Prozessoptimierung an kalkbasierenden Rauchgasreinigungsverfahren

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

4. Potsdamer Fachtagung
Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung
Perspektiven und Möglichkeiten
Potsdam, 22. - 23. Februar 2007

ete.a
Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

Inhaltsverzeichnis

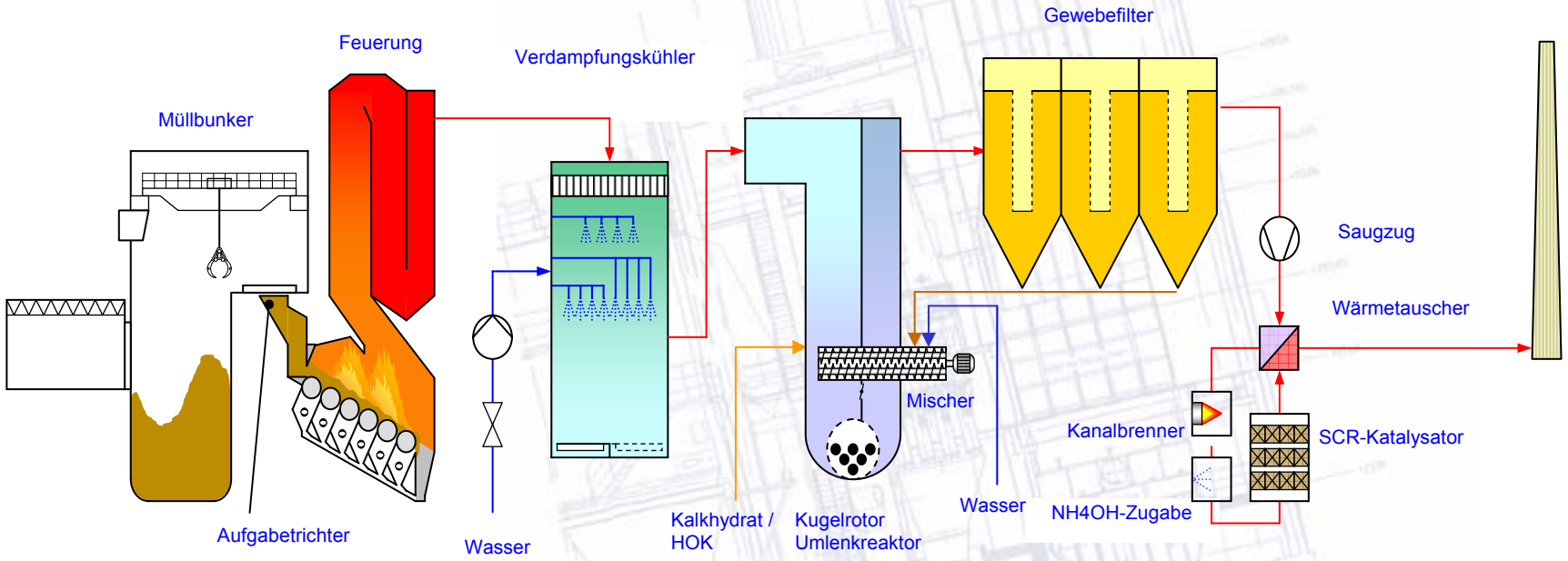
1. Grundlagen der kalkbasierenden Rauchgasreinigungsverfahren

2. Besonderheiten der Sprühabsorption

3. Optimierungspotentiale

4. Zusammenfassung

Aufbau einer konditionierte Trockensorption



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

SO2-Abscheidung

- **Verhältnis der Rohgaskonzentration HCl / SO2**

der SO2-Abscheidegrad verbessert sich mit steigendem HCl/SO2-Verhältnis, da der Anteil von hygroskopischen CaCl2 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

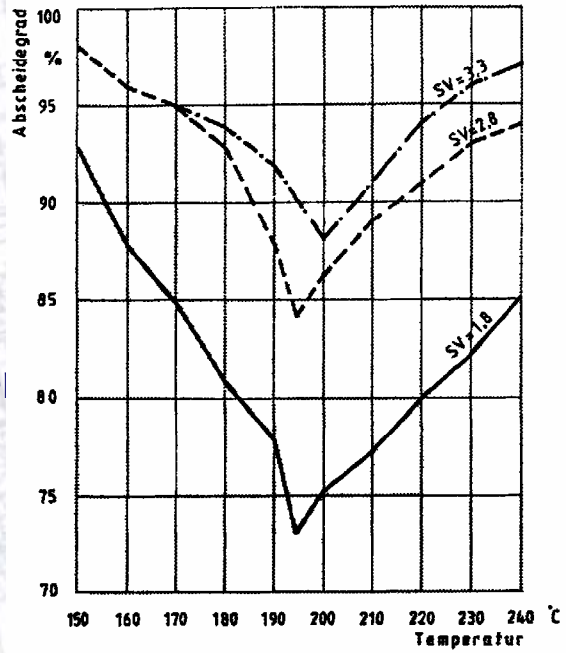
HCl-Abscheidung

- **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 relative Rauchgasfeuchte. >200°C steigt der HCl-Abscheidegrad durch die reaktions-fördernde Wirkung von Wärme (Kinetik)**



Einflussgrößen der Schadstoffabscheidung

SO2-Abscheidung

- **relative Rauchgasfeuchte φ**

→ **einen** **die relative Rauchgasfeuchte hat auf die SO2-Abscheidung größeren Einfluss als auf die HCl-Abscheidung; d.h. mit steigender relativer Rauchgasfeuchte nimmt die SO2-Abscheidung deutlich zu**

- **Rauchgastemperatur**

→ **dem** **im Gegensatz zur HCl-Abscheidung verschlechtert sich mit Anstieg der Temperatur die SO2-Abscheidung aufgrund der sinkenden relativen Rauchgasfeuchte**

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

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

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

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

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

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

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:

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

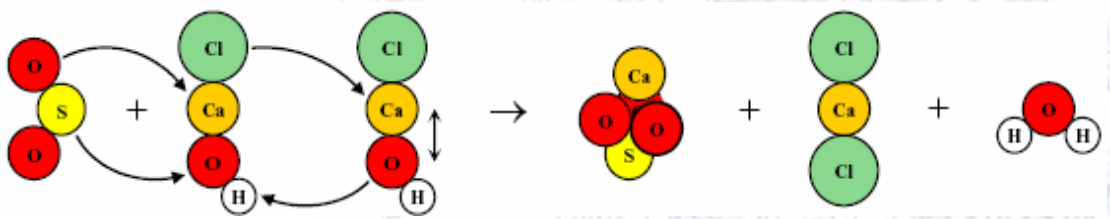
Reaktionsgleichungen für die Trockensorption bei Einsatz von Ca(OH)2

