gleichen Versuchsbedingungen weisen die Beladungskapazitäten der beiden Granulate, die beide 20 Ma.-% Löschkalk enthalten, deutliche Abhängigkeiten von der verwendeten Rohkohlefraktion auf.

Die unterschiedlichen Beladungskapazitäten dieser Braunkohlen – Löschkalk – Granulate werden auch beim Vergleich der Durchbruchkurven in der Abbildung 6.14 erkennbar.

**Tabelle 6.8:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der bei der Granulatherstellung verwendeten Rohkohlefraktion

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	12,7	34,6	17,4	4000	25	0,0279	0,1170
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,9	39,7	17,4	4000	25	0,0461	0,1360



**Abb. 6.14:** Durchbruchkurven für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit 20 Ma.-% Löschkalk  
 - Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von der bei der Granulatherstellung verwendeten Rohkohlefraktion -

Durch Verwendung der feineren Rohkohlefraktion bei der Granulatherstellung wird ein Anstieg der Durchbruchbeladung B<sub>0</sub> von 0,0279 gSO<sub>2</sub>/gTS bis auf 0,0461gSO<sub>2</sub>/gTS erreicht. Es wird demzufolge eine schnellere und bessere Zugänglichkeit der Löschkalkpartikel in der Kohlematrix bewirkt, die eine vollständige SO<sub>2</sub> – Abscheidung über einen längeren Zeitraum ermöglicht.

Nicht nur die Verwendung einer feineren Rohkohlefraktion als Ausgangsmaterial, sondern auch eine intensive Zerkleinerung der Rohkohle kann für die Herstellung eines besonders

homogenen Granulates mit verbesserten Sorptionseigenschaften von Bedeutung sein. Mit zunehmender Feinheit der Rohbraunkohle ist eine optimalere Verteilung des Löschkalkes in der Granulatstruktur zu erreichen, die sich positiv auf die SO<sub>2</sub> – Abscheidung auswirken kann. Durch den Einsatz besonders fein zerkleinerter Rohbraunkohle entstehen feinporige Granulatstrukturen, die die optimale Zugänglichkeit möglichst aller Löschkalkpartikel für die Schadgasmoleküle gewährleisten sollen.

Die in der Tabelle 6.9 dargestellten Versuchsergebnisse bestätigen diesen Zusammenhang nur zum Teil.

**Tabelle 6.9:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der bei der Granulatherstellung verwendeten Rohkohlefraktion und Rohkohlefeinheit

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G4	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 4 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,6	35,7	17,4	4000	25	0,0313	0,1010
G5	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,0	39,1	17,4	11400	25	0,0319	0,1120
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	12,7	34,6	17,4	4000	25	0,0279	0,1170
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,9	39,7	17,4	4000	25	0,0461	0,1360
G20	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,3 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	15,1	36,1	17,4	4000	25	0,0189	0,0640

Es wird mit zunehmender Feinheit der Rohkohle eine Erhöhung des Sorptionsvermögens der Granulate erreicht, was auf die Zugänglichkeit des Löschkalkes in der Rohkohle zurückzuführen ist.

Aber es kann bei Verwendung einer zu feinen Rohkohle (G20) auch eine derart verdichtete Granulatstruktur entstehen, die ein Eindringen der Schadgasmoleküle und die schnelle chemische Einbindung verhindert. Die Verringerung der Sorptionskapazität des Granulates G20 lässt diesen Schluss zu.

6.4.4.4. Einfluss der Art der Löschkalkzugabe und des Löschkalkgehaltes auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

Die Zugabe des Löschkalkes zur Rohbraunkohle kann pulverförmig, in Form einer Suspension oder durch Kombination beider Varianten erfolgen.

a) Zugabe des Löschkalkes als Pulver

Um hinsichtlich der SO<sub>2</sub> - Abscheidung besonders leistungsfähige Granulate herzustellen, ist es erforderlich, große Löschkalkanteile in der Rohkohlematrix zu dispergieren. Die höchsten Löschkalkgehalte in den Braunkohlengranulaten werden dann erreicht, wenn der Löschkalk als trockenes Pulver im Intensivmischer mit der Rohbraunkohle vermischt wird. Bis zu 40 Ma.-% Löschkalk können in die Rohkohle eingebracht werden, ohne die Herstellung von ausreichend festen Granulaten zu gefährden.

Dass die Sorptionskapazität der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit zunehmendem Löschkalkanteil steigt, war zu erwarten und kann z.B. anhand der in der Abbildung 6.15 dargestellten Ergebnisse nachgewiesen werden.

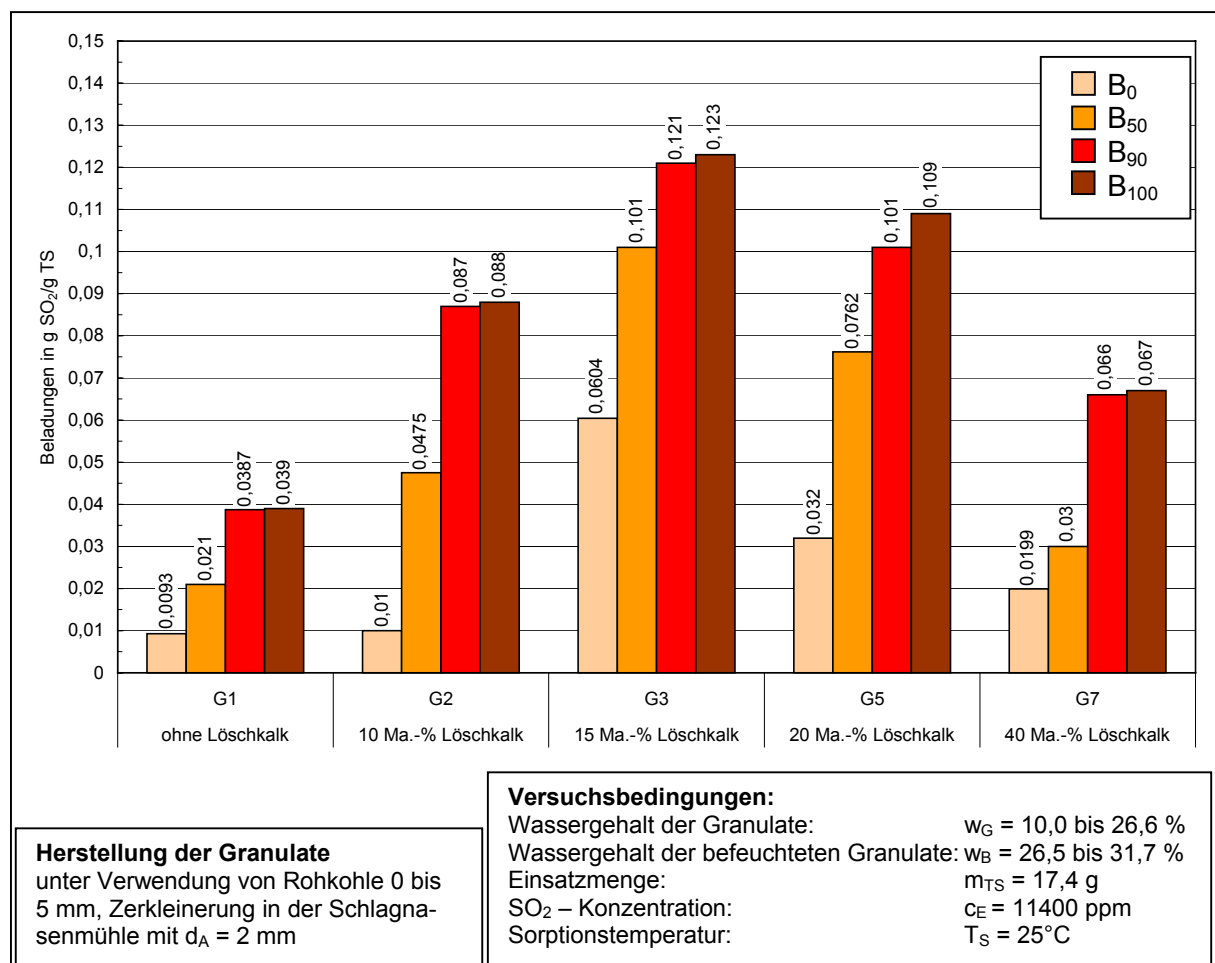
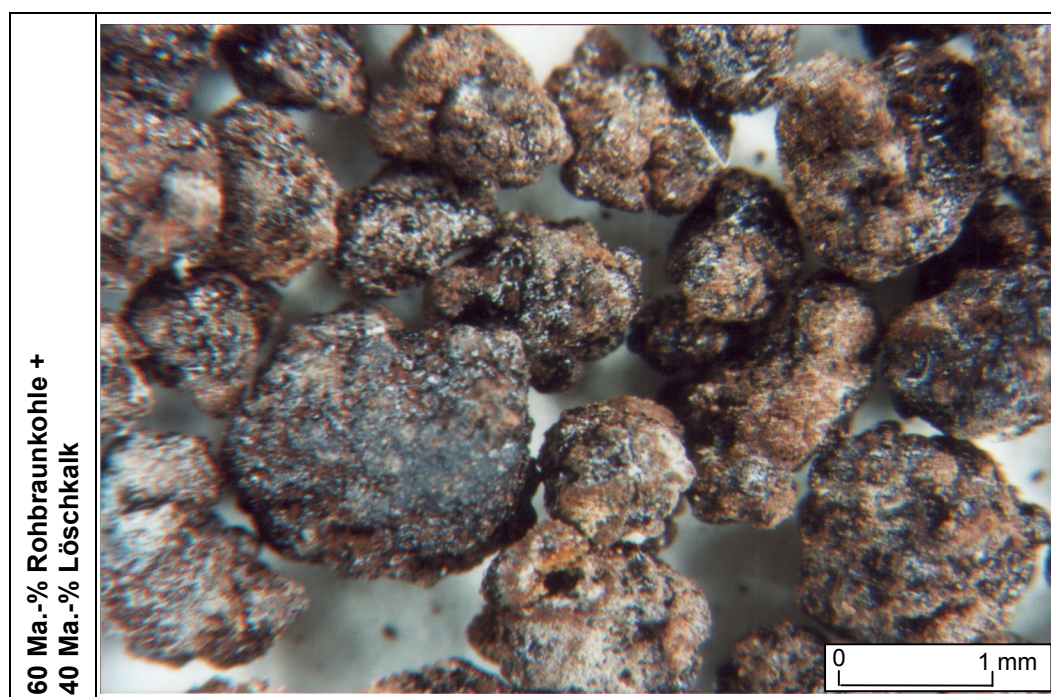


Abb. 6.15: Sorptionsergebnisse der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt (bei pulverförmiger Löschkalkzugabe)

Es wurden Braunkohlengranulate miteinander verglichen, die mit unterschiedlichen Löschkalkanteilen, aber unter den gleichen Bedingungen hergestellt und bei vergleichbaren Versuchsparametern auf ihr Sorptionsvermögen gegenüber  $\text{SO}_2$  untersucht wurden.

Die Abbildung verdeutlicht, dass eine Steigerung der Sorptionskapazität nur bis zu Löschkalkgehalten von  $a_{\text{LK}} = 15$  bis 20 Ma.-% ermöglicht werden kann. Die Verringerung der Abscheideleistungen von Braunkohlengranulaten, die Löschkalkgehalte von mehr als 20 Ma.-% enthalten, ist mit der Ausbildung von Festkörperbrücken bei der chemischen Umsetzung des Löschkalkes zu begründen. Die entstehenden Reaktionsprodukte setzen die Oberflächen und Poren der Granulate zu und verhindern ein weiteres Eindringen der Schadgasmoleküle an die im Granulat Kern noch verfügbaren Löschkalkpotenziale. Durch die sich ausbildenden Festkörperbrücken entstehen Verkrustungen auch zwischen den einzelnen Granulat Körnern. Die optimale Durchströmbarkeit der Sorbentien kann dann nicht mehr gewährleistet werden. Eine Minderung der Sorptionsleistung ohne vollständige Ausschöpfung des im Granulat enthaltenen Löschkalkes ist die Folge.

Den Nachweis über die sich besonders an den Granulatoberflächen anlagernden Reaktionsprodukte, die verstärkt beim Einsatz von Granulaten mit hohen Löschkalkanteilen zur Ausbildung von Festkörperbrücken bis hin zur Verkrustung des Granulates führen, zeigt die mikroskopische Aufnahme (s. Abbildung 6.16) von einem beladenen Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G7,  $a_{\text{LK}} = 40$  Ma.-% ).



**Abb. 6.16:** Mikroskopische Aufnahme von einem Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G7) nach dem Sorptionsprozess

Außer der Verkrustungsneigung der Granulate mit Löschkalkgehalten von  $a_{LK} > 20$  Ma.-% sind für den Rückgang der Beladungen dieser Sorbentien auch die Feuchteverhältnisse in der Granulatschüttung verantwortlich. Es soll an dieser Stelle schon darauf hingewiesen werden, dass nur in Anwesenheit ausreichender Wassermengen eine vollständige Ausnutzung der Löschkalkpartikel erreicht werden kann. Das Wasser ist dafür verantwortlich, dass sich aus dem  $SO_2$  schweflige Säure bilden kann, die in das Innere der Granulatkörner diffundiert und dort eine chemische Umwandlung des Löschkalkes zum Calciumsulfit bewirkt. Der Sorptionsprozess kommt aufgrund der Austrocknung der Granulatschüttung zum Stillstand bevor eine vollständige Umsetzung des Löschkalkes mit dem  $SO_2$  erfolgen konnte. Durch die hohen Löschkalkanteile werden größere Wassermengen für die chemische Fixierung des  $SO_2$  benötigt und die Sorption kommt umso schneller zum Erliegen, je höher der Löschkalkanteil im Granulat ist. Nur die kontinuierliche Zuführung von Wasser in den Sorptionsprozess kann zur Erhöhung der Beladungen dieser Granulate beitragen.

Auf die Bedeutung des Feuchtegehaltes in der Granulatschüttung soll aber in einem gesonderten Abschnitt näher eingegangen werden. Ohne Ergebnisse der folgenden Abschnitte vorweg zu nehmen, sollte an dieser Stelle lediglich darauf hingewiesen werden, dass ein komplexes Zusammenspiel zwischen den Granulateigenschaften und Versuchsbedingungen Einfluss auf die erreichbaren Sorptionskapazitäten hat und die getrennte Betrachtung der verschiedenen Parameter nahezu unmöglich ist.

Dass die beschriebenen Zusammenhänge auch für Granulate zutreffen, die auf der Basis einer feineren Rohbraunkohle hergestellt wurden, belegen die in der Tabelle 6.10 dargestellten Ergebnisse.

**Tabelle 6.10:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt der Granulate (Zugabe des Löschkalkes als Pulver)

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					$B_0$ in $gSO_2/gTS$	$B_{100}$ in $gSO_2/gTS$
		$w_G$ in %	$w_B$ in %	$m_{TS}$ in g	$c_E$ in ppm	$T_S$ in °C		
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 0,5$ mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	12,7	34,6	17,4	4000	25	0,0279	0,117
G8	60 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 0,5$ mm 40 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	6,9	38,2	17,4	4000	25	0,0233	0,107
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 0,5$ mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,9	39,7	17,4	4000	25	0,0461	0,1360
G21	70 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 0,5$ mm 30 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	9,0	38,9	17,4	4000	25	0,0244	0,1180

Auch anhand dieses Vergleiches wird nachgewiesen, dass die durch Steigerung des Löschkalkgehaltes erwartete Zunahme der Sorptionskapazität infolge unzureichender Wasserversorgung des Umwandlungsprozesses vom Löschkalk zum Calciumsulfit nicht erreicht werden kann.

### b) Zugabe des Löschkalkes als Suspension

Eine optimale Dispergierung des Löschkalkes in der Braunkohlenmatrix wird dann erreicht, wenn dieser in Form einer Suspension zur Rohbraunkohle dosiert wird. Die Löschkalksuspension dient dann als Granulierflüssigkeit. Vorteil dieses Verfahrens ist die optimale Verteilung der einzelnen Löschkalkpartikel in der Granulatstruktur und die Umwandlung des Löschkalkes in  $\text{Ca(OH)}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ .

Für die Herstellung löschkalkhaltiger Braunkohlengranulate wurden Löschkalksuspensionen hergestellt, die 3 bzw. 30 Ma.-% trockenen Löschkalk enthielten. Diese Suspensionen wurden während des Granulierprozesses in den Eirich – Intensivmischer fein verteilt eingedüst. In Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt der Suspension und der eingebrachten Flüssigkeitsmenge werden in den Granulaten Löschkalkanteile von  $a_{LK} = 0,5 / 7 / 15$  Ma.-% erreicht.

**Tabelle 6.11:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt der Granulate (Zugabe des Löschkalkes als Suspension)

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		W <sub>G</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G1	<b>100 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm	26,5	41,8	17,4	11400	25	0,0108	0,0420
G11	<b>99,5 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm <b>0,5 Ma.-% Löschkalk</b> (Susp.)	14,4	43,1	17,4	11400	25	0,0237	0,0440
G12	<b>93 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm <b>7 Ma.-% Löschkalk</b> (Susp.)	10,5	34,6	17,4	11400	25	0,0507	0,1440
G13	<b>85 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm <b>15 Ma.-% Löschkalk</b> (Susp.)	9,8	31,1	17,4	4000	25	0,0440	0,0893



Eine Steigerung des Sorptionsvermögens der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit zunehmendem Löschkalkanteil kann anhand der in der Tabelle 6.11 zusammengestellten Versuchsergebnisse nachgewiesen werden. Die Einbettung von nur 7 Ma.-% Löschkalk in einem Braunkohlengranulat bewirkt demnach eine Erhöhung der Abscheideleistung von 0,042 gSO<sub>2</sub>/gTS (G1) bis auf 0,144 gSO<sub>2</sub>/gTS (G12). Ein Vergleich mit den Ergebnissen in der Tabelle 6.9 (G19, a<sub>LK</sub> = 20 Ma.-%) macht deutlich, dass durch die Löschkalkzugabe in Form einer 30%igen Suspension (G12, a<sub>LK</sub> = 7 Ma.-%) mit einem deutlich geringeren Löschkalkgehalt eine vergleichbare Sorptivbeladung erzielt wird. Daraus wird die Bedeutung der Dispergierung des Löschkalkes in der Rohkohlematrix für die Sorptionseigenschaften des entstehenden Granulates ersichtlich.

Mit der Erhöhung des Löschkalkgehaltes bis auf 15 Ma.-% durch Zugabe einer 30%igen Löschkalksuspension zur Rohbraunkohle sollte eine weitere Steigerung der Beladungskapazität des Granulates bewirkt werden. Prinzipiell ist davon auszugehen, dass dies gelingt. Die hier dargestellten Versuchsergebnisse für das Granulat G13 sind jedoch bezüglich der SO<sub>2</sub> – Konzentration im Gasstrom unter veränderten Versuchsbedingungen erzielt wurden. Beim Vergleich der Sorptionsergebnisse ist daher zu berücksichtigen, dass bei einer Verringerung der Schadgaskonzentration im Gasstrom der Prozess der chemischen Einbindung des SO<sub>2</sub> langsamer abläuft und bis zur vollständigen Löschkalkumsetzung einen längeren Versuchszeitraum beansprucht. Mit der Erhöhung der Versuchsdauer ist dem Umwandlungsprozess aber eine Austrocknung der Granulatschüttung überlagert, die die chemische Reaktion negativ beeinflusst und nicht vollständig stattfinden lässt. Aus diesem Grund ist die SO<sub>2</sub>-Beladung des Granulates mit 15 Ma.-% Löschkalk geringer als das Aufnahmevermögen des Granulates, das nur 7 Ma.-% Löschkalk enthält.

Die Verkrustungsneigung der Granulate, in die der Löschkalk in Form einer Suspension eingebracht wurde, ist schon aufgrund der etwas geringeren Löschkalkgehalte, aber auch infolge der optimalen Dispergierung in der Braunkohlenmatrix deutlich verringert worden. Die Durchströmbarkeit der Granulate bleibt während des gesamten Sorptionsvorganges ohne Ausbildung von Festkörperbrücken erhalten.

### **c) Zugabe des Löschkalkes als Pulver und Suspension**

Durch Kombination beider Verfahrensvarianten sollte untersucht werden, ob der Löschkalkgehalt im Granulat über einen Anteil von 20 Ma.-% erhöht werden kann, ohne dass die Durchströmbarkeit der Sorptionsmittel beeinträchtigt wird. Die Verkrustungs- und Verfestigungsneigung der Granulate mit hohen Löschkalkanteilen während der SO<sub>2</sub> – Abscheidung sollte durch diese Variante minimiert werden.

Es wurden 20 Ma.-% Löschkalk pulverförmig zugegeben und eine 25%ige Löschkalksuspension als Granulierflüssigkeit verwendet. In der Summe wurden durch diese Kombination Löschkalkgehalte von  $a_{LK} = 25,6$  bis 26,7 Ma.-% eingestellt.

Eine Auswahl der mit diesen Granulaten erzielten Sorptionsergebnisse enthält die Tabelle 6.12. Diese bestätigen die bisher beschriebene Abhängigkeit der Sorptivbeladungen von der Feinheit der eingesetzten Rohbraunkohle. Die Granulierung der abgeseibten Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm oder die intensive Zerkleinerung der Gesamtrohkohle sind Voraussetzung für die Herstellung optimaler Granulatstrukturen, die die schnelle und vollständige  $SO_2$  - Abscheidung begünstigen. Die Verwendung einer in der Schlagnasenmühle mit einem 0,3 mm - Austragssieb zerkleinerten Rohkohle wirkt sich dagegen auch hier negativ auf das Sorptionsvermögen des Granulates aus. Dafür ist die Entstehung einer verdichteten und zu feinporigen Granulatstruktur verantwortlich, die die Zugänglichkeit des Löschkalkes verhindert.

**Tabelle 6.12:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt der Granulate (Zugabe des Löschkalkes als Pulver und Suspension)

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					$B_0$ in $gSO_2/gTS$	$B_{100}$ in $gSO_2/gTS$
		$w_G$ in %	$w_B$ in %	$m_{TS}$ in g	$c_E$ in ppm	$T_S$ in °C		
G9	<b>74,4 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 0,5$ mm <b>20 Ma.-% Löschkalk</b> (Pulver) <b>5,6 Ma.-% Löschkalk</b> (Susp.)	13,4	34,7	17,4	4000	25	0,0240	0,0949
G10	<b>73,3 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 0,3$ mm <b>20 Ma.-% Löschkalk</b> (Pulver) <b>6,7 Ma.-% Löschkalk</b> (Susp.)	15,4	36,4	17,4	4000	25	0,0181	0,0774
G22	<b>74,4 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, <b>20 Ma.-% Löschkalk</b> (Pulver) <b>5,6 Ma.-% Löschkalk</b> (Susp.)	13,7	34,7	17,4	4000	25	0,0200	0,1020

Vergleicht man die Ergebnisse mit einem Granulat, das nur 7 Ma.-% (G12 in Tabelle 6.11) oder 20 Ma.-% Löschkalk (G19, Tabelle 6.10) enthält, so werden wider Erwarten geringere Beladungen bei höheren Löschkalkgehalten erkennbar. Dieser negative Trend liegt weniger in einer etwaigen Verkrustung der Granulatoberflächen begründet, sondern ist hauptsächlich auf die Austrocknung der Granulatschüttung zurückzuführen. Höhere Löschkalkgehalte erfordern eine reichliche Wasserversorgung für die vollständige Umwandlung des Löschkalkes. Diese kann in einem einmaligen Sorptionsprozess nicht ermöglicht werden. Erst eine mehrfache Befeuchtung und der wiederholte Einsatz des Granulates in den Adsorber führen zur Ausschöpfung des Abscheidopotenzials des Löschkalkes. Es ist daraus abzuleiten, dass eine Erhöhung des Löschkalkanteils im Granulat auch durch kombinierte pulverförmige und

suspensionsförmige Löschkalkzugabe keine automatische Steigerung der Aufnahmekapazität des Sorptionsmittels zur Folge hat. Die Einstellung optimaler Versuchsbedingungen ist dazu zwingend erforderlich.

#### *6.4.4.5. Einfluss des Wassergehaltes in der Sorbensschüttung auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate*

Wie im Abschnitt 6.4.2. beschrieben, ist eine deutliche Abhängigkeit der Sorptivbeladungen der löschkalkhaltigen Braunkohlengranulate vom Wassergehalt in der Sorbensschüttung und damit von dem für den chemischen Umwandlungsprozess des Löschkalkes mit dem Schwefeldioxid bzw. der schwefligen Säure zum Calciumsulfit zur Verfügung stehenden Wasser zu erwarten.

Um die möglichst vollständige Umsetzung des Löschkalkes zu realisieren und hohe  $\text{SO}_2$  – Abscheidegrade zu erreichen, kann die erforderliche Feuchte mit dem Granulat in den Prozess eingebracht werden. Dies ist entweder durch den Einsatz von ungetrockneten Granulaten oder durch zusätzliche Befeuchtung der getrockneten Granulate möglich. Da die Prozessstufe der Trocknung für die Herstellung von festen und wasserbeständigen Sorptionsstoffen unerlässlich ist, bietet sich die Wiederbefeuchtung der Granulate vor dem Sorptionsprozess als praktikable Lösung an.

Für den Einsatz eines befeuchteten Granulates im Festbettadsorber ist es wichtig, nach der Trocknung nur so viel Wasser auf die Granulatoberfläche aufzubringen, dass ein oberflächenfeuchtes Gut entsteht, das rieselfähig und im Adsorber optimal durchströmbar bleibt. Es dürfen keine Verklumpungen oder Aufschlemmungen entstehen. Gerade bei der Befeuchtung von Granulaten, die Löschkalkanteile  $a_{LK} > 20 \text{ Ma.-%}$  enthalten, treten schnell Verklumpungen zwischen den Granulatkörnern auf. Mit zunehmendem Wassergehalt  $w_G$  sind geringere Wassermengen erforderlich, um ein oberflächenfeuchtes Granulat herzustellen. Bei optimaler Befeuchtung stellt sich im Granulat ein Wassergehalt  $w_B$  in einem Bereich von 30 bis 45 % ein.

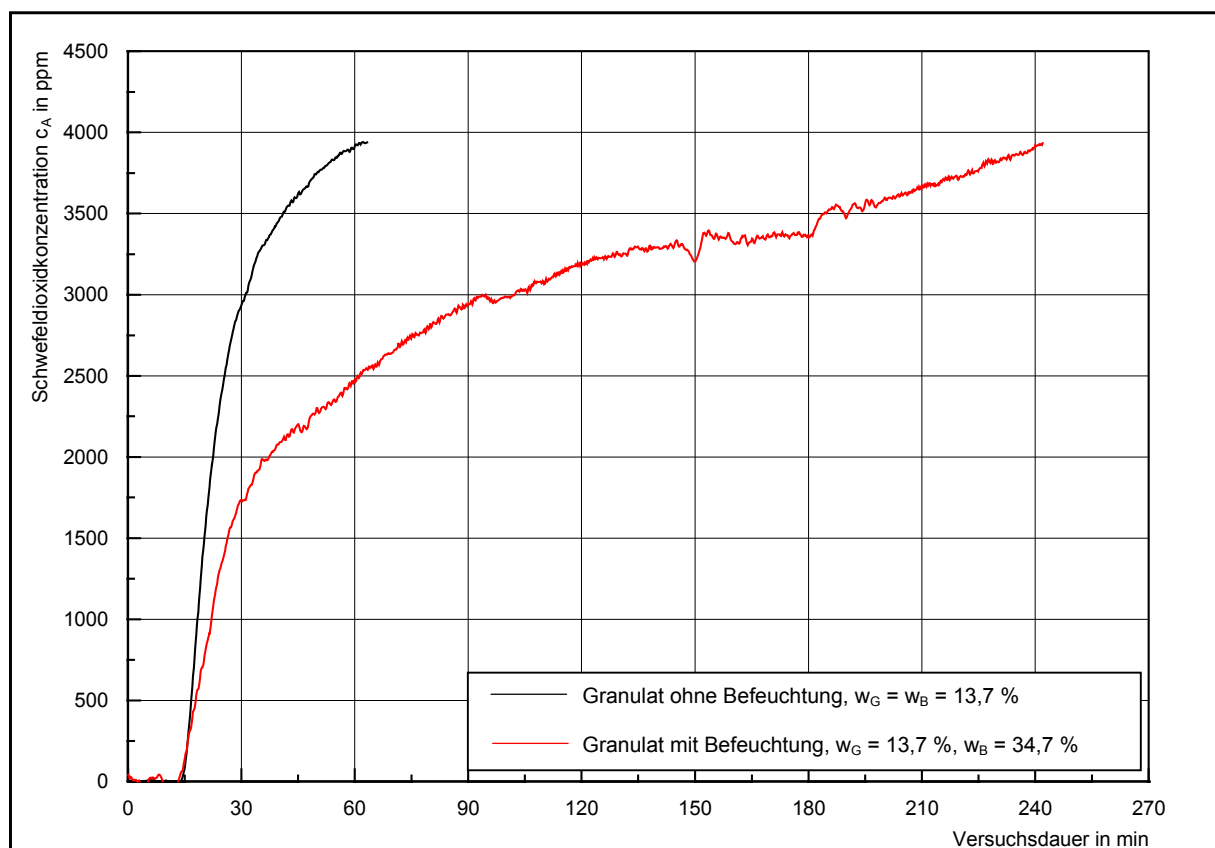
Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass ein zusätzlich befeuchtetes Granulat unabhängig von der Zusammensetzung und Herstellung gegenüber dem Einsatz im getrockneten Zustand deutlich höhere Sorptionskapazitäten erreichen kann. Für nahezu jedes Granulat konnte diese Abhängigkeit nachgewiesen werden. Zwei ausgewählte Beispiele in der Tabelle 6.13 bestätigen diesen Zusammenhang.

**Tabelle 6.13:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der Befeuchtung der Granulate

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G5	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,0	10,0	17,4	11400	25	0,0092	0,0650
		10,0	31,7	17,4	11400	25	0,0320	0,1090
G22	74,4 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver) 5,6 Ma.-% Löschkalk (Susp.)	13,7	13,7	17,4	4000	25	0,0215	0,0373
		13,7	34,7	17,4	4000	25	0,0200	0,1020

Aus der Zusammenstellung aller Sorptionsergebnisse in den Anlagen 4 a bis g sind weitere Beispiele zu entnehmen.

Die in der Abbildung 6.17 dargestellten Durchbruchkurven lassen erkennen, dass die zusätzliche Befeuchtung nicht nur auf die erreichbaren Gesamtbeladungen, sondern auf die gesamte Sorptionscharakteristik des Granulates Einfluss nimmt.



**Abb. 6.17:** Durchbruchkurven für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G22)  
 - Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von der zusätzlichen Befeuchtung des Granulates -

Die Durchbruchbeladung des Granulates konnte unter den Bedingungen der Befeuchtung nicht wesentlich gesteigert werden. Über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten kann eine Einsatzmenge von 17,4 g Trockensubstanz das Schwefeldioxid vollständig aus dem Gasstrom abscheiden. Es ergab sich eine Durchbruchbeladung von 0,02 g SO<sub>2</sub>/gTS. Doch mit der Verfügbarkeit größerer Wassermengen verläuft die chemische SO<sub>2</sub> – Einbindung unter Entstehung von CaSO<sub>3</sub> über einen deutlich längeren Versuchszeitraum. Das im Wasser gelöste SO<sub>2</sub> kann in das Granulatinnere vordringen und dort mit dem Löschkalk chemisch umgesetzt werden. Der flachere Anstieg der Durchbruchkurve bis zur Sättigung des Granulates bewirkt eine Erhöhung der Gesamtbeladung des befeuchteten Granulates auf 0,102 gSO<sub>2</sub>/gTS. Beim Einsatz des Granulates im getrockneten Zustand sind dem gegenüber nur 0,037g SO<sub>2</sub>/gTS aufnehmbar (s. Tabelle 6.13).

Diese Ergebnisse bestätigen, dass die in der Sorbensschüttung enthaltene Feuchte von besonderer Bedeutung für die mit den Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten erreichbaren Abscheideleistungen ist. Dabei spielt ein ausgewogenes Verhältnis zwischen dem Wassergehalt des Granulates nach der Trocknung  $w_G$  und nach der Befeuchtung  $w_B$  die entscheidende Rolle.

Die Ergebnisse in der Tabelle 6.14 demonstrieren für ein Granulat, dass der Wassergehalt nach der Trocknung sowie nach der Befeuchtung die SO<sub>2</sub> – Abscheidegrade des Granulates gravierend beeinflusst.

