Neueste Entwicklungen bei der trockenen und quasitrockenen AGR

Dipl.-Ing. Rudi Karpf
ete.a GmbH, Lich

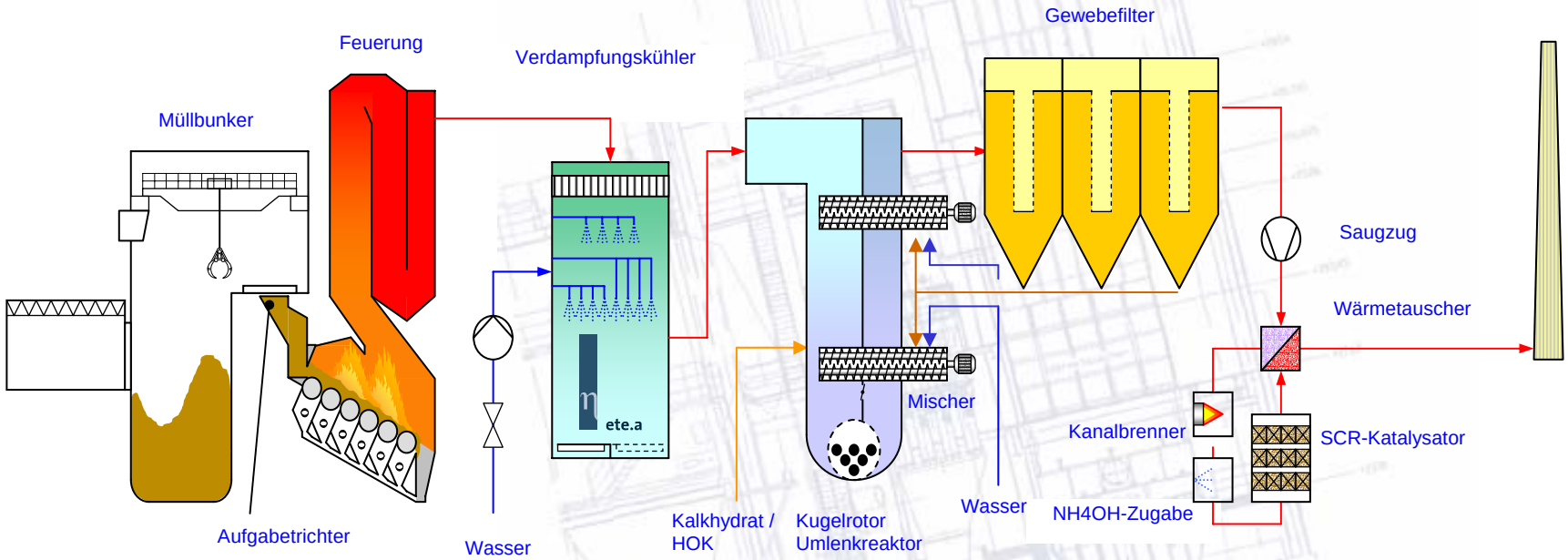
Regensburger Fachtagung
Neue technische und wirtschaftliche Aspekte für die Abgasreinigung bei Müll-, Holz- und EBS-Verbrennungsanlagen
Regensburg, 13./14. Juni 2006

ete.a Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

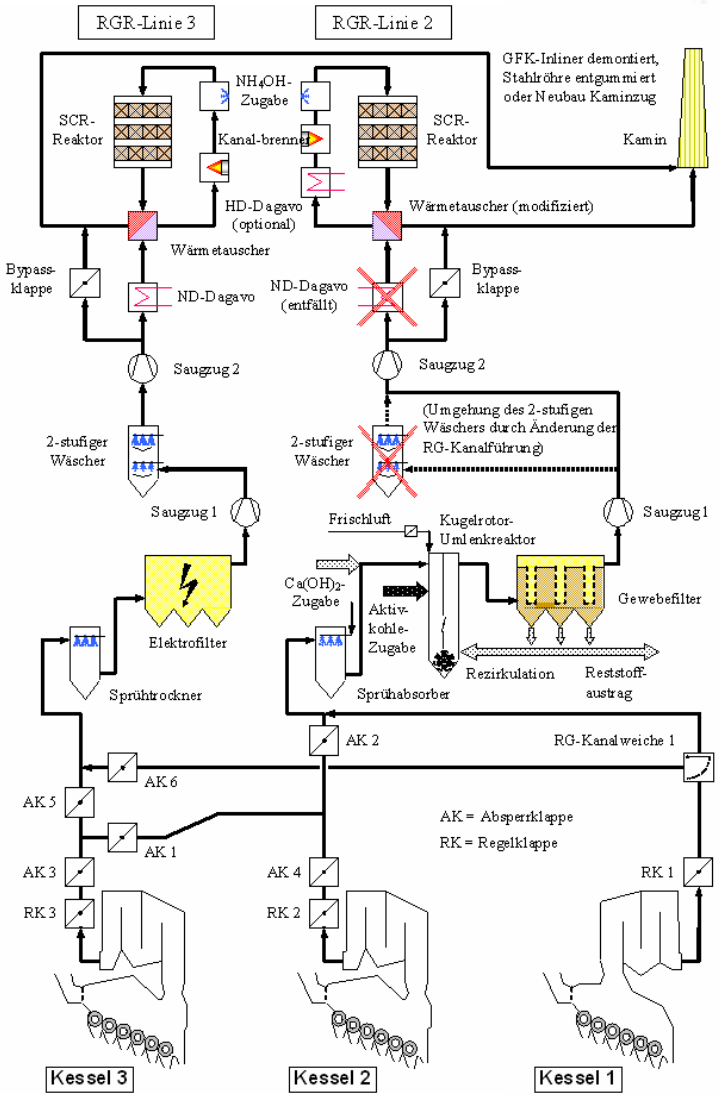
Inhaltsverzeichnis

1. Potentiale und Grenzen der trockenen Verfahren
2. Entwicklung und Versuche mit dem PTU-Verfahren
3. Leistungsmerkmale und Einsatzmöglichkeiten des PTU-Verfahren
4. Zusammenfassung