Man hat festgestellt, dass die SO_2-Abscheidung in Anwesenheit von Ca(OH)Cl ansteigt.

mögliche Reaktionsgleichungen:

$Ca(OH)Cl + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + HCl$ (eher unwahrscheinlich!)

wahrscheinlicher ist der Austausch der Anionen



$2\ Ca(OH)Cl + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CaCl_2 + H_2O$

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

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

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

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

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

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

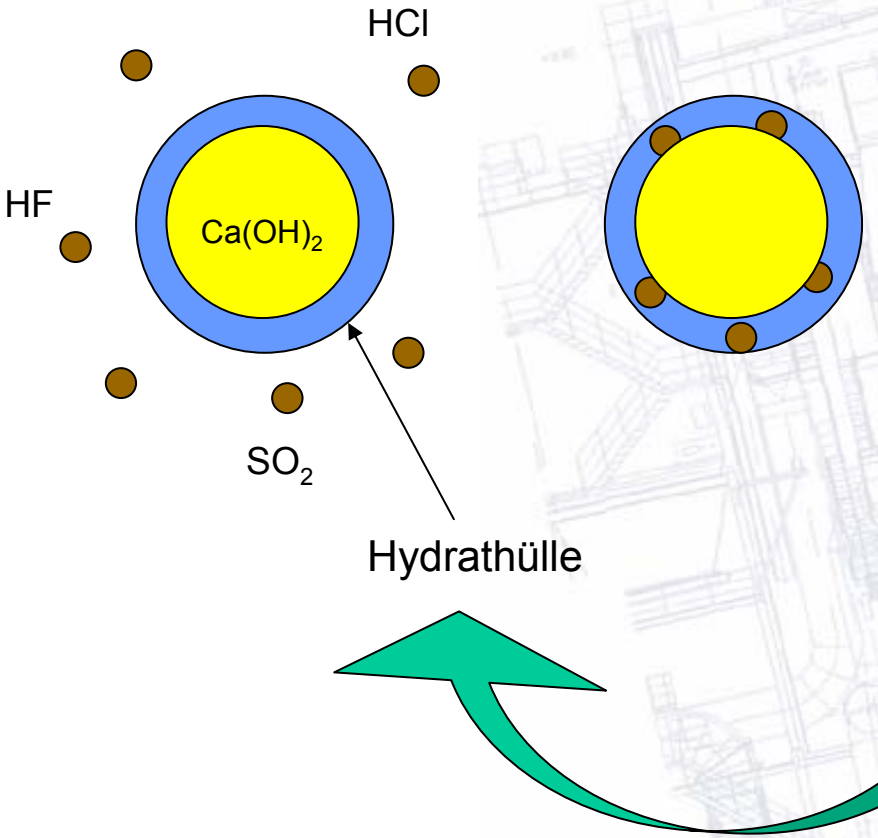
$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \leftrightarrow CaCl_{2\,(aq)}$$

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

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

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

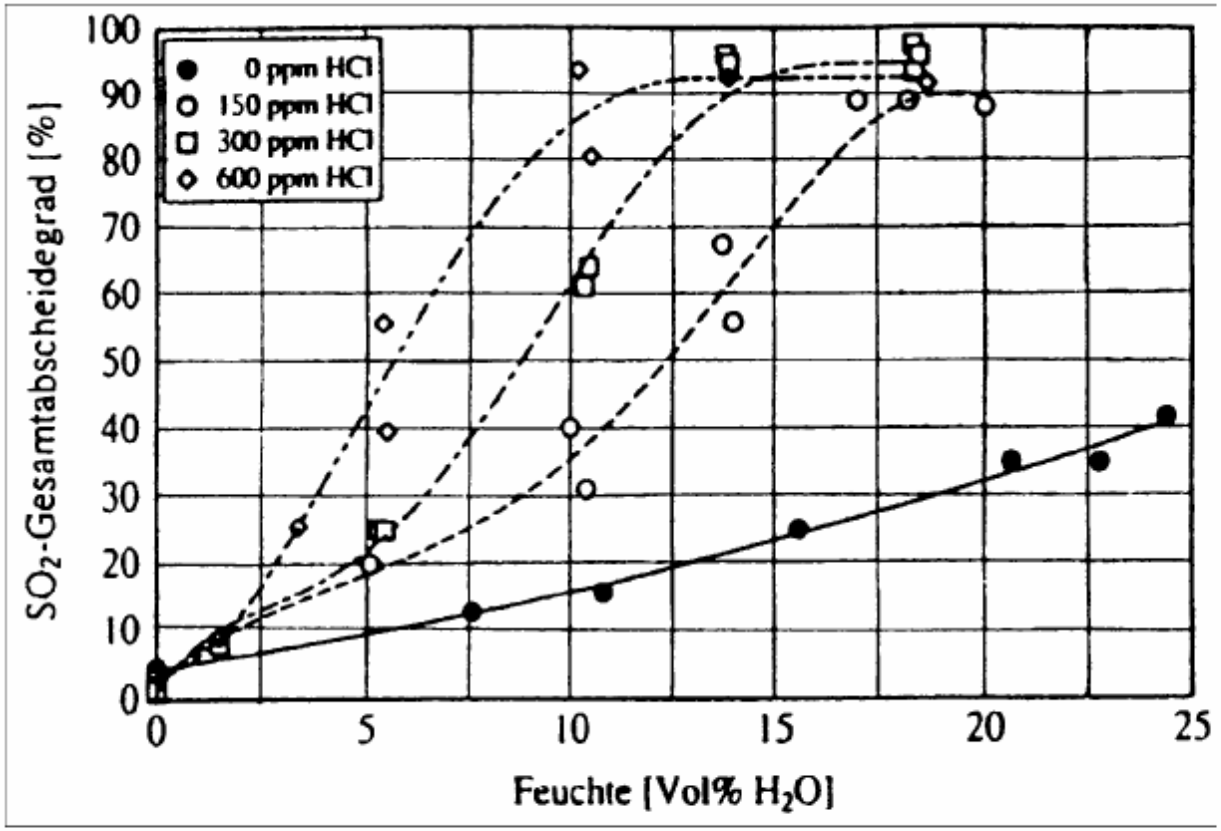
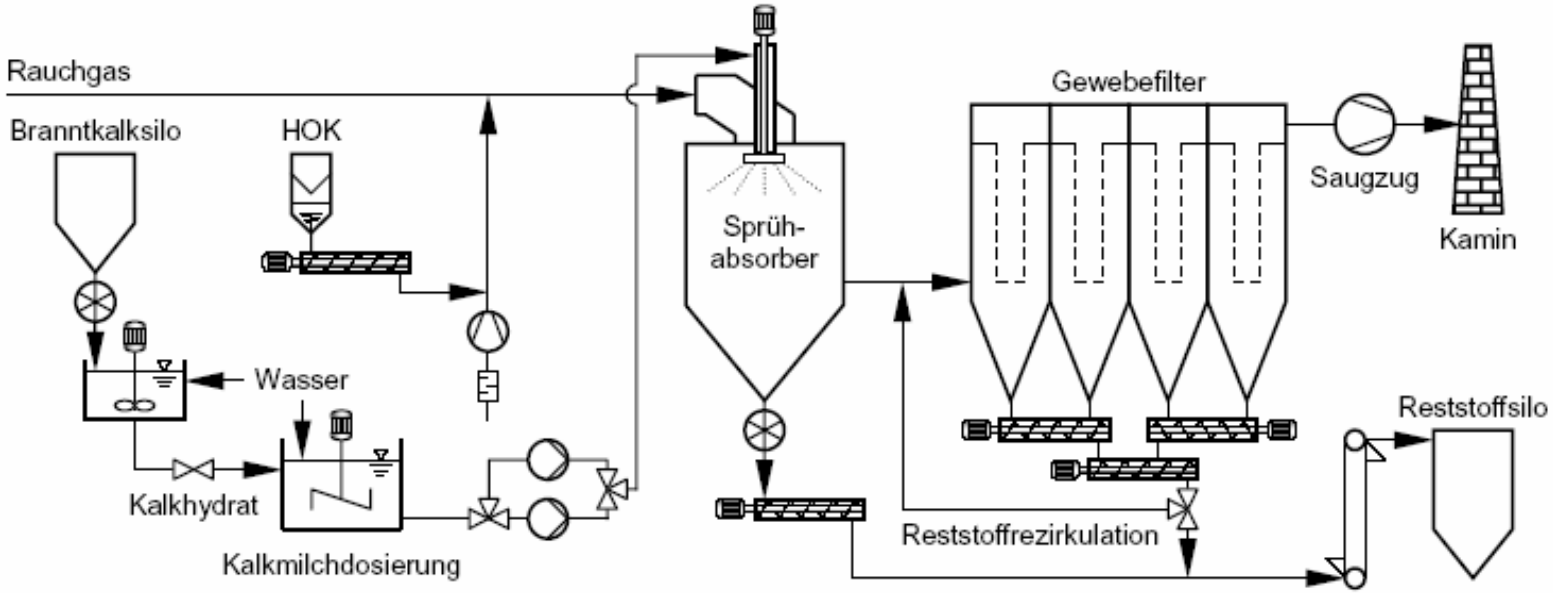