**Tabelle 6.14:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Granulate

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	49,8	49,8	17,4	4000	25	0,0396	0,0881
		37,5	45,4	17,4	4000	25	0,0296	0,0881
		29,4	39,3	17,4	4000	25	0,0230	0,0885
		19,4	34,7	17,4	4000	25	0,0218	0,0934
		16,8	38,7	17,4	4000	25	0,0350	0,1300
		11,9	39,7	17,4	4000	25	0,0461	0,1360
		8,2	30,6	17,4	4000	25	0,0745	0,1250
		5,3	38,9	17,4	4000	25	0,0455	0,1270

Die Trocknung des Rohgranulates auf Wassergehalte von vorzugsweise  $w_G \leq 15$  % hat demzufolge nicht nur auf die mechanischen Eigenschaften des Granulates positiven Einfluss. Auch die Porosität und die Löschkalkzugänglichkeit in der verfestigten Granulatstruktur werden durch die Trocknung begünstigt und können nach einer zusätzlichen Befeuchtung des Granulates für die Abscheidung großer SO<sub>2</sub> – Mengen ausgenutzt werden. Einem

getrockneten Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit einem Wassergehalt  $w \leq 15\%$  kann bis zur Sättigung der Granulatoberfläche eine größere Wassermenge zugegeben werden, als dies bei ungetrockneten oder nur geringfügig getrockneten Granulaten der Fall ist. Das an der Oberfläche und in den Poren befindliche, zusätzlich aufgebrauchte Wasser ermöglicht die Bildung von schwefliger Säure und die Diffusion der  $\text{SO}_3^{2-}$  - Ionen zum Reaktionspartner Löschkalk. Dieser Diffusions- und Abscheidemechanismus wird demnach entscheidend von dem Befeuchtungsgrad, d.h. von den zusätzlich aufgebrauchten Wassermengen, beeinflusst. Aus der Vielzahl der Versuchsergebnisse wird erkennbar, dass die Befeuchtung der getrockneten Granulate bis zur Einstellung eines Wassergehaltes von  $w_B = 35$  bis  $40\%$  zu maximalen Sorptionskapazitäten der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate führt.

Es bestand außer der Granulatbefeuchtung auch bedingt die Möglichkeit, den in den Adsorber eingeleiteten Gasstrom vorher zu befeuchten. Die Sättigung des Luftstromes erfolgte in einem mit Wasser gefüllten Behälter. Bei einer Raumtemperatur von ca.  $25^\circ\text{C}$  können jedoch nur geringe Wassermengen vom Gasstrom aufgenommen werden.

**Tabelle 6.15:** Sorptionsergebnisse bei der Durchströmung der Granulate mit einem befeuchteten Gasstrom

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					$B_0$ in $\text{gSO}_2/\text{gTS}$	$B_{100}$ in $\text{gSO}_2/\text{gTS}$
		$w_G$ in %	$w_B$ in %	$m_{\text{TS}}$ in g	$c_E$ in ppm	$T_S$ in $^\circ\text{C}$		
G22	74,4 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver) 5,6 Ma.-% Löschkalk (Susp.)	13,7	13,7	17,4	4000	25	0,0215	0,0373
		13,7	13,7	17,4	4000 *	25	0,0350	0,1220
		27,3	27,3	10,9	4000 *	25	0,0460	0,1720
		27,3	40,9	10,9	4000 *	25	0,0350	0,0800

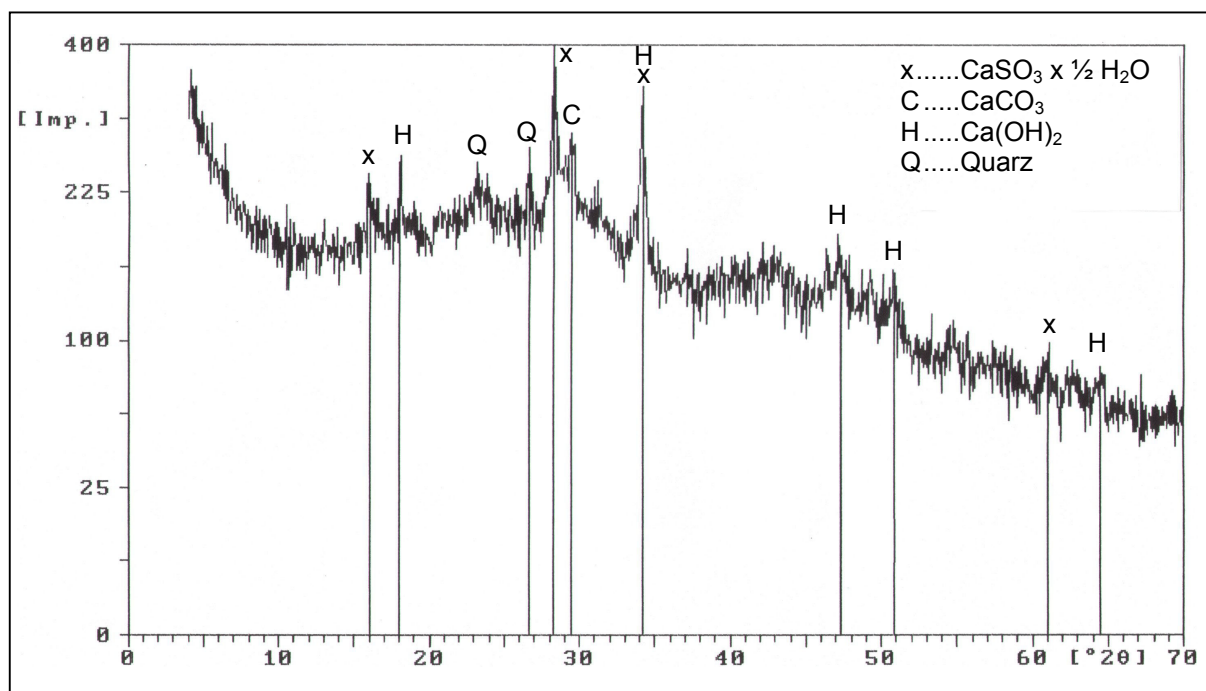
\*...Durchströmung der Granulate mit einem befeuchteten Gasstrom

Wird ein getrocknetes Granulat mit  $w_G < 15\%$  von einem befeuchteten Gasstrom durchströmt, so erhöht sich die Sorptionskapazität des Granulates gegenüber der Durchströmung mit einem trockenen Gasstrom deutlich (s. Tabelle 6.15). Die chemische Umwandlung wird durch das Wasser effektiviert und trägt somit zu einer Steigerung der Sorptivbeladungen bei. Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn der Wassergehalt des Granulates  $w_G$  größer als  $20\%$  ist. Dann reicht der befeuchtete Gasstrom aus, um eine Austrocknung des Granulates zu verhindern und den chemischen Prozess der  $\text{SO}_2$  – Abscheidung über einen langen Zeitraum ablaufen zu lassen. Eine weitere Erhöhung der Aufnahmefähigkeit des Granulates ist die Folge. Mit einer Kombination aus Befeuchtung des Granulates und des Gasstromes konnte keine weitere Erhöhung der abgeschiedenen  $\text{SO}_2$  – Menge erzielt werden. Mit der Bereitstellung zu großer Wassermengen für die chemische Einbindung des  $\text{SO}_2$  geht die

optimale Durchströmbarkeit der Sorbensschüttung verloren. Verklumpungen und Inhomogenitäten bewirken einen Rückgang der Sorptivbelastungen.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich zum einen die Bedeutung des Wassers für den Sorptionsprozess aber andererseits auch die Schwierigkeit der Optimierung von Befeuchtung der Sorbensschüttung und Gewährleistung der Durchströmbarkeit ableiten. Die Befeuchtung des Gasstromes hat sich aus anlagentechnischen Gründen nicht bewährt und wurde deshalb nur in einzelnen Versuchen praktiziert.

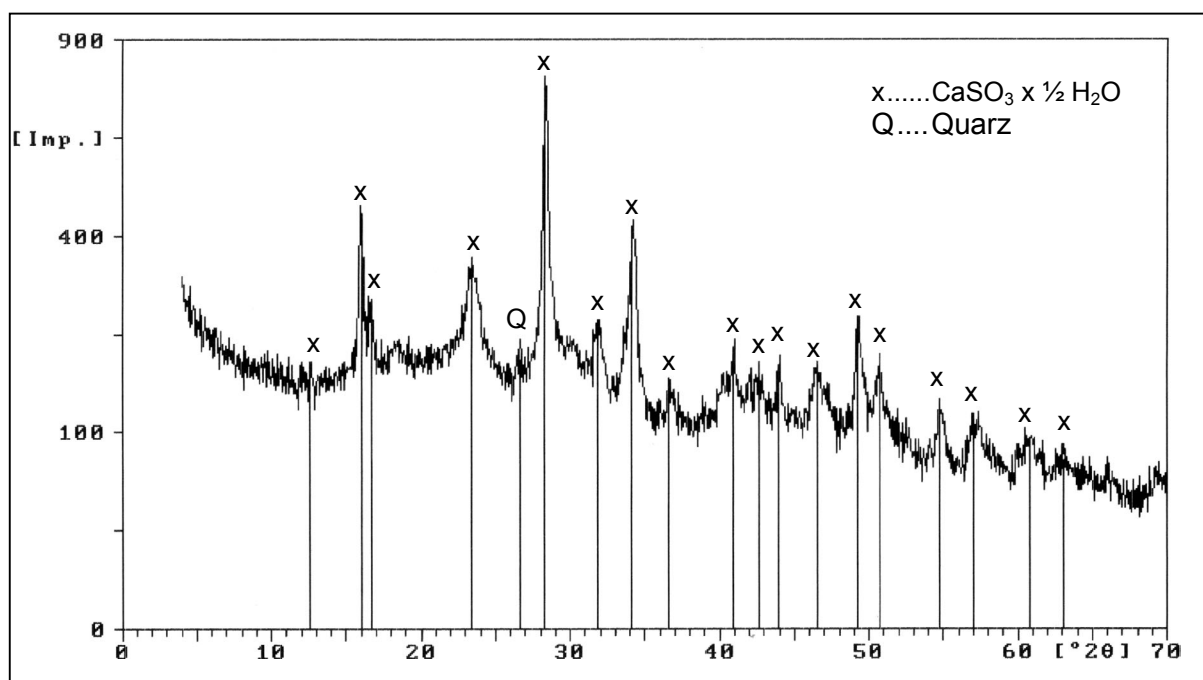
Trotz der Bemühungen dem Sorptionsprozess über den Wassergehalt  $w_B$  oder den befeuchteten Gasstrom ausreichende Mengen Feuchtigkeit zur Verfügung zu stellen, ist es teilweise nicht gelungen, dass gesamte Löschkalkpotenzial der Granulate beim einmaligen Einsatz im Adsorber auszuschöpfen. Mit Hilfe einer Röntgenbeugungsanalyse konnte nachgewiesen werden, dass der Löschkalk nicht vollständig für die  $SO_2$  – Abscheidung ausgenutzt werden konnte. Die Granulatschüttung unterliegt während des Sorptionsvorganges einem Trocknungsprozess, der die chemische Reaktion des  $Ca(OH)_2$  zum  $CaSO_3$  behindert. Der Transport des gelösten  $SO_2$  in das Granulatinnere kommt aufgrund des Wassermangels zum Erliegen. Darüber hinaus ist es vorstellbar, dass die entstandenen Reaktionsprodukte das Porensystem im Granulatinneren zusetzen und ein Vordringen der  $SO_3^{2-}$  - Ionen an den reaktiven Löschkalk verhindern. Die Abbildung 6.18 zeigt für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit einem Löschkalkgehalt von  $a_{LK} = 20\%$  (G19) die unvollständige Umsetzung des Löschkalkes nach einem einmaligen Sorptionsvorgang.



**Abb. 6.18:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 20\%$  (G19) nach einmaligem Einsatz im Festbettadsorber

Um das Abscheidopotenzial des im Granulat enthaltenen Löschkalkes möglichst vollständig auszunutzen, wurde das beladene Granulat einer erneuten Befeuchtung unterzogen und kam bei einem zweiten Sorptionsprozess zum Einsatz. Bei der Aufzeichnung der Durchbruchkurve für den zweiten Sorptionsprozess konnte festgestellt werden, dass der Prozess der chemischen  $\text{SO}_2$  - Einbindung durch die Wasserzugabe wieder reaktiviert werden konnte und weitere  $\text{SO}_2$  - Mengen vom Granulat sorbiert werden. Diese zweite Sorptionsstufe findet infolge der geringeren verfügbaren Löschkalkanteile über einen kürzeren Zeitraum bis zur wiederholten Sättigung des Granulates statt.

Die Röntgenbeugungsanalyse für dieses in zwei Sorptionsstufen beladene Granulat hat ergeben, dass bereits nach dem zweiten Sorptionsprozess der gesamte in der Rohkohlenmatrix verteilte Löschkalk eine Umwandlung zum Calciumsulfit erfahren hat (s. Abbildung 6.19).



**Abb. 6.19:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 20 \text{ Ma.-%}$  (G19) nach zweimaligem Einsatz im Festbettadsorber

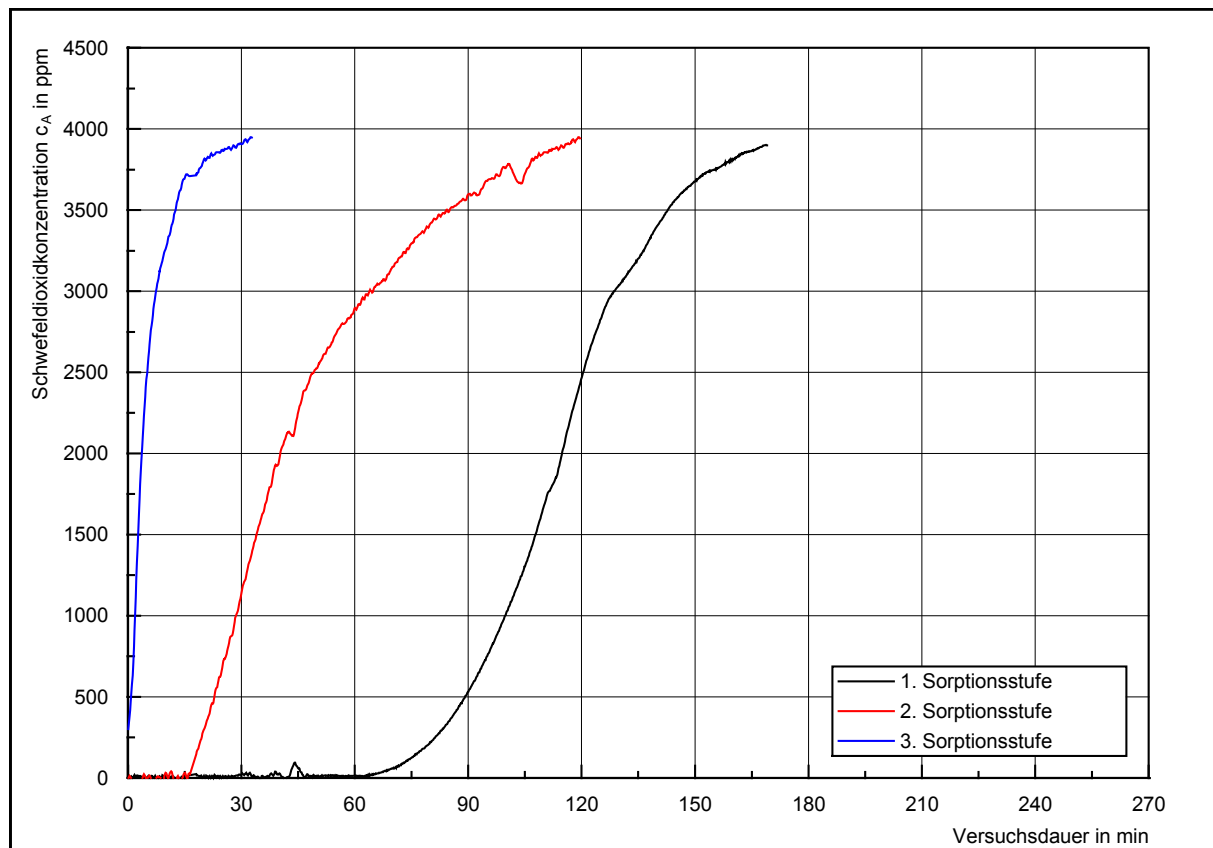
Trotz der Tatsache, dass nachweislich kein Löschkalk mehr für eine weitere  $\text{SO}_2$  - Aufnahme zur Verfügung stand, wurde eine dritte Sorptionsstufe des beladenen Granulates angeschlossen. Nach der Befeuchtung des Granulates kann dieses in einem dritten Sorptionsprozess nur noch sehr geringe Sorptivbeladungen erreichen. Es ist davon auszugehen, dass die maximale Beladungskapazität erreicht und das Potenzial des Löschkalkes vollständig ausgeschöpft ist.



Die Tabelle 6.16 enthält die in 3 Sorptionsstufen für das Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 20 \text{ Ma.-%}$  (G19) erreichbaren  $\text{SO}_2$  – Beladungen. Die in der jeweils nächsten Sorptionsstufe zum Einsatz kommenden Sorbensmengen verringern sich, da von den beladenen Granulaten Proben für die Wassergehalts- und Schwefelbestimmung genommen wurden. Die in den einzelnen Sorptionsstufen (gekennzeichnet mit A1 bis A3) erreichbaren Beladungen  $B_0$  und  $B_{100}$  können aufsummiert werden und geben über das tatsächliche  $\text{SO}_2$  – Aufnahmevermögen des Granulates Aufschluss. Der Verlauf der Durchbruchkurven in den einzelnen Sorptionsstufen ist aus der Abbildung 6.20 zu entnehmen.

**Tabelle 6.16:** Sorptionsergebnisse für eine Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 20 \text{ Ma.-%}$  (G19) nach einem dreistufigen Sorptionsprozess

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					$B_0$ in $\text{gSO}_2/\text{gTS}$	$B_{100}$ in $\text{gSO}_2/\text{gTS}$
		$w_G$ in %	$w_B$ in %	$m_{TS}$ in g	$c_E$ in ppm	$T_S$ in °C		
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle $d_A = 0,5 \text{ mm}$ 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	8,2	30,6	23,1	4000	25	0,0745	0,1250
		18,0	38,3	20,6	4000	25	0,0204	0,0575
		24,6	37,8	18,6	4000	25	0,0000	0,0016
		<b>Summe der Beladungen:</b>						<b>0,0949</b>



**Abb. 6.20:** Durchbruchkurven für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G19) bei der  $\text{SO}_2$ - Abscheidung im dreistufigen Sorptionsprozess

Die Durchführung dieser Versuche hat bestätigt, dass unter günstigen Versuchsbedingungen, besonders bei Einstellung einer optimalen Granulatfeuchte, mit den Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten mit Löschkalkanteilen bis zu 20 Ma.-%, sehr hohe Sorptivbeladungen unter Ausnutzung des gesamten zur Verfügung stehenden Löschkalkes erreichbar sind. Das SO<sub>2</sub> wird darüber hinaus nicht nur adsorptiv an den Granulatoberflächen angelagert, sondern durch Umwandlung des Löschkalkes zum Calciumsulfit chemisch stabil fixiert.

Die Wiederbefeuchtung der Granulate und der mehrfache Einsatz als Sorptionsstoff wird besonders dann erforderlich sein, wenn große Löschkalkmengen in der Rohkohlematrix verteilt vorliegen und vollständig als reaktive Komponente für die Abscheidung des SO<sub>2</sub> ausgenutzt werden sollen. Die vorzeitige Austrocknung der Granulatschüttung führt bei den Granulaten mit Löschkalkanteilen  $a_{LK} > 20$  Ma.-% zu noch größeren Beladungsverlusten.

**Tabelle 6.17:** Sorptionsergebnisse für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit Löschkalkgehalten  $a_{LK} > 20$  Ma.-% nach einem dreistufigen Sorptionsprozess

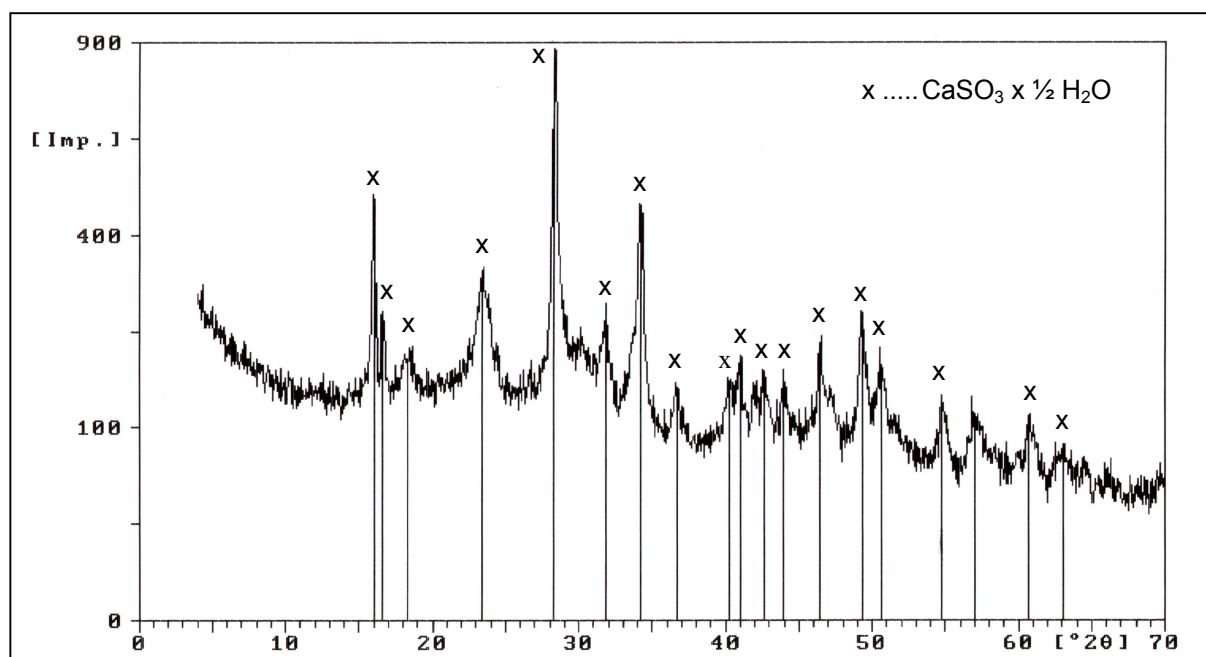
Bez.	Zusammensetzung	Versuchparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G10	73,3 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,3 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver) 6,7 Ma.-% Löschkalk (Susp.)	A1:15,4	36,4	17,4	4000	25	0,0181	0,0774
		A2:13,9	34,8	15,2	4000	25	0,0167	0,0843
		A3:11,0	33,0	13,2	4000	25	0,0108	0,0465
		Summe der Beladungen:						0,0456
G21	70 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 30 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1:38,3	45,9	17,4	4000	25	0,0302	0,1040
		A2:23,9	42,7	14,5	4000	25	0,0075	0,0351
		A3:27,4	43,4	12,9	4000	25	0,0013	0,0123
		Summe der Beladungen:						0,0390
G8	60 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 40 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1:37,4	45,4	17,4	4000	25	0,0247	0,0604
		A2:22,1	40,3	15,2	4000	25	0,0042	0,0128
		A3:33,7	39,6	12,8	4000	25	0,0000	0,0000
		Summe der Beladungen:						0,0289

Die in der Tabelle 6.17 zusammengestellten Sorptionsergebnisse lassen erkennen, dass eine mehrstufige Sorption auch beim Einsatz von Granulaten, die Löschkalkgehalte von  $a_{LK} = 26,7$  (G10) bzw.  $a_{LK} = 30$  Ma.-% (G21) aufweisen, zu einer deutlichen Steigerung der Sorptivbeladungen führt.

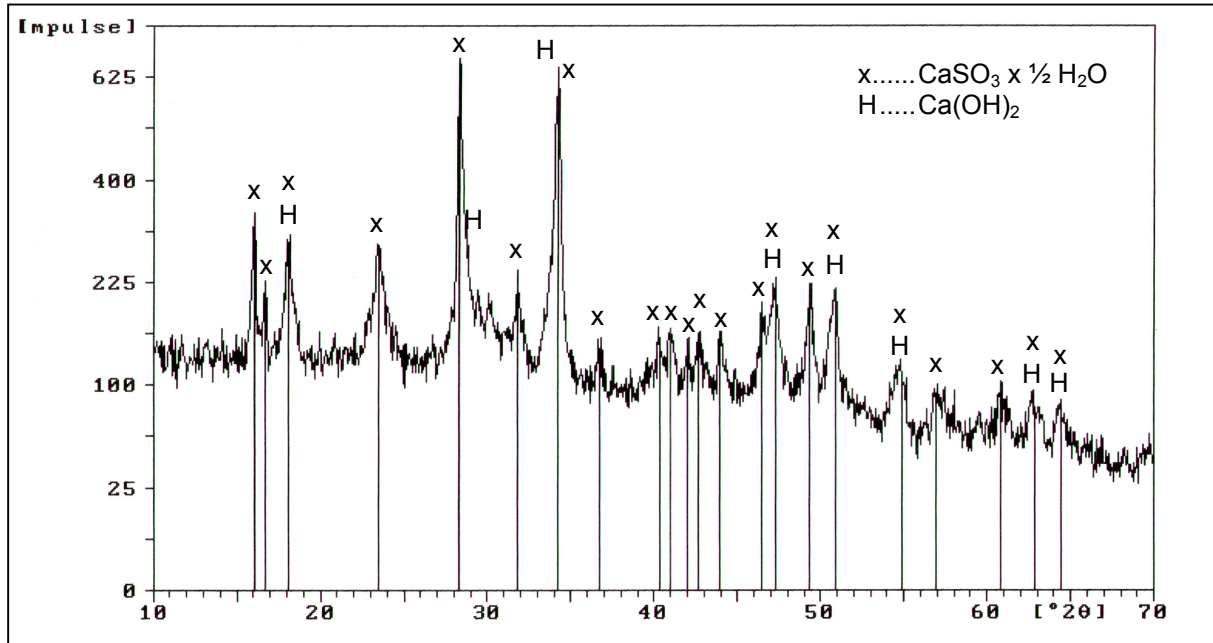
Die mehrstufige Beladung der löschkalkhaltigen Granulate ist nicht erforderlich, wenn in großtechnischen Anlagen eine kontinuierliche Befeuchtung des Granulates realisiert werden kann.

Die vollständige Umsetzung des Löschkalkes, die bei Löschkalkgehalten von bis zu 26,7 Ma.-% aufgrund der Wiederbefeuchtung und stufenweisen Sorption erreicht werden konnte, ist bei der weiteren Steigerung des Löschkalkanteile in der Kohlematrix bis auf 30 Ma.-% auch nach dreimaliger Sorption nicht gelungen. Es wurden bei einer Röntgenbeugungsanalyse des Granulates G21 auch nach dem dritten Sorptionsvorgang noch Löschkalkbestandteile detektiert. Es sind demnach bei der Einstellung von optimalen Versuchsbedingungen noch höhere Abscheideleistungen von diesem Granulat zu erwarten, wenn der gesamte Löschkalkanteil für die  $SO_2$  – Einbindung ausgenutzt werden kann.

Ein Vergleich der Röntgenbeugungsanalysen für die Granulate G10 (s. Abbildung 6.21) und G21 (s. Abbildung 6.22) veranschaulicht diese Feststellung.



**Abb. 6.21:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 26,7$  Ma.-% (G10) nach dreimaligem Einsatz im Festbettadsorber



**Abb. 6.22:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 30$  Ma.-% (G21) nach dreimaligem Einsatz im Festbettadsorber

Mit der Erhöhung des Löschkalkgehaltes im Granulat bis auf  $a_{LK} = 40$  Ma.-% ist nicht garantiert, dass die höchsten Abscheidungsgrade eingestellt werden können. Es überwiegt, wie bereits erwähnt wurde, bei hohen Löschkalkanteilen die Verkrustungsneigung zwischen den Granulatkörnern, die sich auf die Durchströmungsverhältnisse in der Sorbensschüttung negativ auswirkt. Diese wird noch verstärkt durch hohe Wassergehalte in der Sorbensschüttung.

Außerdem ist davon auszugehen, dass die Granulatoberflächen und Poren durch Auskristallisierung der Reaktionsprodukte schnell verschlossen werden und eine Zugänglichkeit der Löschkalkpartikel im Granulatinnenen verhindert wird. Diese Effekte bedingen die geringen Beladungskapazitäten für Granulate mit  $a_{LK} = 40$  Ma.-% (s. Tabelle 6.17).

In den Tabellen der Anlagen 4 a bis g lassen sich weitere Beispiele für die mehrstufige Sorption von Schwefeldioxid an verschiedenen löschkalkhaltigen Braunkohlengranulaten finden, die die getroffenen Aussagen bestätigen.

Aufgrund des versuchstechnischen Aufwandes der mit der mehrstufigen Sorption verbunden ist, konnten nur ausgewählte Granulate diesem vollständigen Sorptionsprozess unterzogen werden. Die erreichbaren Gesamtbeladungen rechtfertigen diesen Aufwand nur für die Sorption im Labormaßstab. Beim großtechnischen Einsatz der löschkalkhaltigen Braunkohlengranulate stehen andere Möglichkeiten zur Verfügung, die Feuchte der Sorbensschüttung in einem optimalen Bereich einzustellen und damit den Sorptionsmechanismus zu begünstigen. Eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Besprühung oder die Benetzung der

Granulatschüttung ist vorstellbar. Möglicherweise lässt sich die Befeuchtung der Granulatoberfläche aber auch in einem Kreislaufprozess realisieren, der neben dem Adsorber auch aus einer Befeuchtungsstrecke besteht. Dort sollte die Umwälzung und Vermischung der Granulate gewährleistet sein, so dass eine möglichst feine und homogene Verteilung des Wassers um die einzelnen Körner erreicht werden kann. Auch die mit einem warmen bzw. heißen Gasstrom eingebrachten Wassermengen sollten für die Aufrechterhaltung eines konstanten Feuchteumfeldes im Sorbens ausreichen.

#### 6.4.4.6. Einfluss der SO<sub>2</sub> – Konzentration im Gasstrom auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

Die unterschiedlichen Schadgaskonzentrationen im zu reinigenden Gasstrom mussten zum einen aus messtechnischen Gründen eingestellt werden und andererseits sollte eine Annäherung der Versuchsbedingungen an den Einsatz der Braunkohlengranulate in der Rauchgasreinigung erreicht werden. Welche Auswirkungen die Veränderung der im Gasstrom eingestellten SO<sub>2</sub> – Konzentration auf den Sorptionsprozess und die Sorptionskapazität der Granulate hat, sollte näher untersucht werden.

Eine Auswahl von Versuchsergebnissen verdeutlicht die ermittelten Zusammenhänge für den Einfluss der SO<sub>2</sub> – Konzentration (s. Tabelle 6.18).

**Tabelle 6.18:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der SO<sub>2</sub> – Konzentration im Gasstrom

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	
		W <sub>G</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C			
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	8,2	33,3	17,4	11400	25	0,0313	0,2160	
		A1:12,7	34,6	17,4	4000	25	0,0279	0,1170	
		A2:13,3	35,0	13,0	4000	25	0,0147	0,0567	
		Summe der Beladungen:						0,0426	0,1737
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1: 8,2	30,6	23,1	4000	25	0,0745	0,1250	
		A2:18,0	38,3	20,6	4000	25	0,0204	0,0575	
		A3:24,6	37,8	18,6	4000	25	0,0000	0,0016	
		Summe der Beladungen:						0,0949	0,1841
		A1: 8,2	40,8	17,4	1000	25	0,0702	0,1080	
		A2:12,0	39,7	14,4	1000	25	0,0483	0,0771	
Summe der Beladungen:						0,1185	0,1851		

Anhand dieser Ergebnisse wird erkennbar, dass die erreichbaren Sorptivbeladungen mit der Verringerung der SO<sub>2</sub>- Konzentration zum Teil abnehmen. Dieser Zusammenhang liegt in der chemischen Umsetzung des Löschkalkes zum Calciumsulfit begründet. Bei Einstellung hoher SO<sub>2</sub> - Konzentrationen von 11400 ppm im Gasstrom findet eine schnelle Einbindung

großer  $\text{SO}_2$  – Mengen statt. Der Sorptionsvorgang verläuft sehr schnell. Eine Sättigung des Granulates ist erreicht, bevor eine Austrocknung der Sorbensschüttung und die damit verbundene Feuchteverringerng Einfluss auf die chemische Reaktion nehmen kann.

Wird die  $\text{SO}_2$  – Konzentration im Rohgasstrom auf 4000 ppm reduziert, verlängert sich der Abscheidvorgang durch eine geringere Verfügbarkeit der Schadgasmoleküle. Die Austrocknung der Granulatschüttung kommt der vollständigen Ausnutzung des Löschkalkes zuvor und bringt den Sorptionsvorgang vorzeitig zum Erliegen. Eine geringere Sorptivbeladung des Sorbens ist die Folge. Nur durch erneute Zuführung von Wasser kann die Sorption des  $\text{SO}_2$  bis zur vollständigen Sättigung des Granulates fortgesetzt werden. Am Beispiel des Granulates G6 (s. Tabelle 6.18) ist die beschriebene Abhängigkeit nachvollziehbar. An dieser Stelle wurde auf eine dritte Sorptionsstufe bis zur vollständigen Granulatbeladung verzichtet.