Aufbau einer konditionierte Trockensorption



Vergleich einer nassen und trockenen Rauchgasreinigung

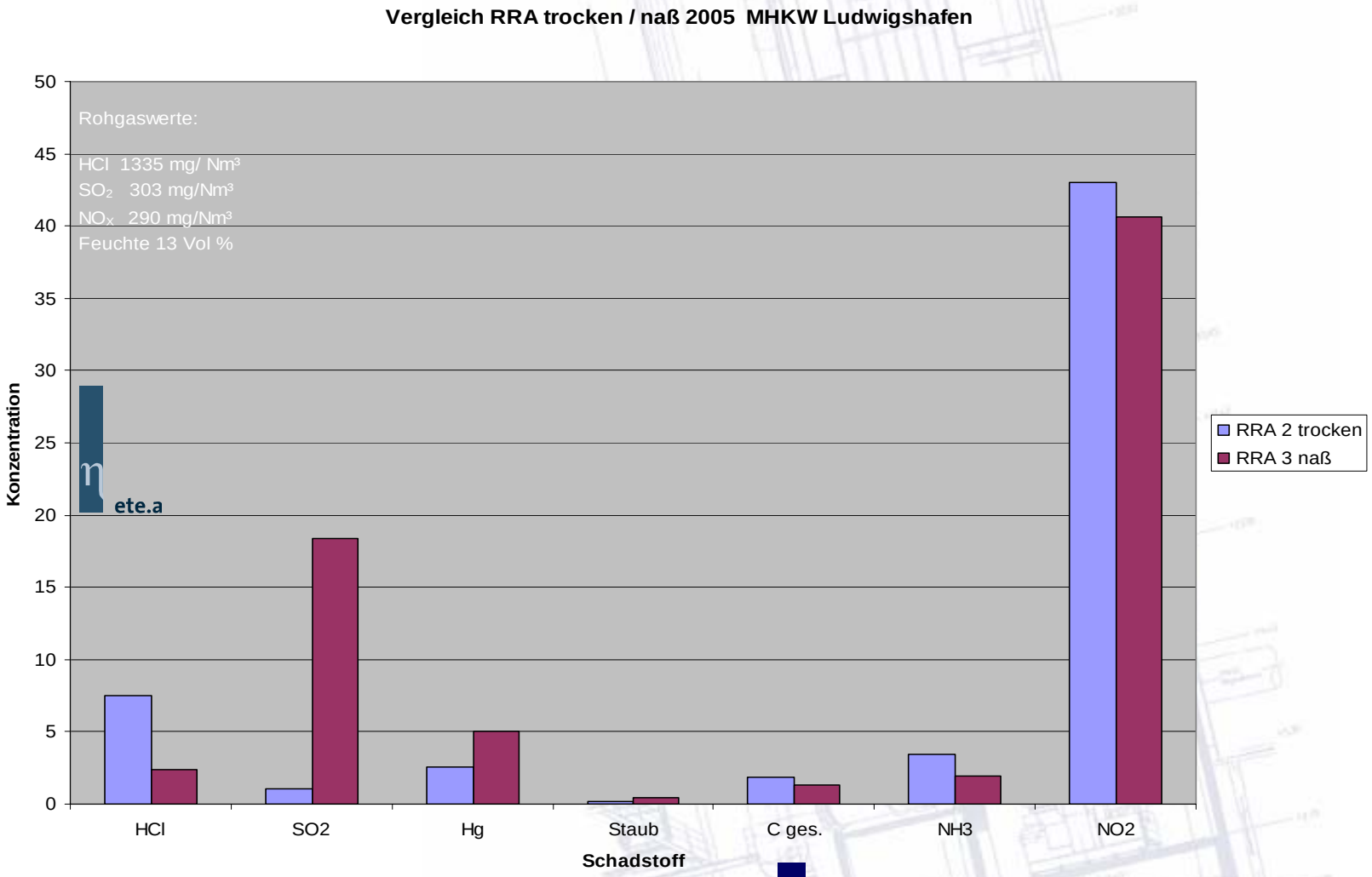


Einsparpotentiale durch den Einsatz einer trockenen gegenüber nassen Rauchgasreinigung

- Energieeinsparung durch einen reduzierten Druckverlust von *45kW*
- Energieeinsparung durch den Wegfall von elektr. Verbrauchern von *115 kWh*
- Reststofferhöhung um ca. *11 kg/t Müll*

Gesamteinsparung von 0,7 €/t Müll

Vergleich von Emissionswerte einer nassen und trockenen Rauchgasreinigung



Stöchiometriebestimmung aus der Reststoffzusammensetzung

(Probe vom 12.10.2004)

		berechnete Werte			
	Ergebnisse		Salze als	Restsorbz.	
in Gew.%	Nabaltec	als Ca	Ca(OH)2	als Ca(OH)2	Chloridgehalt
Gesamt-Ca	**28,4**				
CaSO3	3,65	1,2	2,3		
CaSO4	7,4	2,1	4,0		
CaCO3	22,7	9,1		16,8	
CaCl2	32,4	11,8	21,8		20,6
CaF2	0,58	0,3	0,6		
Ca(OH)2	6,72	3,6		6,7	
Summme		**28,2**	**28,6**	**23,5**	**Bewertungszahl überschlägig für Stöchiometrie** [2]
			52,1		**Summe Ca(OH)2-Input**

Stöchiometrie I [1] = **Ca(OH)2-Input (DE11) / Ca(OH)2 umgesetzt zu Salzen (D10)**

Stöchiometrie I [1] = **1,82**

1) berechnet auf abgeschiedenes; bez. a. Input liegt der Wert etwas tiefer

2) bei sonst vergleichbaren Bedingungen wie u.a. Flugascheanteil

Grundlagen der Trockensorption

Faktoren zur Beeinflussung des Abscheidegrades und der Stöchiometrie

- *Konzentration und Reaktivität der Schadgase*
- *Konzentration und Reaktivität der Absorbenzien*
- *Kontaktmöglichkeit der Reaktionspartner (Verweilzeit, Vermischung, Verteilung sowie Oberfläche der Reaktionspartner)*
- *Temperatur und Feuchtigkeit*

Grundlagen der Trockensorption

Reaktivität von Schadgaskomponenten gegenüber Kalkadditiven

$$SO_3 > HF > HCl >> SO_2 > CO_2$$

Einflussgrößen der Schadstoffabscheidung

SO_2-Abscheidung

- Verhältnis der Rohgaskonzentration HCl / SO_2

→ der SO_2-Abscheidegrad verbessert sich mit steigendem HCl/SO_2-Verhältnis, da der Anteil von hygroskopischen $CaCl_2$ im Reaktionsprodukt ansteigt und mehr Wasser gebunden werden kann

Grundlagen der Trockensorption

Faktoren zur Beeinflussung des Abscheidegrades und der Stöchiometrie

- *Konzentration und Reaktivität der Schadgase*
- *Konzentration und Reaktivität der Absorbenzien*
- *Kontaktmöglichkeit der Reaktionspartner (Verweilzeit, Vermischung, Verteilung sowie Oberfläche der Reaktionspartner)*
- *Temperatur und Feuchtigkeit*

Grundlagen der Trockensorption

Faktoren zur Beeinflussung des Abscheidegrades und der Stöchiometrie

- *Konzentration und Reaktivität der Schadgase*
- *Konzentration und Reaktivität der Absorbenzien*
- *Kontaktmöglichkeit der Reaktionspartner (Verweilzeit, Vermischung, Verteilung sowie Oberfläche der Reaktionspartner)*
- *Temperatur und Feuchtigkeit*

Grundlagen der Trockensorption

Faktoren zur Beeinflussung des Abscheidegrades und der Stöchiometrie

- *Konzentration und Reaktivität der Schadgase*
- *Konzentration und Reaktivität der Absorbenzien*
- *Kontaktmöglichkeit der Reaktionspartner (Verweilzeit, Vermischung, Verteilung sowie Oberfläche der Reaktionspartner)*
- *Temperatur und Feuchtigkeit*

Einflussgrößen der Schadstoffabscheidung

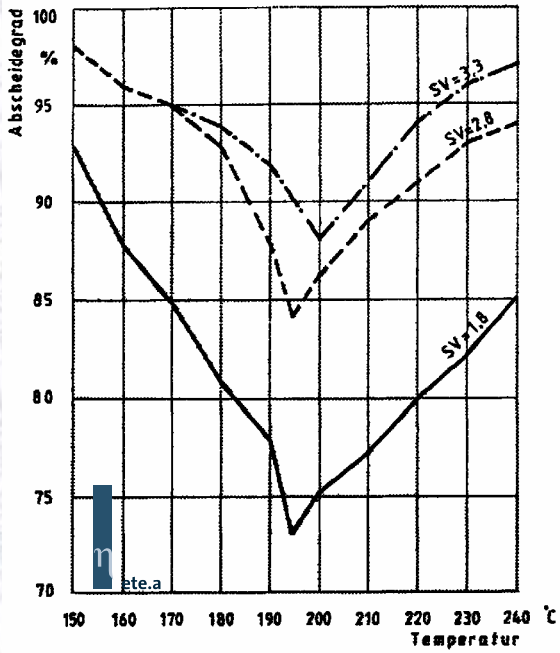
HCl-Abscheidung

- relative Rauchgasfeuchte φ

→ mit steigender relativer Rauchgas-feuchte erhöht sich der Abscheidegrad für HCl

- Rauchgastemperatur

→ bis ca. 200°C sinkt der HCl-Abscheide-grad aufgrund der abnehmenden relativen Rauchgasfeuchte. >200°C steigt der HCl-Abscheidegrad durch die reaktions-fördernde Wirkung von Wärme (Kinetik)



Einflussgrößen der Schadstoffabscheidung

SO_2-Abscheidung

- relative Rauchgasfeuchte φ

→ die relative Rauchgasfeuchte hat auf die SO_2-Abscheidung einen größeren Einfluss als auf die HCl-Abscheidung; d.h. mit steigender relativer Rauchgasfeuchte nimmt die SO_2-Abscheidung deutlich zu

- Rauchgastemperatur

→ im Gegensatz zur HCl-Abscheidung verschlechtert sich mit dem Anstieg der Temperatur die SO_2-Abscheidung aufgrund der sinkenden relativen Rauchgasfeuchte

Reaktionsgleichungen für die Trockensorption bei Einsatz von Ca(OH)2

$$2\,HCl + Ca(OH)_2 \Rightarrow CaCl_2 \times 2H_2O$$

Reaktion von Kalkhydrat mit Chlorwasserstoff in zwei Teilschritten:

$$Ca(OH)_2 + HCl \rightarrow Ca(OH)Cl + H_2O_{(l)}$$

$$Ca(OH)Cl + HCl \leftrightarrow CaCl_2 + H2O_{(l)}$$

Reaktion von Kalkhydrat mit Calciumchlorid:

$$Ca(OH)_2 + CaCl_2 \leftrightarrow 2\,Ca(OH)Cl$$

$$SO_2 + Ca(OH)_2 \Rightarrow CaSO_3 \times ½\,H_2O + ½\,H_2O$$

$$SO_3 + Ca(OH)_2 \Rightarrow CaSO_4 + H_2O$$

$$2\,HF + Ca(OH)_2 \Rightarrow CaF_2 + 2H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \Rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Die Anwesenheit von flüssigem Wasser steigert die Reaktivität des Kalkhydrats