Abb.4 Einfluss der HCl-Konzentration und der absoluten Feuchte auf den SO_2-Gesamtabscheidegrad, Rohgaskonzentrationen: SO_2 = 750 ppm, HCl = 0 bis 600 ppm, Ca/S-Verhältnis = 2 (Quelle: [1] S.507)

Besonderheiten der Sprühabsorption



Der Kalk wird in seiner reaktivsten Form, nämlich als Kalkmilch in den Rauchgasstrom eingebracht!

➡ weckt hohe Erwartungen an eine gute und effiziente Abscheideleistung

Besonderheiten der Sprühabsorption

Betriebserfahrungen von ausgeführten Anlagen zeigen jedoch

bei Müllverbrennungsanlagen

- ausreichend gute Abscheideleistungen jedoch bei Stöchiometrien von 2,2 bis >2,5 (oftmals unter Zuhilfenahme von einer zusätzlichen Zugabe von hochreaktivem Kalkhydrat)

bei fossil befeuerten Kraftwerken

- ausreichend gute Abscheideleistungen bei Stöchiometrien von ≥ 1,4

➡ **Woher kommt dieser Unterschied?**

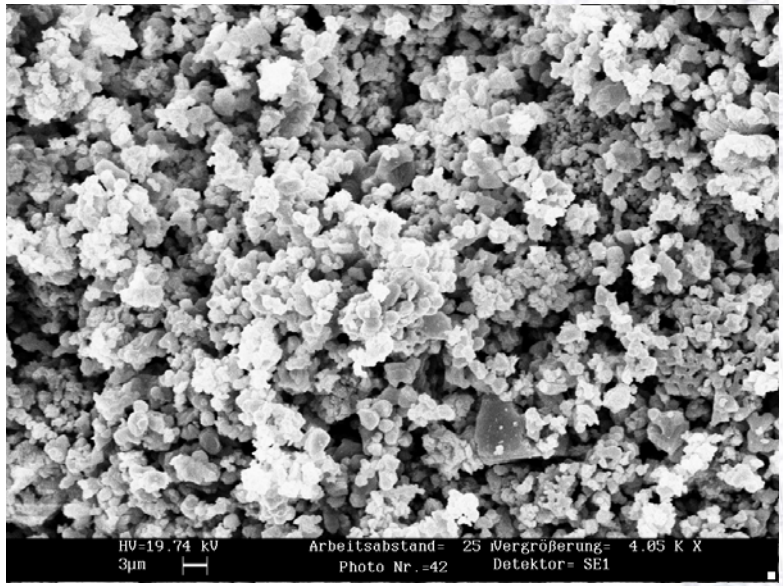
Besonderheiten der Sprühabsorption

1. Oberflächenstruktur des in Form von Kalkmilch eingebrachten Kalkhydrats

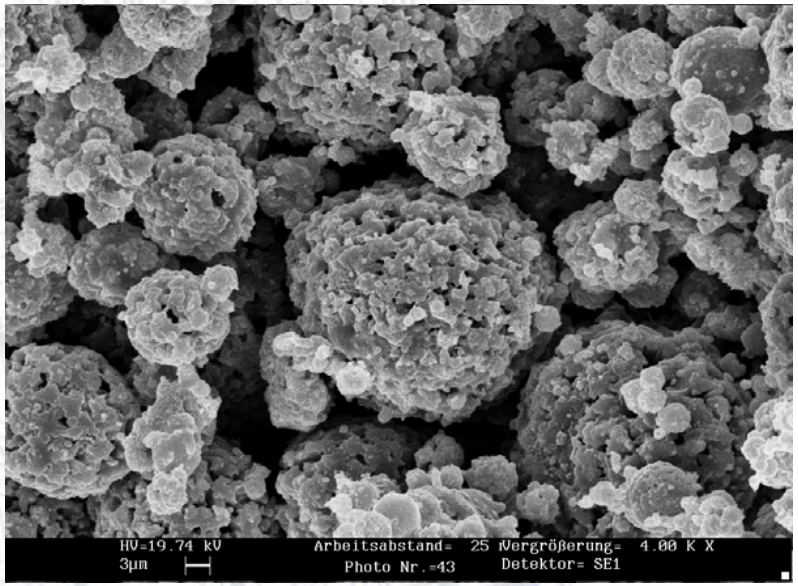
Die erforderliche Stoffaustauschfläche verringert sich infolge der tropfenförmigen Agglomerationen, die bei der Verdampfung der Kalkmilch entstehen