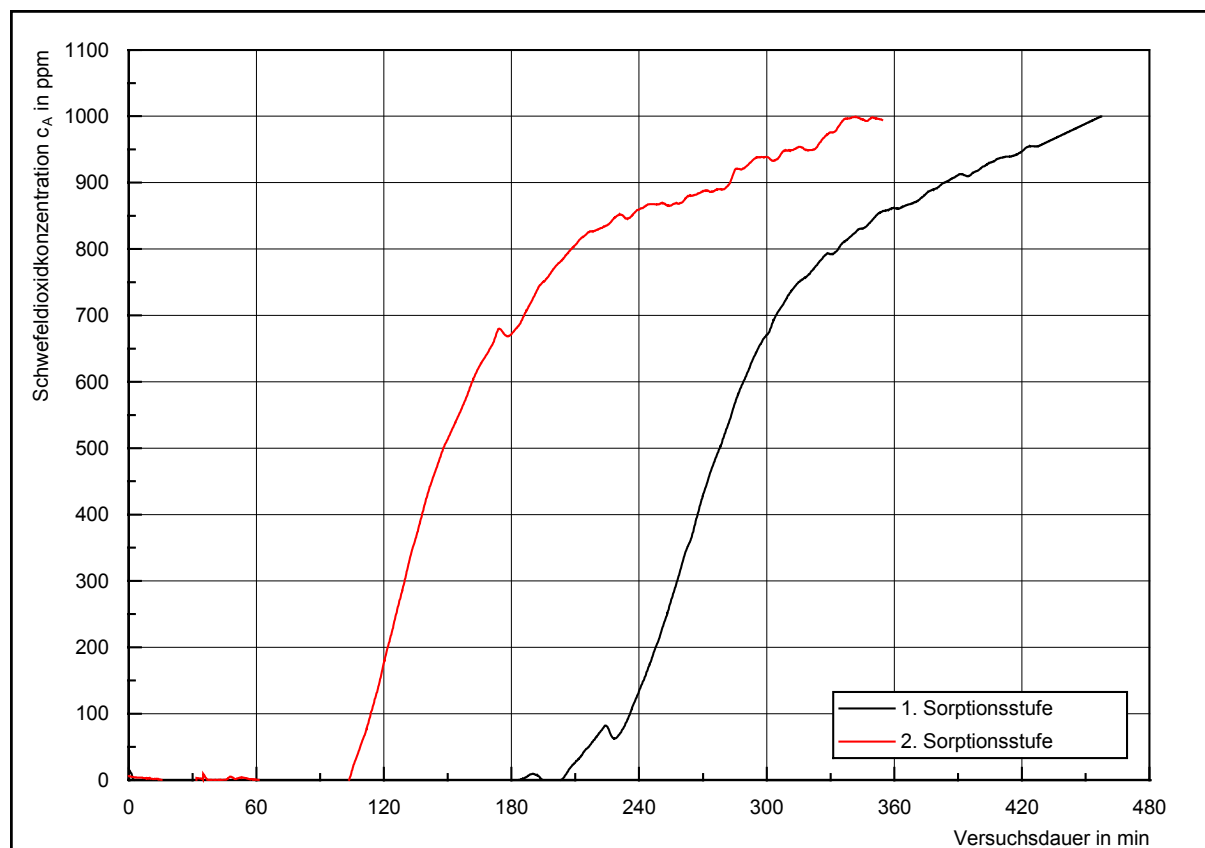
Die weitere Absenkung des Schwefeldioxidgehaltes des Rohgasstromes bis auf 1000 ppm geht hat kaum noch Einfluss auf die Sorptivbeladung der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate, dem durch ausreichende und über den gesamten Sorptionsvorgang andauernde Feuchtezuführung entgegengewirkt werden kann.

Für den möglichen Einsatz der löschkalkhaltigen Braunkohlengranulate für Anwendungsgebiete der Luftreinhaltung bedeutet dies, dass in Abhängigkeit von der abzuscheidenden  $\text{SO}_2$  – Konzentration die Befeuchtung der Sorbensschüttung einen hohen Stellenwert einnimmt und deren Realisierung für den erreichbaren Abscheideerfolg verantwortlich ist.

Die ermittelten Durchbruchs- und Gesamtbeladungen geben Aufschluss über das  $\text{SO}_2$  - Aufnahmevermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate und dienen als Kenngrößen dem Vergleich der einzelnen Sorptionsstoffe und der Einordnung ihrer Leistungsfähigkeit. Um die technische Bedeutung der erreichbaren Beladungskapazitäten zu verdeutlichen, soll an dieser Stelle besonders auf die Durchbruchkurven für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat, das aus einer Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm (zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm) hergestellt wurde und 20 Ma.-% Löschkalk enthält, eingegangen werden (s. Abbildung 6.23).

Bei der Durchströmung der zuvor befeuchteten Granulatschüttung (Einsatzmenge: 17,4 g Trockensubstanz,  $w_G = 8,2$  %,  $w_B = 40,8$  %) mit einem Rohgasstrom, der eine  $\text{SO}_2$  – Konzentration von 1000 ppm aufweist, kann das Schwefeldioxid über einen Zeitraum von 190 Minuten vollständig aus dem Gasstrom zurückgehalten werden. Dies wird in einer hohen Durchbruchsbeladung von 0,0702 g  $\text{SO}_2$ /gTS dokumentiert. Der langsame Anstieg der Durchbruchkurve kennzeichnet den Prozess der chemischen Einbindung des Schwefeldioxids. Bei vorerst vollständiger Sättigung des Granulates nach der ersten Sorptionsstufe beträgt die Gesamtbeladung 0,108 g $\text{SO}_2$ /gTS. Eine Wiederbefeuchtung des schon beladenen Sorptionsstoffes bewirkt eine Reaktivierung des Sorptionsprozesses. Eine Durch-

bruchzeit von 108 Minuten und die zusätzliche Aufnahme von 0,0771 gSO<sub>2</sub>/gTS in der zweiten Sorptionsstufe sprechen für das hohe Sorptionspotenzial des Granulates.



**Abb. 6.23:** Durchbruchkurven für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G19) bei der SO<sub>2</sub> - Abscheidung im zweistufigen Sorptionsprozess und bei einer SO<sub>2</sub> - Konzentration von 1000 ppm im Rohgasstrom

#### 6.4.4.7. Einfluss der Sorptionstemperatur auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk - Granulate

Die bisher durchgeführten Untersuchungen fanden bei Raumtemperaturen von ca. 25°C statt. In großtechnischen Rauchgasreinigungsprozessen treten jedoch deutlich höhere Gastemperaturen auf. Um die Möglichkeit des Einsatzes der löschkalkhaltigen Braunkohlengranulate in einem technischen Prozess beurteilen zu können, wurden einzelne Versuche bei erhöhten Gastemperaturen durchgeführt.

Die Einstellung einer konstanten Sorptionstemperatur war aus apparativen Gründen nicht möglich. Da die Erhöhung der Temperatur in der Granulatschüttung nur sehr langsam vorstatten geht, bewegt sich diese in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in einem Bereich von 75°C bis 90°C.

Auch von der Sorptionstemperatur ist ein relevanter Einfluss auf die erreichbaren SO<sub>2</sub> - Abscheidegrade zu erwarten. Im Allgemeinen werden die chemischen Umwandlungsreaktio-

nen des Löschkalkes durch eine Temperaturerhöhung begünstigt. Diese trägt erwartungsgemäß aber auch zu einer schnelleren Austrocknung der Granulatschüttung bei. Dass eine Austrocknung des Sorptionsmittels zur vorzeitigen Einstellung des Sorptionsprozesses und zur Einschränkung der Beladungskapazitäten der Granulate führt, konnte an verschiedenen Beispielen hinreichend nachgewiesen werden. Mit einer Temperaturerhöhung wird der Einfluss der Granulatfeuchte auf den Abscheideprozess mit Sicherheit noch verstärkt.

**Tabelle 6.19:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der Sorptionstemperatur

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C			
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1: 8,2	30,6	23,1	4000	25	0,0745	0,1250	
		A2:18,0	38,3	20,6	4000	25	0,0204	0,0575	
		A3:24,6	37,8	18,6	4000	25	0,0000	0,0016	
		<b>Summe der Beladungen:</b>						<b>0,0949</b>	<b>0,1841</b>
		A1:7,7	39,9	17,4	4000	75-90	0,0579	0,0931	
		A2:8,2	37,4	14,4	4000	75-90	0,0462	0,0759	
A3:9,6	38,3	11,6	4000	75-90	0,0142	0,0376			
<b>Summe der Beladungen:</b>						<b>0,1183</b>	<b>0,2066</b>		

Die in der Tabelle 6.19 zusammengestellten Versuchsergebnisse stellen die Abhängigkeit der Sorptivbeladungen von der Sorptionstemperatur dar.

Eine Erhöhung sowohl der Durchbruchbeladungen als auch der Gesamteladungen der Granulate bei einer Sorptionstemperatur von 75 bis 90°C dokumentiert den prinzipiell positiven Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Abscheidung des Schwefeldioxids. Die Steigerung der Sorptivbeladungen kann aber nur unter der Bedingung erreicht werden, dass ausreichende Wassermengen für die chemische Reaktion zur Verfügung stehen und/oder die Sorption in mehreren Stufen bis zur vollständigen Beladung des Granulates durchgeführt wird.

Die vollständige chemische Umsetzung des Löschkalkes zum Calciumsulfit wurde für dieses Granulat bereits bei einer Sorptionstemperatur von T<sub>S</sub> = 25°C nachgewiesen. Der enthaltene Löschkalk wird für die chemische SO<sub>2</sub>-Bindung schon bei niedrigen Temperaturen stöchiometrisch aufgebraucht. Die weitere Steigerung der Beladungskapazität durch eine Temperaturerhöhung ist demnach schwer zu erklären. Aus der Berechnung des tatsächlich chemisch gebundenen Schwefelanteils a<sub>c</sub> (s. Tabelle 6.20) für das bei unterschiedlichen Sorptionstemperaturen in drei Sorptionsstufen beladene Granulat G19 geht hervor, dass eine Steigerung der Sorptivbeladungen möglicherweise aus dem größer werdenden adsorptiv gebundenen Schwefelanteil resultiert. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Tatsache, dass Adsorptionsprozesse durch Temperaturerhöhungen immer negativ beeinflusst werden. Die ermittelten Unterschiede bezüglich des chemischen Schwefelbindungsgra-



des  $a_c$  basieren an dieser Stelle vermutlich vielmehr auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes  $S_1$ . Mit steigender Beladungskapazität  $B_{100}$  ist die Abnahme des Schwefelgehaltes nach der Sorption unrealistisch. Darüber hinaus ist die Differenz der bei den unterschiedlichen Sorptionstemperaturen erreichbaren Beladungskapazitäten zu gering, um den Einfluss von Messfehlern bei der Aufnahme der Durchbruchkurven vollständig ausschließen zu können. Detaillierte Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Sorption von Schwefeldioxid an Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten, insbesondere mit höheren Löschkalkanteilen, können zur vollständigen Klärung dieses Sachverhaltes führen.

**Tabelle 6.20:** Schwefelbilanz für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G19) in Abhängigkeit von der Sorptionstemperatur

Bez.	$T_s$ in °C	$B_{100}$ in gSO <sub>2</sub> /gTS	Schwefelbilanz						
			$S_0$ in %	$S_s$ in %	$S_{ges}$ in %	$S_1$ in %	$S_a$ in %	$S_c$ in %	$a_c$ in %
G19	25	0,1841	0,39	9,21	9,56	8,77	0,83	8,38	91,0
	75 - 90	0,2066	0,39	10,33	10,72	8,22	2,50	7,83	75,8

#### 6.4.4.8. Einfluss der Einsatzmenge auf das Sorptionsvermögen der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

Bei der Variation der als Sorbens eingesetzten Granulatmenge sind Abhängigkeiten der Sorptivbeladungen von der Verweilzeit und der Wahrscheinlichkeit der Kontaktierung zwischen der Gasphase und der festen Aufnehmerphase zu erwarten. Mit zunehmender Verweilzeit in der Sorbensschüttung erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Abscheidung möglichst großer SO<sub>2</sub>-Mengen.

Der Nachweis über die Veränderung der Sorptivbeladungen in Abhängigkeit von der Einsatzmenge des Sorbens sollte anhand der in der Tabelle 6.21 enthaltenen Versuchsergebnisse erbracht werden. Diese lassen den erwarteten Trend jedoch nicht erkennen, was auf den starken Einfluss der Sorbensfeuchte zurückzuführen ist. Mit steigender Granulatmenge nimmt auch die Versuchsdauer bis zur vollständigen Sättigung des Sorptionsstoffes zu. Während des Versuches findet die allmähliche Austrocknung der Granulatschüttung statt. Diese behindert die chemische SO<sub>2</sub> – Einbindung und die vollständige Ausschöpfung des zur Verfügung stehenden Löschkalkes. Verminderte Sorptivbeladungen sind die Folge.

**Tabelle 6.21:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der Einsatzmenge des Sorbens

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		W <sub>G</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
G2	90 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 10 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,4	11,4	17,4	11400	25	0,0000	0,0280
		11,4	11,4	50,0	11400	25	0,0030	0,0095
		11,4	37,5	17,4	11400	25	0,0243	0,0960
		11,4	36,8	22,0	11400	25	0,0145	0,0770
G5	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,0	10,0	17,4	11400	25	0,0092	0,0650
		10,0	10,0	50,0	11400	25	0,0088	0,0320
G12	93 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 7 Ma.-% Löschkalk (Susp.)	10,5	34,6	17,4	11400	25	0,0507	0,1440
		10,5	35,4	25,0	11400	25	0,0346	0,0901

#### 6.4.5. Vergleich der Sorptionskapazitäten von Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten und löschkalkhaltigen Faserstoffen

Die Dispergierung von Löschkalk konnte sowohl in einer Fasermatrix als auch in einem festen, hochporösen und wasserbeständigen Granulat erreicht werden. Beide Stoffgruppen zeichnen sich, entsprechend den bisherigen Ausführungen, durch gute Durchströmungseigenschaften und eine hohe Affinität gegenüber dem abzuscheidenden Schwefeldioxid aus. Trotzdem werden schon anhand der Schwefelbilanzen (vgl. Tabelle 5.2 und Tabelle 6.5) und nicht zuletzt beim Vergleich der mit den Faserstoffen und den Granulaten erreichbaren Sorptivbeladungen (Tabelle 6.22) Unterschiede offensichtlich, die aus den differenzierten Abscheidemechanismen resultieren.

Wie im Abschnitt 5.4.4.1 erläutert wurde, nimmt bei der Abscheidung des Schwefeldioxids an löschkalkhaltigen Faserstoffen neben der Umsetzung des Löschkalkes zum Calciumsulfid auch die Bildung des Calciumhydrogensulfits einen wichtigen Stellenwert ein. Die Faserstoffe bieten aufgrund des höheren Wassergehaltes geeignete Reaktionsbedingungen für die Entstehung des Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Diese Reaktion führt dazu, dass das SO<sub>2</sub> in Form eines im Wasser leicht löslichen Salzes vorerst gebunden wird, was sich in einer hohen experimentell ermittelten Sorptivbeladung des Faserstoffes widerspiegelt. Die Beladungskapazität der Faserstoffe ist gegenüber den Beladungen der Granulate mit vergleichbaren Löschkalkanteilen bedeutend größer, da bei der Bildung von Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> stöchiometrisch mehr SO<sub>2</sub> an ein Ca<sup>2+</sup> - Ion gebunden werden kann, als dies beim CaSO<sub>3</sub> der Fall ist. Da diese Bindung jedoch thermisch nicht stabil ist, treten bei der Trocknung der beladenen Faserstoffe verstärkt Zersetzungsreaktionen unter Bildung von Calciumsulfid ein, bei denen

stärkt Zersetzungsreaktionen unter Bildung von Calciumsulfid ein, bei denen erhebliche SO<sub>2</sub> – Mengen wieder entweichen (s. Gleichung 19). Der chemische Einbindungsgrad a<sub>c</sub> der löschkalkhaltigen Faserstoffe liegt aus diesem Grund deutlich niedriger als bei den Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten (s. Tabelle 5.2 und Tabelle 6.5).

**Tabelle 6.22:** Vergleich der Sorptionsergebnisse der löschkalkhaltigen Faserstoffe und Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS
		W <sub>F</sub> /W <sub>G</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C		
F2	90 Ma.-% Faserxylit 10 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (1 Durchlauf)	56,5	56,5	17,4	4000	25	0,0766	0,1510
G2	90 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 10 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,4	37,5	17,4	11400	25	0,0243	0,0960
F6	80 Ma.-% Faserxylit 20 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe)	47,8	56,5	17,4	4000	25	0,0402	0,2400
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1: 8,2	30,6	23,1	4000	25	0,0745	0,1250
		A2: 18,0	38,3	20,6	4000	25	0,0204	0,0575
		A3: 24,6	37,8	18,6	4000	25	0,0000	0,0016
		<b>Summe der Beladungen:</b>					0,0949	0,1841
F8	70 Ma.-% Faserxylit 30 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagnasenmühle	41,1	56,6	34,8	4000	25	0,2390	0,3370
G21	70 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 30 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1: 13,7	34,7	17,4	4000	25	0,0200	0,1020
		A2: 13,5	34,6	15,1	4000	25	0,0123	0,0561
		A3: 16,3	37,4	11,9	4000	25	0,0049	0,0337
		<b>Summe der Beladungen:</b>					0,0372	0,1918

Die Ergebnisse verdeutlichen anschaulich, dass für den Einsatz eines Sorptionsmittels bei der SO<sub>2</sub> – Abscheidung nicht nur die erreichbare Sorptivbeladung, sondern auch die Stabilität der entstandenen Reaktionsprodukte von Bedeutung ist.

#### 6.4.6. Verwertungs- und Entsorgungsmöglichkeiten für die beladenen Granulate

Bei den für die Abscheidung von Schwefeldioxid verwendeten Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten handelt es sich um Einwegsorbentien, die nach vollständiger Beladung nicht regeneriert werden können. Aufgrund der chemisch stabilen Einbindung des Schwefeldioxids in der Granulatstruktur durch chemische Umwandlung des Löschkalkes zum Calciumsulfid finden auch bei einer längeren Lagerung oder beim Transport der beladenen Sorbentien keine unerwünschten Desorptionsreaktionen auf. Das Schadgas SO<sub>2</sub> konnte demzufolge

ge unter Bildung eines völlig unschädlichen Endproduktes aus einem Gasstrom abgeschieden werden.

Für die beladenen Braunkohlengranulate bieten sich verschiedene Verwertungs- oder Entsorgungsmöglichkeiten an:

- Um eine Umwandlung des in den beladenen Granulaten enthaltenen Calciumsulfits zu erreichen und damit die weitere stoffliche Verwertung der Sorbentien zu gewährleisten, kann eine thermische Behandlung erfolgen, die eine Oxidation und die Bildung von Calciumsulfat bewirkt.
- Eine Möglichkeit der Verwertung der calciumsulfithaltigen Braunkohlengranulate besteht in der Verwendung als Zuschlagstoff in der Zementproduktion. Dort finden derzeit Rückstandsprodukte der trockenen Rauchgasentschwefelung Anwendung (s. Abbildung 2.16). Die Braunkohlengranulate bringen gegenüber den herkömmlichen, pulverförmigen Rückstandsprodukten den Vorteil mit, dass deren körnige Struktur, Festigkeit und Wasserbeständigkeit für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Baustoffen ausgenutzt werden kann.
- In Anlehnung an die Verwendungsmöglichkeiten der bei der Rauchgasentschwefelung mit trockenem Kalk entstehenden Reaktionsprodukte ist auch für die Braunkohlengranulate nach der Aufoxidation des Calciumsulfits zum Sulfat eine Verwendung im Landschaftsbau oder auf dem Gebiet der Rekultivierung denkbar. Die Braunkohlengranulate zeichnen sich durch eine hohe Witterungsbeständigkeit und Resistenz gegenüber biologischem Abbau aus. Ein dauerhafter Einsatz dieser Produkte z.B. als bodenauflockernde und wasserspeichernde Komponente ist damit gewährleistet. Auch hier lässt sich die körnige Struktur und der hydrophobe Charakter der Granulate ausnutzen. Die in der Braunkohlenmatrix eingebetteten Calcium – Ionen könnten zusätzlich eine bodenverbessernde Funktion ausüben.
- Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und des hohen Kohlenstoffanteils der Granulate ist deren Mitverbrennung z.B. in einem Kraftwerk möglich. Die anorganischen Bestandteile ( $\text{CaSO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$ ) werden durch Oxidation zum Anhydrit und Calciumoxid umgewandelt und in die Asche eingebunden. Bei hohen Verbrennungstemperaturen findet der Zerfall des  $\text{CaSO}_3$  unter Bildung von  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_2$  statt. Das  $\text{SO}_2$  wird in der Rauchgasentschwefelungsanlage des Kraftwerkes abgeschieden.
- Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Deponierung der Braunkohlengranulate, der eine stoffliche Nutzung oder energetische Verwertung jedoch vorzuziehen ist.

#### 6.4.7. Fazit

Auf der Basis von Rohbraunkohle und Löschkalk lassen sich mit Hilfe einer einfachen Granulierttechnologie Sorptionsstoffe herstellen, die sich nicht nur durch gute Handlings- und Durchströmungseigenschaften auszeichnen, sondern auch insbesondere bei der Abscheidung von Schwefeldioxid hohe Sorptivbeladungen erreichen können. Für die Ausschöpfung des Abscheidepotenzials, das den Granulaten hauptsächlich über den in der Rohkohlematrix eingebetteten Löschkalk verliehen wird, ist die Einstellung optimaler Versuchsbedingungen unbedingt erforderlich. Vordergründig sind die erreichbaren Sorptivbeladungen von der optimalen Feuchte der Sorbensschüttung abhängig. Alle anderen Einflussfaktoren, wie z.B. Sorptionstemperatur, Sorbensmenge,  $\text{SO}_2$  – Konzentration im Rohgasstrom, sind zwar auch für den Abscheideerfolg relevant, ordnen sich dieser Abhängigkeit jedoch unter bzw. werden vom Einfluss des Feuchtegehaltes überlagert.

Für die Herstellung besonders fester und wasserbeständiger Granulate mit einer homogenen Porenstruktur hat sich die Verwendung von feineren Rohkohlefraktionen ( $\Delta d = 0$  bis 1 mm) und die Feinzerkleinerung der Rohbraunkohle in einer Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm bewährt. Darüber hinaus kann die Dispergierung von Löschkalk sowohl in Form von Pulvern als auch suspensionsförmig erfolgen. Sollen Löschkalkgehalte  $> 20$  Ma.-% im Granulat verteilt werden, bietet sich die Zugabe von Löschkalkpulver und die gleichzeitige Verwendung einer Löschkalksuspension als Granulierflüssigkeit an. Ein für die Sorption von Schwefeldioxid effektiv nutzbarer Löschkalkgehalt liegt in einem Bereich von 20 bis 26 Ma.-%. Größere Löschkalkanteile können meist nicht vollständig für die Sorption ausgenutzt werden und führen darüber hinaus zu Verkrustungen der Granulatoberflächen. Eine Verschlechterung der Löschkalkzugänglichkeit und der Durchströmungseigenschaften sind die Folge.

Die in der Tabelle 6.23 zusammengestellten Granulate konnten unter günstigen Versuchsbedingungen besonders hohe Sorptivbeladungen erreichen.

Die Abscheidung des Schwefeldioxids erfolgt nachweislich hauptsächlich durch chemische Einbindung, indem der Löschkalk mit dem  $\text{SO}_2$  zum Calciumsulfid reagiert. Die Entstehung von Calciumhydrogensulfid wird bei der Sorption von  $\text{SO}_2$  in der Granulatschüttung unterdrückt, da die Reaktionsbedingungen in der im Versuchsverlauf austrocknenden Sorbensschüttung die Sulfidbildung begünstigen. Darüber hinaus spielt auch die adsorptive Anlagerung von Schadgasmolekülen bei der Sorption von  $\text{SO}_2$  mit Hilfe der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate eine untergeordnete Rolle.

Es handelt sich bei den Granulaten um Einwegsorbentien, die den Schadstoff  $\text{SO}_2$  chemisch stabil fixieren und in ein unschädliches Produkt überführen, das verschiedenen Verwertungs- und Entsorgungsprozessen zugeführt werden kann .

**Tabelle 6.23:** Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit besonders guten Sorptionseigenschaften

Bez.	Granulatherstellung				Sorptionsergebnisse			
	Rohkohlefraktion	Zerkleinerung in der Schlägnasenmühle mit $d_A$ in mm	Löschkalkanteil $a_{LK}$ in %		$B_0$ in gSO <sub>2</sub> /gTS	$B_{50}$ in gSO <sub>2</sub> /gTS	$B_{90}$ in gSO <sub>2</sub> /gTS	$B_{100}$ in gSO <sub>2</sub> /gTS
			Zugabe als Pulver	Zugabe als Suspension				
<b>G6</b>	0 - 5	0,5	20	0	0,0426	0,1162	0,1721	0,1737
<b>G9</b>	0 - 5	0,5	20	5,6	0,0359	0,0808	0,1722	0,1835
<b>G10</b>	0 - 5	0,3	20	6,7	0,0456	0,0858	0,2023	0,2082
<b>G19</b>	0 - 1	0,5	20	0	0,1183	0,1807	0,2004	0,2066
<b>G22</b>	0 - 1	-	20	5,6	0,0372	0,0815	0,1860	0,1918

Es wurde, um den Einfluss verschiedener Herstellungsparameter und Versuchsbedingungen auf die Sorptionseigenschaften darzustellen, vorzugsweise die Gesamtbeladung  $B_{100}$  der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate herangezogen. Diese beschreibt das SO<sub>2</sub> - Aufnahmevermögen des Sorbens bei vollständiger Sättigung. Dabei ist jedoch zu beachten, dass beim praktischen Einsatz der Granulate in einem Festbett- oder Wanderbettadsorber als Kriterium für die Einsatzdauer eines Sorbens ein gesetzlich vorgeschriebener Grenzwert dient. Für Schwefeldioxid liegt dieser bei 700 ppm. Bei Einstellung einer Schwefeldioxidkonzentration  $c_A$  von 700 ppm im Abgasstrom ist noch nicht von der vollständigen Sättigung der Einsatzstoffe auszugehen. Um die vollständige Beladung der Granulate bei gleichzeitiger Einhaltung des Grenzwertes zu erreichen, wird empfohlen, die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate unter stetiger Zugabe von frischen, unbeladenen Sorbentien im Kreislauf zu führen. Es ist für die Ausnutzung des Abscheidepotenzials der Granulate ohnehin eine kontinuierliche Befeuchtung förderlich, die ebenfalls in einer Kreislaufschaltung sehr gut realisierbar ist.

## 7. WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNGEN

Die Entwicklung von Hochleistungssorbentien für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle auf dem Gebiet der Luftreinhaltung und Wasserreinigung ist gegenwärtig soweit fortgeschritten, dass nahezu für jede Problemstellung ein maßgeschneidertes, sehr leistungsfähiges Sorptionsmittel existiert, das die hohen Anforderungen hinsichtlich des Sorptionsvermögens, der mechanischen und chemischen Eigenschaften und nicht zuletzt der Entsorgungs- oder Verwertungsmöglichkeiten erfüllt. Dass die Herstellung insbesondere von Aktivkohlen und Herdofenkoks mit einem hohen technologischen und energetischen Aufwand verbunden ist, der sich in einem entsprechend hohen Preis widerspiegelt, wurde an anderer Stelle bereits erwähnt.

Der Bedarf an alternativen Sorptionsstoffen mit vergleichbaren Sorptionseigenschaften besteht demnach nur dann, wenn der Einsatz von traditionellen Sorbentien prinzipiell zu teuer ist oder die Verfügbarkeit von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen für eine Verwertung dieser Produkte z.B. als Sorptionsmittel spricht. Damit wird aber auch deutlich, dass die auf der Basis von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen hergestellten Sorbentien nur dann Anwendung finden können, wenn deren Herstellungsverfahren aufgrund des geringeren technologischen und energetischen Aufwandes sowie des Aufwandes für eine entsprechende Sorptionsanlage zu einer deutlichen Kostenersparnis für den Anwender führt.

Um die prinzipielle Eignung der aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen hergestellten alternativen Sorptionsmittel auch hinsichtlich der bei ihrer Herstellung anfallenden Kosten zu überprüfen, wurden für folgende Produkte Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen mit den entsprechenden Fließbildern, Stoffströmen und Kostenkalkulationen angestellt:

- **Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G19)**
  - 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG
  - (Fraktion 0 bis 1 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm)
  - 20 Ma.-% Löschkalk (Zugabe als Pulver)
- **Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G6)**
  - 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG
  - (Fraktion 0 bis 5 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm)
  - 20 Ma.-% Löschkalk (Zugabe als Pulver)
- **Löschkalkhaltiger Faserstoff (F8)**
  - 70 Ma.-% Braunkohlenxylylit LAUBAG
  - 30 Ma.-% Löschkalk
- **Löschkalkhaltiger Faserstoff (F11)**
  - 80 Ma.-% Braunkohlenxylylit LAUBAG
  - 20 Ma.-% Löschkalk

Die Auswahl der Produkte erfolgte nach den erreichbaren Sorptionskapazitäten. Die genannten Faserstoffe und Granulate haben sich beim Einsatz in einem Festbettadsorber unter den einstellbaren Versuchsbedingungen als Sorbentien erwiesen, die eine hohe Affinität gegenüber dem abzuscheidenden Schwefeldioxid aufweisen, sich darüber hinaus aber auch als mechanisch stabile und wasserbeständige Stoffe auszeichnen, deren homogene Durchströmung jederzeit gewährleistet werden kann. Die Sorptivbeladungen, die mit diesen Materialien erreicht werden konnten, sind mit denen des unter gleichen Versuchsbedingungen getesteten Herdofenkokes vergleichbar oder liegen zum Teil deutlich darüber.

Für die Herstellung von Suspensionen aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen wurden keine Kostenkalkulationen durchgeführt, da die im Vergleich zu traditionellen Sorbentien unter den beschriebenen Bedingungen erzielten geringen Sorptivbeladungen beim bisherigen Erkenntnisstand einen großtechnischen Einsatz nicht rechtfertigen würden.

Die für die einzelnen Granulate und Faserstoffe erstellten Kalkulationen sind in den Anlagen 5 bis 8 zusammengefasst. Es wurde das für die Chemieanlagen übliche Kalkulationsschema angewandt, da ein analoges für verfahrenstechnische Anlagen nicht zur Verfügung stand. Bei verfahrenstechnischen Anlagen ist der Aufwand für Nebengeräte, wie z.B. Stahlbau, Fördertechnik, Mess- und Automatisierungstechnik, nicht so hoch wie im Chemieanlagenbau. Es wurde deshalb eine Reduzierung dieses Kostenpunktes von über 50 % (Chemieanlagen) auf 30 %, bezogen auf die Investitionen für die Hauptaggregate, vorgenommen.

Zur Herstellung der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate ist ein hoher Trocknungsaufwand erforderlich. Eine ausreichend schnelle Trocknung ist mit Abwärme (z.B. heiße Luft mit  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ) möglich. Es wurde angenommen, dass für die Bereitstellung der Abwärme keine Kosten anfallen. Darüber hinaus wurde festgelegt, dass das bei der Trocknung der Granulate entweichende Wasser kondensiert und für die Granulatherstellung genutzt werden soll. Somit wird eine Kreislaufführung erreicht, die zu einer Kostenersparnis beiträgt.

Die Anlagen sind als Pilotanlagen mit relativ geringen Durchsätzen ausgelegt worden, um die gesamte Anlagentechnik übersichtlich im Sinne der Maschinenzahl zu halten. Dabei wurden Maschinen ausgewählt, deren Wirkprinzip sich bei den experimentellen Untersuchungen zur Herstellung der Produkte bereits bewährt hatte.

Das Ziel der Produktentwicklung besteht in der Verringerung der Gesamtkosten, die die Marktfähigkeit der neuen Materialien bestimmen, sowie ein niedriger Kostenanteil für den Energieverbrauch, der für die Schonung der Umwelt und die Sicherung einer nachhaltigen Entwicklung wichtig ist. Unter diesem Aspekt sollen die neuen Produkte zunächst im Vergleich zueinander und zu traditionellen Sorptionsstoffen bewertet werden.