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der wässrigen Phase um ein vielfaches schneller als in der Feststoffphase aufgrund der Ionenbildung

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_{2\,(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}$$

$$SO_2 + 3\,H_2O \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + HSO_3^-{}_{(aq)} + H_2O \leftrightarrow 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)}$$

$$HCl + H_2O \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$HF + H_2O \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

$$Ca^{2+}_{(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaSO_{3\,(aq)}$$

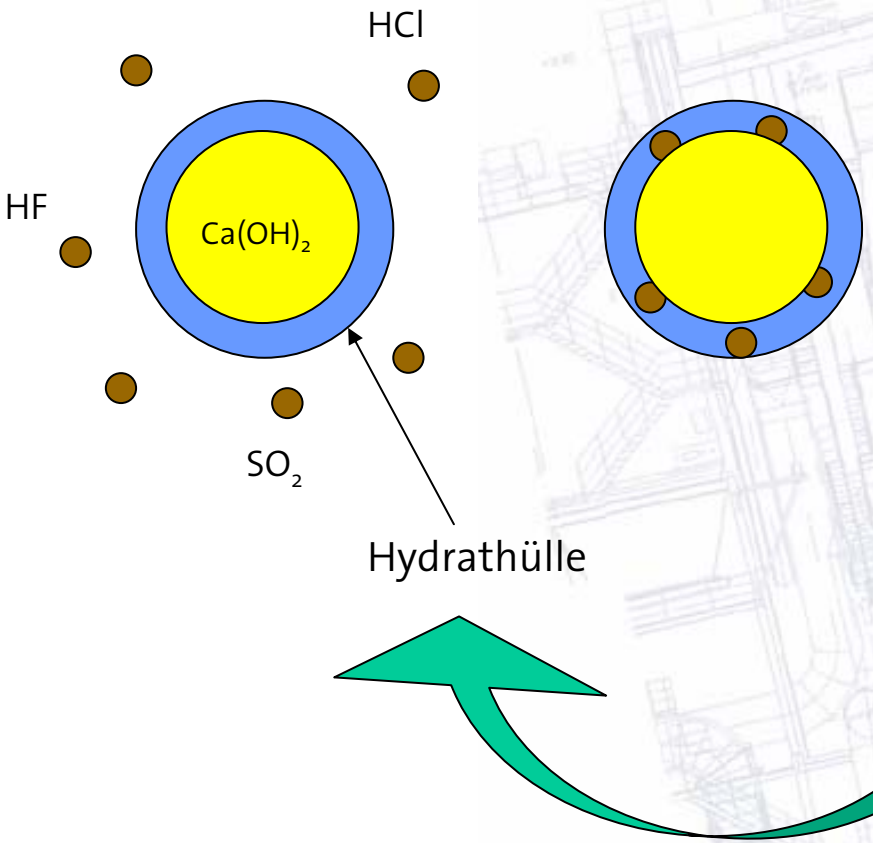
$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \leftrightarrow CaCl_{2\,(aq)}$$

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,F^-_{(aq)} \rightarrow CaF_{2\,(aq)}$$

$$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,H_2O$$

Grundlagen der Trockensorption

Abscheidemechanismus



$CaSO_3 \times ½ H_2O + ½ H_2O$

$CaF_2 + 2H_2O$

$CaCO_3 + H_2O$

$CaCl_2 \times 2H_2O$

Einflussgrößen bei der Schadstoffabscheidung

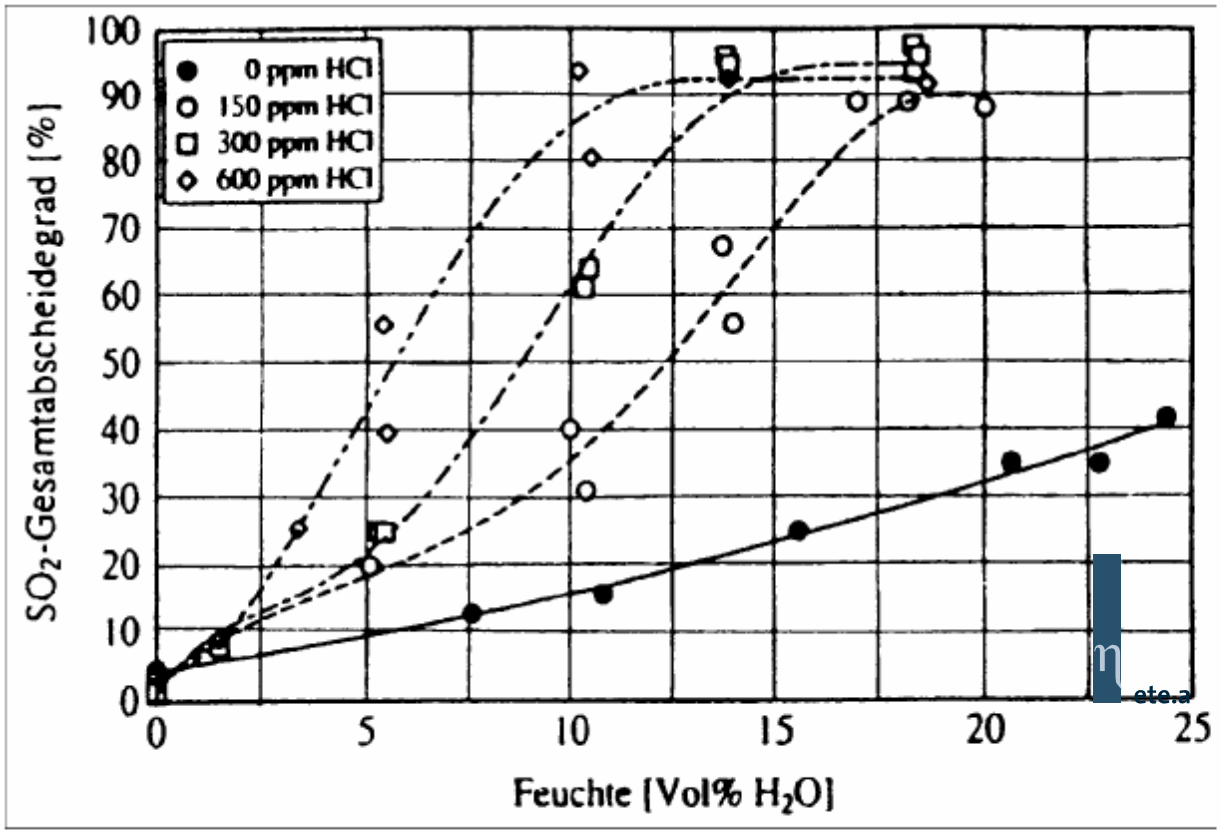
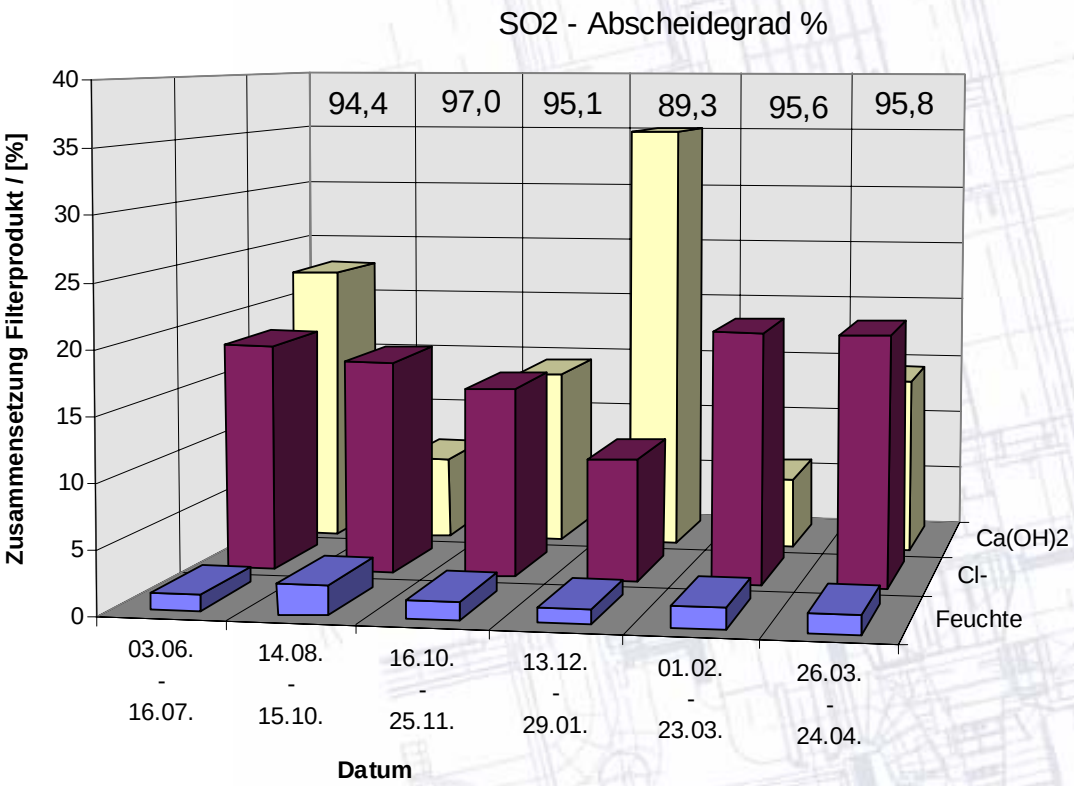