REM-Aufnahmen

von frisch gelöschtem Kalkhydrat



von $Ca(OH)_2/CaCO_3$ aus einer MVA-Sprühsorption mit Kalkmilch



Besonderheiten der Sprühabsorption

2. Hoher Carbonatanteil / geringere Verweilzeit in der wässrigen Phase

der Kalkmilchtropfen (Suspension) stellt ein sehr basisches Milieu dar

Schadstoff	Einheit	CO_2	HCl	SO_2	HF
Rohgaskonzentration	[Vol.-%]	10			
	[mg/m^3_N RG,tr.]		1.000	300	10
Molekülanzahl	[mol/m^3_N RG,tr.]	4,492	$2{,}74 \cdot 10^{-2}$	$4{,}68 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$
Molekülverhältnis	[mol/mol HF]	8.987	55	9	1

➡ Bildung eines hohen Carbonatanteils!

Besonderheiten der Sprühabsorption

2. Hoher Carbonatanteil / geringere Verweilzeit in der wässrigen Phase

In trockenem Zustand ist das Calciumcarbonat aufgrund seiner hohen Gitterenergie und seiner kompakten Oberflächenstruktur relativ inert (Kalkstein).

Von Säuren wird es jedoch unter Abspaltung von CO_2 zersetzt. Daher kommt es in der flüssigen Phase zu einer Reaktion mit den sauren Schadgasen HCl, HF und SO_2

$$CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$$

$$CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,F^-_{(aq)} \rightarrow CaF_{2\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$$

$$CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaSO_{3\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$$

$$CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaSO_{4\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$$

➡ Je länger das Calciumcarbonat in der wässrigen Lösung (Suspension) vorliegt, desto effizienter ist die Abscheidung (wenig Calciumcarbonat)

Besonderheiten der Sprühabsorption

2. Hoher Carbonatanteil / geringere Verweilzeit in der wässrigen Phase

Sprühsorption hinter fossil befeuerten Kraftwerken

- Prozesstemperatur von ca. 80°C → lange Verweilzeit
- relative Rauchgasfeuchte von ca. 30%

Sprühsorption hinter Müllverbrennungsanlagen

- Prozesstemperatur von 135 - 160°C
- relative Rauchgasfeuchte von 4 -7%

Optimierungspotentiale

1. **Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung**

   - Wegfall der aufwendigen Kalkmilchaufbereitung

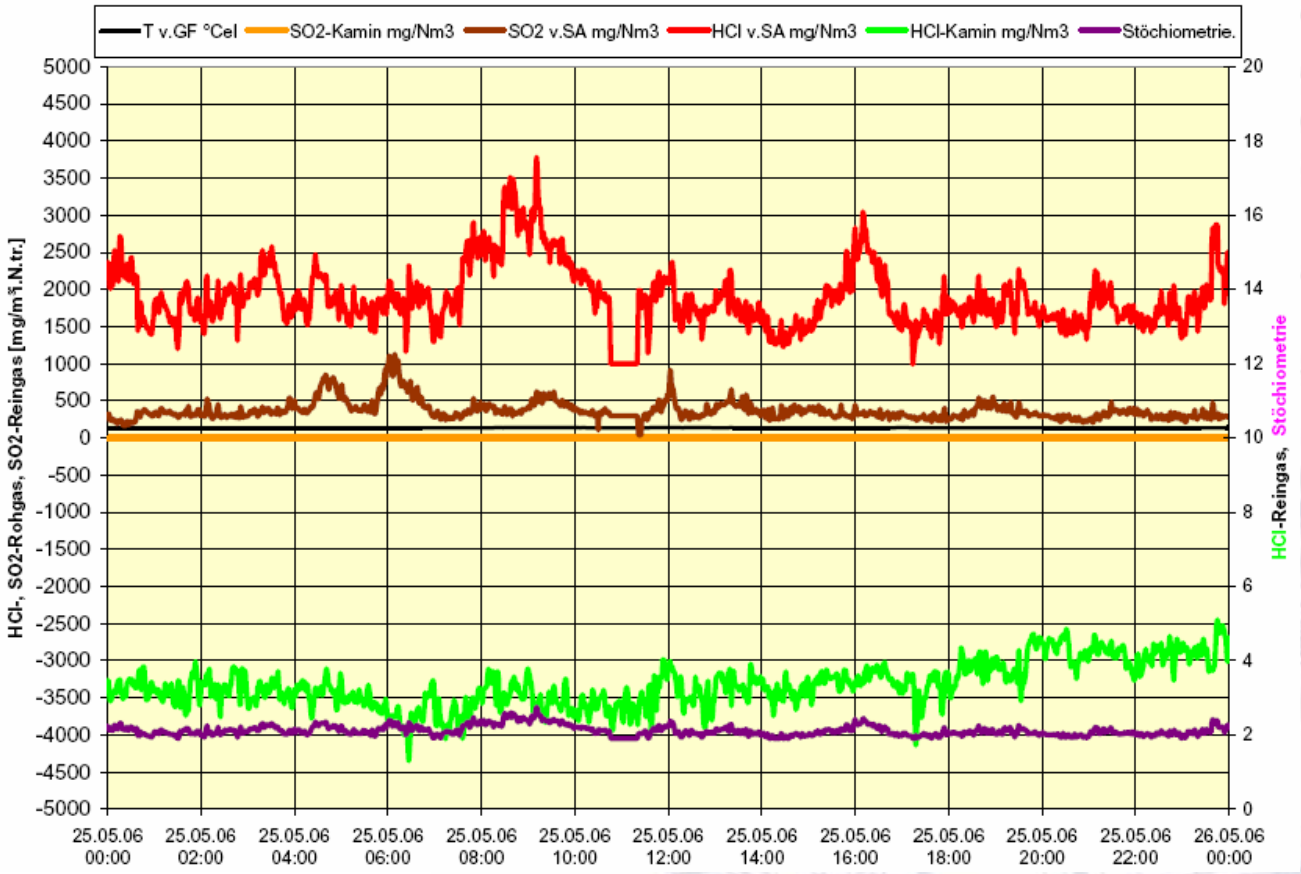
   - Absorber ist für eine reine Wasserverdampfung überdimensioniert

   - zusätzliche Beheizung des unteren Absorberteils zur Vermeidung von Korrosion

   - wirtschaftlicherer Betrieb bei gleichen Abscheideleistungen

Optimierungspotentiale

1. Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung - wirtschaftlicherer Betrieb bei gleichen Abscheideleistungen