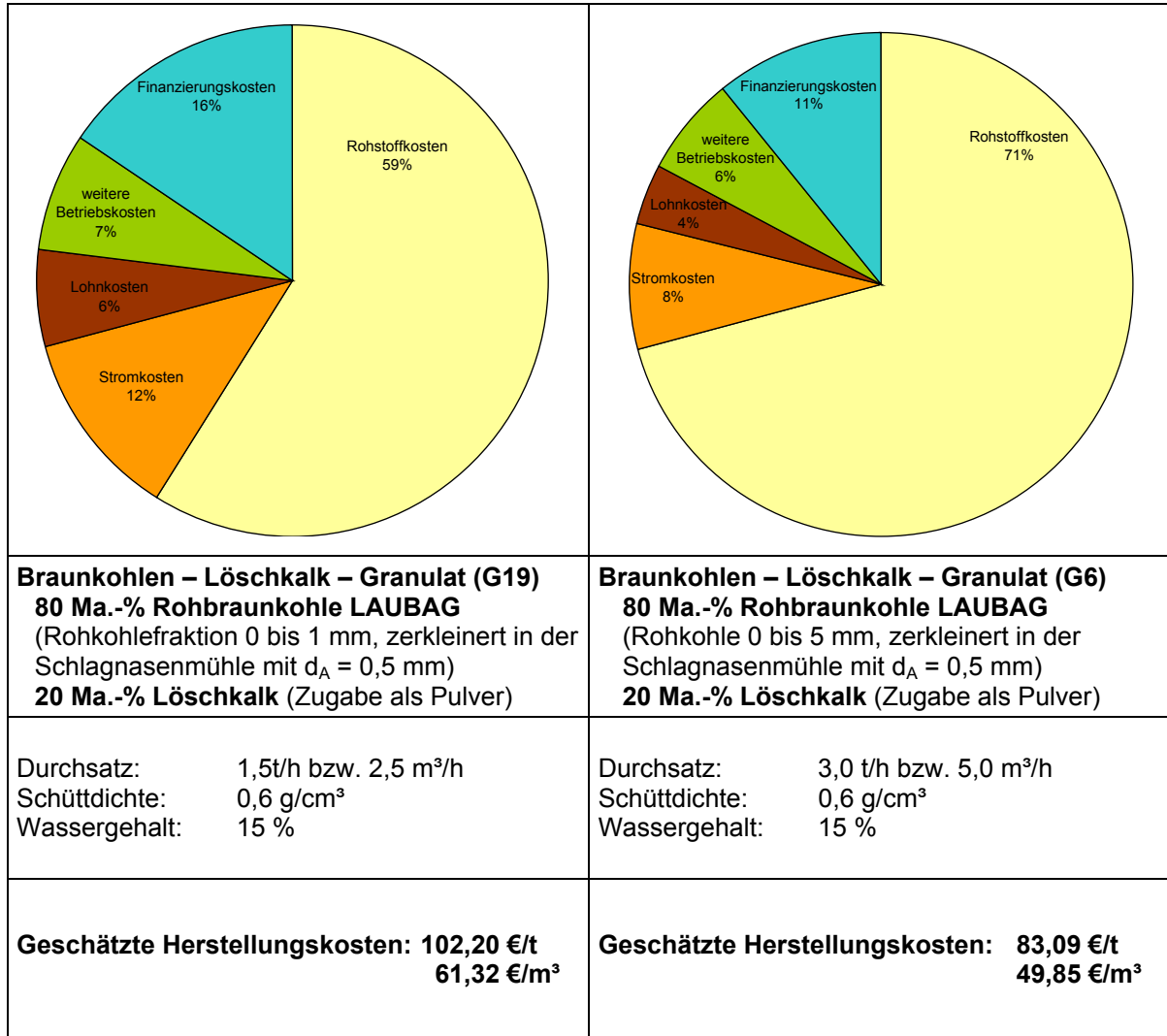


**1. Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G19) (s. Anlage 5)**

80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG

(Fraktion 0 bis 1 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm)

20 Ma.-% Löschkalk (Zugabe als Pulver)



**Abb. 7.1:** Übersicht der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

In der Abbildung 7.1 sind die Gesamtkosten für die Herstellung dieses Braunkohlen – Löschkalk – Granulates grafisch dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Herstellungskosten hauptsächlich durch die Rohstoffkosten, insbesondere den Preis für die Rohbraunkohle, bestimmt werden. Da für die Herstellung eines besonders feinkörnigen und porösen Granulates vorzugsweise die Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm verwendet werden sollte und nur ca. 60 Ma.-% der Rohfeinkohle in der gewünschten Korngrößenfraktion vorliegen, wird keine vollständige Nutzung der Rohfeinkohle zur Granulatherstellung erreicht. Die anfallenden Rohstoffkosten können erst dann verringert werden, wenn entweder auf die Klassierung der Rohfeinkohle verzichtet und somit die gesamte Rohkohle in ein Granulat überführt wird, oder wenn für die Überkornanteile andere Verwendungsmöglichkeiten

führt wird, oder wenn für die Überkornanteile andere Verwendungsmöglichkeiten erschlossen werden. Darüber hinaus fällt bei der Klassierung des getrockneten Granulates ein Überkornanteil von ca. 25 % an, der nicht als Sorbens genutzt werden kann. Auch für dieses Produkt gilt es, alternative Einsatzgebiete zu finden.

Aufgrund der geringen Durchsatzleistung der Schlagnasenmühle von max. 3,5 m<sup>3</sup>/h ergibt sich für die dargestellte Technologie ein geringer Durchsatz von 1,5 t/h bzw. 2,5 m<sup>3</sup>/h. Dieser hat zur Folge, dass sowohl die Betriebs- als auch die Finanzierungskosten relativ hoch sind. Eine Erhöhung der Maschinenzahl oder die Auswahl leistungsfähigerer Aggregate bei der Zerkleinerung der Rohfeinkohle hat zwar höhere Investitionskosten zur Folge, die durch deutlich höhere Durchsätze jedoch schnell ausgeglichen werden können.

### **2. Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G6) (s. Anlage 6)**

80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG

(Fraktion 0 bis 5 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm)

20 Ma.-% Löschkalk (Zugabe als Pulver)

Wird die Technologie zur Herstellung von Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten um die Klassierung der Rohfeinkohle reduziert und gleichzeitig ein höherer Durchsatz bei der Zerkleinerung in der Schlagnasenmühle eingestellt, so können die Gesamtkosten für die Granulatherstellung von 102 €/t auf 83 €/t deutlich verringert werden (s. Abbildung 7.1). Dies ergibt sich aus der vollständigen Nutzung der Rohfeinkohle für die Granulatherstellung. Der prozentuale Anteil der Rohstoffkosten an den Gesamtkosten wurde jedoch noch erhöht, da die Betriebs- und Finanzierungskosten mit zunehmendem Durchsatz gesenkt werden.

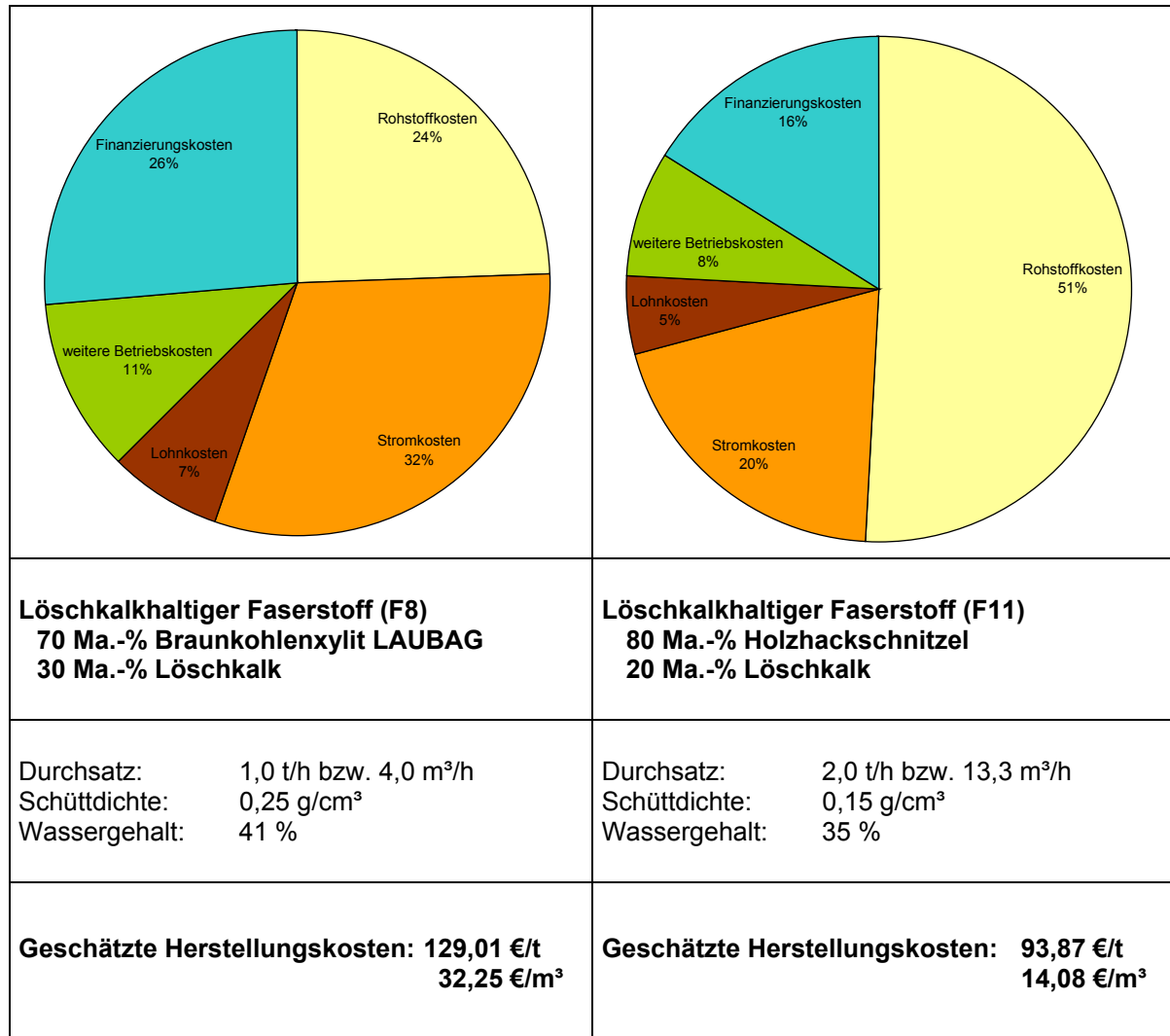
Mit der Veränderung der Granulierttechnologie konnte eine deutliche Verringerung der Gesamtkosten erreicht werden. Es ist dabei aber nicht zu vernachlässigen, dass die Sorptionskapazitäten des Granulates aus der gröberen Rohkohlefraktion (G6) gegenüber dem Braunkohlen – Löschkalk – Granulat G19 geringer sind. Anhand dieses Beispiels sollte gezeigt werden, dass durch Variation der Herstellungstechnologie Granulate mit unterschiedlichen Sorptionsleistungen aber auch zu verschiedenen Preisen hergestellt werden können. Je nach Anforderung an die Abscheideleistung der Sorbentien kann die Verfahrenstechnologie angepasst werden. Somit ist es möglich, flexibel auf Anwenderwünsche und Marktsituationen zu reagieren.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die beschriebenen Technologien für den Technikumsbetrieb ausgelegt sind und bei der Übertragung in den großtechnischen Maßstab eine deutliche Verringerung der produktmengenbezogenen Aufwendungen zu erwarten ist.

**3. Löschkalkhaltiger Faserstoff (F8) (s. Anlage 7)**

70 Ma.-% Braunkohlenxylit LAUBAG

30 Ma.-% Löschkalk



**Abb. 7.2:** Übersicht der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe

Die Abbildung 7.2 gibt einen Überblick über die Verteilung der einzelnen Kostenpunkte bei der Herstellung von löschkalkhaltigen Faserstoffen. Wird eine Faserstoff auf der Basis von Braunkohlenxylit unter Zugabe von 30 Ma.-% Löschkalk hergestellt, so ist nach der Vermischung der beiden Komponenten und der Auffaserung des Xylits im Doppelschneckenextruder die Auflockerung des Mischgutes in einer Schlagnasenmühle unerlässlich, um die Durchströmbarkeit des Faserstoffes zu gewährleisten. Die Schlagnasenmühle ist auch bei diesem Herstellungsverfahren das durchsatzbestimmende Aggregat. Es wird unter Verwendung einer Schlagnasenmühle ein maximaler Durchsatz von 4,0 m<sup>3</sup>/h realisiert. Dies ergibt eine Jahreskapazität der Anlage von maximal 4224 t. Aufgrund dieser geringen Leistung steigen sowohl die Betriebs- als auch die Finanzierungskosten stark an. Daraus resultiert

der hohe Herstellungspreis von 129 €/t Faserstoff. Dieser relativiert sich jedoch, wenn man beachtet, dass die Schüttdichte des Faserstoffes nur bei 0,25 t/m<sup>3</sup> liegt und sich daraus ein Preis von ca. 32 €/m<sup>3</sup> ergibt. Eine Reduzierung der Gesamtkosten kann erst mit der Erhöhung des Durchsatzes erreicht werden. Dies ist entweder durch die Parallelschaltung von Schlagnasenmühlen, die Auswahl leistungsfähigerer Zerkleinerungsaggregate oder durch die Reduzierung des Löschkalkanteiles in der Faserxylitmatrix möglich. In letzterem Fall ist die nachträgliche Auflockerung der Faserstoffe nicht zwingend erforderlich, es müssen jedoch verminderte Sorptionskapazitäten der Produkte mit verringertem Löschkalkanteil in Kauf genommen werden.

#### **4. Löschkalkhaltiger Faserstoff (F11) (s. Anlage 8)**

80 Ma.-% Holzhackschnitzel

20 Ma.-% Löschkalk

Mit der Einsparung der nachträglichen Auflockerung der im Doppelschneckenextruder hergestellten Faserstoffe wird eine Verringerung der Gesamtkosten für die Faserstoffherstellung auf ca. 94 €/t erreicht (s. Abbildung 7.2). Bei einer noch geringeren Schüttdichte des auf der Basis von Holzhackschnitzeln hergestellten Faserstoffes von nur 0,15 t/m<sup>3</sup> ergibt sich ein Preis von nur 14 €/m<sup>3</sup>. Der erhöhte Durchsatz führt zu einer Verringerung der Betriebs- und Finanzierungskosten. Der Anteil der Rohstoffkosten an den Gesamtkosten steigt.

#### **5. Traditionelle Adsorbentien**

Um die für einzelne Granulate und Faserstoffe kalkulierten Herstellungskosten einordnen zu können, ist ein Vergleich mit herkömmlichen Adsorbentien unerlässlich. Die Vielzahl der auf dem Markt angebotenen Sorptionsstoffe unterscheiden sich sowohl in den Abscheideleistungen, als auch hinsichtlich ihrer Form und Gebrauchseigenschaften. Auch die Herstellungskosten variieren stark in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren. Es sind jedoch weder anhand der Literatur noch von den Herstellern selbst konkrete Angaben über die Kosten zur Herstellung verschiedener Adsorbentien in Erfahrung zu bringen. Es müssen daher als vereinfachte Vergleichskriterien Verkaufspreise für Herdofenkoks und Aktivkohle dienen (Tabelle 7.1), die nur unvollständige Orientierungswerte darstellen können.

**Tabelle 7.1:** Preise für Herdofenkoks und Aktivkohle (Orientierungswerte) [41]

Adsorbens	Körnung	Anwendung	Verkaufspreis in €/t
Herdofenkoks	1,25 – 5 mm	Dioxin - und Furanadsorption, SO <sub>2</sub> - und NO <sub>x</sub> - Abscheidung	300 - 400
Aktivkohle	Granulat	Zu- und Abluftreinigung, Lö- semittelrückgewinnung, u.a.	1000 - 3000
		Lebensmittelindustrie	3000 - 4000
	Pulver	Abwassertechnik	bis 1000

Beim Vergleich der Verkaufspreise für traditionelle Kohlenstoffadsorbentien mit den Kostenkalkulationen für Granulate und Faserstoffe auf der Basis von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen werden Unterschiede in enormen Größenordnungen feststellbar. Die Kosten für die Herstellung von Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten oder löschkalkhaltigen Faserstoffen betragen maximal 1/3 der Preise für traditionelle Sorptionsstoffe und liegen beim Vergleich mit der Aktivkohle noch weit darunter. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Herstellungskosten für die Braunkohlen – Löschkalk - Granulate ansteigen, wenn für die Granulattrocknung zusätzliche Aufwendungen (Strom, Heißluftherzeugung) anfallen.

Es wird aus diesem Vergleich ersichtlich, dass sich für alternative Sorptionsstoffe, wenn die für die Herstellung und den Einsatz als Sorptionsmittel erforderlichen Randbedingungen (z.B. Verfügbarkeit der Rohstoffe, Umsetzung einfacher Verfahren, Sorptionsbedingungen) gewährleistet werden können, ein hohes Potenzial für die praktische Anwendung ableiten lässt. Sowohl die Abscheideleistungen der untersuchten Sorptionsmittel als auch die Gebrauchseigenschaften und nicht zuletzt die Kostenersparnis bei der Herstellung sprechen für eine stoffliche Nutzung von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen als Sorptionsmedien.

## 8. MÖGLICHKEITEN FÜR DIE WEITERFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN

Die bisher dargestellten Versuchsergebnisse konnten die prinzipielle Eignung von aktivierten Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen als Aufnehmerphase für Schadgasmoleküle nachweisen. Es wird aus diesen Ergebnissen aber auch ersichtlich, dass sowohl bezüglich der Sorbenseigenschaften, als auch hinsichtlich der Herstellungsparameter und der Einsatzbedingungen noch ein enormes Optimierungspotenzial besteht.

An dieser Stelle sollen einige Vorschläge gemacht werden, die die Vielfalt möglicher weiterer Untersuchungen nur kurz umreißen können.

- Die Nassaufschlussmahlung von nachwachsenden Rohstoffen bewirkt nicht nur beim Einsatz von Braunkohle, Gras, Stroh oder Rinde eine Erhöhung der Reaktivität, die für die Anlagerung von Schadgasmolekülen ausgenutzt werden kann. Auch der Einsatz anderer z.B. zucker-, eiweiß- oder stärkehaltiger Produkte (z.B. Melasse, Zuckerrübenschnitzel, Rübenblätter, Kartoffeln u.a.) als Sorptionsmedien ist denkbar. Die hohe Verfügbarkeit der verschiedensten nachwachsenden Rohstoffe und insbesondere von Nebenprodukten spricht für eine stoffliche Nutzung dieses Rohstoffpotenzials, dass vorrangig durch intensiven Aufschluss der Zellinhaltsstoffe erschlossen werden kann.
- Es ist bekannt, dass sich eine Temperaturerhöhung positiv auf den Aufschluss besonders organischer Materialien auswirkt. Gerade bei der Zerkleinerung pflanzlicher Produkte ist von hydrothermalen Aufschlussbedingungen eine weitere Steigerung der Reaktivität und der Affinität gegenüber anderen Stoffen zu erwarten.
- Dass durch zeitliche Verzögerung der Prozessstufen Aktivierung und Sorption ein großer Teil der geschaffenen Bindungspotenziale durch Reagglomerationen, Konkurrenzreaktionen und Ausheilungsvorgänge verloren geht, ist bekannt und kann nur dann ausgeschlossen werden, wenn beide Prozesse praktisch zeitgleich in einem Aggregat stattfinden. Dafür sollten Mühlentypen getestet werden, in die Gase eingeleitet werden können.
- Aus messtechnischen Gründen wurde ausschließlich die Sorption von Schwefeldioxid an den Mahlsuspensionen untersucht. Es ist darüber hinaus aber auch die Anlagerung und die Reaktion der Aufschlussprodukte mit anderen Gaskomponenten möglich. Dabei kann die Abtrennung von Schadgasen aus einem Luftstrom im Vordergrund stehen, oder die gezielte Anreicherung von Rohstoffen angestrebt werden. Einzelne Untersuchungen, bei denen Ammoniak in Braunkohlensuspensionen eingeleitet wurde, haben gezeigt, dass eine deutliche Erhöhung des Stickstoffgehaltes der Mahlsuspensionen erreicht werden kann. Die Verwendung von stickstoffhaltigen Braunkohlensuspensionen als Düngemittel ist vorstellbar.

- Die Durchströmung von Mahlsuspensionen aus Gras, Stroh und Rinde konnte in dem zur Verfügung stehenden Nassabscheider nur mit Einschränkungen durchgeführt werden. Starke Schaumbildungen resultierten aus der chemischen Reaktion zwischen dem  $\text{SO}_2$  und den aufgeschlossenen Zellinhaltsstoffen. Auch hinsichtlich der Optimierung eines geeigneten Kontaktapparates zwischen den organischen Mahlsuspensionen und den Gasströmen besteht demzufolge Forschungsbedarf.
- Die Dispergierung von Löschkalk in einem Faserstoff bewirkte eine vollständige und schnelle Zugänglichkeit der reaktiven Komponente für die abzuscheidenden  $\text{SO}_2$ -Moleküle. Dabei ist der Löschkalk auch als Modellsubstanz zu betrachten. Andere reaktive Stoffe, die auch gegenüber anderen Gasen eine hohe Affinität aufweisen, sind genauso in und auf den Faserstoffen aus Braunkohlenxylyl oder Holzhackschnitzeln verteilbar.
- Die bei der Sorption von Schwefeldioxid an löschkalkhaltigen Faserstoffen unter verschiedenen Versuchsbedingungen ablaufenden chemischen Reaktionen sind nicht vollständig geklärt. Es konnte jedoch abgeleitet werden, dass aufgrund des wässrigen Milieus in der Sorbensschüttung verstärkt die Bildung von Calciumhydrogensulfid auftritt. Das Schwefeldioxid ist damit nicht stabil in der Matrix gebunden. Um unerwünschte Desorptionen beim Umgang mit den beladenen Faserstoffen zu vermeiden wird eine Trocknung der Faserstoffe nach der Sorption und die Rückführung des dabei entweichenden  $\text{SO}_2$  empfohlen. Dafür ist die Konzipierung eines Sorptions- und Trocknungsaggregates erforderlich.
- Die Technologie zur Herstellung von Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten ist weitestgehend ausgereift. Auch die Handlungseigenschaften der Granulate lassen sich durch Veränderung der Ausgangsstoffe und Herstellungsparameter kaum noch optimieren. Trotzdem bestehen auch bei diesen als Sorptionsmitteln eingesetzten Materialien noch Möglichkeiten, speziell auf deren Sorptionskapazität Einfluss zu nehmen. Vorrangiges Ziel sollte dabei die Konzipierung eines geeigneten Adsorbers sein, der eine kontinuierliche Befeuchtung und Umwälzung der Granulate während des Sorptionsprozesses ermöglicht. Die Granulate erreichen im oberflächenfeuchten Zustand die höchsten Abscheideleistungen. Darüber hinaus sollte einem großtechnischen Prozess kontinuierlich frisches Granulat zugeführt werden, so dass vorgeschriebene Grenzwerte eingehalten und die Ausnutzung des gesamten Löschkalkes realisiert werden können.
- Dass die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Zündtemperatur vorzugsweise bei der Abscheidung von Schadgasen aus gekühlten Gasströmen zum Einsatz kommen könnten, wurde bestätigt. Der Einfluss des Löschkalkes auf die Entwicklung der Zündtemperatur ist jedoch noch nicht voll-

ständig geklärt, so dass sich die Palette der Einsatzgebiete aufgrund des enthaltenen Löschkalkes möglicherweise noch erweitert.

- Darüber hinaus können auch andere saure Gaskomponenten, wie z.B. Dioxine und Furane, an löschkalkhaltigen Braunkohlengranulaten abgeschieden werden. Die dabei ablaufenden Sorptionsmechanismen sowie die Gestaltung optimaler Versuchsbedingungen konnten bisher nicht ermittelt werden.
- Die Dispergierung anderer reaktiver Substanzen in einer Braunkohlenmatrix eröffnet die Chance, auch andere Gaskomponenten aus Gasströmen durch Adsorption und/oder chemische Einbindung abzuscheiden. Die Braunkohle eignet sich als Gerüstsubstanz für nahezu jeden einzulagernden und zu dispergierenden Stoff.
- Aufgrund ihrer Wasserbeständigkeit ist ein Einsatz von Braunkohlengranulaten auch in der Abwasserreinigung denkbar. Einsatzgebiete wie z.B. die Entfärbung von Abwässern oder die Adsorption von Schadstoffen bieten zahlreiche Möglichkeiten für den Einsatz dieser formstabilen, körnigen Materialien.



## 9. ZUSAMMENFASSUNG

Die wachsende Bedeutung nachwachsender Rohstoffe und vor allem deren stoffliche Nutzung für die verschiedensten Industriezweige ist unumstritten. Aus dem Bestreben, die Naturstoffe mit ihrer hohen Verfügbarkeit, ihrer biologischen Abbaubarkeit, Recyclebarkeit und guten Umweltverträglichkeit für die verschiedensten Anwendungen stofflich zu qualifizieren, erwächst auch die Chance, neue Produkte mit besseren Gebrauchseigenschaften zu einem günstigeren Preis herzustellen. Dass dieses Potenzial der Naturstoffe, wie z.B. **Holz**, **Gras** und **Stroh**, nur genutzt werden kann, wenn geeignete Aufbereitungs- und Aufschlussbedingungen geschaffen werden, ist hinreichend bekannt und sollte im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit noch konkretisiert werden.

Darüber hinaus ergab sich aus dem Rückgang der traditionellen Nutzungsmöglichkeiten für den biostämmigen Rohstoff **Braunkohle** und dem bei der Rohkohlegewinnung und – aufbereitung vermehrten Aufkommen von **Braunkohlenfaserxylit**, die Notwendigkeit, neue Einsatzgebiete für diese Rohstoffe zu erkunden, in denen deren gesamtes stoffliches Potenzial ausgenutzt werden soll.

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen bestand darin, die untersuchten Ausgangsstoffe durch geeignete Aufschlussverfahren in reaktionsfähige Produkte zu überführen, die aufgrund ihrer Reaktivität z.B. als Sorptionsmittel für die Abscheidung von Schwefeldioxid zum Einsatz kommen können. Dabei stand nicht die Herstellung hochwirksamer Sorbentien oder gar die Substitution traditioneller Sorptionsstoffe im Vordergrund, sondern sollte vielmehr der Nachweis erbracht werden, dass durch einfache Technologien die umfangreiche Palette von Sorbentien für spezielle Anwendungsfälle erweitert werden kann.

Die Herstellung von alternativen Sorptionsmitteln aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen war mit den folgenden Zielstellungen verbunden:

- Reduzierung der Herstellungskosten durch Minimierung des technologischen und energetischen Aufwandes,
- hohe Verfügbarkeit der Rohstoffe zu niedrigen Preisen,
- geringe Stoffwandlungsverluste,
- Vermeidung der Entstehung von Abfallprodukten und Abwässern.

Die hergestellten Sorbentien sollten sich durch die folgenden Eigenschaften auszeichnen:

- hohes Sorptionsvermögen gegenüber verschiedenen Gaskomponenten,
- gute Handlingseigenschaften,
- stabile Fixierung der Schadgase durch vorrangig chemische Einbindung,

- Vermeidung von unerwünschten Desorptionen, z.B. beim Transport oder einer Zwischenlagerung,
- Gute Entsorgungsfähigkeit oder Recyclebarkeit,

Bei den Untersuchungen zur Herstellung von alternativen Sorptionsmitteln auf der Basis von Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen wurden folgende Schwerpunkte gesetzt:

### **a) Herstellung von Suspensionen aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen**

Die Herstellung von reaktiven Mahlsuspensionen auf der Basis von nachwachsenden und biostämmigen Rohstoffen wurde durch mechanische Aktivierung realisiert. Mit Hilfe der intensiven Nassaufschlussmahlung in verschiedenen Zerkleinerungsaggregaten und unter Einfluss verschiedener Mahlparameter wurden Suspensionen hergestellt, die in einem Nassabscheider hinsichtlich ihrer Sorptionskapazität gegenüber Schwefeldioxid untersucht wurden.

Neben der intensiven Zerkleinerung der Feststoffpartikel und der Gewinnung möglichst großer reaktiver Oberflächen gewinnen bei der Nassmahlung von organischen Materialien auch andere Stoffwandlungsprozesse und Strukturveränderungen, wie z.B. Quellvorgänge, partielle makromolekulare Auflösungen, Zerstörungen der Zellstrukturen bis hin zur Denaturierung der bestehenden Strukturen, das Herauslösen von Zellinhaltsstoffen u.a., zunehmend an Bedeutung. Die genannten Prozesse tragen dazu bei, dass in Abhängigkeit von der Mahlintensität und vom verwendeten Ausgangsstoff sehr reaktive Produkte entstehen, die an den erzeugten reaktiven Zentren  $\text{SO}_2$  – Moleküle anlagern können. Voraussetzung dafür ist, dass die erzeugte Reaktivität bis zum Abscheideprozess konserviert werden kann und das geschaffene Aktivitätspotenzial in vollem Umfang für die Sorption ausgenutzt werden kann. Reagglomerationen, Abbindereaktionen, Ausheilungsvorgänge in den Stoffstrukturen sowie Konkurrenzreaktionen müssen möglichst vermieden werden.

Die Sorptionsergebnisse mit den Mahlsuspensionen aus Rohbraunkohle, Gras, Stroh und Rinde haben bestätigt, dass die Nassaufschlussmahlung ein geeignetes Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität darstellt. Die folgenden wichtigsten Ergebnisse sollen die ermittelten Trends aufzeigen:

- Die Nassmahlung bewirkt gegenüber trockenen Mahlvorgängen eine deutliche Steigerung der Partikelfeinheit und einen intensiveren Aufschluss der organischen Ausgangsstoffe.
- Dieser Aufschluss wird zusätzlich durch Erhöhung der Mahltemperatur und der Mahldauer begünstigt. Es entstehen bei der Nassmahlung von z.B. Braunkohle homogene Suspensionen, in denen die Kohlepartikel feindispers verteilt vorliegen. Es

ist davon auszugehen, dass die Intensität des Aufschlusses auch ein Herauslösen und die kolloidale Dispergierung von Zellinhaltsstoffen bewirkt hat.

- Mit der Erhöhung der Zerkleinerungsintensität durch Verwendung einer Feinstmühle (Zentrifugalkraftwälmühle) oder durch die Erhöhung der Zerkleinerungsdauer wird eine deutliche Steigerung der Partikelfinheit von Braunkohlensuspensionen erreicht. Die Erhöhung der Partikelfinheit und die Veränderung des Zeta - Potentials der Mahlsuspensionen ließen eine erhöhte Reaktivität und Affinität der gemahlene Produkte gegenüber  $\text{SO}_2$  erwarten. Die in den Sorptionsversuchen erreichten Beladungskapazitäten machten jedoch deutlich, dass die erzeugte Reaktivität nicht vollständig für den Sorptionsprozess ausgenutzt werden konnte, sondern vorher durch Konkurrenzreaktionen und Reagglomerationen wieder verloren ging. Dieser Zusammenhang konnte durch Untersuchungen mit verschiedenen Rohbraunkohlen (LAUBAG und ROMONTA) nachgewiesen werden.
- Dass die Beladungskapazitäten in starkem Maße von der Struktur und Zusammensetzung der dispergierten Ausgangsstoffe beeinflusst werden, wurde ebenfalls deutlich. Das Sorptionsvermögen einer eozänen angiospermen Weichbraunkohle (Rohkohle ROMONTA) ist unter gleichen Aufschlussbedingungen größer als das einer miozänen koniferen Rohbraunkohle der Niederlausitz (Rohkohle LAUBAG). Die nachgewiesene Differenz des Sorptionsvermögens ist u.a. in den unterschiedlichen Asche- und Bitumengehalten der Ausgangsstoffe begründet.
- Die Sorptionskapazität von Mahlsuspensionen ist auch von deren Feststoffgehalt abhängig. Mit sinkendem Feststoffgehalt in den Suspensionen ist eine Steigerung der Sorptivbeladungen der Feststoffe feststellbar.
- Auch mit Hilfe von Gras, Stroh oder Rinde sind reaktive Mahlsuspensionen herstellbar, deren Einsatz im Nassabscheider unter den Versuchsbedingungen jedoch nur bedingt zu hohen  $\text{SO}_2$ - Abscheideleistungen führte. Dafür sind strömungstechnische Probleme und extreme Reaktionen zwischen den in Lösung gegangenen Inhaltsstoffen und dem abzuscheidenden Schwefeldioxid verantwortlich. Starke Schaumbildungen behinderten die optimale Versuchsdurchführung und führten vorerst nur zu Ergebnissen, die positive Sorptivbeladungen der Naturstoffe erahnen lassen.
- Die Abscheidung des Schwefeldioxids konnte sowohl beim Einsatz von Braunkohlensuspensionen als auch mit Hilfe der Naturstoffsuspensionen zum überwiegenden Teil durch chemische Umwandlungsreaktionen erreicht werden. Chemische Schwefeleinbindungsgrade  $a_c$  von bis zu 90 % demonstrieren die stabile Fixierung des abgeschiedenen  $\text{SO}_2$ .

## **b) Dispergierung von aktivierten Substanzen mit Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen**

Reaktive Substanzen, die zur Abscheidung von Gaskomponenten geeignet sind, wie z.B. Löschkalk zur Abscheidung von Schwefeldioxid, müssen, um maximale Abscheideleistungen erreichen zu können, fein verteilt vorliegen. Nur unter dieser Bedingung wird gewährleistet, dass die Gasmoleküle schnell gebunden und die reaktiven Stoffe vollständig ausgenutzt werden.