Abb.4 Einfluss der HCl-Konzentration und der absoluten Feuchte auf den SO_2-Gesamtabscheidegrad, Rohgaskonzentrationen: SO_2 = 750 ppm, HCl = 0 bis 600 ppm, Ca/S-Verhältnis = 2 (Quelle: [1] S.507)

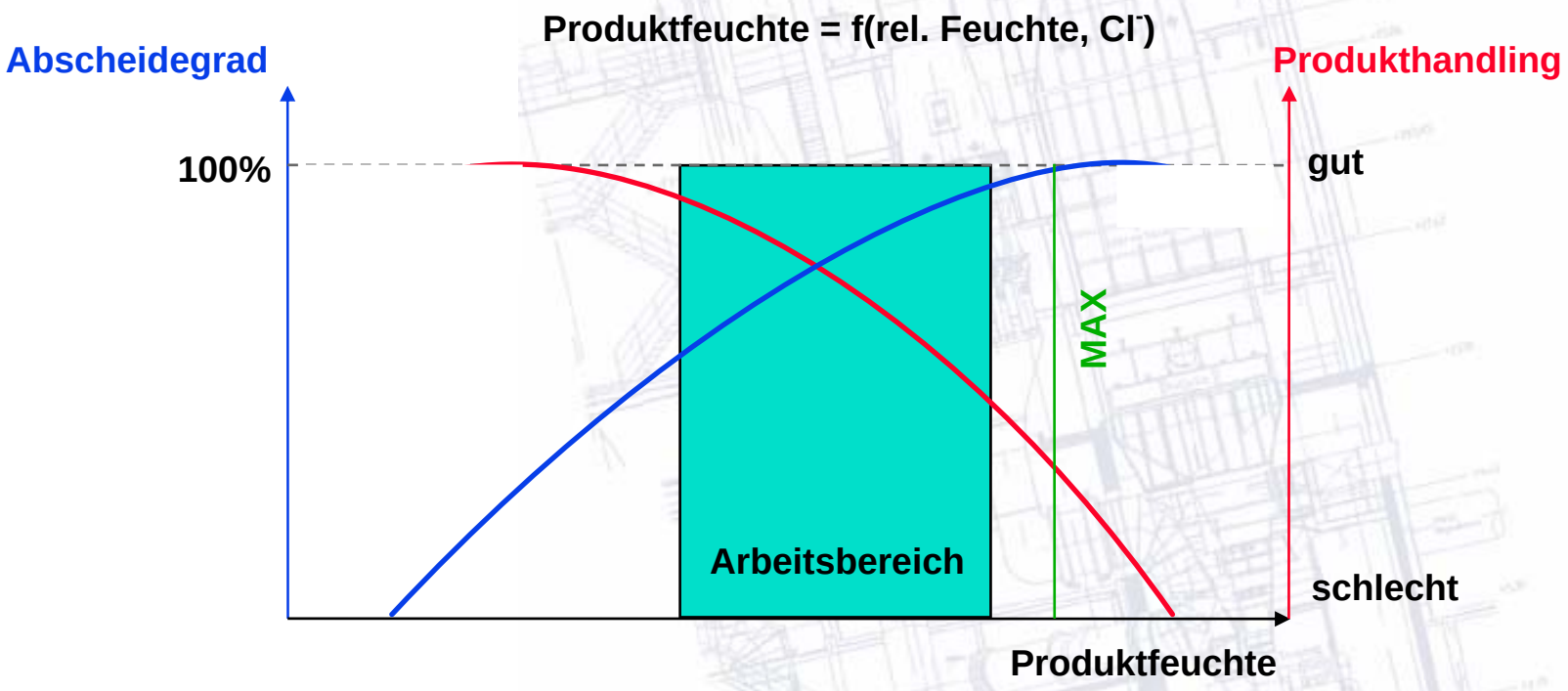
Grundlagen der Trockensorption



Quelle: Messergebnisse ITU, SVA Schöneiche, 03.06.91 - 24.04.92

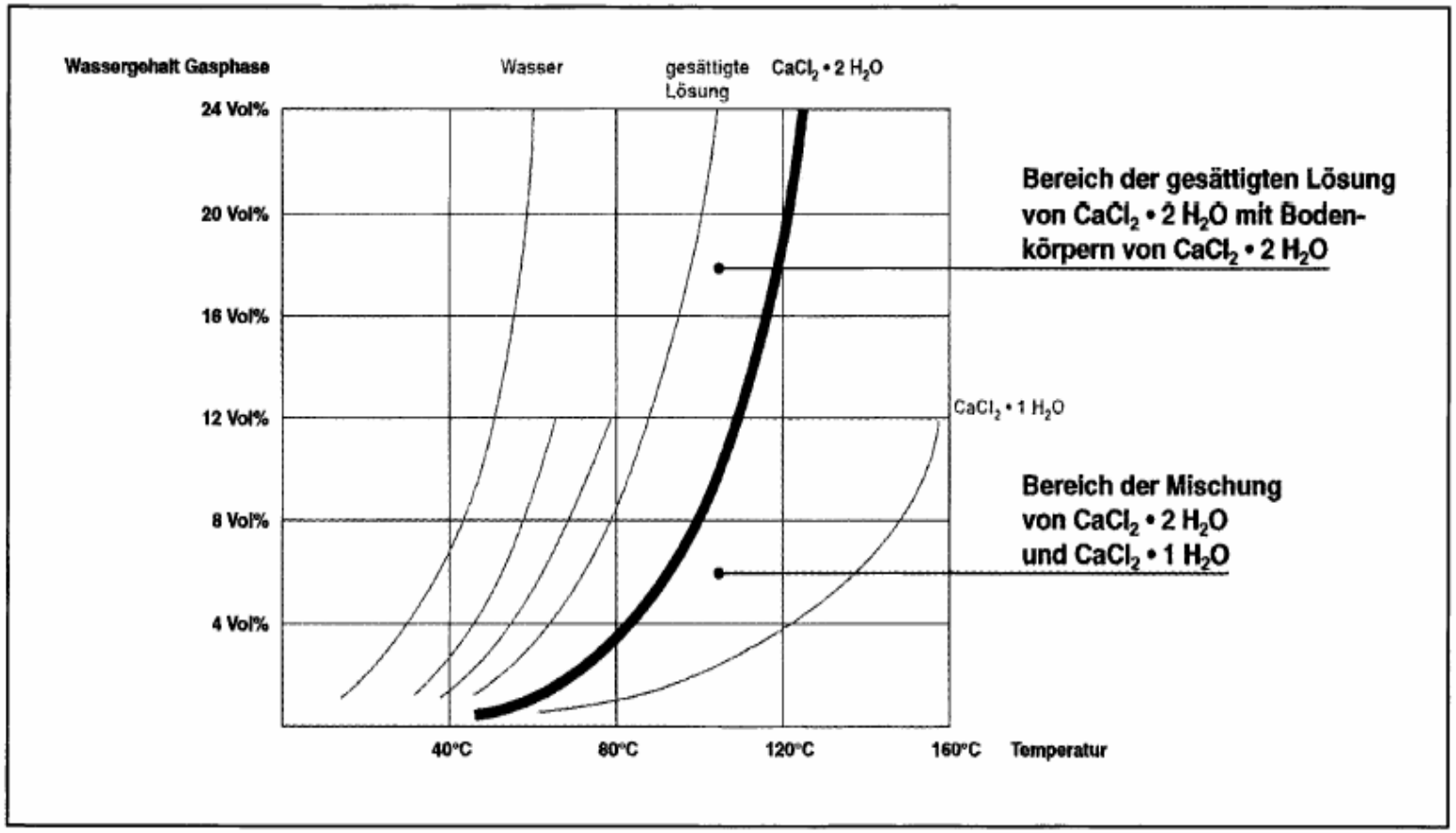