Optimierungspotentiale

1. Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung

- Betriebskosten im Vergleich

Gaszusammensetzung

- Rauchgasvolumenstrom	100.000 m^3/h N. f.
- HCl	1.000 mg/m^3
- SO_2	300 mg/m^3
- HF	20 mg/m^3
- H_2O	15 Vol.%

Optimierungspotentiale

1. Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung

- Betriebskosten im Vergleich

Betriebsmittelverbrauch

System		kond. Trockensorption	Sprühabsorption
Betriebsmittelverbrauch			
HOK	[kg/h]	12	12
A-Kohle	[kg/h]	0	0
Kalk Ca(OH)2	[kg/h]	235	157,3
CaO	[kg/h]		119
Wasser	[m³/h]	4,98	4
Druckluft	[m³/h]	800	800
elektr. Energie			
Allg. Verbraucher	[kWh/h]	110	150
Saugzug	[kWh/h]	170	170
Reststoffe	[kg/h]	513	611

Optimierungspotentiale

1. Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung - Betriebskosten im Vergleich

HOK	€/t	254	
A-Kohle	€/kg	2,35	
Branntkalk CaO	€/t	90	
Kalkhydrat $Ca(OH)_2$	€/t	90	18 m²/g
Kalkhydrat $Ca(OH)_2$	€/t	170	40 m²/g
ges. Wasserverbrauch	€/m³	0,5	
Druckluft (bei 8 bar)	€/m³	0,068	
Strom	€/kWh	0,058	
Restoffentsorgung	€/t	120	

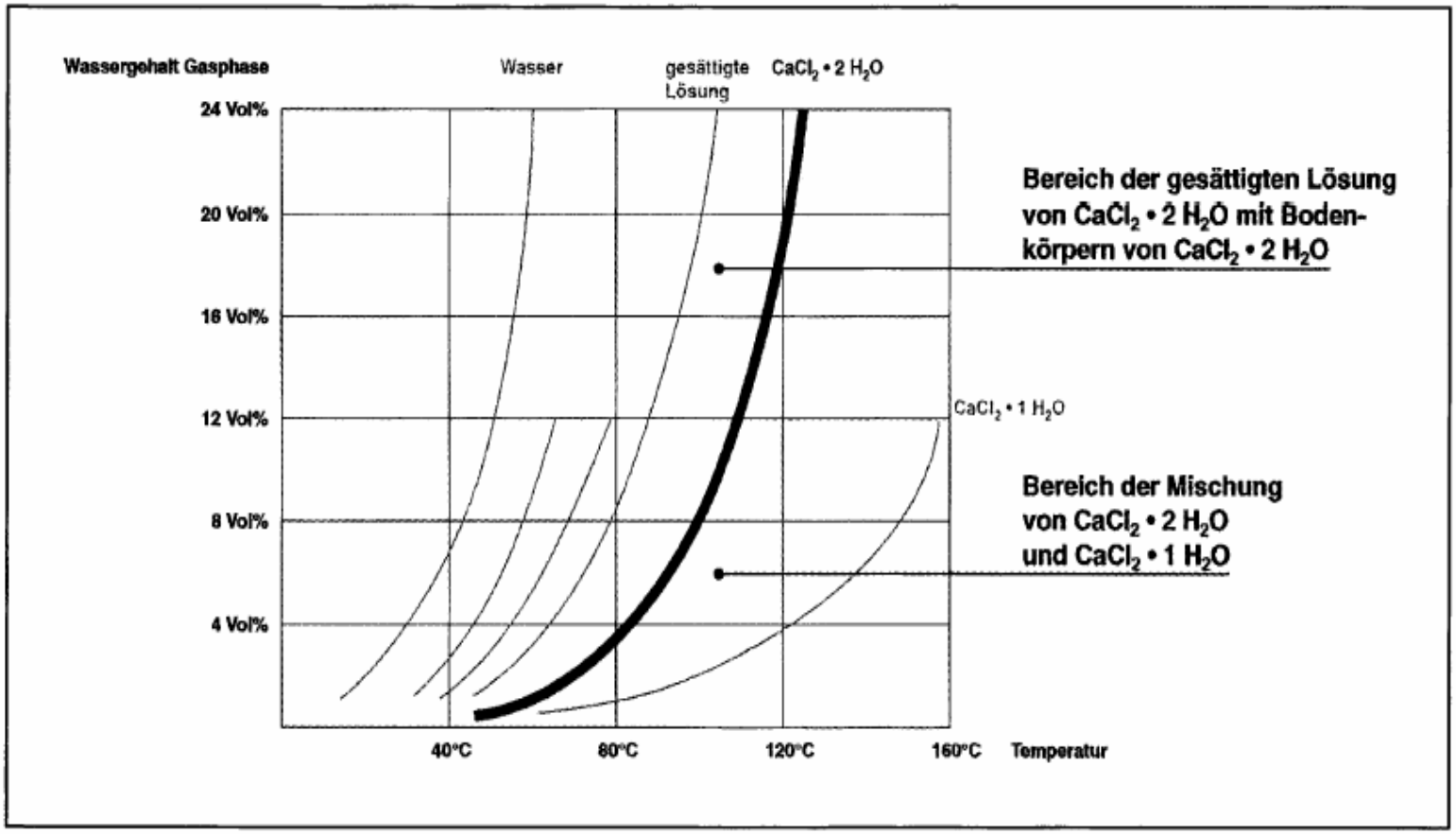
Optimierungspotentiale

1. Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung - Betriebskosten im Vergleich