Die Dispergierung von reaktivem Löschkalk konnte entweder durch Verwendung von

- zerkleinerungsfähigen Rohstoffen (Holz oder Braunkohlenfaserylith) als Trägerstoffe
- oder aktivierter Weichbraunkohle als Dispergierhilfsstoff

realisiert werden.

Die hergestellten löschkalkhaltigen Faserstoffe und Braunkohlen – Löschkalk – Granulate wurden in einem Festbettadsorber auf ihr Sorptionsvermögen gegenüber Schwefeldioxid untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass eine Vielzahl von stoffspezifischen Eigenschaften, Herstellungsparametern und versuchstechnischen Einflussgrößen die Abscheideleistungen der Sorbentien beeinflussen.

Auf der Basis von Braunkohlenxyolith oder Holzhackschnitzeln lassen sich durch Zerkleinerung in einem Doppelschneckenextruder gut durchströmbare, lockere Faserstoffe herstellen, in denen der Löschkalk stabil eingebettet ist und so gleichmäßig verteilt vorliegt, dass er für die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  vollständig und schnell zur Verfügung steht. Durch die anhaltend einwirkenden Druck- und Scherkräfte im Doppelschneckenextruder und die vorherige Dispergierung des Löschkalkes konnte die homogene Verteilung der Löschkalkpartikel im gesamten Faserstoffvolumen erreicht werden. Bei der Sorption von Schwefeldioxid konnten die folgenden Abhängigkeiten nachgewiesen werden:

- Die löschkalkhaltigen Faserstoffe lassen sich in einem Festbettadsorber homogen durchströmen und erreichen aufgrund des enthaltenen Löschkalkes Beladungskapazitäten von bis zu  $0,357 \text{ gSO}_2/\text{gTS}$ , wobei diese mit zunehmendem Löschkalkanteil steigen.
- Bis zu Löschkalkgehalten von  $a_{\text{LK}} = 30 \text{ Ma.-%}$  treten auch bei der zusätzlichen Befeuchtung der Faserstoffe kaum Verklebungen oder Verkrustungen der Faseroberflächen auf. Die homogene Durchströmung der Faserstoffe bleibt insbesondere dann gewährleistet, wenn eine Auflockerung der aus dem Doppelschneckenextruder austretenden Mischgüter erfolgte.
- Die Abscheidung des Schwefeldioxids erfolgt hauptsächlich durch chemische Umwandlung des Löschkalkes mit der schwefligen Säure zum Calciumsulfit und Cal-

ciumhydrogensulfit. Adsorptionsprozesse bilden eine wichtige Zwischenstufe zur chemischen Fixierung des  $\text{SO}_2$ .

- Wichtige Voraussetzung für die Einstellung hoher Sorptionskapazitäten und die möglichst vollständige Umsetzung des Löschkalkes ist eine ausreichend hohe Feuchte in der Sorbensschüttung. Ein Teil des für die chemische Reaktion erforderlichen Wassers wird über den Wassergehalt der Faserstoffe in den Sorptionsprozess eingebracht. Darüber hinaus hat sich die zusätzliche Befeuchtung der Faserstoffe vor der Sorption bewährt. Unter diesen Bedingungen kann die vollständige Umsetzung des Löschkalkes zum  $\text{CaSO}_3$  und zum  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  erreicht werden.
- Die Bildung des Calciumhydrogensulfits wird aufgrund des feuchten bis wässrigen Milieus in der Sorbensschüttung ermöglicht und hat zur Folge, dass bei einer Erwärmung der beladenen Faserstoffe erhebliche  $\text{SO}_2$  – Mengen wieder desorbiert werden können. Nur wenn das  $\text{SO}_2$  durch Entstehung von thermisch stabilem  $\text{CaSO}_3$  gebunden wurde, kann der Transport oder die Lagerung von beladenen Faserstoffen ohne unerwünschte Desorptionsreaktionen gewährleistet werden.
- Löschkalkanteile von 50 Ma.-% können ebenso homogen in der Fasermatrix verteilt werden, wirken sich jedoch auf die Durchströmbarkeit der Faserstoffe negativ aus. Verklebungen und Verkrustungen der Faseroberflächen machen die vollständige Zugänglichkeit aller Löschkalkpartikel für das Schwefeldioxid unmöglich.

Die Herstellung von löschkalkhaltigen Faserstoffen ist mit geringem technologischen und energetischen Aufwand realisierbar. Die hier berechneten Herstellungskosten von ca. 14 bis 32 €/m<sup>3</sup> liegen weit unter den Verkaufspreisen von traditionellen Sorbentien und lassen sich bei der Erhöhung der Anlagendurchsätze weiter verringern. Daraus wird erkennbar, dass diese Produkte nicht nur gute Sorptionseigenschaften besitzen, sondern auch aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten einen Einsatz als Sorptionsmittel in speziellen Anwendungsfällen denkbar ist.

Als Dispergierhilfsstoff für den reaktiven Löschkalk hat sich auch die Weichbraunkohle bewährt. Es konnten allein durch Aufbauagglomeration und anschließende Trocknung Braunkohlen – Löschkalk – Granulate hergestellt werden, die sich durch hohe Festigkeiten, Wasserbeständigkeit, hohe Porosität und gute Durchströmungseigenschaften auszeichnen. Die Verteilung des Löschkalkes bis zu einem Anteil von 40 Ma.-% in der Rohkohlematrix erfolgte durchgängig homogen, was eine gute Zugänglichkeit und Verfügbarkeit der Löschkalkpartikel für die zu sorbierenden Schadgasmoleküle zur Folge hat. Die Sorptionskapazität der Granulate wird durch die Herstellungsparameter und die Versuchsbedingungen bei der Sorption beeinflusst.

Folgende wichtige Ergebnisse konnten beim Einsatz der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate als Sorptionsstoffe zur Abscheidung von Schwefeldioxid erzielt werden:

- Die Abscheidung von Schwefeldioxid findet mit Hilfe von Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten überwiegend durch chemische Umsetzung des Löschkalkes zum Calciumsulfid statt. Anhand von Schwefelbilanzen, die chemische Schwefeleinbindungsgrade  $a_c$  von bis zu 99,7 % auswiesen, und Röntgenbeugungsanalysen konnte die chemische Fixierung des  $\text{SO}_2$  nachgewiesen werden. Das Schwefeldioxid wird demzufolge auch thermisch so stabil in die Granulate eingebunden, dass unerwünschte Desorptionsreaktionen der Einweg – Sorbentien nicht zu erwarten sind.
- Für die vollständige Umsetzung des reaktiven Löschkalkes zum  $\text{CaSO}_3$  ist analog zu den Ergebnissen mit löschkalkhaltigen Faserstoffen die Verfügbarkeit ausreichender Wassermengen in der Sorbensschüttung zwingend erforderlich.
- Unter den gegebenen Bedingungen konnten die für den chemischen Umwandlungsprozess erforderlichen Wassermengen nur durch zusätzliche Befeuchtung der Granulatoberflächen vor der Sorption und/oder durch stufenweise Sorptionsprozesse realisiert werden.
- Neben der Granulatfeuchte nehmen auch die Sorptionstemperatur, die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rohgasstrom  $c_E$  und die Schütthöhe des Sorbens auf die Sorptionskapazitäten der Granulate Einfluss.
- Für die Herstellung besonders fester und poröser Braunkohlengranulate hat sich die Zerkleinerung der Weichbraunkohle auf eine Körnung von  $\Delta d = 0$  bis 0,5 mm bewährt. Außerdem konnte festgestellt werden, dass sich die vorherige Klassierung der Rohbraunkohle und die Verarbeitung der Fraktion von 0 bis 1 mm positiv auf die Eigenschaften der entstehenden Granulate auswirkt. Es werden bei der Klassierung xylitische und schwerer zerkleinerbare Kohlebestandteile abgetrennt, die sich auf die Ausbildung einer kompakten, geordneten Granulatstruktur negativ auswirken würden.
- Nicht nur die Handlungseigenschaften der Granulate, sondern auch deren Sorptionsvermögen ist in starkem Maße von der Feinheit der verwendeten Rohbraunkohle abhängig. Die Verteilung von 20 Ma.-% Löschkalk (in Form von trockenem Pulver) in einer Rohfeinkohle mit einer Körnung von  $\Delta d = 0$  bis 0,5 mm erfolgte so gleichmäßig, dass dieser für die Abscheidung des Schwefeldioxids schnell zur Verfügung steht (Erreichen hoher Durchbruchbelastungen von  $B_0 = 0,1183 \text{ gSO}_2/\text{gTS}$ ) und vollständig ausgenutzt werden kann (Gesamtbelastungen bis zu  $B_{100} = 0,2066 \text{ gSO}_2/\text{gTS}$ ).
- Bei der Dispergierung von Löschkalkanteilen  $a_{LK} \geq 20 \text{ Ma.-%}$  in Form von trockenem Pulver verändern sich die Durchströmungseigenschaften der Granulate. Es treten an

den befeuchteten Granulatoberflächen zunehmend Verklebungen und Verkrustungen auf. Die Ausbildung von Festkörperbrücken durch die bei der Sorption entstehenden Reaktionsprodukte führen zur Verkrustung der Sorbensschüttung und daraus resultierend zur Verringerung der Abscheideleistungen.

- Um die Verkrustungsneigung der Granulate zu verringern, wurden Löschkalkanteile von  $a_{LK} \geq 20$  Ma.-% im Granulat durch kombinierte Zugabe des Löschkalkes als Pulver und Suspension realisiert.

Die Braunkohlen – Löschkalk – Granulate wurden als Einweg – Sorbentien hergestellt und können im beladenen Zustand verschiedenen Entsorgungs- oder Verwertungsmöglichkeiten zugeführt werden. Die stoffliche Verwertung der  $CaSO_3$  – haltigen Produkte ist in der Zementproduktion und nach einer Nachbehandlung in Form einer Oxidation zu Sulfatverbindungen auch im Landschaftsbau oder auf dem Gebiet der Rekultivierung vorstellbar. Entsorgungsmöglichkeiten bestehen in der Mitverbrennung in Kesselanlagen oder der Deponierung.

Die Untersuchungen haben bestätigt, dass aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen unter geeigneten Aufschluss- und Verarbeitungsbedingungen reaktive Substanzen hergestellt werden können, deren Reaktivität z.B. für die Abscheidung von Schwefeldioxid genutzt werden kann. Es konnte die prinzipielle Eignung der Materialien als Sorbentien nachgewiesen werden, wobei die erreichten Ergebnisse Trends aufgezeigt haben, die, um eine Übertragung der Ergebnisse in großtechnische Anlagen zu erreichen, eine weitere Optimierung hinsichtlich der Sorbenseigenschaften und der Einsatzbedingungen erforderlich machen.

---

**Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen**

<b>Symbol Formelzeichen</b>	<b>Erläuterung</b>	<b>Einheit</b>
A	Aschegehalt	% (d)
$a_c$	Anteil des chemisorptiv gebundenen Schwefels am sorbierten Schwefel	%
$a_H$	Anteil des Holzes	Ma.-%
$a_{LK}$	Löschkalkgehalt (trockener Löschkalk, bezogen auf die biostämmigen Rohstoffe mit $w \approx 50$ bis $55$ %)	Ma.-%
$A_{Spez}$	Spezifische Oberfläche der Granulate	$m^2/g$
$a_{TS}$	Anteil der Trockensubstanz	%
$a_X$	Anteil des Faserxylits	Ma.-%
B	Bitumengehalt	% (d) % (daf)
$B_0$	Durchbruchbeladung des Sorbens, bei der $c_A = 0,01 \cdot c_E$	$gSO_2/gTS$
$B_{50}$	Beladung des Sorbens, bei der $c_A = 0,5 \cdot c_E$	$gSO_2/gTS$
$B_{90}$	Beladung des Sorbens, bei der $c_A = 0,9 \cdot c_E$	$gSO_2/gTS$
$B_{100}$	Gesamtbeladung des Sorbens, bei der $c_A = c_E$	$gSO_2/gTS$
$c_A$	$SO_2$ – Konzentration im Reingasstrom	ppm
$c_E$	$SO_2$ – Konzentration im Rohgasstrom	ppm
$d_A$	Sieböffnungsweite des Austragssiebes der Schlagmaschinenmühle	mm
$d_{Ads}$	Adsorberdurchmesser	mm
$F_{Ads}$	Flächenbelastung des Sorbens	$m^3/m^2h$
$h_{Ads}$	Schütthöhe des Sorbens	mm
$m_A$	Masse des aufgenommenen Adsorptivs	g
$m_{SO_2}$	Sorbierte $SO_2$ - Masse	g
$m_{TS}$	Masse des eingesetzten Adsorbens (Trockensubstanz)	g
S	Schwefelgehalt	% (d)
$S_0$	Ausgangsschwefelgehalt des Feststoffes (vor der Sorption)	%
$S_1$	Schwefelgehalt des Feststoffes nach der Sorption und Trocknung	%
$S_a$	Adsorptiv gebundener Schwefelgehalt	%
$S_{Asche}$	Ascheschwefelgehalt	%
$S_c$	Chemisorptiv gebundener Schwefelgehalt	%



<b>Symbol Formelzeichen</b>	<b>Erläuterung</b>	<b>Einheit</b>
$S_{em}$	Emittierter Schwefelgehalt	%
$S_{ges}$	Gesamtschwefelgehalt des Feststoffes nach der Sorption	%
$S_S$	Sorbierter Schwefelgehalt	%
$S_v$	Volumenbezogene spezifische Oberfläche der Suspensionen	$m^2/cm^3$
$t_D$	Zeit bis zum Erreichen der Durchbruchkonzentration ( $SO_2$ wird erstmalig im Reingasstrom gemessen)	min
$t_{Gl}$	Zeit bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes (vollständige Beladung des Sorbens)	min
$T_S$	Sorptionstemperatur	$^{\circ}C$
$v$	Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Adsorber	m/s
$\dot{V}$	Volumenstrom	l/h
$\dot{V}_L$	Luftvolumenstrom	l/h
$\dot{V}_{SO_2}$	$SO_2$ - Volumenstrom	l/h
$w$	Wassergehalt	%
$w_B$	Wassergehalt der Faserstoffe bzw. der Granulate nach einer zusätzlichen Befeuchtung	%
$w_F$	Wassergehalt der Faserstoffe nach der Herstellung	%
$w_G$	Wassergehalt der Granulate nach der Herstellung	%
$x_{10}$	Korngröße $x$ bei der $Q_3(x) = 10\%$	$\mu m$
$x_{50}$	Korngröße $x$ bei der $Q_3(x) = 50\%$	$\mu m$
$x_{90}$	Korngröße $x$ bei der $Q_3(x) = 90\%$	$\mu m$
$x_m$	Mittlere Korngröße	mm
$\Delta d$	Technische Körnung	mm
$\rho_R$	Rütteldichte	$g/cm^3$
$\rho_{Schütt}$	Schüttdichte	$g/cm^3$
$\rho_{SO_2}$	Dichte von Schwefeldioxid	g/l
$\psi_{SA}$	Schwefeleinbindung in die Asche	%

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
A1 bis A3	Kennzeichnung der 1. bis 3. Sorptionsstufe
DSE	Doppelschneckenextruder
F1 bis F13	Bezeichnungen für Faserstoffe
G1 bis G22	Bezeichnungen für Granulate
K	Herdofenkoks
S1 bis S10	Bezeichnungen für Suspensionen
SNM	Schlagnasenmühle
TS	Trockensubstanz

## Literaturverzeichnis

- [1] LOHMANN, U.:  
Holz - Handbuch. DRW Verlag (1998)
- [2] Chemischer Holzaufbau.  
<http://www.fh-eberswalde.de/forst/forstnutzung/Vorlesung2.2.htm>
- [3] KRUG, H./ NAUNDORF W.:  
Braunkohlenbrikettierung - Grundlagen und Verfahrenstechnik. Band 1.  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1984)
- [4] NAUNDORF, W.:  
Vorlesung: Verarbeitung Nachwachsender Rohstoffe,  
TU Bergakademie Freiberg
- [5] NUHN, P.:  
Chemie der Naturstoffe.  
Akademie Verlag Berlin (1981)
- [6] NAUNDORF, W.:  
Vorlesung: Stoffrecycling II,  
TU Bergakademie Freiberg
- [7] NENDEL, K.:  
Kopplung von energetischer Verwertung und Aufbereitung von Biomassen – Erhöhung  
der Wirtschaftlichkeit.  
Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Förderkennzeichen 95NR035-F, Chem-  
nitz, Magdeburg, Radebeul (1999)
- [8] RUEGSEGGER, M.:  
Gras mehrfach nutzen – Neuartige Verwertungsanlage in Schaffhausen im Bau.  
ENET – News, Informationen zur Energieforschung, Nr. 46 /Dez. 2000, S. 25
- [9] NAUNDORF, T.:  
Nutzung von biostämmigen Rohstoffen als Bindehilfsstoffe für die Agglomeration.  
Dissertation TU Bergakademie Freiberg (1999)
- [10] JÄKEL, M./ RASCHER, J.:  
Geologisch-bergbauliche Einflüsse auf die Aschequalität. Handbuch der Verwertung  
von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland.  
RWE AG, Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Essen (1995), S. 47 – 65
- [11] RAMMLER, E./ ALBERTI, H.-J. von:  
Technologie und Chemie der Braunkohlenverwertung.  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1962)
- [12] WOLFRUM, E.:  
Physikalische und chemische Kenndaten von Kohlenstäuben und deren Bestim-  
mungsmethoden.  
Braunkohle 35 (1983), Nr. 10, S. 299 – 303

- [13] NAUNDORF, W./ KUSCHEL, M.:  
Braunkohlen als Bindestoff für die Herstellung von Pressformteilen aus zerfasertem Holz.  
Braunkohle – Surface – Mining 50 (1998), Nr. 4, S. 379 – 383
- [14] AUTORENKOLLEKTIV:  
Xylit. Vorkommen, Eigenschaften, Verarbeitung, Verwendung.  
Akademie Verlag Berlin (1959) Freiburger Forschungsheft A 148
- [15] NAUNDORF, W.:  
Vorlesung: Prozesse mit Festkörperreaktionen,  
TU Bergakademie Freiberg
- [16] HEEGN, H.:  
Veränderung der Festkörpereigenschaften bei mechanischer Aktivierung und Feinzerkleinerung.  
Dissertation Akademie der Wissenschaften der DDR (1985)
- [17] HEEGN, H.:  
Über den Zusammenhang von Feinstzerkleinerung und mechanischer Aktivierung.  
Aufbereitungstechnik 30 (1989), Nr. 10, S. 635 – 642
- [18] SCHULLE, P.:  
Alkaliabscheidung an mechanisch aktivierten Kraftwerksaschen.  
Dissertation TU Bergakademie Freiberg (2000)
- [19] SCHULLE, P./ WOLF, R./ MEYER, B.:  
Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Braunkohlenaschen aus Wirbelschichtfeuerungen durch mechanische Aktivierung.  
Aufbereitungstechnik 39 (1998), Nr. 2, S. 71 – 82
- [20] DALLMANN, W./ HEEGN, H./ OTTO, S.:  
Erzeugung von Aktivkohle durch mechanische Aktivierung.  
Freiburger Forschungsheft A 841
- [21] SCHNEIDER, U.:  
Makroskopische und mikroskopische Eigenschaftsänderungen von Feststoffpulvern infolge starker mechanischer Beanspruchung in Mühlen.  
Aufbereitungstechnik 11 (1968) S. 567 – 573
- [22] BERNHARDT, C./ HEEGN, H.:  
Mechanische Aktivierung von Ton in einer diskontinuierlichen und kontinuierlich arbeitenden Schwingmühle.  
Silikattechnik 29 (1978), Nr. 12, S. 373 – 376
- [23] NAESER, G./ FIEDLER, A.:  
Mechanische Aktivierung von Feststoffen und ihre technische Bedeutung.  
Verfahrenstechnik 6 (1972), Nr. 9, S. 299 – 305
- [24] BERNHARDT, C./ GOTTSCHALK, J./ HEEGN, H.:  
Vergleichende Untersuchungen zur mechanischen Aktivierung von Quarz in einigen Labormühlen.  
Silikattechnik 25 (1974), Nr. 6, S. 183 – 186

- [25] HEEGN, H.:  
Mühlen als Mechanoreaktoren.  
Chem.-Ing.-Tech. 73 (2001), Nr. 12, S. 1529 – 1539
- [26] HUSEMANN, K./ et. al. :  
Aktivierungseffekte bei der mechanischen Bearbeitung von Eisenpulver in verschiedenen Labormühlen.  
Chem. Techn. 27 (1975), Nr. 12, S. 728 – 731
- [27] SCHULTEß, W.:  
Zur mechanischen Aktivierung von Böhmit durch Schwingmahlung.  
Dissertation TU Berlin (1970)
- [28] GOCK, E. :  
Beitrag zur mechanischen Aktivierung von Titanomagnetit.  
Dissertation TU Berlin (1968)
- [29] NAUNDORF, W./ WOLLENBERG, R.:  
Verwertung von Prozessnebenprodukten und Abfallstoffen durch mechanische Aktivierung und Agglomerationsprozesse.  
Energieanwendung 43 (1994), Nr. 8, S. 321 – 323
- [30] RASCH, H.:  
Verbesserung der Reinheit und Reaktionsfähigkeit tonmineralhaltiger Rohstoffe und Rohstoffmischungen zur Herstellung hochwertiger keramischer Produkte.  
[http://www.issi.uni-kl.de/pro/pro\\_nr/pro\\_276/zwischenbe/bericht5.htm](http://www.issi.uni-kl.de/pro/pro_nr/pro_276/zwischenbe/bericht5.htm)
- [31] HEEGN, H.:  
Mechanische Aktivierung von Festkörpern.  
Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990), Nr. 6, S. 458 – 464
- [32] SCHRADER, R./ HOFFMANN, B.:  
Änderung der Reaktionsfähigkeit von Festkörpern durch vorhergehende mechanische Bearbeitung.  
aus: Festkörperchemie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1973), S. 522 - 543
- [33] ENGELS, S.:  
Anorganische Festkörperreaktionen.  
Akademie Verlag Berlin (1981)
- [34] STADLER, R./ POLKE, R./ SCHWEDES, J./ VOCK, F.  
Nassmahlung in Rührwerksmühlen.  
Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990), Nr. 11, S. 907 – 91
- [35] HOFIUS, H.:  
Möglichkeiten und Grenzen der Ultrafeinzerkleinerung kalzinierter Tonerden auf Grundlage der Nassmahlung.  
Dissertation RWTH Aachen (1994)
- [36] DÜRR, H.:  
Aufschluss von Feststoffen durch Nasszerkleinerung.  
Verfahrenstechnik 12 (1978), Nr. 11, S. 708
- [37] VDI – Richtlinie 3674 (Entwurf). Abgasreinigung durch Adsorption. Prozessgas- und Abgasreinigung. März 1996

- [38] KIENLE, H. von/ BÄDER, E.  
Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung.  
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1980)
- [39] KAST, W.:  
Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren.  
VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1988)
- [40] BRAUER, H. (Hrsg.):  
Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik. Band 3: Additiver Umweltschutz : Behandlung von Abluft und Abgasen.  
Springer – Verlag Berlin, Heidelberg (1996), S. 400 – 438
- [41] HESCHEL, W.:  
Vorlesung: Adsorptionstechnik,  
TU Bergakademie Freiberg
- [42] KLOSE, E./ HESCHEL, W./ KRZACK, S.:  
Eigenschaften, Anwendungsbereiche und Herstellungsmöglichkeiten von Kohlenstoffadsorbentien.  
aus: Kohlenstoffadsorbentien für den Umweltschutz.  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig – Stuttgart (1993), Freiburger Forschungsheft A 829
- [43] REICH – WALBER, M./ ERKEN, M./ LENZ, U./ FABER, W.:  
Umweltschutz mit Braunkohlenkoks.  
aus: Kohlenstoffadsorbentien für den Umweltschutz.  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig – Stuttgart (1993), Freiburger Forschungsheft A 829
- [44] RITTER, G.:  
Möglichkeiten der Schadstoffabtrennung aus Abgasen mit Braunkohlenkoks.  
Aus: Adsorptive Nachreinigung von Abgasen aus Verbrennungsanlagen.  
Haus der Technik Fachbuchreihe. Vulkan – Verlag, Essen (1992), S. 8 - 18
- [45] SCHRADER, R.:  
Ein neues Verfahren zur Herstellung von Gasreinigungsmasse aus Eisenoxiden durch mechanische Aktivierung.  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1964), Freiburger Forschungsheft A 292
- [46] RAATZ, S./ HÄRTEL, G./ VOLKE, K.:  
Entfernung von CKW aus Abwässern durch Adsorption an Naturstoffen.  
Wasser, Luft und Boden 40 (1996), Nr. 6, S. 30, 32 – 43
- [47] SCHLÜNDER, E.-U./ THURNER, F.:  
Destillation, Absorption, Extraktion.  
Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig/Wiesbaden (1995)
- [48] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes – Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002 erlassen vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
- [49] EU – Richtlinie über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft (1999/30/EG)

- [50] BAUMBACH, G.:  
Luftreinhaltung (Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften).  
Springer – Verlag Berlin, Heidelberg (1990)
- [51] NAUNDORF, W.:  
Ergebnisse von Laboruntersuchungen zur Herstellung von Verkokungsbriketts aus nicht- und schwachbackenden Brennstoffen.  
Freiberger Forschungsheft A 807 (1992)
- [52] NAUNDORF, W.:  
Verbesserung der Brikettier- und Pelletiereigenschaften von Hartbraunkohlen.  
Braunkohle – Surface – Mining 51 (1999), Nr. 2, S. 213 – 219
- [53] NAUNDORF, W./ SCHWINUM, S./TROMMER, D./WOLLENBERG, R./KUSCHEL, M.:  
Veredlung von Weichbraunkohle durch Nutzung mechano-chemischer Effekte bei der Nassaufschlussmahlung  
Unveröffentlichter Ergebnisbericht der TU Bergakademie Freiberg (1999)
- [54] WEHREN, P./ KORTMANN, F. H.:  
Die Schwingmahlung, ein neues Mahlsystem für die Zerkleinerung von Kohle und Koks.  
Sonderdruck der Zeitschrift Braunkohle, 31 (1979), Nr. 4, S. 95 – 100
- [55] Betriebsanleitung zur Unwucht-Schwingmühle PALLA-VMS der Firma KHD HUMBOLDT WEDAG AG
- [56] AUTORENKOLLEKTIV:  
Mechanische Verfahrenstechnik.  
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1986)
- [57] NAUNDORF, W./ SCHWINUM, S./WOLLENBERG, R.:  
Eigenschaften von Weichbraunkohlen nach der Nassaufschlussmahlung.  
Braunkohle – Surface Mining 52 (2000), Nr. 5, S. 519 – 525
- [58] Fa. FISCHER – Labor- und Verfahrenstechnik, Meckenheim b. Bonn. Bedienungsanleitung zu LABODEST 300
- [59] Fa. FISCHER – Labor- und Verfahrenstechnik, Meckenheim b. Bonn. Anleitung zum Praktikumsversuch : Adsorption aus der Gasphase. Ausgearbeitet von H. Schiemann, Erlangen (1992)
- [60] STRAßBURGER, U./ NAUNDORF: W.:  
Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen als Sorptionsmittel für Gase.  
Vortrag zur 6. Internationalen Tagung „Stoffliche Nutzung Nachwachsender Rohstoffe“ Freiberg (1999), Freiberger Forschungsheft A 852
- [61] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,  
Calcium, Teil B, Lieferung 1 S. 108 ff; Calcium, Teil B, Lieferung 3 S. 660 ff  
8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1956/1961)
- [62] STRAßBURGER, U./ NAUNDORF W.:  
Faserstoffe aus Braunkohlenxylit und Löschkalk zur SO<sub>2</sub>-Abscheidung.  
Braunkohle - Surface Mining 51 (1999), Nr. 6, S. 683 – 687

- [63] MOSCH, H./ PFEIFFER, K.-D.:  
Trockene Rauchgasreinigung in Müllverbrennungsanlagen.  
VGB Kraftwerkstechnik 66 (1986), Nr. 7, S. 645 – 649
- [64] NAUNDORF, W./ SPEER, U.:  
Granulat aus Braunkohle und Löschkalk zur SO<sub>2</sub>-Abscheidung.  
Braunkohle – Surface Mining 50 (1998), Nr. 5, S. 467 – 471
- [65] NAUNDORF, W.:  
Beitrag zur Agglomeration von Braunkohlen.  
Braunkohle – Surface Mining 46 (1994), Nr. 12, S. 24 – 28
- [66] KRZACK, S.:  
Zur Aussagekraft der Zündpunktbestimmung an Kohlenstoffadsorbentien.  
Posterbeitrag zum Freiburger Forschungsforum 51. Berg- und Hüttenmännischer Tag  
(2000)



## Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1:** Struktur der Cellulose
- Abb. 2.2:** Vereinfachte Strukturformel einer Hemicellulose
- Abb. 2.3:** Strukturmodell des Lignin-Makromoleküls (Fichtenlignin)
- Abb. 2.4:** Einflussfaktoren und Prozesse bei der Kohlenentstehung
- Abb. 2.5:** Strukturgruppen von entmineralisierter und entbituminierter Braunkohle
- Abb. 2.6:** Strukturmodell eines Huminsäuremoleküls nach DRAGUNOW
- Abb. 2.7:** Modell eines Braunkohlen – Makromoleküls (nach WOLFRUM)
- Abb. 2.8:** Zunahme des Verhältnisses von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl der Atome infolge Zerkleinerung
- Abb. 2.9:** Schematische Darstellung des Adsorptionsvorganges
- Abb. 2.10:** Klassifizierung von Adsorptionsisothermen nach BRUNAUER
- Abb. 2.11:** Übersicht über die wichtigsten Isothermengleichungen
- Abb. 2.12:** Darstellung einer Durchbruchkurve
- Abb. 2.13:** Technologisches Schema zur Herstellung von Adsorbentien auf der Basis von Steinkohle
- Abb. 2.14:** Technologisches Schema zur Herstellung von Adsorbentien auf der Basis von Braunkohle
- Abb. 2.15:** Schematischer Aufbau eines Festbettadsorbers und eines Nassabscheiders
- Abb. 2.16:** Möglichkeiten zur Verwendung bzw. zum Verbleib der Rückstandsprodukte bei einer trockenen Rauchgasentschwefelung
- Abb. 2.17:** Möglicher Mechanismus der SO<sub>2</sub>-Einbindung beim Sprühabsorptionsverfahren
- 
- Abb. 4.1:** Aufbau der Schwingmühle PALLA VM-S
- Abb. 4.2:** Funktionsprinzip der Feinstmühle MICROS
- Abb. 4.3:** Darstellung der Verteilungssummen von Braunkohlensuspensionen (Rohkohle LAUBAG) in Abhängigkeit von der für die Suspensionsherstellung verwendeten Rohkohlefraktion und der Beanspruchungsintensität
- Abb. 4.4:** Darstellung der Verteilungssummen von Braunkohlensuspensionen (Rohkohle ROMONTA) in Abhängigkeit von der für die Suspensionsherstellung verwendeten Rohkohlefraktion und der Beanspruchungsintensität
- Abb. 4.5:** Mikroskopische Aufnahmen von Braunkohlensuspensionen (Rohkohle ROMONTA)

- Abb. 4.6:** Mikroskopische Aufnahmen von Strohsuspensionen
- Abb. 4.7:** Mikroskopische Aufnahme einer Grassuspension
- Abb. 4.8:** Schematische Darstellung der Sorptionsanlage LABODEST 300 S mit Nassabscheider
- Abb. 4.9:** Sorptionsergebnisse der Mahlsuspensionen aus Rohkohle LAUBAG
- Abb. 4.10:** Durchbruchkurven und Beladungen für Mahlsuspensionen aus Rohkohle LAUBAG (Fraktion 0 bis 5 mm)
- Abb. 4.11:** Sorptionsergebnisse der Mahlsuspensionen aus Rohkohle ROMONTA
- Abb. 4.12:** Durchbruchkurven und Beladungen für Mahlsuspensionen aus Rohkohle ROMONTA
- Abb. 4.13:** Sorptionsergebnisse der Mahlsuspensionen aus Gras, Stroh und Rinde
- Abb. 4.14:** Durchbruchkurven und Beladungen für Mahlsuspensionen aus Gras, Stroh und Rinde
- 
- Abb. 5.1:** Braunkohlenfaserxylit im Anlieferungszustand
- Abb. 5.2:** Holzhackschnitzel im Anlieferungszustand
- Abb. 5.3:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von einem im Doppelschneckenextruder zerkleinerten Braunkohlenxylit
- Abb. 5.4:** Verfahrensschema zur Herstellung von löschkalkhaltigen Faserstoffen
- Abb. 5.5:** Doppelschneckenextruder Typ MSKE 200/1020 der Firma LEHMANN Maschinenbau GmbH, Jocketa
- Abb. 5.6:** Struktur der Faserstoffe aus Holzhackschnitzeln und Löschkalk
- Abb. 5.7:** Struktur der Faserstoffe aus Braunkohlenxylit und Löschkalk
- Abb. 5.8:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von löschkalkhaltigem Faserxylit
- Abb. 5.9:** Schematische Darstellung der Sorptionsanlage LABODEST 300 S mit Festbettadsorber
- Abb. 5.10:** Faserstoff aus 80 Ma.-% Braunkohlenxylit und 20 Ma.-% Löschkalk nach der Sorption (Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop)
- Abb. 5.11:** Röntgenbeugungsanalyse für einen Faserstoff aus 80 Ma.-% Braunkohlenxylit und 20 Ma.-% Löschkalk nach der Sorption
- Abb. 5.12:** Durchbruchkurven für löschkalkhaltigen Faserxylit (Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 34,8 \text{ g}$ ,  $w_B = 50,8 - 56,6 \%$ ,  $c_E = 4000 \text{ ppm}$ ,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )
- Abb. 5.13:** Verkrustungsneigung der löschkalkhaltigen Faserstoffe während des Sorptionsvorganges