Grundlagen der Trockensorption

Abhängigkeiten und Grenzen von konditionierten Trockensorptionsverfahren

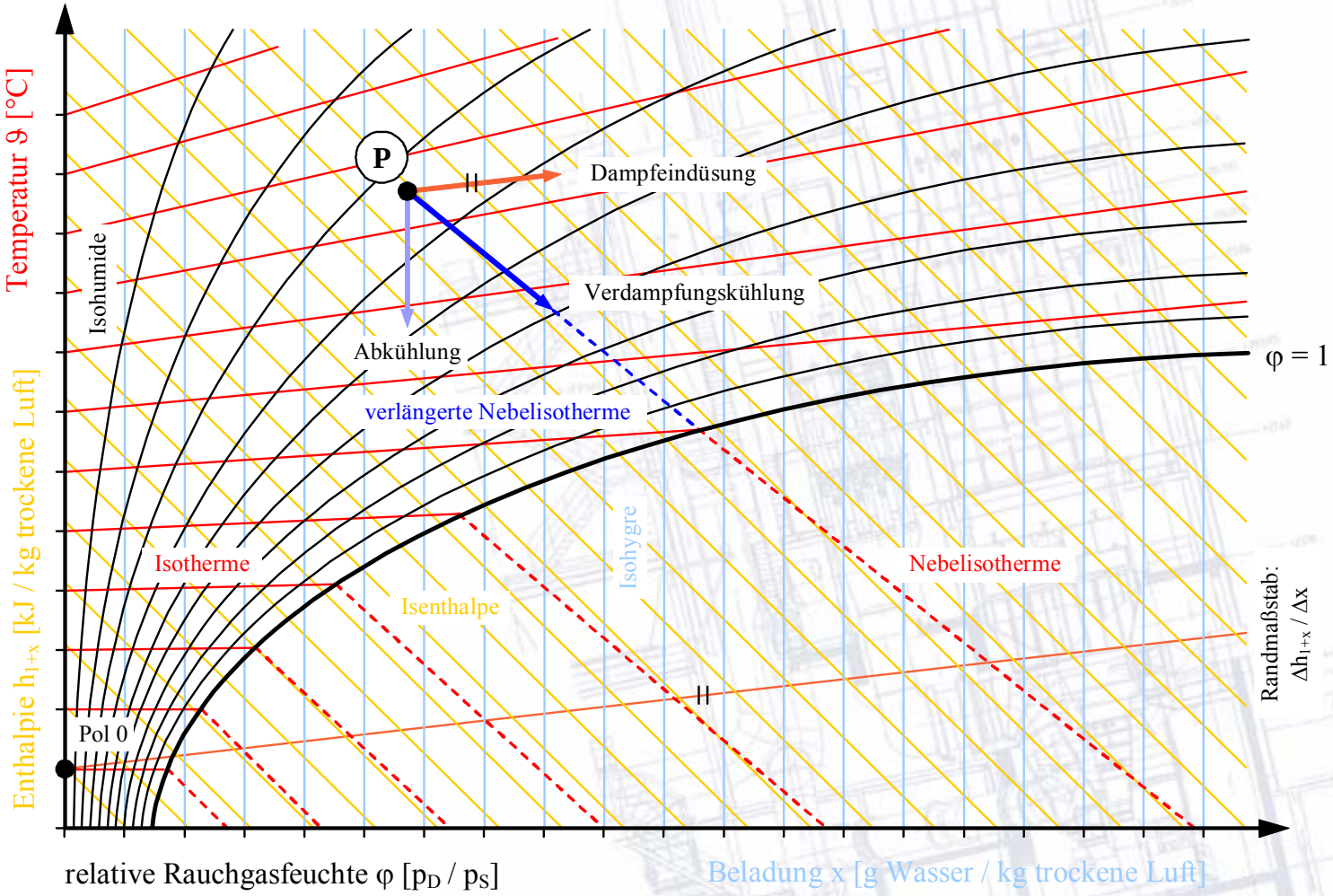


Grundlagen der Trockensorption

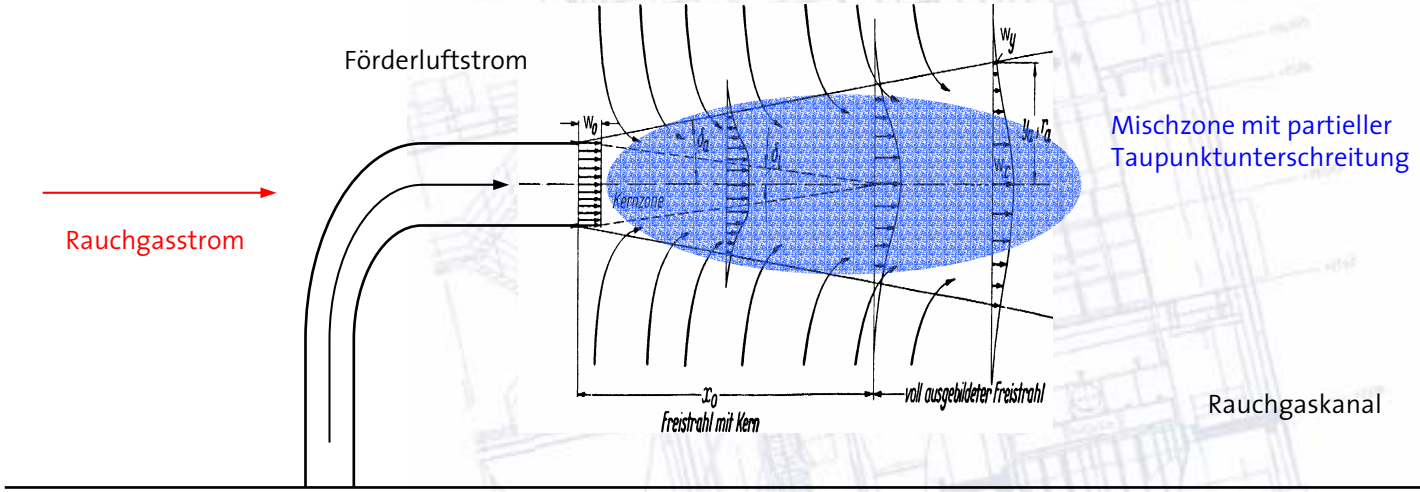
Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $CaCl_2/H_2O$



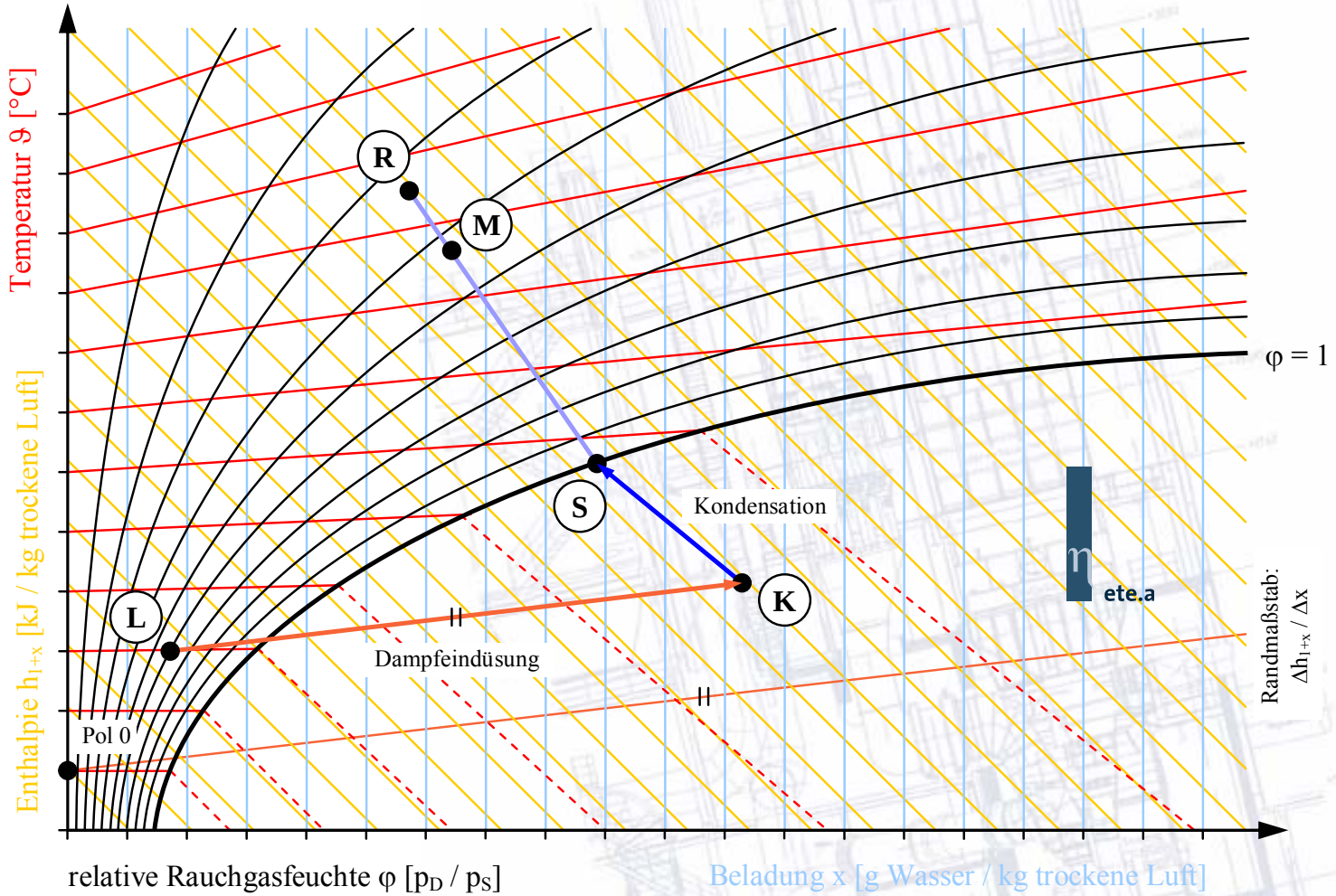
Möglichkeiten der Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte