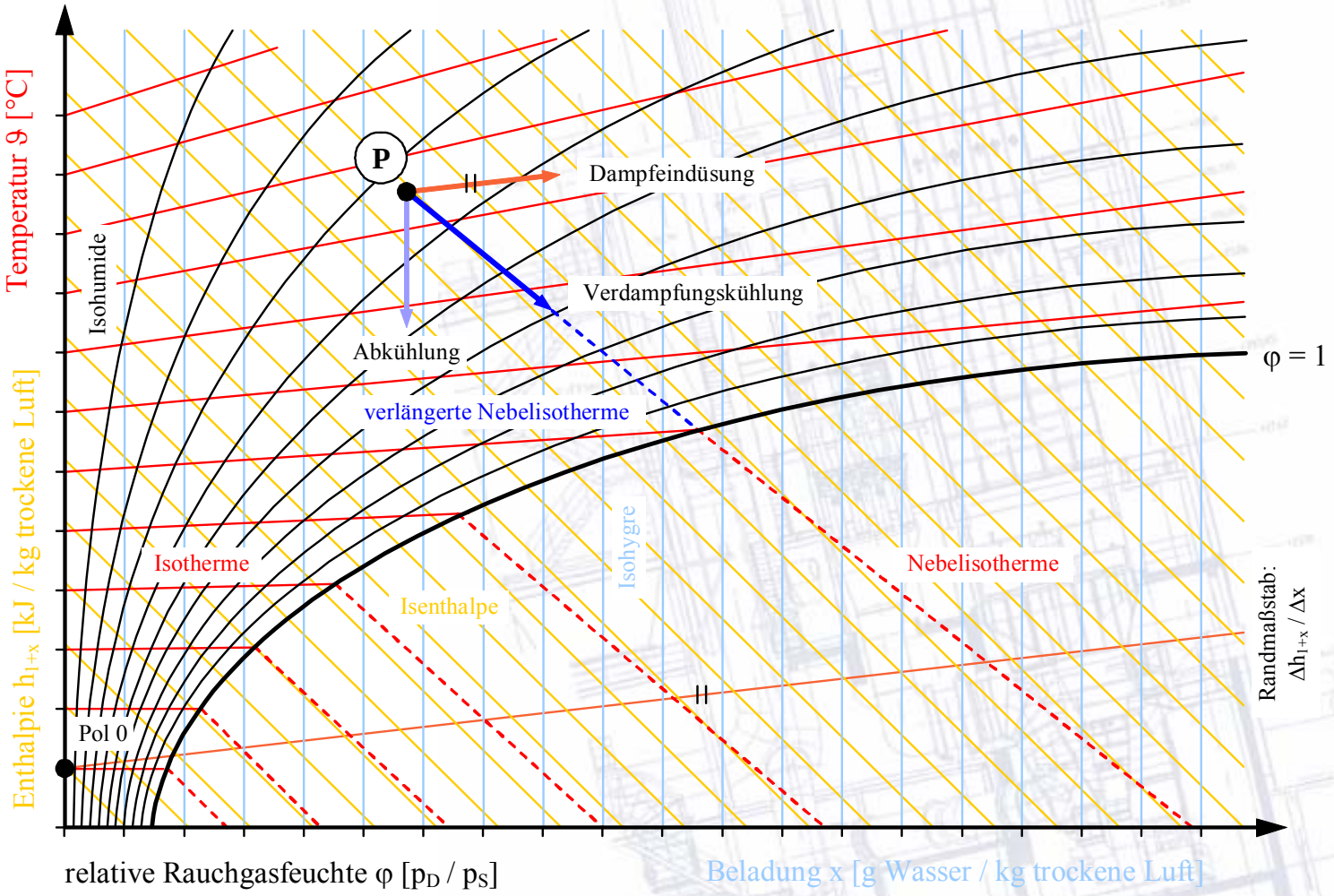
Betriebsmittelkosten €/h		**kond. Trocken**	**Sprühabsorption**
HOK		3,048	3,048
A-Kohle		0	0
Kalkhydrat $Ca(OH)_2$		21,15	26,741
Branntkalk CaO			10,71
ges. Wasserverbrauch		2,49	2,21
Druckluft (bei 8 bar)		54,4	54,4
Strom		16,24	18,56
Restoffentsorgung		61,56	73,32
Summe Betriebskosten	**€/h**	158,89	188,99
Differenz zum Günstigsten	€/h	0	30,11
proz. Differenz zum Günstigsten	%	0,00%	18,95%
jährl. Kosten bei 8.000 h/a	€/a	1.271.084 €	1.511.928 €
Differenz zum Günstigsten	€/a	- €	**240.844 €**