- Abb. 5.14:** Röntgenbeugungsanalyse für einen Faserxylit mit 50 Ma.-% Löschkalk nach der Sorption
- Abb. 5.15:** Durchbruchskurven für Faserstoffe aus 90 Ma.-% Faserxylit und 10 Ma.-% Löschkalk mit unterschiedlichen Zerfaserungsgraden  
(Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 34,8$  g,  $w_B = 53,9 - 57,0$  %,  $c_E = 4000$  ppm,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )
- Abb. 5.16:** Durchbruchskurven für einen Faserstoff aus 80 Ma.-% Faserxylit und 20 Ma.-% Löschkalk bei unterschiedlichem Wassergehalt der Sorbensschüttung (Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 34,8$  g,  $c_E = 4000$  ppm,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )
- Abb. 5.17:** Durchbruchskurven für einen Faserstoff aus 70 Ma.-% Faserxylit und 30 Ma.-% Löschkalk bei unterschiedlichem Wassergehalt der Sorbensschüttung (Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 34,8$  g,  $c_E = 4000$  ppm,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )
- Abb. 5.18:** Durchbruchskurven für einen Faserstoff aus 80 Ma.-% Hackschnitzel und 20 Ma.-% Löschkalk bei unterschiedlichem Wassergehalt der Sorbensschüttung (Versuchsbedingungen:  $m_{TS} = 26,4$  g,  $c_E = 4000$  ppm,  $T_S = 25^\circ\text{C}$ )
- Abb. 6.1:** Schematische Darstellung des Granulierverfahrens
- Abb. 6.2:** Intensivmischer der Firma Eirich, Hartheim
- Abb. 6.3:** Äußere Struktur der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate
- Abb. 6.4:** Veränderung der Partikelfinheit mit steigendem Löschkalkgehalt der Braunkohlengranulate
- Abb. 6.5:** Sturzapparat zur Bestimmung der Abriebfestigkeit von Granulaten
- Abb. 6.6:** Drucktopf zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Granulaten
- Abb. 6.7:** Korngrößenverteilung eines Braunkohlen – Löschkalk – Granulates mit  $a_{LK} = 20$  Ma.-% in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
(G 20, verwendete Rohkohle: Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,3$  mm)
- Abb. 6.8:** Korngrößenverteilung eines Braunkohlen – Löschkalk – Granulates mit  $a_{LK} = 20$  Ma.-% in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
(G 6, verwendete Rohkohle: Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5$  mm)
- Abb. 6.9:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von löschkalkhaltigen Braunkohlengranulaten
- Abb. 6.10:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von einem löschkalkhaltigen Braunkohlengranulaten nach der Sorption von Schwefeldioxid
- Abb. 6.11:** Ergebnisse der energiedispersiven Elektronenstrahl – Mikroanalyse (EDAX DX 4) für ein löschkalkhaltiges Braunkohlengranulat (G19) nach der Sorption von Schwefeldioxid

- Abb. 6.12:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G8) nach der Sorption von Schwefeldioxid
- Abb. 6.13:** Durchbruchskurven für ein Braunkohlengranulat (G1) und einen Herdofenkoks (K)
- Abb. 6.14:** Durchbruchskurven für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit 20 Ma.-% Löschkalk  
Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von der bei der Granulatherstellung verwendeten Rohkohlefraktion
- Abb. 6.15:** Sorptionsergebnisse der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt (bei pulverförmiger Löschkalkzugabe)
- Abb. 6.16:** Mikroskopische Aufnahme von einem Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G7) nach dem Sorptionsprozess
- Abb. 6.17:** Durchbruchskurven für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G22)  
Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von der zusätzlichen Befeuchtung des Granulates
- Abb. 6.18:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 20$  Ma.-% (G19) nach einmaligem Einsatz im Festbettadsorber
- Abb. 6.19:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 20$  Ma.-% (G19) nach zweimaligem Einsatz im Festbettadsorber
- Abb. 6.20:** Durchbruchskurven für ein Braunkohle – Löschkalk – Granulat (G19) bei der  $SO_2$ - Abscheidung im dreistufigen Sorptionsprozess
- Abb. 6.21:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 26,7$  Ma.-% (G10) nach dreimaligem Einsatz im Festbettadsorber
- Abb. 6.22:** Röntgenbeugungsanalyse für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 30$  Ma.-% (G21) nach dreimaligem Einsatz im Festbettadsorber
- Abb. 6.23:** Durchbruchskurven für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G19) bei der  $SO_2$  - Abscheidung im zweistufigen Sorptionsprozess und bei einer  $SO_2$  – Konzentration von 1000 ppm im Rohgasstrom
- Abb. 7.1:** Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate
- Abb. 7.2:** Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe

## Tabellenverzeichnis

- Tabelle 2.1:** Analysendaten für Raps- und Weizenstroh
- Tabelle 2.2:** Aschezusammensetzung des Rapsstrohs
- Tabelle 2.3:** Elementaranalysen für Raps- und Weizenstroh
- Tabelle 2.4:** Analysendaten für Wiesengras
- Tabelle 2.5:** Xylitvarietäten und deren charakteristische Eigenschaften
- Tabelle 2.6:** Klassifizierung von Gitterdefekten
- Tabelle 2.7:** Möglichkeiten der Aktivierung von Feststoffen
- Tabelle 2.8:** Technische Adsorbentien
- Tabelle 2.9:** Verfahren zur Regeneration
- Tabelle 2.10:** Einsatzgebiete für die Adsorptionstechnik
- 
- Tabelle 4.1:** Analysendaten für Rohfeinkohle LAUBAG und Rohfeinkohle ROMONTA
- Tabelle 4.2:** Herstellung von Suspensionen aus Naturstoffen und biostämmigen Rohstoffen
- Tabelle 4.3:** Partikelfinheit der Mahlsuspensionen
- Tabelle 4.4:** Bestimmung des Zetapotenzials für Mahlsuspensionen
- Tabelle 4.5:**  $t_{GI}$  in Abhängigkeit von der zu berechnenden Beladung
- Tabelle 4.6:** Berechnungsbeispiel für die Schwefelbilanz der Mahlsuspensionen
- Tabelle 4.7:** Schwefelbilanz für die Mahlsuspensionen
- Tabelle 4.8:** Einfluss des Feststoffgehaltes der Mahlsuspension auf die Sorptionskapazität
- 
- Tabelle 5.1:** Herstellung von löschkalkhaltigen Faserstoffen
- Tabelle 5.2:** Schwefelbilanz für löschkalkhaltige Faserstoffe
- Tabelle 5.3:** Abhängigkeit der Beladungskapazität vom Löschkalkgehalt der Faserstoffe
- Tabelle 5.4:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der Zerkleinerungsintensität und der Auflockerung der Faserstoffe
- Tabelle 5.5:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der zusätzlichen Befeuchtung der Faserstoffe
- Tabelle 5.6:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der Einsatzmenge der Faserstoffe

- Tabelle 5.7:** Abhängigkeit der Beladungskapazität vom Löschkalkgehalt der Holz – Löschkalk – Faserstoffe
- Tabelle 5.8:** Abhängigkeit der Beladungskapazität von der zusätzlichen Befeuchtung der Holz – Löschkalk – Faserstoffe
- Tabelle 6.1:** Herstellungsparameter und Eigenschaften der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate und Herdofenkoks
- Tabelle 6.2:** Veränderung der Partikelfinheit nach mechanischer Beanspruchung der Granulate im Sturzrohr und im Drucktopf
- Tabelle 6.3:** Bestimmung des Zündpunktes für verschiedene Sorbentien
- Tabelle 6.4:** Berechnungsbeispiel für die Schwefelbilanz der Braunkohlen – Löschkalk – Granulate
- Tabelle 6.5:** Schwefelbilanz für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate
- Tabelle 6.6:** Sorptionsergebnisse für ein Braunkohlengranulat und einen Herdofenkoks
- Tabelle 6.7:** Aschegehalte und – zusammensetzung der Rohkohlefraktionen und der Gesamtkohle
- Tabelle 6.8:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der bei der Granulatherstellung verwendeten Rohkohlefraktion
- Tabelle 6.9:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der bei der Granulatherstellung verwendeten Rohkohlefraktion und Rohkohlefeinheit
- Tabelle 6.10:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt der Granulate (Zugabe des Löschkalkes als Pulver)
- Tabelle 6.11:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt der Granulate (Zugabe des Löschkalkes als Suspension)
- Tabelle 6.12:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Löschkalkgehalt der Granulate (Zugabe des Löschkalkes als Pulver und Suspension)
- Tabelle 6.13:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der Befeuchtung der Granulate
- Tabelle 6.14:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Granulate
- Tabelle 6.15:** Sorptionsergebnisse bei der Durchströmung der Granulate mit einem befeuchteten Gasstrom
- Tabelle 6.16:** Sorptionsergebnisse für eine Braunkohlen – Löschkalk – Granulat mit  $a_{LK} = 20 \text{ Ma.-%}$  (G19) nach einem dreistufigen Sorptionsprozess
- Tabelle 6.17:** Sorptionsergebnisse für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit Löschkalkgehalten  $a_{LK} > 20 \text{ Ma.-%}$  nach einem dreistufigen Sorptionsprozess
- Tabelle 6.18:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der  $\text{SO}_2$  – Konzentration im Gasstrom

- Tabelle 6.19:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der Sorptionstemperatur
- Tabelle 6.20:** Schwefelbilanz für ein Braunkohlen – Löschkalk – Granulat (G19) in Abhängigkeit von der Sorptionstemperatur
- Tabelle 6.21:** Sorptionsergebnisse in Abhängigkeit von der Einsatzmenge des Sorbens
- Tabelle 6.22:** Vergleich der Sorptionsergebnisse der löschkalkhaltigen Faserstoffe und Braunkohlen – Löschkalk – Granulate
- Tabelle 6.23:** Braunkohlen – Löschkalk – Granulate mit besonders guten Sorptionseigenschaften
- Tabelle 7.1:** Preise für Herdofenkoks und Aktivkohle (Orientierungswerte)

## Anlagenverzeichnis

- Anlage 1a** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Mahlsuspensionen aus Rohbraunkohle LAUBAG
- Anlage 1b** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Mahlsuspensionen aus Rohbraunkohle ROMONTA
- Anlage 1c** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Mahlsuspensionen aus Naturstoffen
- Anlage 2a** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Braunkohlenxylit und Löschkalk
- Anlage 2b** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Braunkohlenxylit und Löschkalk
- Anlage 2c** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Braunkohlenxylit und Löschkalk
- Anlage 2d** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Hackschnitzeln und Löschkalk
- Anlage 3a** Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G1: 100 Ma.-% Rohbraunkohle**  
Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 2$  mm  
**Granulat G6: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**
- Anlage 3b** Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G7: 60 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 2$  mm  
**40 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**  
**Granulat G13: 85 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 2$  mm  
**15 Ma.-% Löschkalk (Suspension)**
- Anlage 3c** Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G14: 85 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5$  mm  
**15 Ma.-% Löschkalk (Suspension)**  
**Granulat G15: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohlefraktion 0 bis 3 mm,  
**20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**



- Anlage 3d** Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G17: 85 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohlefraktion 0 bis 3 mm,  
**15 Ma.-% Löschkalk** (Suspension)
- Granulat G18: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm,  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Pulver)
- Anlage 3e** Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G19: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Pulver)
- Granulat G20: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,3$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Pulver)
- Anlage 4a** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten
- Anlage 4b** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten
- Anlage 4c** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten
- Anlage 4d** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten
- Anlage 4e** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten
- Anlage 4f** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten
- Anlage 4g** Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten
- Anlage 5a** Kalkulation der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate  
**G19: 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG**  
Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Zugabe als Pulver)  
A: Darstellung der Granulierttechnologie
- Anlage 5b** Kalkulation der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate  
**G6: 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG**  
Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Zugabe als Pulver)  
B: Charakterisierung der Stoffströme  
C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen
- Anlage 6a** Kalkulation der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate  
**G6: 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG**  
Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Zugabe als Pulver)  
A: Darstellung der Granulierttechnologie

- Anlage 6b** Kalkulation der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate  
**G6: 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG**  
Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Zugabe als Pulver)  
B: Charakterisierung der Stoffströme  
C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen
- Anlage 6c** Kalkulation der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate  
**G6: 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG**  
Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk** (Zugabe als Pulver)  
D: Zusammenstellung der Kosten
- Anlage 7a** Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe  
**F8: 70 Ma.-% Braunkohlenxylit LAUBAG**  
**30 Ma.-% Löschkalk**  
A: Darstellung der Verfahrenstechnologie
- Anlage 7b** Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe  
**F8: 70 Ma.-% Braunkohlenxylit LAUBAG**  
**30 Ma.-% Löschkalk**  
B: Charakterisierung der Stoffströme  
C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen
- Anlage 7c** Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe  
**F8: 70 Ma.-% Braunkohlenxylit LAUBAG**  
**30 Ma.-% Löschkalk**  
D: Zusammenstellung der Kosten
- Anlage 8a** Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe  
**F11: 80 Ma.-% Holzhackschnitzel**  
**20 Ma.-% Löschkalk**  
A: Darstellung der Verfahrenstechnologie
- Anlage 8b** Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe  
**F11: 80 Ma.-% Holzhackschnitzel**  
**20 Ma.-% Löschkalk**  
B: Charakterisierung der Stoffströme  
C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen
- Anlage 8c** Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe  
**F11: 80 Ma.-% Holzhackschnitzel**  
**20 Ma.-% Löschkalk**  
D: Zusammenstellung der Kosten

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Mahlsuspensionen aus Rohbraunkohle LAUBAG

Bez.	Einsatzstoff (Herstellung der Suspensionen)	Versuchsparameter						Sorptionsergebnisse				
		m <sub>S</sub> in g	m <sub>TS</sub> in g	a <sub>TS</sub> in Ma.-%	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %	
S1	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Schwingmühle, 25°C	1018,5	197,6	19,4	4000	25	0,012	0,0404	0,0518	0,0530	2,33	
		1014,0	196,7	19,4	4000	25	0,0122	0,0354	0,0403	0,0428	2,28	
S2	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle, 25°C	1114,0	189,4	17,0	4000	25	0,0107	0,0335	0,0373	0,0384	2,45	
S3	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 5 min Feinstmühle, 25°C	1017,0	178,0	17,5	4000	25	0,0092	0,0297	0,0350	0,0361	2,21	
S4	Rohkohle LAUBAG 0 bis 5 mm 20 min Feinstmühle, 100°C	1013,0	199,6	19,7	4000	25	0,0077	0,0260	0,0295	0,0299	1,98	
S5	Rohkohle LAUBAG 0 bis 2 mm 20 min Schwingmühle, 25°C	1013,0	208,7	20,6	4000	25	0,0108	0,0370	0,0442	0,0453	2,17	
S6	Rohkohle LAUBAG 0 bis 2 mm 20 min Feinstmühle, 25°C	1015,5	179,7	17,7	4000	25	0,0085	0,0280	0,0322	0,0339	2,24	

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Mahlsuspensionen aus Rohbraunkohle ROMONTA

Bez.	Einsatzstoff (Herstellung der Suspensionen)	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse				
		m <sub>S</sub> in g	m <sub>TS</sub> in g	a <sub>TS</sub> in Ma.-%	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %
<b>S7</b>	<b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 5 mm</b> zerkleinert in SNIM mit d <sub>A</sub> = 2mm	1111,0	146,65	13,2	4000	25	0,00849	0,0155	0,0184	0,0192	3,86
<b>S8</b>	<b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b> 20 min Schwingmühle, 25°C	1028,0	164,5	16,0	4000	25	0,0394	0,0860	0,0925	0,0926	4,75
<b>S9</b>	<b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b> 20 min Feinstmühle, 25°C	1019,5	217,2	21,3	4000	25	0,0336	0,0717	0,0771	0,0781	5,31
<b>S10</b>	<b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b> 5 min Feinstmühle, 25°C	1005,0	193,0	19,2	4000	25	0,0196	0,0553	0,0564	0,0567	5,03
<b>S11</b>	<b>Rohkohle ROMONTA 0 bis 2 mm</b> 20 min Feinstmühle, 100°C	926,0	210,2	22,7	4000	25	0,0222	0,0595	0,0644	0,0648	4,97

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Mahlsuspensionen aus Naturstoffen

Bez.	Einsatzstoff (Herstellung der Suspensionen)	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse				
		m <sub>S</sub> in g	m <sub>TS</sub> in g	a <sub>TS</sub> in Ma.-%	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %
S12	<b>Grassuspension</b> 20 min Schwingmühle, 25°C	709,0	21,3	3,0	4000	25	0,0246	0,0317	0,0415	0,0435	2,38
		710,0	21,3	3,0	4000	25	0,0261	0,0410	0,0414	0,0429	1,99
S13	<b>Weizenstrophsuspension</b> 20 min Schwingmühle, 25°C	1011,0	66,73	6,6	4000	25	0,0113	0,0132	0,0147	0,0150	0,94
S14	<b>Rapsstrophsuspension</b> 20 min Schwingmühle, 25°C	1015,5	45,7	4,5	4000	25	0,0142	162	0,0194	0,0228	1,45
S15	<b>Rinde</b> 20 min Schwingmühle, 25°C	800,0	30,4	3,8	4000	25	0,0138	0,0271	0,0285	0,0290	1,68

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Braunkohlenxylylit und Löschkalk

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter						Sorptionsergebnisse					
		W <sub>F</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %		
F1	100 Ma.-% Faserxylylit Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe)	47,7	47,7	17,4	4000	25	0,0043	0,0091	0,0117	0,0122	0,76		
		47,7	47,7	34,8	4000	25	0,0061	0,0111	0,0130	0,0134	0,81		
F2	90 Ma.-% Faserxylylit 10 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (1 Durchlauf)	56,5	56,5	17,4	4000	25	0,0766	0,130	0,149	0,151	5,10		
		56,5	56,5	34,8	4000	25	0,0748	0,129	0,149	0,150	5,06		
F3	90 Ma.-% Faserxylylit 10 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe)	56,0	56,0	17,4	4000	25	0,0825	0,128	0,151	0,154	5,09		
		55,3	55,3	34,8	4000	25	0,0690	0,120	0,142	0,145	4,32		
F4	90 Ma.-% Faserxylylit 10 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagmaschinenmühle	53,9	53,9	33,9	4000	25	0,114	0,137	0,143	0,144	3,88		

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Braunkohlenxylylit und Löschkalk

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter						Sorptionsergebnisse					
		W <sub>F</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %		
F5	80 Ma.-% Faserxylylit 20 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (1 Durchlauf)	50,8	50,8	17,4	4000	25	0,0363	0,149	0,194	0,197	6,32		
		50,8	56,6	17,4	4000	25	0,0432	0,181	0,222	0,223	7,40		
		52,5	61,1	17,4	4000	25	0,0663	0,184	0,223	0,223	7,45		
		52,5	56,4	34,8	4000	25	0,128	0,213	0,231	0,233	7,89		
		47,6	47,6	34,8	4000	25	0,0915	0,177	0,236	0,240	7,85		
F6	80 Ma.-% Faserxylylit 20 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe)	47,6	56,4	34,8	4000	25	0,139	0,230	0,250	0,254	8,39		
		47,6	58,3	34,8	4000	25	0,126	0,224	0,246	0,252	8,22		
		47,8	56,5	17,4	4000	25	0,0402	0,180	0,238	0,240	7,84		
		44,7	44,7	34,8	4000	25	0,130	0,203	0,226	0,228	7,59		
		44,7	57,0	34,8	4000	25	0,167	0,231	0,245	0,251	8,35		
F7	80 Ma.-% Faserxylylit 20 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagnasenmühle	44,7	60,5	34,8	4000	25	0,179	0,234	0,248	0,249	8,20		
		46,0	59,0	64,8	4000	25	0,139	0,205	0,230	0,236	7,91		

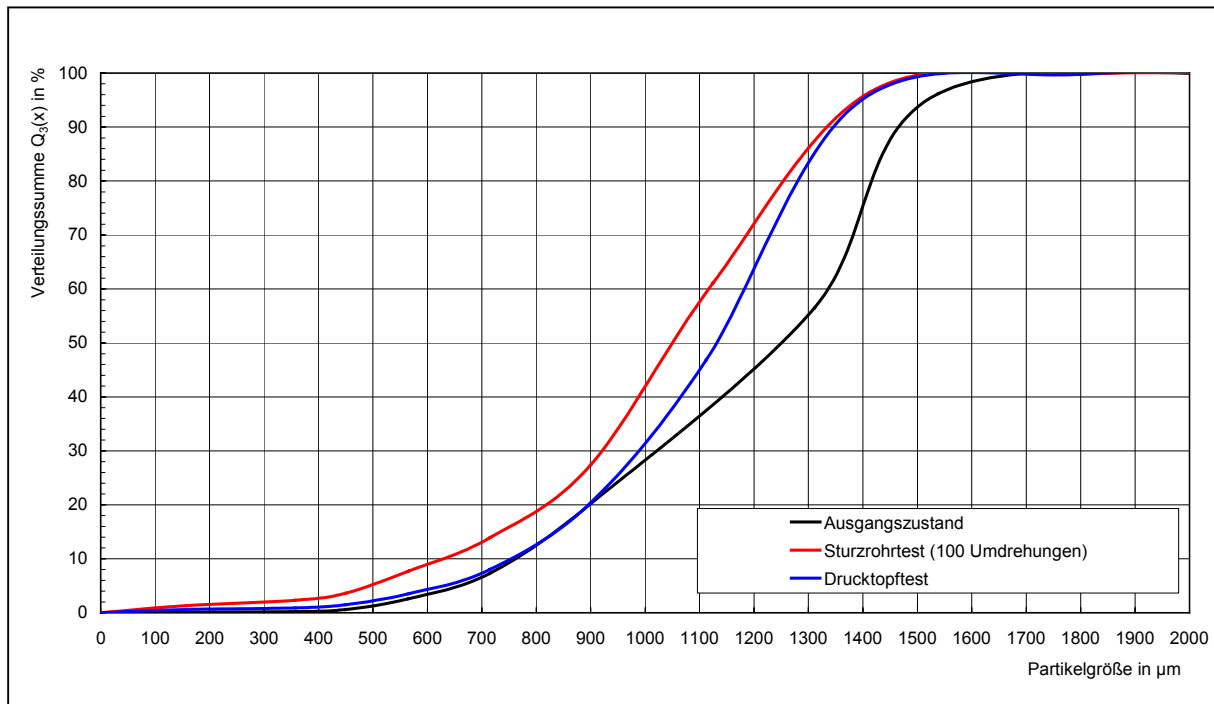
## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Braunkohlenxylylit und Löschkalk

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse				
		W <sub>F</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>Ts</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %
<b>F8</b>	<b>70 Ma.-% Faserxylylit 30 Ma.-% Löschkalk</b> Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagnasenmühle	41,1	41,1	34,8	4000	25	0,128	0,261	0,315	0,347	9,58
		41,1	56,6	34,8	4000	25	0,239	0,319	0,335	0,337	9,49
		41,1	60,6	34,8	4000	25	0,184	0,298	0,317	0,319	9,22
		41,9	60,0	46,4	4000	25	0,149	0,304	0,351	0,357	9,65
		43,6	49,6	14,1	4000	25	0,0127	0,156	0,281	0,298	8,78
<b>F9</b>	<b>50 Ma.-% Faserxylylit 50 Ma.-% Löschkalk</b> Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagnasenmühle	43,6	50,8	34,8	4000	25	0,0338	0,145	0,216	0,220	7,56
		43,6	49,9	67,7	4000	25	0,0767	0,132	0,177	0,185	6,07

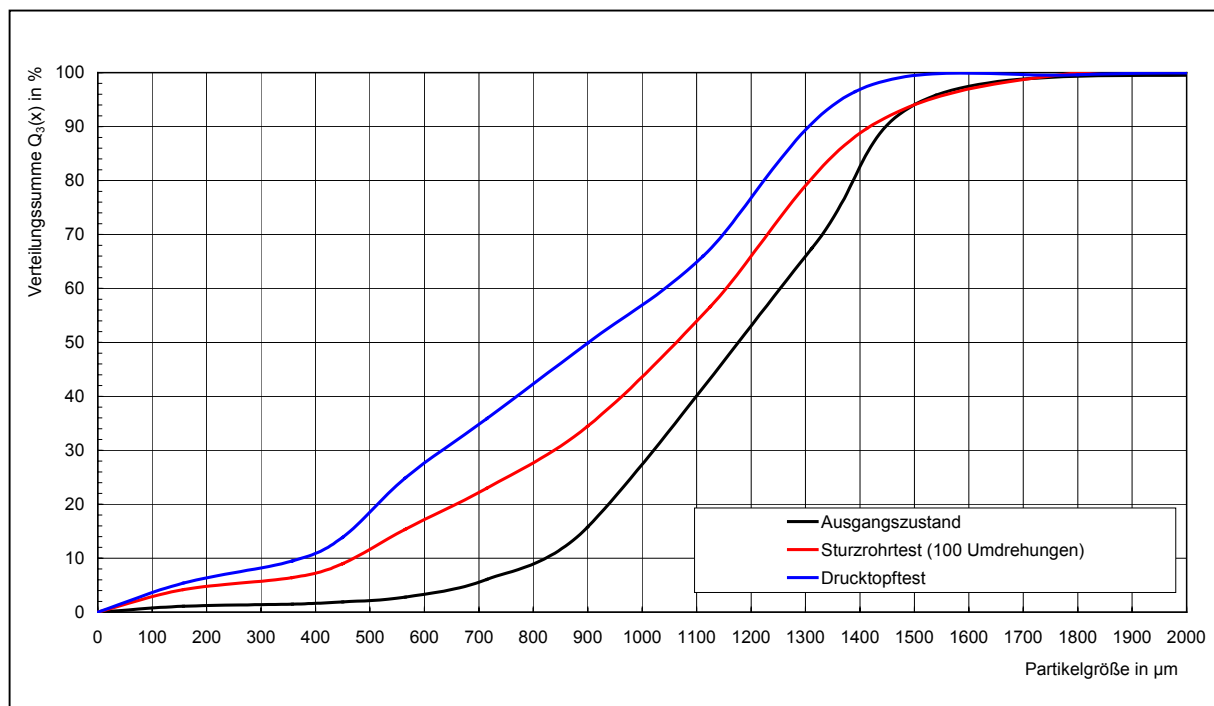


## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Faserstoffen aus Hackschnitzeln und Löschkalk

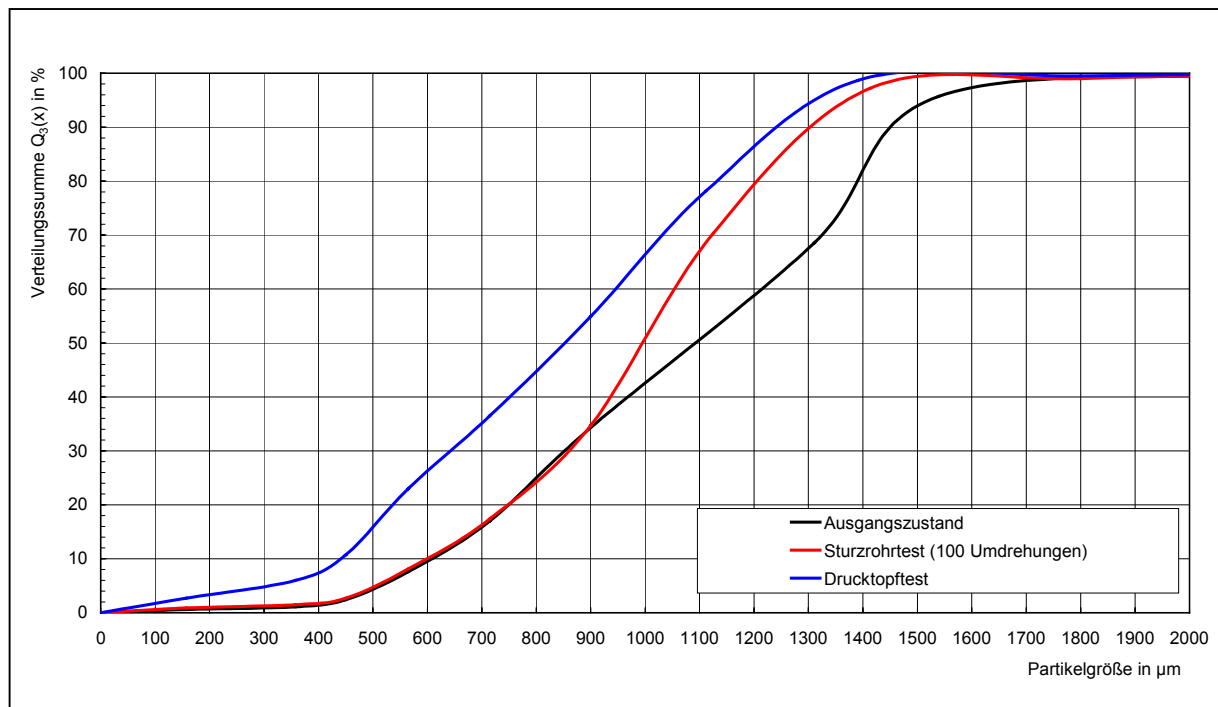
Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse				
		WF in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>T<sub>S</sub></sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %
F10	100 Ma.-% Hackschnitzel	39,9	39,9	26,4	4000	25	0,00318	0,0075	0,0098	0,0122	0,38
F11	80 Ma.-% Hackschnitzel + 20 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe)	36,3	36,3	8,0	4000	25	0,1120	0,1450	0,1600	0,1680	6,41
		35,0	35,0	10,7	4000	25	0,1410	0,1507	0,1590	0,1630	6,28
F12	80 Ma.-% Hackschnitzel + 20 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagmühle	35,0	64,8	10,4	4000	25	0,1230	0,1480	0,1610	0,1640	6,32
		34,1	34,1	26,4	4000	25	0,0384	0,0829	0,134	0,137	5,27
F13	70 Ma.-% Hackschnitzel + 30 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagmühle	34,1	56,1	26,4	4000	25	0,0885	0,147	0,162	0,163	6,37
		34,1	62,3	26,4	4000	25	0,0970	0,145	0,167	0,175	6,69
F13	70 Ma.-% Hackschnitzel + 30 Ma.-% Löschkalk Doppelschneckenextruder (2 Durchläufe) Schlagmühle	31,3	31,3	26,4	4000	25	0,0235	0,0792	0,155	0,156	6,01
		31,3	58,4	26,4	4000	25	0,0568	0,214	0,246	0,247	7,73



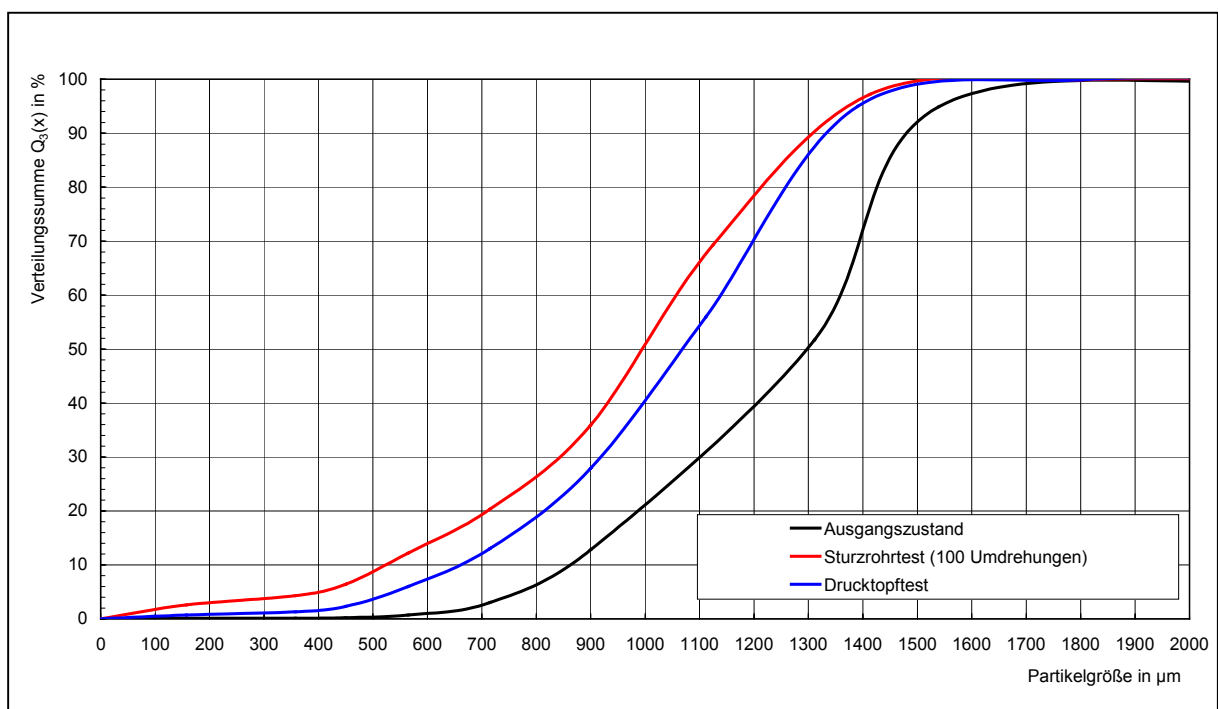
Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G1: 100 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 2$  mm