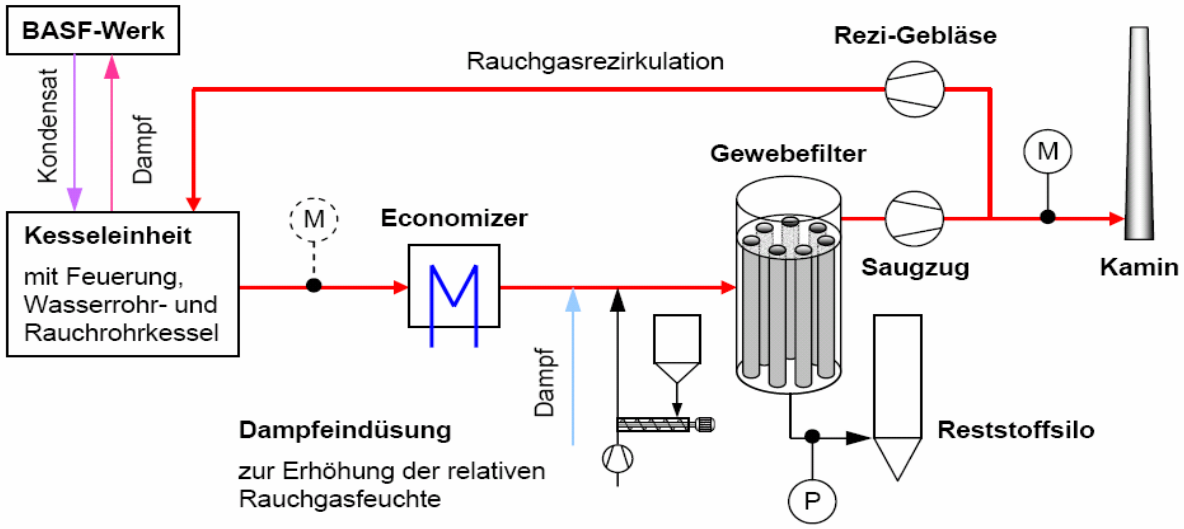
Prinzip der partiellen Taupunktsunterschreitung (PTU-Verfahren)



Möglichkeiten der Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte



Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche im HW Minden



LEGENDE

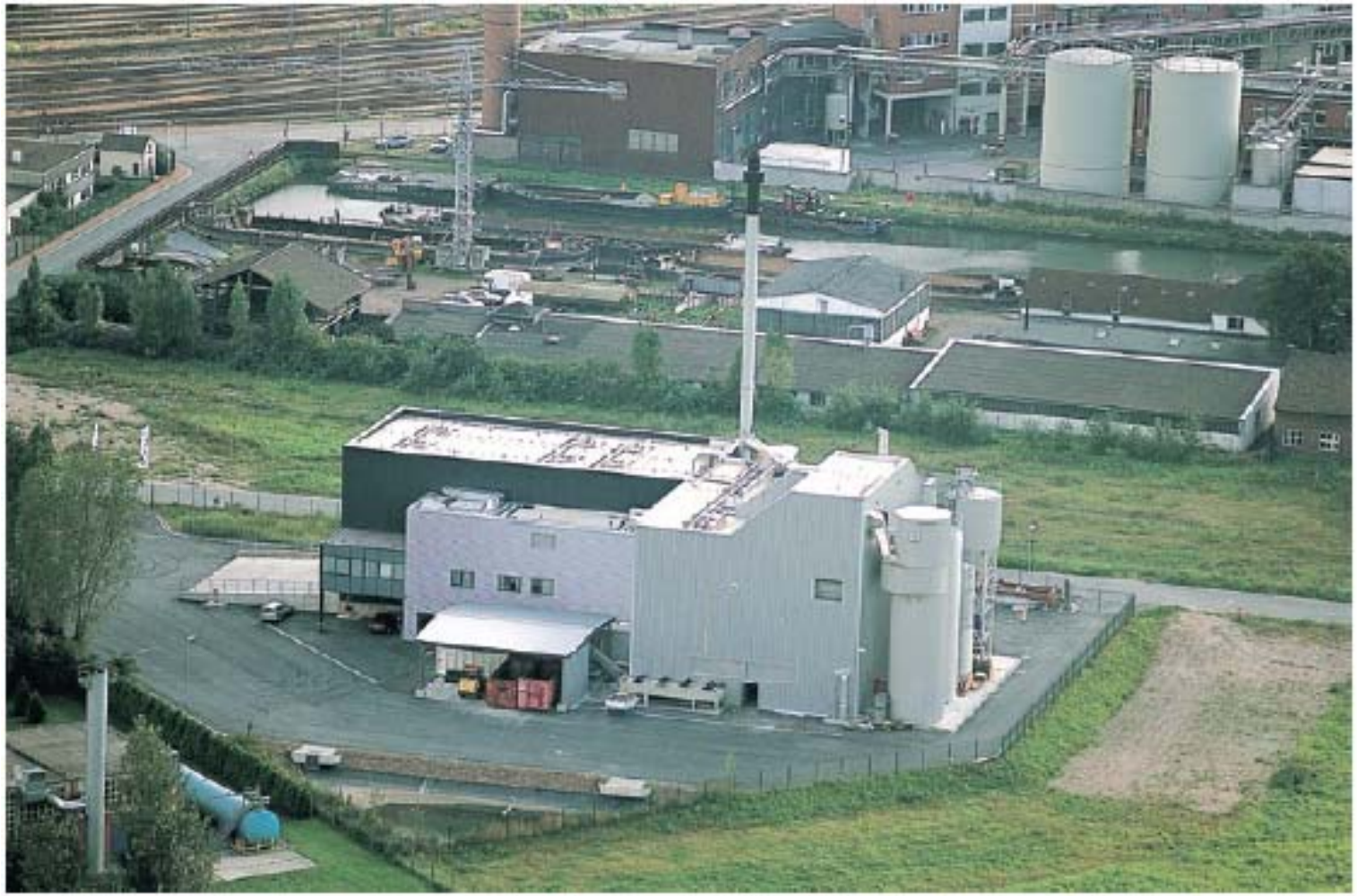
(M) vorhandene Messstelle: Reingaskonzentrationen von H_2O, HCl, SO_2 und Hg

(M) zusätzliche, neue Messstelle: Rohgaskonzentrationen von H_2O, HCl und SO_2

Reagenz- und Additivdosierung

mit hochreaktivem Kalkhydrat als Reagenz für die HCl-, HF- und SO_2-Abscheidung sowie mit Herdofenkoks als Additiv für die Schwermetall-, Dioxin- und Furan-Abscheidung

Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche im HW Minden



Analyse und Bewertung des aktuellen Rauchgasreinigungsprozesses

Tab.1 Bereiche und Mittelwerte der wichtigsten Rauchgaseigenschaften für die Dauer der Versuche