Grundlagen der Trockensorption

Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $CaCl_2/H_2O$

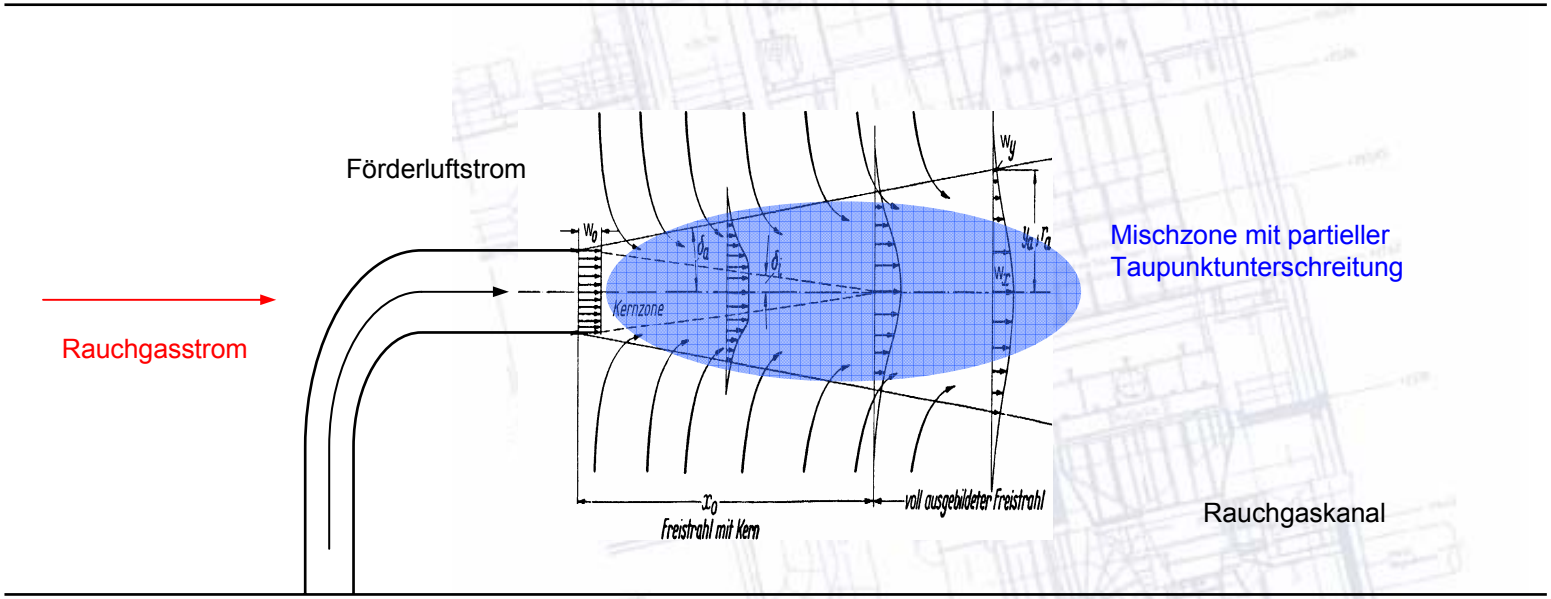


2. Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte

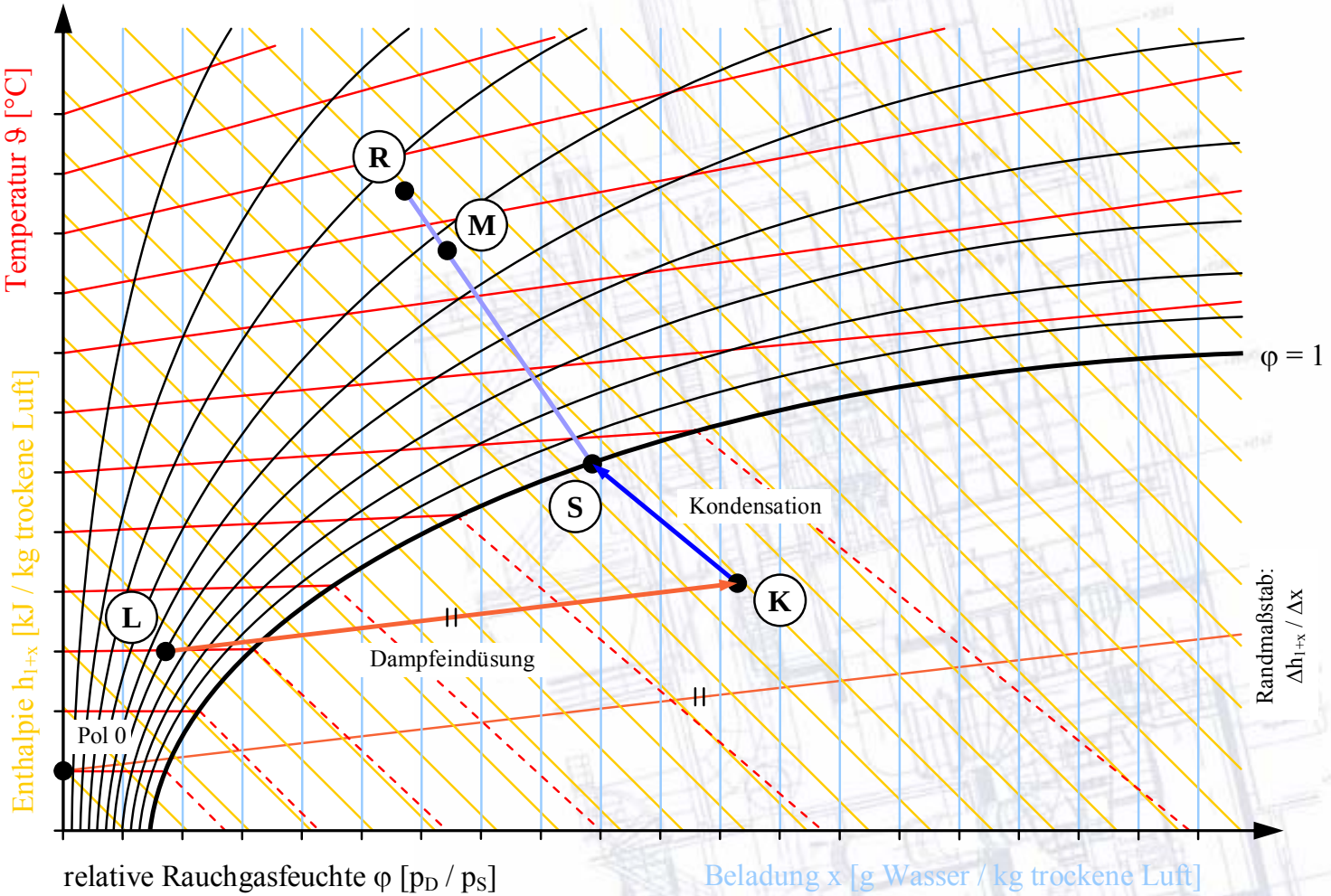


3. Weiterentwicklungen / PTU-Verfahren

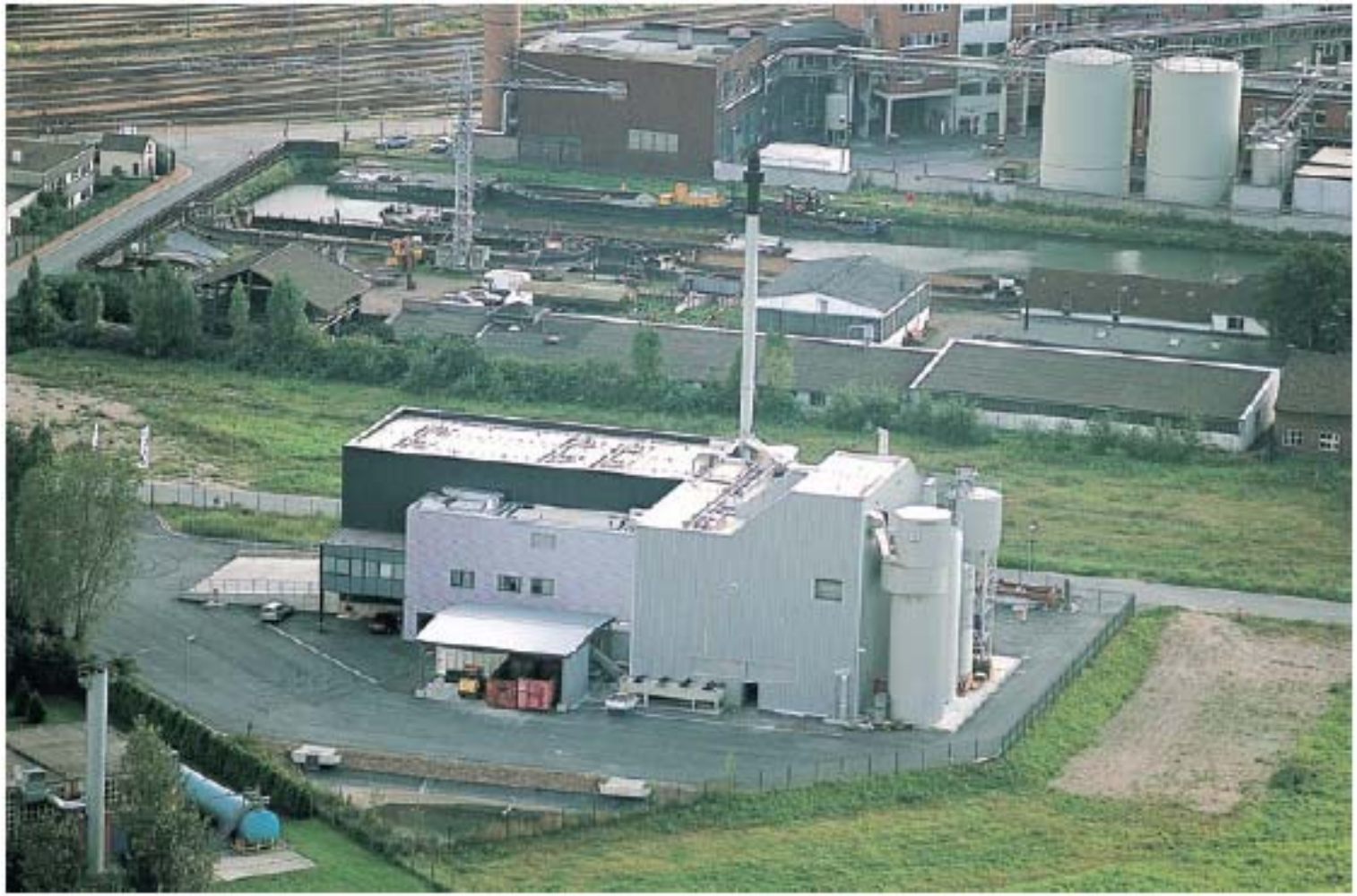
Prinzip der partiellen Taupunktsunterschreitung (PTU-Verfahren)