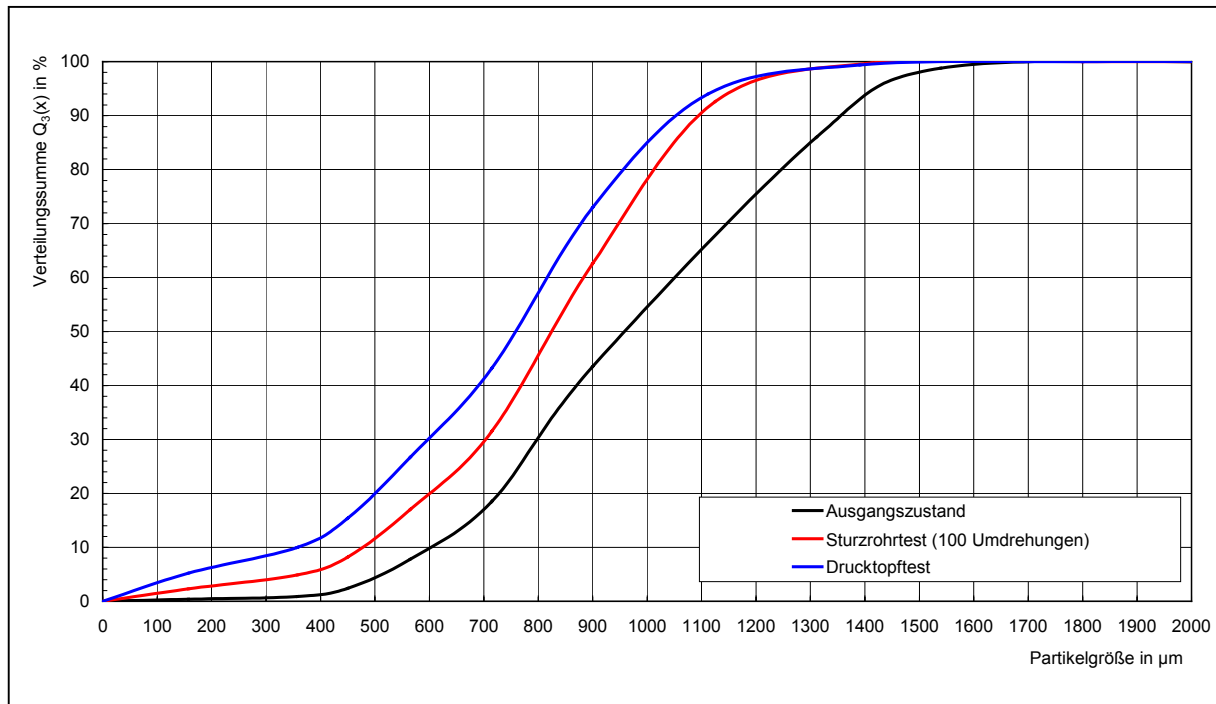
Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G6: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**



Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G7: 60 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 2$  mm  
**40 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**



Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G13: 85 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 2$  mm  
**15 Ma.-% Löschkalk (Suspension)**

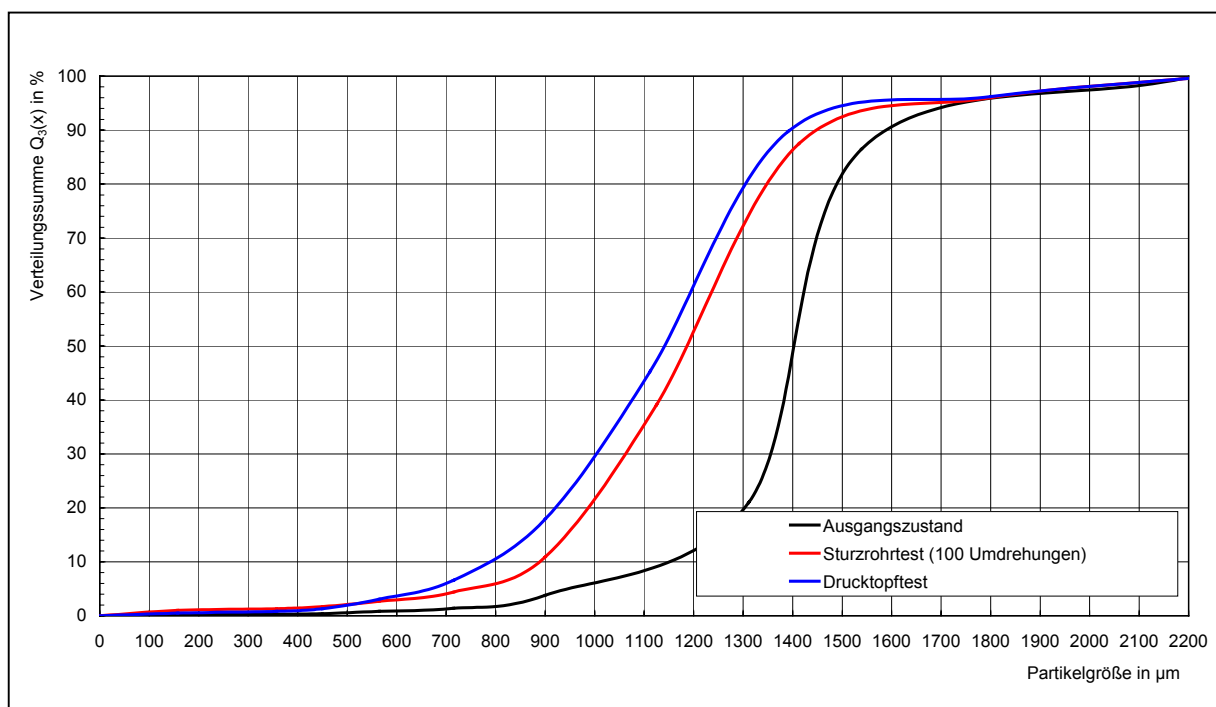


Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart

**Granulat G14: 85 Ma.-% Rohbraunkohle,**

Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5$  mm

**15 Ma.-% Löschkalk (Suspension)**

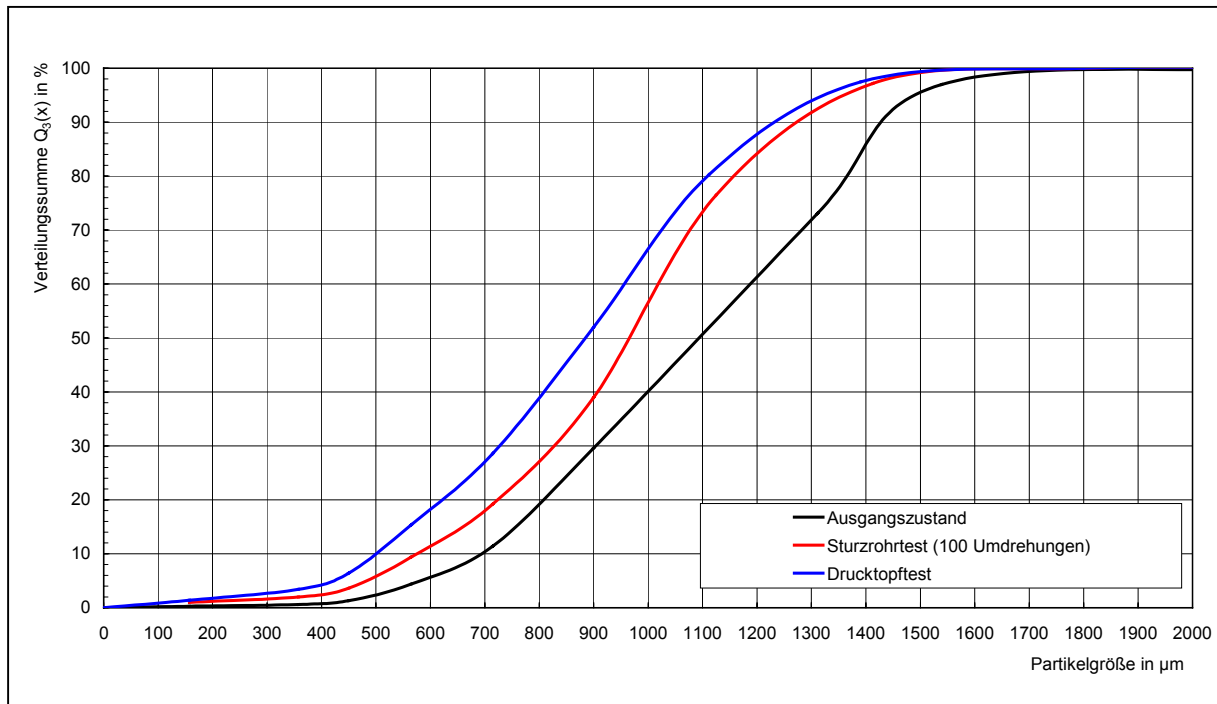


Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart

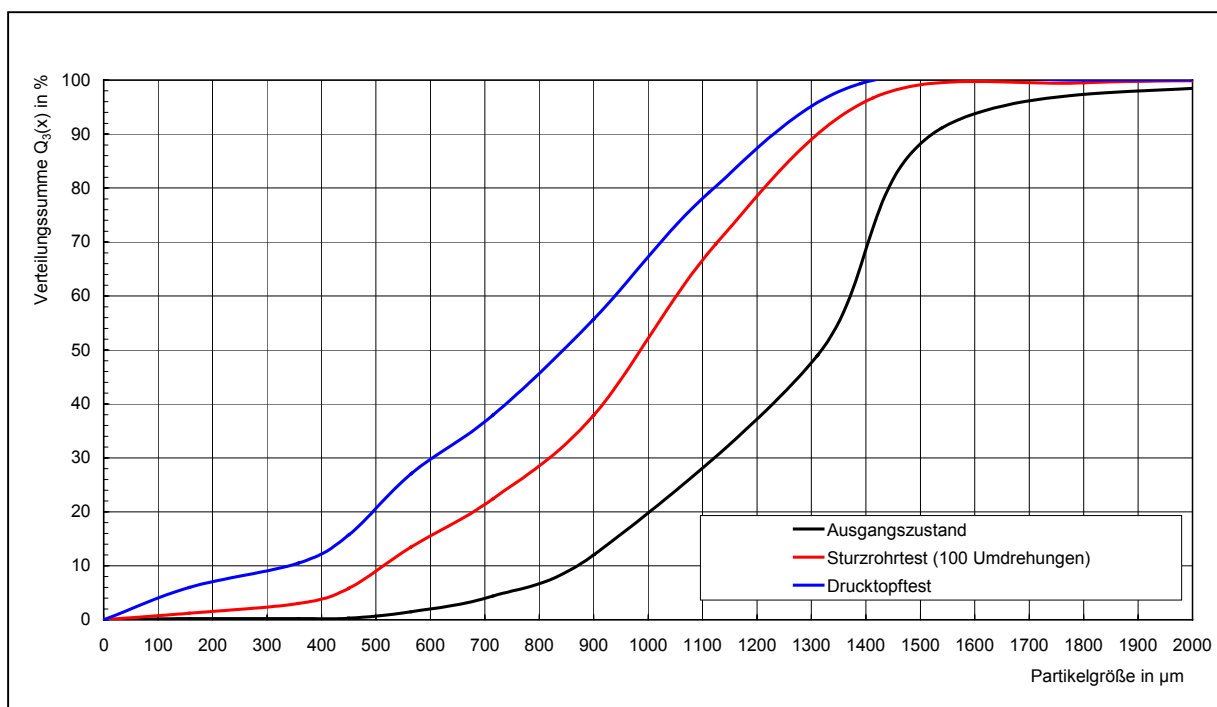
**Granulat G15: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**

Rohkohlefraktion 0 bis 3 mm,

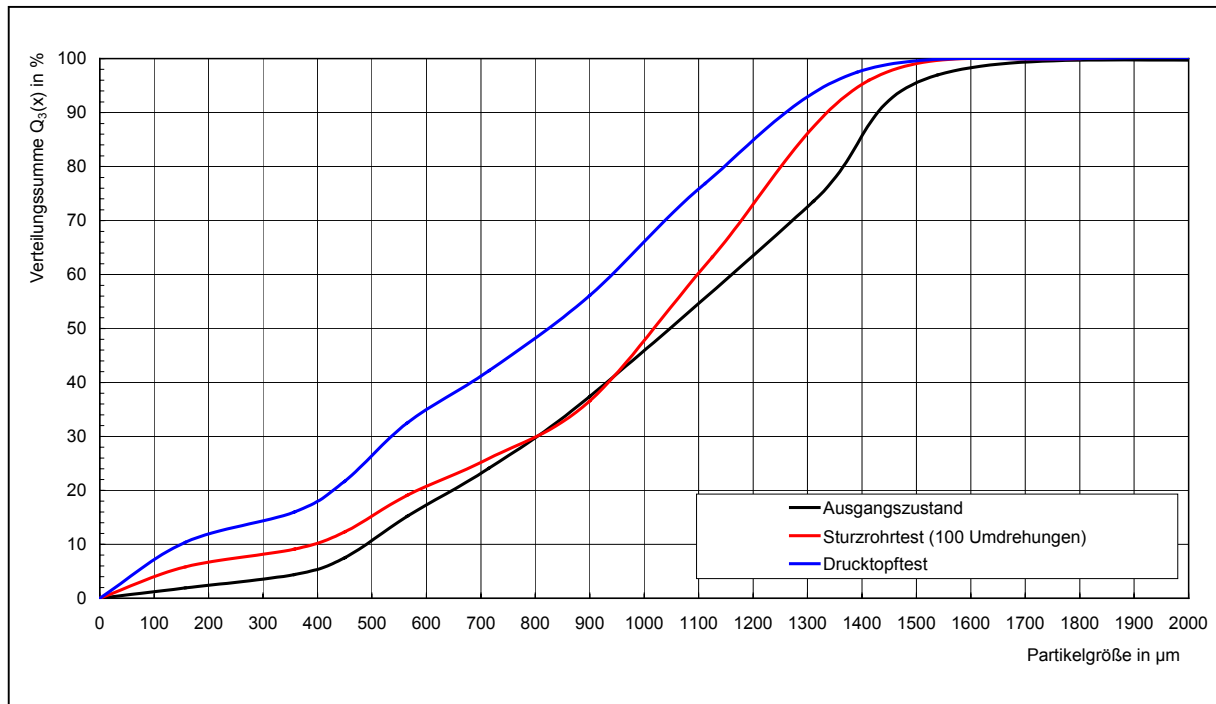
**20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**



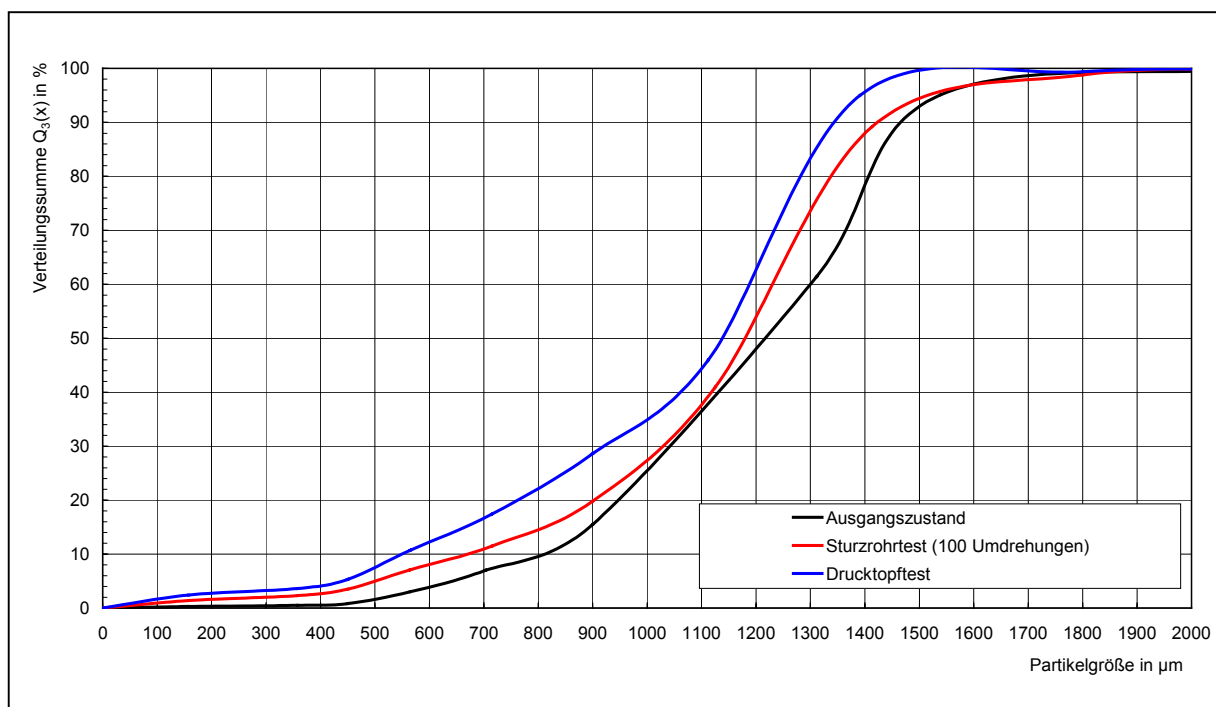
Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G17: 85 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohlefraktion 0 bis 3 mm,  
**15 Ma.-% Löschkalk (Suspension)**



Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G18: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm,  
**20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**



Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G19: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,5$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**



Korngrößenverteilung des Granulates in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart  
**Granulat G20: 80 Ma.-% Rohbraunkohle,**  
 Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle  $d_A = 0,3$  mm  
**20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)**

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter						Sorptionsergebnisse				
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %	
K	Herdofenkoks 0 bis 2 mm	1,9	1,9	17,4	4000	25	0,0130	0,0197	0,0267	0,0290	1,22	
		1,9	27,6	17,4	4000	25	0,0250	0,0418	0,0689	0,0705	3,60	
		1,9	29,1	17,4	1000	25	0,0280	0,0452	0,0554	0,0568	3,11	
G1	100 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlag- nasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm	26,5	26,5	17,4	11400	25	0,0093	0,0210	0,0387	0,0390	2,44	
		26,5	41,8	17,4	11400	25	0,0108	0,0223	0,0409	0,0420	2,53	
		14,0	38,4	17,4	4000	25	0,0051	0,0163	0,0238	0,0253	1,26	
G2	90 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 10 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	14,0	41,0	17,4	4000	25	0,0043	0,0108	0,0203	0,0214	1,22	
		14,0	35,4	17,4	1000	25	0,0058	0,0130	0,0217	0,0237	1,72	
		11,4	11,4	17,4	11400	25	0,0000	0,0128	0,0274	0,0280	1,28	
G3	85 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 15 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,4	11,4	50,0	11400	25	0,0030	0,0054	0,0090	0,0095	0,94	
		11,4	29,8	17,4	11400	25	0,0100	0,0475	0,0870	0,0880	4,92	
		11,4	37,5	17,4	11400	25	0,0243	0,0610	0,0950	0,0960	4,76	
G3	85 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 15 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,4	36,8	22,0	11400	25	0,0145	0,0432	0,0714	0,0770	3,41	
		11,0	11,0	17,4	11400	25	0,0096	0,0398	0,0743	0,0760	1,57	
		11,0	29,8	17,4	11400	25	0,0604	0,1010	0,1210	0,1230	6,18	
G3	85 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 15 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	11,0	37,5	17,4	11400	25	0,0556	0,0840	0,1190	0,1230	5,84	
		11,0	37,5	20,0	11400	25	0,0512	0,0836	0,0990	0,1010	5,97	

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse				
		W <sub>G</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TTS</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %
G4	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 4 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1:16,1	35,2	17,4	4000	25	0,0303	0,0541	0,1110	0,1170	5,49
		A2:11,2	37,7	14,7	4000	25	0,0066	0,0160	0,0292	0,0354	6,94
G5	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,6	35,7	17,4	4000	25	0,0313	0,0578	0,0951	0,1010	6,11
		10,6	35,7	17,4	1000	25	0,0383	0,0650	0,0827	0,0970	3,92
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,0	10,0	17,4	11400	25	0,0092	0,0278	0,0631	0,0650	4,49
		10,0	10,0	50,0	11400	25	0,0088	0,0101	0,0315	0,0320	3,10
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,0	31,7	17,4	11400	25	0,0320	0,0762	0,1010	0,1090	5,76
		10,0	39,1	17,4	11400	25	0,0319	0,0846	0,1100	0,1120	5,98
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	10,0	43,1	17,4	11400	25	0,0272	0,0799	0,1080	0,1120	6,00
		8,2	8,2	17,4	11400	25	0,0068	0,0142	0,0387	0,0450	1,98
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	8,2	27,7	17,4	11400	25	0,0449	0,064	0,153	0,1710	7,32
		8,2	33,3	17,4	11400	25	0,0313	0,1247	0,1870	0,2160	7,89
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	8,2	38,2	17,4	11400	25	0,0357	0,0899	0,1480	0,1710	7,17
		12,7	12,7	34,9	4000	25	0,0180	0,0288	0,0351	0,0585	2,10
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	7,7	7,7	34,9	4000	25	0,0090	0,0163	0,0216	0,0221	1,44
		A1:12,7	34,6	17,4	4000	25	0,0279	0,0787	0,1160	0,1170	5,86
G6	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A2:13,3	35,0	13,0	4000	25	0,0147	0,0375	0,0561	0,0567	8,15
		9,4	9,4	17,4	4000	75 – 90	0,0081	0,0207	0,0335	0,0365	1,92
G6		9,4	34,8	17,4	4000	75 – 90	0,0544	0,0729	0,0843	0,0857	3,52



## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter						Sorptionsergebnisse				
		W <sub>G</sub> in %	W <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	C <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %	
G7	<b>60 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm <b>40 Ma.-% Löschkalk (Pulver)</b>	11,1	11,1	17,4	11400	25	0,0223	0,0381	0,0520	0,0540	2,47	
		11,1	11,1	48,0	11400	25	0,0187	0,0244	0,0442	0,0460	2,40	
		11,1	29,5	17,4	11400	25	0,0199	0,0300	0,0660	0,0670	3,28	
		11,1	34,9	17,4	11400	25	0,0201	0,0324	0,0571	0,0580	3,14	
G8	<b>60 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm <b>40 Ma.-% Löschkalk (Pulver)</b>	37,4	37,4	17,4	4000	25	0,0051	0,0116	0,0256	0,0278	1,95	
		A1:37,4	45,4	17,4	4000	25	0,0247	0,0384	0,0600	0,0604	3,72	
		A2:22,1	40,3	15,2	4000	25	0,0042	0,0090	0,0126	0,0128	4,84	
		A3:33,7	39,6	12,8	4000	25	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	4,92	
G9	<b>74,4 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm <b>20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)</b> <b>5,6 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)</b>	6,9	38,2	17,4	4000	25	0,0233	0,0351	0,0964	0,1070	5,11	
		13,4	13,4	17,4	4000	25	0,0230	0,0337	0,0409	0,0430	2,20	
		A1:13,4	34,7	17,4	4000	25	0,0240	0,0436	0,0868	0,0949	4,85	
		A2:13,7	34,8	15,2	4000	25	0,0119	0,0218	0,0476	0,0504	7,47	
G10	<b>73,3 Ma.-% Rohbraunkohle</b> Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,3 mm <b>20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)</b> <b>6,7 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)</b>	15,4	15,4	17,4	4000	25	0,0258	0,0381	0,0452	0,0456	2,24	
		A1:15,4	36,4	17,4	4000	25	0,0181	0,0290	0,0770	0,0774	4,15	
		A2:13,9	34,8	15,2	4000	25	0,0167	0,0323	0,0803	0,0843	7,77	
		A3:11,0	33,0	13,2	4000	25	0,0108	0,0245	0,0450	0,0465	9,34	
		15,4	36,4	17,4	4000*	25	0,0300	0,0427	0,0500	0,0620	2,81	

\* .....Durchströmung der Sorbensschüttung mit einem befeuchteten Gasstrom

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter						Sorptionsergebnisse				
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>s</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %	
G11	99,5 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 0,5 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)	14,3	14,3	17,4	11400	25	0,0145	0,0372	0,0410	0,0420	1,96	
		14,3	43,1	17,4	11400	25	0,0237	0,0294	0,0399	0,0440	2,61	
G12	93 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 7 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)	10,5	10,5	17,4	11400	25	0,0046	0,0157	0,0259	0,0390	2,24	
		10,5	29,2	17,4	11400	25	0,0554	0,0988	0,1200	0,1280	6,12	
		10,5	34,6	17,4	11400	25	0,0507	0,1203	0,1370	0,1440	6,60	
		10,5	43,3	17,4	11400	25	0,0645	0,0943	0,1000	0,1050	5,74	
G13	85 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 2 mm 15 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)	10,5	35,4	25,0	11400	25	0,0346	0,0621	0,0831	0,0901	4,76	
		A1:16,1 A2:25,3	38,2 41,2	17,4 14,0	4000 4000	25 25	0,0303 0,0000	0,0485 0,0070	0,0638 0,0115	0,0671 0,0145	3,61 4,21	
		9,8	31,1	17,4	4000	25	0,0440	0,0800	0,0882	0,0893	3,77	
		A1: 9,8 A2:11,6	30,8 36,8	17,4 12,9	4000 4000	25 25	0,0318 0,0261	0,0426 0,0365	0,0474 0,0438	0,0512 0,0468	3,15 4,89	
G14	85 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohle 0 bis 5 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 15 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)	15,7	25,5	17,4	4000	25	0,0299	0,0511	0,0848	0,0906	4,67	
		8,4	29,7	17,4	4000	25	0,0377	0,0809	0,1110	0,1120	5,41	
		8,4	33,2	17,4	1000	25	0,0452	0,0615	0,0656	0,0673	3,81	

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse				
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %
G15	80 Ma.-% Rohbraunkohle	16,1	36,6	17,4	4000	25	0,0205	0,0453	0,0699	0,0719	3,90
	Rohkohlefraktion 0 bis 3 mm, 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)										
G16	93 Ma.-% Rohbraunkohle	14,3	36,2	17,4	4000	25	0,0368	0,0580	0,0709	0,0747	3,87
	Rohkohlefraktion 0 bis 3 mm, 7 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)										
G17	93 Ma.-% Rohbraunkohle	15,1	36,9	17,4	4000	25	0,0262	0,0472	0,0580	0,0605	3,50
	Rohkohlefraktion 0 bis 3 mm,	A1:15,1	38,0	17,4	4000	25	0,0259	0,0463	0,0562	0,0582	3,60
	7 Ma.-% Löschkalk (Suspens.)	A2:27,8	42,8	13,9	4000	25	0,0016	0,0070	0,0104	0,0117	3,65

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse					
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>HTS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %	
G18	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	25,4	35,9	17,4	4000	25	0,0163	0,0305	0,0458	0,0511	3,86	
		48,9	48,9	17,4	4000	25	0,0440	0,0647	0,1100	0,1130	5,90	
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	49,8	49,8	17,4	4000	25	0,0396	0,0741	0,0799	0,0880	5,20	
		37,5	37,5	17,4	4000	25	0,0113	0,0293	0,0329	0,0336	3,86	
		37,5	45,4	17,4	4000	25	0,0296	0,0576	0,0867	0,0881	5,81	
		29,4	39,3	17,4	4000	25	0,0230	0,0435	0,0840	0,0885	5,88	
		19,4	34,7	17,4	4000	25	0,0218	0,0373	0,0887	0,0934	5,58	
		16,8	38,7	17,4	4000	25	0,0350	0,0563	0,0994	0,1301	6,04	
		11,9	39,7	17,4	4000	25	0,0461	0,0811	0,1340	0,1360	6,24	
		A1: 8,2	30,6	23,1	4000	25	0,0745	0,1170	0,1220	0,1250	5,18	
		A2:18,0	38,3	20,6	4000	25	0,0204	0,0424	0,0574	0,0575	7,73	
		A3:24,6	37,8	18,6	4000	25	0,0000	0,0036	0,0059	0,0016	8,77	
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	5,3	38,9	17,4	4000	25	0,0445	0,0891	0,1203	0,1270	5,89	
		7,7	37,2	22,6	4000*	25	0,1020	0,1430	0,1680	0,1730	6,56	
		7,7	7,7	17,4	4000	75 – 90	0,0057	0,0136	0,0210	0,0222	1,89	
		7,7	29,7	17,4	4000	75 – 90	0,0396	0,0588	0,0698	0,0703	3,18	
		A1:7,7	39,9	17,4	4000	75 – 90	0,0579	0,0812	0,0895	0,0931	4,10	
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A2:8,2	37,4	14,4	4000	75 – 90	0,0462	0,0685	0,0739	0,0759	7,19	
		A3:9,6	38,3	11,6	4000	75 – 90	0,0142	0,0310	0,0370	0,0376	8,22	
G19	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1: 8,2	40,8	17,4	1000	25	0,0702	0,0981	0,1070	0,1080	4,83	
		A2:12,0	39,7	14,4	1000	25	0,0383	0,0624	0,0738	0,0771	6,98	

\* ..... Durchströmung der Sorbensschüttung mit einem befeuchteten Gasstrom

## Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Braunkohlen – Löschkalk – Granulaten

Bez.	Zusammensetzung	Versuchsparameter					Sorptionsergebnisse				
		w <sub>G</sub> in %	w <sub>B</sub> in %	m <sub>TS</sub> in g	c <sub>E</sub> in ppm	T <sub>S</sub> in °C	B <sub>0</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>50</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>90</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	B <sub>100</sub> in gSO <sub>2</sub> /gTS	S <sub>1</sub> in %
G20	80 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,3 mm 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	15,1	15,1	17,4	4000	25	0,0202	0,0365	0,0544	0,0577	2,55
		15,1	36,1	17,4	4000	25	0,0189	0,0269	0,0610	0,0640	3,51
		38,3	38,3	17,4	4000	25	0,0103	0,0165	0,0528	0,0548	2,23
G21	70 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, Schlagnasenmühle d <sub>A</sub> = 0,5 mm 30 Ma.-% Löschkalk (Pulver)	A1:38,3	45,9	17,4	4000	25	0,0302	0,0589	0,0998	0,1040	4,17
		A2:23,9	42,7	14,5	4000	25	0,0075	0,0187	0,0339	0,0351	6,64
		A3:27,4	43,4	12,9	4000	25	0,0013	0,0066	0,0108	0,0123	6,81
		9,0	38,9	17,4	4000	25	0,0244	0,0421	0,1140	0,1180	5,41
G22	74,4 Ma.-% Rohbraunkohle Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, 20 Ma.-% Löschkalk (Pulver) 5,6 Ma.-% Löschkalk (Susp.)	13,7	13,7	17,4	4000	25	0,0215	0,0301	0,0343	0,0373	2,01
		A1:13,7	34,7	17,4	4000	25	0,0200	0,0442	0,0994	0,1020	4,85
		A2:13,5	34,6	15,1	4000	25	0,0123	0,0221	0,0551	0,0561	7,48
		A3:16,3	37,4	11,9	4000	25	0,0049	0,0152	0,0315	0,0337	8,24
		13,7	13,7	17,4	4000*	25	0,0350	0,0687	0,1010	0,1220	5,12
	27,3	27,3	10,9	4000*	25	0,0460	0,0861	0,1530	0,1720	6,71	
	27,3	40,9	10,9	4000*	25	0,0350	0,0513	0,0687	0,0800	3,56	