Größe	Symbol	Bereich und Mittelwert	
trockener Rauchgas-normvolumenstrom	$\dot{V}_{RG,tr.,i.N.}$	50.000 m^3_N tr. RG/h (inklusive rezirkulierter Rauchgasmenge)	
Rauchgastemperatur (nach Gewebefilter)	t_{RG}	Bereich:	140 bis 150°C
		Mittelwert:	ca. 144,0°C
absolute Rauchgas-feuchte	$F_{RG,f.,i.N.}$	Bereich:	12,5 bis 14 Vol.-% H_2O
		Mittelwert:	13,7 Vol.-% H_2O
relative Rauchgas-feuchte	φ_{RG}	Bereich:	2,8 bis 3,3%
		Mittelwert:	3,0%
Chlorwasserstoff-Konzentration (Rohgas)	$c\,(HCl)_{roh}$	Bereich:	500 bis 800 mg/m^3_N tr. RG
		Mittelwert:	ca. 610 mg/m^3_N tr. RG
Fluorwasserstoff-Konzentration (Rohgas)	$c\,(HF)_{roh}$	Bereich:	5 bis 15 mg/m^3_N tr. RG
		Mittelwert:	ca. 7,6 mg/m^3_N tr. RG
Schwefeldioxid-Konzentration (Rohgas)	$c\,(SO_2)_{roh}$	Bereich:	200 bis 600 mg/m^3_N tr. RG
		Mittelwert:	ca. 341 mg/m^3_N tr. RG
Staub-Konzentration (Rohgas)	$c\,(Staub)_{roh}$	Bereich:	2.000 bis 8.000 mg/m^3_N tr. RG
		Mittelwert:	ca. 4.412 mg/m^3_N tr. RG

notwendig > 18%

Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche

Verbesserung der SO_2-Abscheidung durch die Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte mittels Dampfeindüsung (nach Economizer)

- qualitativer Nachweis des Einflusses der relativen Rauchgasfeuchte auf die Schadgasabscheidung
- Aufzeigen von Entwicklungspotentialen für die Dampfeindüsung
- Gewinnung von weiteren Kenntnissen in der kombinierten Kalk-/ Dampfeindüsung für eine optimale konstruktive Gestaltung

Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche

separate Dampfeindüsung

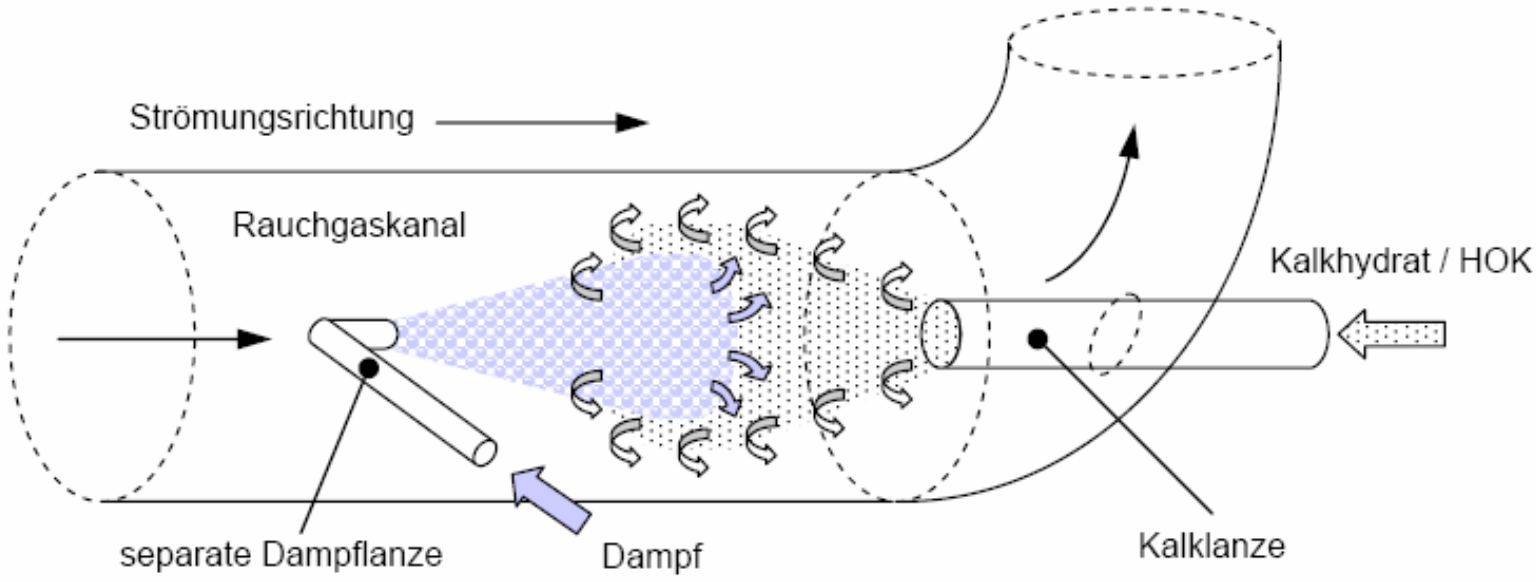


Abb.11 Darstellung der separaten Dampf- und Reagenzeindüsung

Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche

kombinierte Kalkhydrat-/Dampfeindüsung

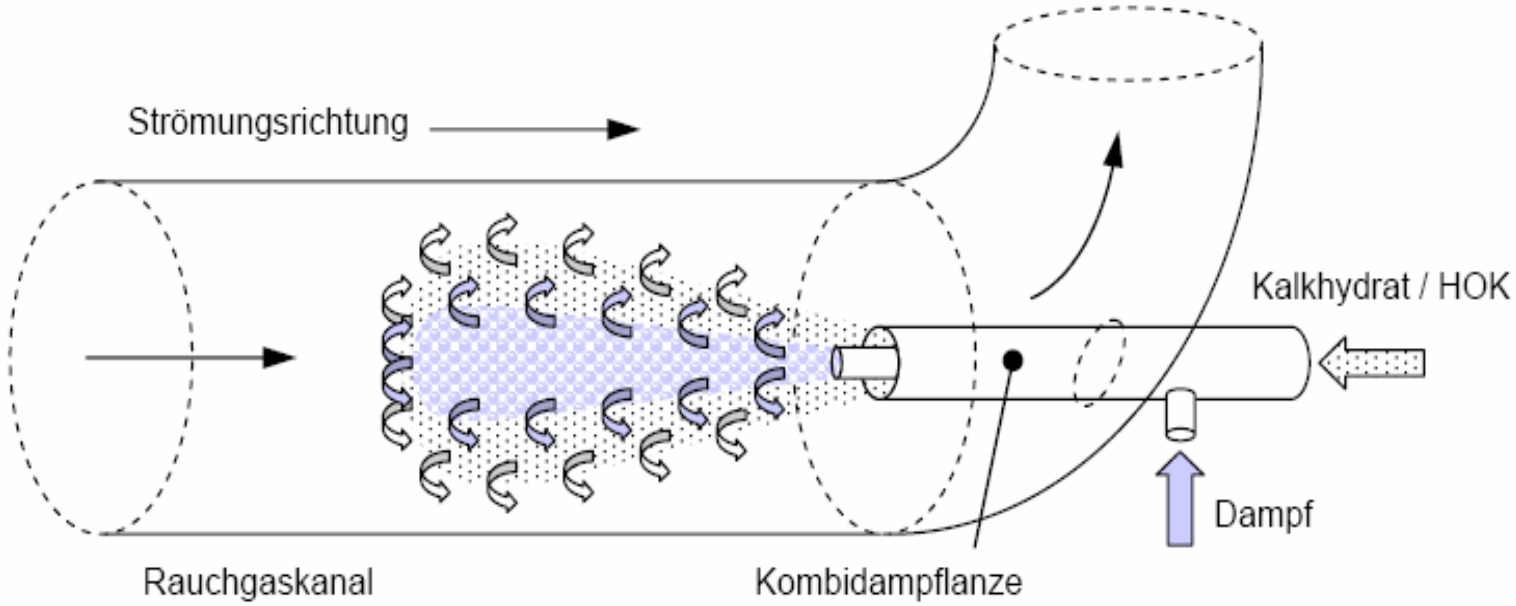


Abb.12 Darstellung der kombinierten Dampf- und Reagenzeindüsung

Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche

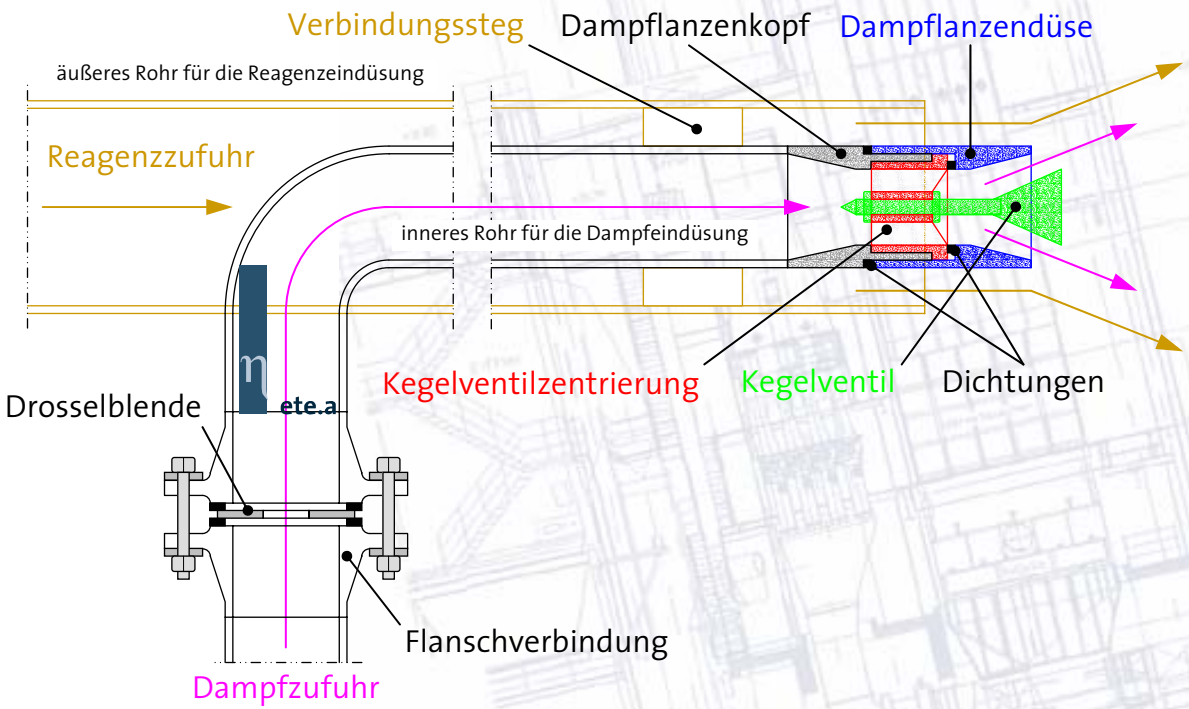
kombinierte Kalkhydrat-/Dampfeindüsung

Tab.3 Prozessdampfentnahme in Abhängigkeit von dem Lochblendenbohrungsdurchmesser [1)]

Lochblendenbohrung d_B	**[mm]**	**∅ 6**	**∅ 8**	**∅ 10**
Querschnittsfläche A der Bohrung	[10^{-5} m²]	2,827	5,027	7,854
austretende Dampfmasse $\dot{m}_D$	[kg/h]	117,8	209,4	327,2
austretendes Dampfvolumen $\dot{V}_{D,i.N.}$	[m^3_N/h]	146,5	260,5	407,0
absolute Rauchgasfeuchte $F_{i.N.}$ [2)]	[Vol.-% H_2O]	13,92	14,09	14,30
absolute Feuchteänderung Δ_{abs} $F_{i.N.}$ [2)]	[Vol.-% H_2O]	+ 0,22	+ 0,39	+ 0,60
relative Feuchteänderung Δ_{rel} $F_{i.N.}$ [2)]	[%]	+ 1,56	+ 2,74	+ 4,21

[1)] Dampfparameter: Dampfdruck = 13 bar, Dampftemperatur = 191,6°C, Dampfdichte = 6,615 kg/m^3_B
[2)] Rauchgasparameter: Rauchgasmenge = 50.000 m^3_N tr. RG/h, Rauchgasfeuchte = 13,7 Vol.-% H_2O, nach der Dampfeindüsung erhöht sich die absolute Rauchgasfeuchte auf die o.g. Tabellenwerte

Prinzipaufbau der Kombilanze Kalk/Dampf nach dem PTU-Verfahren



Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche

Dampfeindüsung

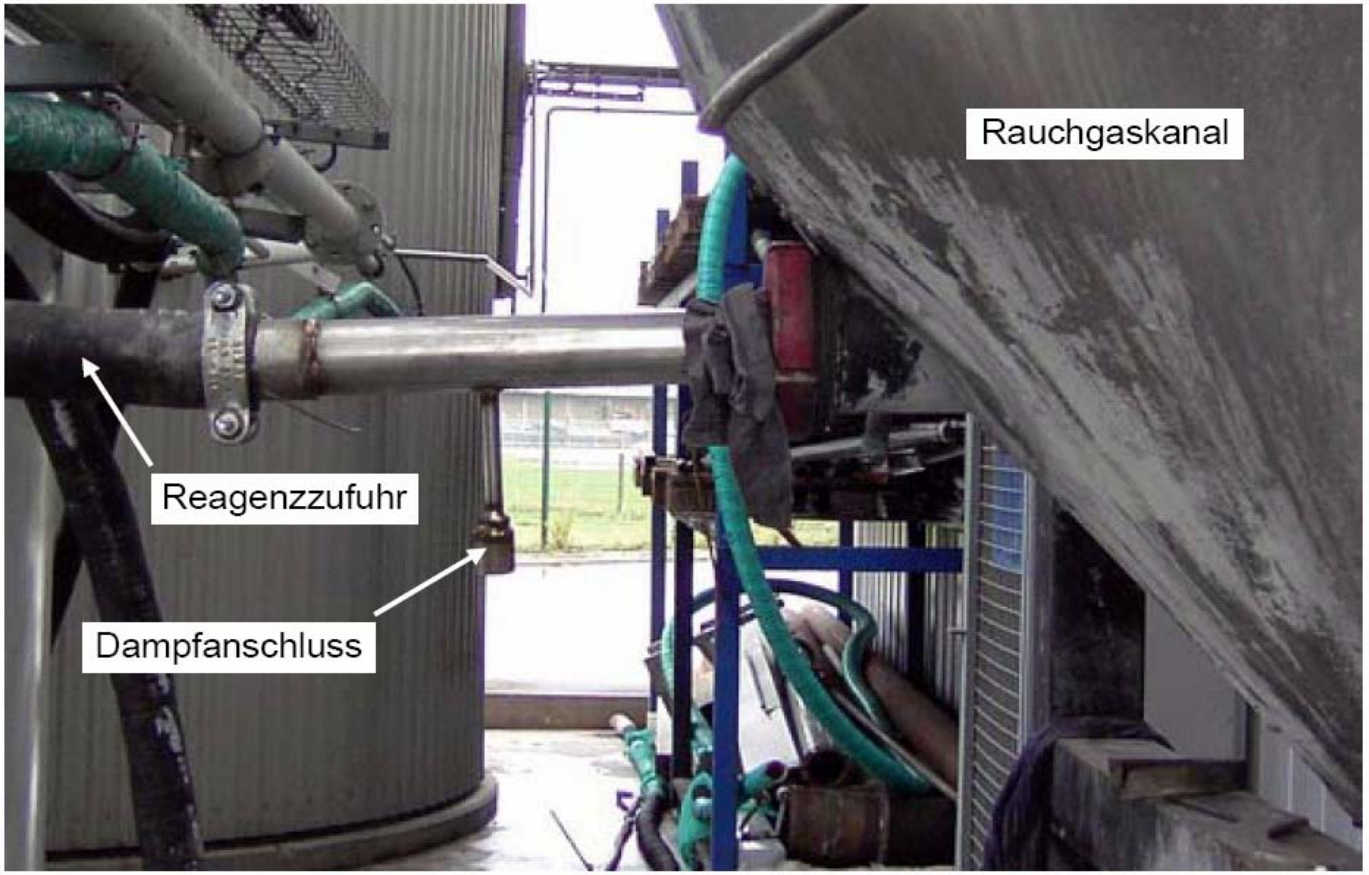


Abb.9 Position der Kombidampflanze im Rauchgaskanal

Kombilanze Dampf/Kalk nach dem Einsatz der Einblasung gegen den Rauchgasstrom

Abb.13 Anbackungen von Kalkhydrat bei der Kombidampflanze mit verkürztem Innenrohr und Einsatz der Lochblende mit einem Bohrungsdurchmesser von 10 mm

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

- **Reduzierung des abfallspezifischen Reagenzbedarf von**

  34,6 kg/t Müll WÜLFRATHsorp® D SP auf
  23,4 kg/t Müll Normalkalkhydrat

- **Reduzierung der Stöchiometrie von**

  2,8 bei bisheriger Fahrweise auf
  2,1 nach dem PTU-Verfahren (Dampfeindüsung)

Zusammenfassung

- **konditionierte Trockensorptionsverfahren sind sehr einfache und leistungsfähige Verfahren**

- **die Weiterentwicklung der Rauchgaskonditionierung durch die Dampfeindüsung nach dem PTU-Verfahren bietet**

  - *optimierte Betriebswirtschaftliche Fahrweise (geringste Stöchiometrien)*
  - *weitergehende Wärmenutzung durch den Wegfall der Rauchgaskühlung*
  - *Einfache Nachrüstbarkeit von bestehenden Anlagen*