\*.....Durchströmung der Sorbensschüttung mit einem befeuchteten Gasstrom

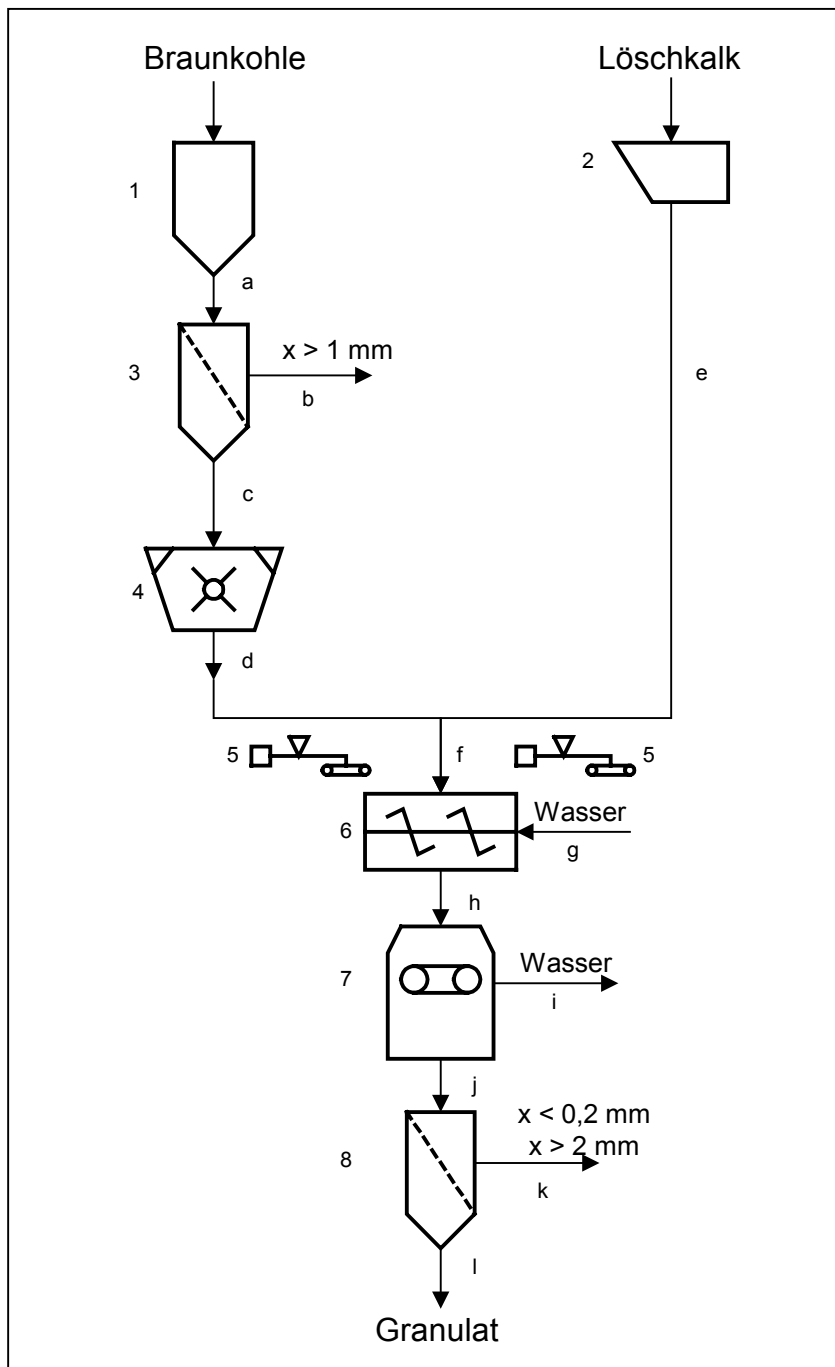
## Kalkulation der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate

### G19: 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG

(Rohkohlefraktion 0 bis 1 mm, zerkleinert in der Schlagnasenmühle mit  $d_A = 0,5 \text{ mm}$ )

20 Ma.-% Löschkalk (Zugabe als Pulver)

#### A: Darstellung der Granuliertechologie



- 1 Bunker
- 2 Kastenbeschicker
- 3 Schwingsieb
- 4 Schlagnasenmühle
- 5 Bandwaage
- 6 Granuliermischer
- 7 Bandtrockner
- 8 Vibrations - Taumelsieb

**Durchsatz:** 1,5 t/h bzw. 2,5 m<sup>3</sup>/h  
**Schüttdichte:** 0,6 g/cm<sup>3</sup>  
**Wassergehalt:** 15 %

**B: Charakterisierung der Stoffströme**

Bez.	Wassergehalt w in %	Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ in g/cm <sup>3</sup>	Durchsatz	
			in t/h	in m <sup>3</sup> /h
a	55,0	0,7	5,95	8,50
b	55,0	0,7	3,45	4,93
c	55,0	0,8	2,50	3,13
d	55,0	0,8	2,50	3,13
e	1,3	0,4	0,63	1,58
f	44,0	0,8	3,13	3,91
g		1,0	1,80	1,80
h	65,0	1,0	4,93	4,93
i		1,0	2,89	2,89
j	15,0	0,6	2,03	3,38
k	15,0	0,6	0,53	0,88
l	15,0	0,6	1,50	2,50

**C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen**

Bez.	Anzahl	Maschinen / Anlagen	Hersteller / Typ	Anschluss- leistung in kW	Preis (inkl. MWSt) in €	Bemerkungen
1	1	Bunker				Stahlbau (s. Anlage 5c)
2	1	Kastenbeschicker				Stahlbau (s. Anlage 5c)
3 / 8	2	Vibrations - Taumelsieb	Allgaier / VTS 1200/2	2,2	32.000	
4	1	Schlagnasenmühle	Jehmlich / Rekord D	30	89.000	inkl. Aufgabeeinrichtung
5	2	Bandwaage				Automatisierungstechnik (s. Anlage 5c)
6	1	Granulermischer	Eirich / R24	180	250.000	Füll- und Mischdauer 5 min
7	1	Bandtrockner	Laxhuber	45	180.000	geschätzt
<b>Summe</b>				<b>257,2</b>	<b>551.000</b>	

## D: Zusammenstellung der Kosten

Position	Einheit	Betrag	Kosten in €/t
<b>I. Investitionen</b>			
a) Hauptaggregate			
(3) 2 Vibrations - Taumelsiebe	€	32.000	
(4) 1 Schlagnasenmühle	€	89.000	
(6) 1 Granuliermischer	€	250.000	
(7) 1 Bandtrockner	€	180.000	
b) Zusatzaggregate			
- Stahlbau			
- Fördertechnik			
- Mess- und Automatisierungstechnik (beträgt zusammen ca.30 % von a))	€	165.300	
<b>Summe der Investitionen</b> (ohne Fundamente, Umhausungen u.ä.)	<b>€</b>	<b>716.300</b>	
<b>II. Verfahrenstechnische und Betriebsparameter</b>			
Abschreibung	Jahre	10	
Schichten / Tag	Anzahl	3	
Arbeiter / Schicht	Anzahl	0,5	
Arbeitsstunden / Schicht	Stunden	8	
Kosten / Arbeitstunde	€/h	15	
Arbeitstage / Jahr	Tage	220	
Arbeitsstunden / Jahr	Stunden	5.280	
Auslastung	-	0,8	
Durchsatz	t/h	1,5	
Kapazität	t/a	6.336	
Installierte Leistung	kW	257,2	
Kosten für Strom	€/kWh	0,07	
Verschleißkosten (Gerätetechnik)	€/t		1,00
Kosten für Wasser / Abwasser	€/m³	6,00	
<b>III. Rohstoffkosten</b>			
a) Rohstoffdurchsätze			
Rohbraunkohle (w = 55 %)	t/a	10.560	
Löschkalk (w = 1,3 %)	t/a	2.661	
b) Rohstoffkosten			
Rohbraunkohle (16,00 €/t)	€/a	168.960	26,67
Löschkalk (80,00 €/t)	€/a	212.880	33,60
<b>Summe der Rohstoffkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>381.840</b>	<b>60,27</b>
<b>IV. Direkte Betriebskosten</b>			
Arbeitskraft	€/a	39.600	6,25
Stromkosten	€/a	76.049	12,00
Verschleißkosten	€/a	6.336	1,00
Instandhaltung (5 % der Gesamtinvestitionen)	€/a	35.815	5,65
Wasserkosten (Ersatz für Verluste: ca. 0,2 m³/t)	€/a	7.604	1,20
<b>Summe der direkten Betriebskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>165.404</b>	<b>26,10</b>
<b>V. Finanzierungskosten</b>			
Abschreibung	€/a	71.630	11,31
Zinsen (effektiv 8 %)	€/a	28.652	4,52
<b>Summe der Finanzierungskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>100.282</b>	<b>15,83</b>
<b>Gesamtkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>647.526</b>	<b>102,20</b>



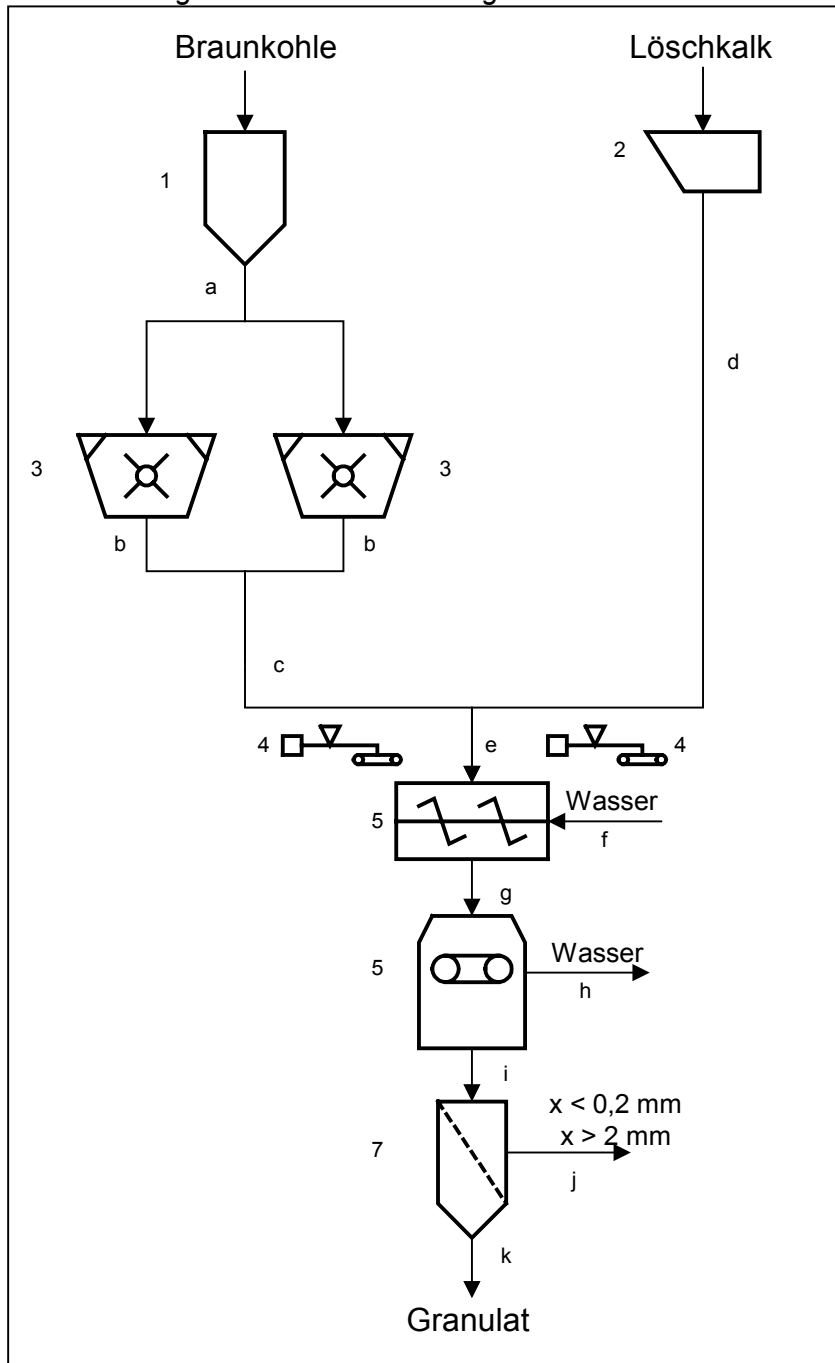
**Kalkulation der Herstellungskosten für Braunkohlen – Löschkalk – Granulate**

**G6: 80 Ma.-% Rohbraunkohle LAUBAG**

(Rohkohle 0 bis 5 mm, zerkleinert in der Schlnagnasemühle mit  $d_A = 0,5 \text{ mm}$ )

**20 Ma.-% Löschkalk** (Zugabe als Pulver)

*A: Darstellung der Granuliertechologie*



- 1 Bunker
- 2 Kastenbeschicker
- 3 Schlnagnasemühle
- 4 Bandwaage
- 5 Granuliermischer
- 6 Bandtrockner
- 7 Vibrations - Taumelsieb

**Durchsatz:** 3,0 t/h bzw. 5,0 m<sup>3</sup>/h  
**Schüttdichte:** 0,6 g/cm<sup>3</sup>  
**Wassergehalt:** 15 %

*B: Charakterisierung der Stoffströme*

Bez.	Wassergehalt w in %	Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ in g/cm <sup>3</sup>	Durchsatz	
			in t/h	in m <sup>3</sup> /h
a	55,0	0,7	4,90	7,00
b	55,0	0,8	2,45	3,06
c	55,0	0,8	4,90	6,12
d	1,3	0,4	1,23	3,08
e	44,0	0,8	6,13	7,66
f		1,0	3,68	3,68
g	65,0	1,0	9,81	9,81
h		1,0	5,77	5,77
i	15,0	0,6	4,04	6,73
j	15,0	0,6	1,01	1,68
k	15,0	0,6	3,03	5,05

*C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen*

Bez.	Anzahl	Maschinen / Anlagen	Hersteller / Typ	Anschluss- leistung in kW	Preis (inkl. MWSt) in €	Bemerkungen
1	1	Bunker				Stahlbau
2	1	Kastenbeschicker				Stahlbau
3	2	Schlagnasenmühlen	Jehmlich / Rekord D	60	178.000	inkl. Aufgabereinrichtung
4	2	Bandwaage				Automatisierungstechnik
5	1	Granuliermischer	Eirich / R24	180	250.000	Füll- und Mischdauer 5 min
6	1	Bandrockner	Laxhuber	45	180.000	geschätzt
7	1	Vibrations - Taumelsieb	Allgaier / VTS 1200/2	1,1	15.200	
<b>Summe</b>				<b>286,1</b>	<b>623.200</b>	

## D: Zusammenstellung der Kosten

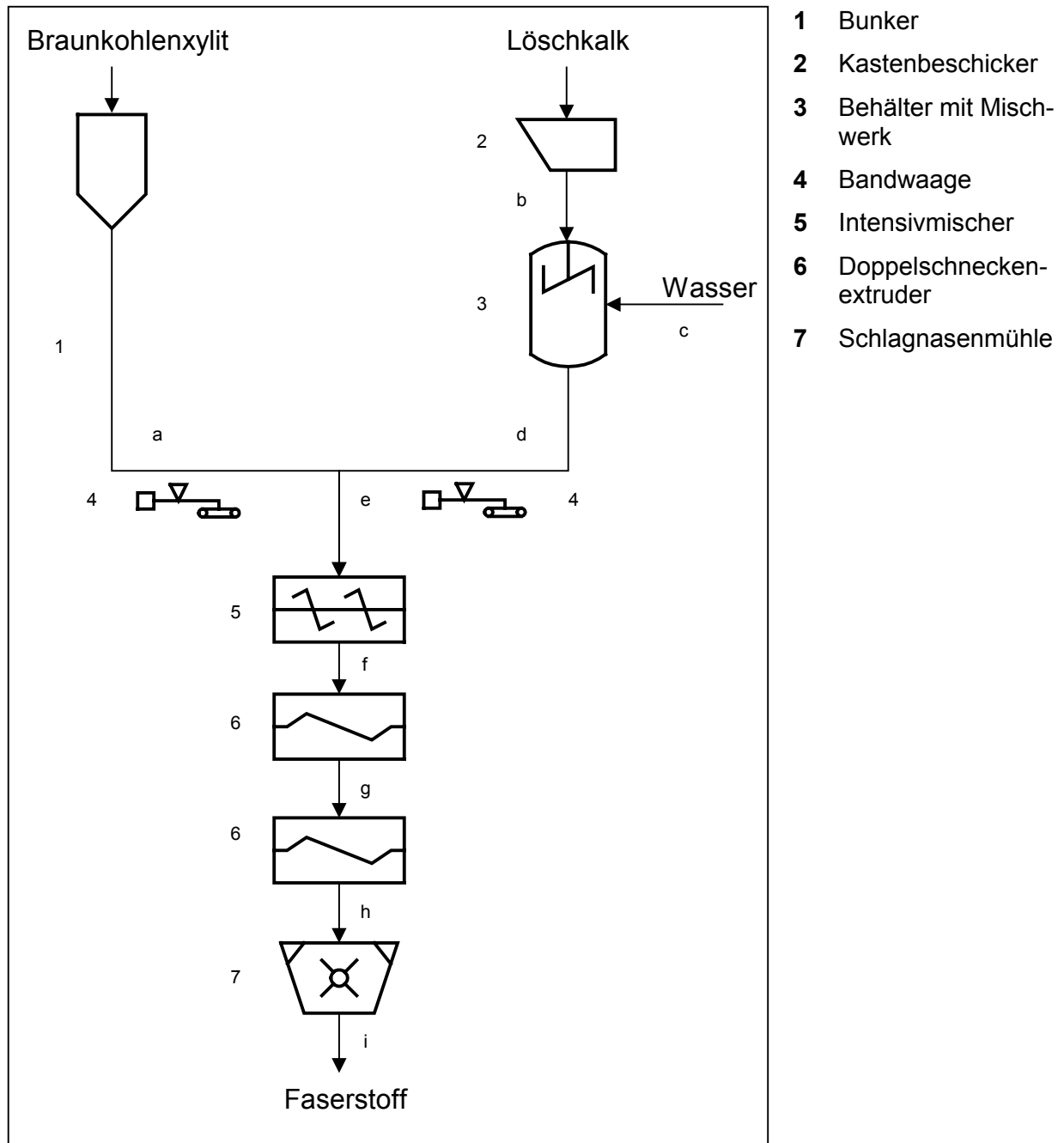
Position	Einheit	Betrag	Kosten in €/t
<b>I. Investitionen</b>			
a) Hauptaggregate			
(3) 2 Schlagnasenmühlen	€	178.000	
(5) 1 Granuliermischer	€	250.000	
(6) 1 Bandtrockner	€	180.000	
(7) 1 Vibrations - Taumelsieb	€	15.200	
b) Zusatzaggregate			
- Stahlbau			
- Fördertechnik			
- Mess- und Automatisierungstechnik (beträgt zusammen ca.30 % von a))	€	186.960	
<b>Summe der Investitionen</b> (ohne Fundamente, Umhausungen u.ä.)	<b>€</b>	<b>810.160</b>	
<b>II. Verfahrenstechnische und Betriebsparameter</b>			
Abschreibung	Jahre	10	
Schichten / Tag	Anzahl	3	
Arbeiter / Schicht	Anzahl	0,5	
Arbeitsstunden / Schicht	Stunden	8	
Kosten / Arbeitstunde	€/h	15	
Arbeitstage / Jahr	Tage	220	
Arbeitsstunden / Jahr	Stunden	5.280	
Auslastung	-	0,8	
Durchsatz	t/h	3,0	
Kapazität	t/a	12.672	
Installierte Leistung	kW	286,1	
Kosten für Strom	€/kWh	0,07	
Verschleißkosten (Gerätetechnik)	€/t		1,00
Kosten für Wasser / Abwasser	€/m³	6,00	
<b>III. Rohstoffkosten</b>			
a) Rohstoffdurchsätze			
Rohbraunkohle (w = 55 %)	t/a	20.698	
Löschkalk (w = 1,3 %)	t/a	5.196	
b) Rohstoffkosten			
Rohbraunkohle (16,00 €/t)	€/a	331.168	26,13
Löschkalk (80,00 €/t)	€/a	415.680	32,80
<b>Summe der Rohstoffkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>746.848</b>	<b>58,93</b>
<b>IV. Direkte Betriebskosten</b>			
Arbeitskraft	€/a	39.600	3,13
Stromkosten	€/a	84.594	6,68
Verschleißkosten	€/a	12.672	1,00
Instandhaltung (5 % der Gesamtinvestitionen)	€/a	40.508	3,20
Wasserkosten (Ersatz für Verluste: ca. 0,2 m³/t)	€/a	15.206	1,20
<b>Summe der direkten Betriebskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>192.580</b>	<b>15,21</b>
<b>V. Finanzierungskosten</b>			
Abschreibung	€/a	81.016	6,39
Zinsen (effektiv 8 %)	€/a	32.406	2,56
<b>Summe der Finanzierungskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>113.422</b>	<b>8,95</b>
<b>Gesamtkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>1.052.850</b>	<b>83,09</b>

## Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe

**F8: 70 Ma.-% Braunkohlenxylylit LAUBAG**

**30 Ma.-% Löschkalk**

A: Darstellung der Verfahrenstechnologie



**Durchsatz:** 1,0 t/h bzw. 4,0 m<sup>3</sup>/h

**Schüttdichte:** 0,25 g/cm<sup>3</sup>

**Wassergehalt:** 41 %

*B: Charakterisierung der Stoffströme*

Bez.	Wassergehalt w in %	Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ in g/cm <sup>3</sup>	Durchsatz	
			in t/h	in m <sup>3</sup> /h
a	50,0	0,35	0,60	1,71
b	1,3	0,40	0,26	0,65
c		1,00	0,26	0,26
d	50,0	1,10	0,52	0,47
e			1,12	
f	50,0	0,50	1,12	2,24
g	45,0	0,40	1,06	2,65
h	41,0	0,25	1,02	4,08
i	41,0	0,25	1,02	4,08

*C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen*

Bez.	Anzahl	Maschinen / Anlagen	Hersteller / Typ	Anschluss- leistung in kW	Preis (inkl. MWSt) in €	Bemerkungen
1	1	Bunker				Stahlbau
2	1	Kastenbeschicker				Stahlbau
3	1	Behälter mit Misch- werk				Stahlbau
4	2	Bandwaage				Automatisierungstechnik
5	1	Intensivmischer	Eirich / R24	180	250.000	Füll- und Mischdauer 3 min
6	2	Doppelschnecken- extruder	Lehmann / MSZK 180	360	450.700	
7	1	Schlagnasenmühle	Jehmlich / Rekord D	30	89.000	inkl. Aufgabereinrichtung
<b>Summe</b>				<b>570</b>	<b>789.700</b>	

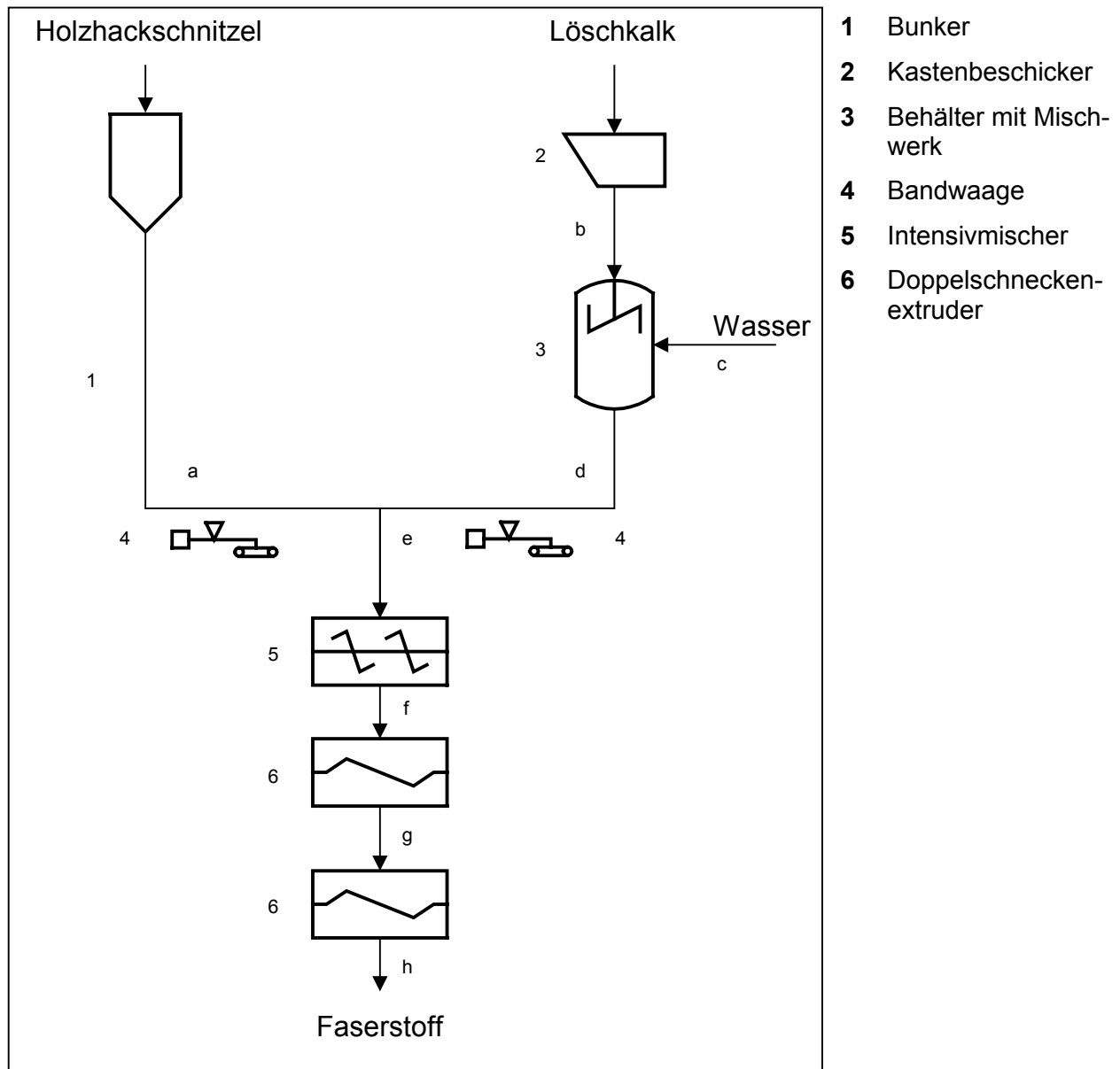
## D: Zusammenstellung der Kosten

Position	Einheit	Betrag	Kosten in €/t
<b>I. Investitionen</b>			
a) Hauptaggregate			
(4) 1 Intensivmischer	€	250.000	
(5) 2 Doppelschneckenextruder	€	450.700	
(6) 1 Schlagnasenmühle	€	89.000	
b) Zusatzaggregate			
- Stahlbau			
- Fördertechnik			
- Mess- und Automatisierungstechnik (beträgt zusammen ca.30% von a))	€	236.910	
<b>Summe der Investitionen</b> (ohne Fundamente, Umhausungen u.ä.)	€	<b>1.026.610</b>	
<b>II. Verfahrenstechnische und Betriebsparameter</b>			
Abschreibung	Jahre	10	
Schichten / Tag	Anzahl	3	
Arbeiter / Schicht	Anzahl	0,5	
Arbeitsstunden / Schicht	Stunden	8	
Kosten / Arbeitsstunde	€/h	15	
Arbeitstage / Jahr	Tage	220	
Arbeitsstunden / Jahr	Stunden	5.280	
Auslastung	-	0,8	
Durchsatz	t/h	1,0	
Kapazität	t/a	4224	
Installierte Leistung	kW	570	
Kosten für Strom	€/kWh	0,07	
Verschleißkosten (Gerätetechnik)	€/t		1,00
Kosten für Wasser / Abwasser	€/m³	6,00	
<b>III. Rohstoffkosten</b>			
a) Rohstoffdurchsätze			
Braunkohlenxylit (w = 50 %)	t/a	2.534	
Löschkalk (w = 1,3 %)	t/a	1.098	
Wasser	m³/a	1.098	
b) Rohstoffkosten			
Braunkohlenxylit (15,00 €/t)	€/a	38.010	9,00
Löschkalk (80,00 €/t)	€/a	87.840	20,80
Wasser (6,00 €/m³)	€/a	6.588	1,56
<b>Summe der Rohstoffkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>132.438</b>	<b>31,36</b>
<b>IV. Direkte Betriebskosten</b>			
Arbeitskraft	€/a	39.600	9,38
Stromkosten	€/a	168.538	39,90
Verschleißkosten	€/a	4.224	1,00
Instandhaltung (5 % der Gesamtinvestitionen)	€/a	51.330	12,15
Wasserkosten (Reinigung, Verluste u.ä.: ca. 0,2 m³/t)	€/a	5069	1,20
<b>Summe der direkten Betriebskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>268.761</b>	<b>63,63</b>
<b>V. Finanzierungskosten</b>			
Abschreibung	€/a	102.661	24,30
Zinsen (effektiv 8 %)	€/a	41.064	9,72
<b>Summe der Finanzierungskosten</b>	<b>€/a</b>	<b>143.725</b>	<b>34,02</b>
<b>Gesamtkosten</b>	<b>€/a</b>	<b>544.924</b>	<b>129,01</b>

**Kalkulation der Herstellungskosten für löschkalkhaltige Faserstoffe**

**F11: 80 Ma.-% Holzhackschnitzel  
20 Ma.-% Löschkalk**

*A: Darstellung der Verfahrenstechnologie*



**Durchsatz:** 2,0 t/h bzw. 13,67 m<sup>3</sup>/h  
**Schüttdichte:** 0,15 g/cm<sup>3</sup>  
**Wassergehalt:** 35 %

**B: Charakterisierung der Stoffströme**

Bez.	Wassergehalt w in %	Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ in g/cm <sup>3</sup>	Durchsatz	
			in t/h	in m <sup>3</sup> /h
a	50,0	0,20	1,60	8,00
b	1,3	0,40	0,40	1,00
c		1,00	0,40	0,40
d	50,0	1,10	0,80	0,73
e			2,40	
f	50,0	0,40	2,40	6,00
g	42,0	0,20	2,20	11,04
h	35,0	0,15	2,05	13,67

**C: Charakterisierung der Investitionskosten der Maschinen und Anlagen**

Bez.	Anzahl	Maschinen / Anlagen	Hersteller / Typ	Anschluss- leistung in kW	Preis (inkl. MWSt) in €	Bemerkungen
1	1	Bunker				Stahlbau
2	1	Kastenbeschicker				Stahlbau
3	1	Behälter mit Misch- werk				Stahlbau
4	2	Bandwaage				Automatisierungstechnik
5	1	Intensivmischer	Eirich / R24	180	250.000	Füll- und Mischdauer 3 min
6	2	Doppelschnecken- extruder	Lehmann / MSZK 180	360	450.700	
<b>Summe</b>				<b>540</b>	<b>700.700</b>	



## D: Zusammenstellung der Kosten

Position	Einheit	Betrag	Kosten in €/t
<b>I. Investitionen</b>			
a) Hauptaggregate			
(4) 1 Intensivmischer	€	250.000	
(5) 2 Doppelschneckenextruder	€	450.700	
b) Zusatzaggregate			
- Stahlbau			
- Fördertechnik			
- Mess- und Automatisierungstechnik (beträgt zusammen ca.30% von a))	€	210.210	
<b>Summe der Investitionen</b> (ohne Fundamente, Umhausungen u.ä.)	€	<b>910.910</b>	
<b>II. Verfahrenstechnische und Betriebsparameter</b>			
Abschreibung	Jahre	10	
Schichten / Tag	Anzahl	3	
Arbeiter / Schicht	Anzahl	0,5	
Arbeitsstunden / Schicht	Stunden	8	
Kosten / Arbeitstunde	€/h	15	
Arbeitstage / Jahr	Tage	220	
Arbeitsstunden / Jahr	Stunden	5.280	
Auslastung	-	0,8	
Durchsatz	t/h	2,0	
Kapazität	t/a	8.448	
Installierte Leistung	kW	540	
Kosten für Strom	€/kWh	0,07	
Verschleißkosten (Gerätetechnik)	€/t		1,00
Kosten für Wasser / Abwasser	€/m³	6,00	
<b>III. Rohstoffkosten</b>			
a) Rohstoffdurchsätze			
Holzhackschnitzel (w = 50 %)	t/a	6.759	
Löschkalk (w = 1,3 %)	t/a	1.690	
Wasser	m³/a	1.690	
b) Rohstoffkosten			
Holzhackschnitzel (38,00 €/t)	€/a	256.842	30,40
Löschkalk (80,00 €/t)	€/a	135.200	16,00
Wasser (6,00 €/m³)	€/a	10.140	1,20
<b>Summe der Rohstoffkosten</b>	€/a	<b>402.182</b>	<b>47,60</b>
<b>IV. Direkte Betriebskosten</b>			
Arbeitskraft	€/a	39.600	4,69
Stromkosten	€/a	159.667	18,90
Verschleißkosten	€/a	8.448	1,00
Instandhaltung (5 % der Gesamtinvestitionen)	€/a	45.546	5,39
Wasserkosten (Verluste u.ä.: ca. 0,2 m³/t)	€/a	10.138	1,20
<b>Summe der direkten Betriebskosten</b>	€/a	<b>263.399</b>	<b>31,18</b>
<b>V. Finanzierungskosten</b>			
Abschreibung	€/a	91.091	10,78
Zinsen (effektiv 8 %)	€/a	36.436	4,31
<b>Summe der Finanzierungskosten</b>	€/a	<b>127.527</b>	<b>15,09</b>
<b>Gesamtkosten</b>	€/a	<b>793.108</b>	<b>93,87</b>