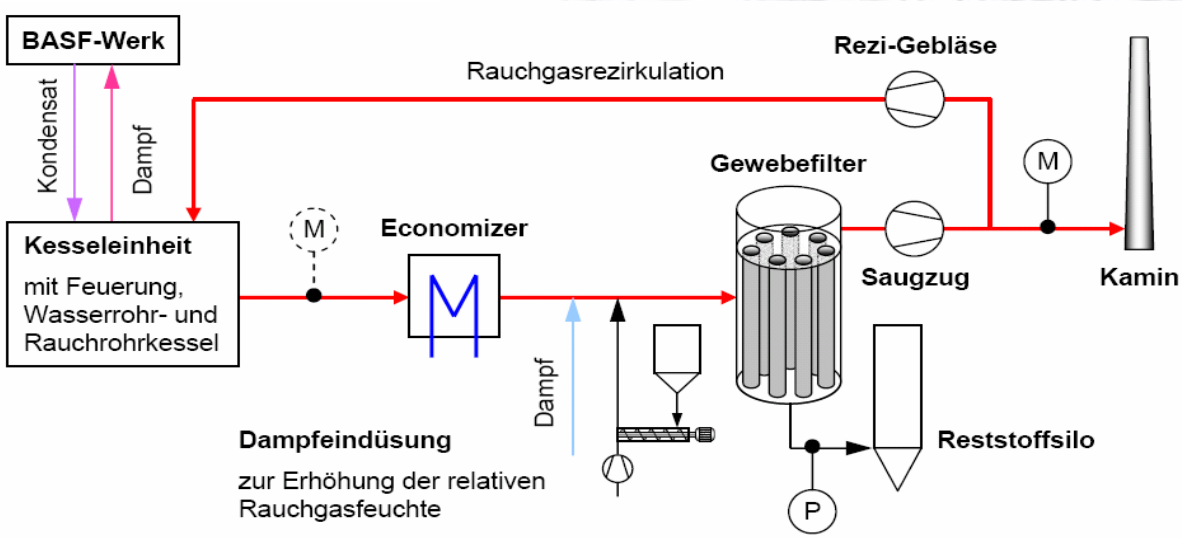
Möglichkeiten der Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte



Durchführung der ersten Versuche im HW Minden



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

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

kombinierte Kalkhydrat-/Dampfeindüsung

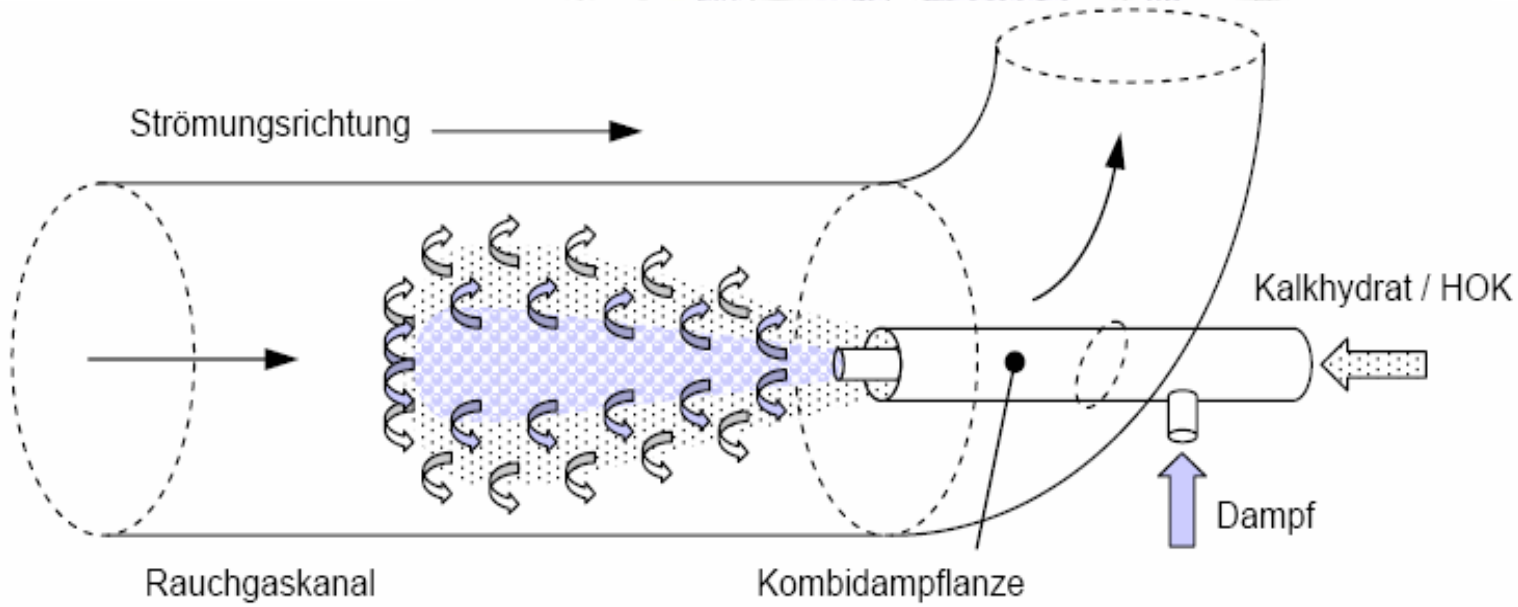


Abb.12 Darstellung der kombinierten Dampf- und Reagenzeindüsung

Anordnung, Vorbereitung und Durchführung der Versuche

Dampfeindüsung

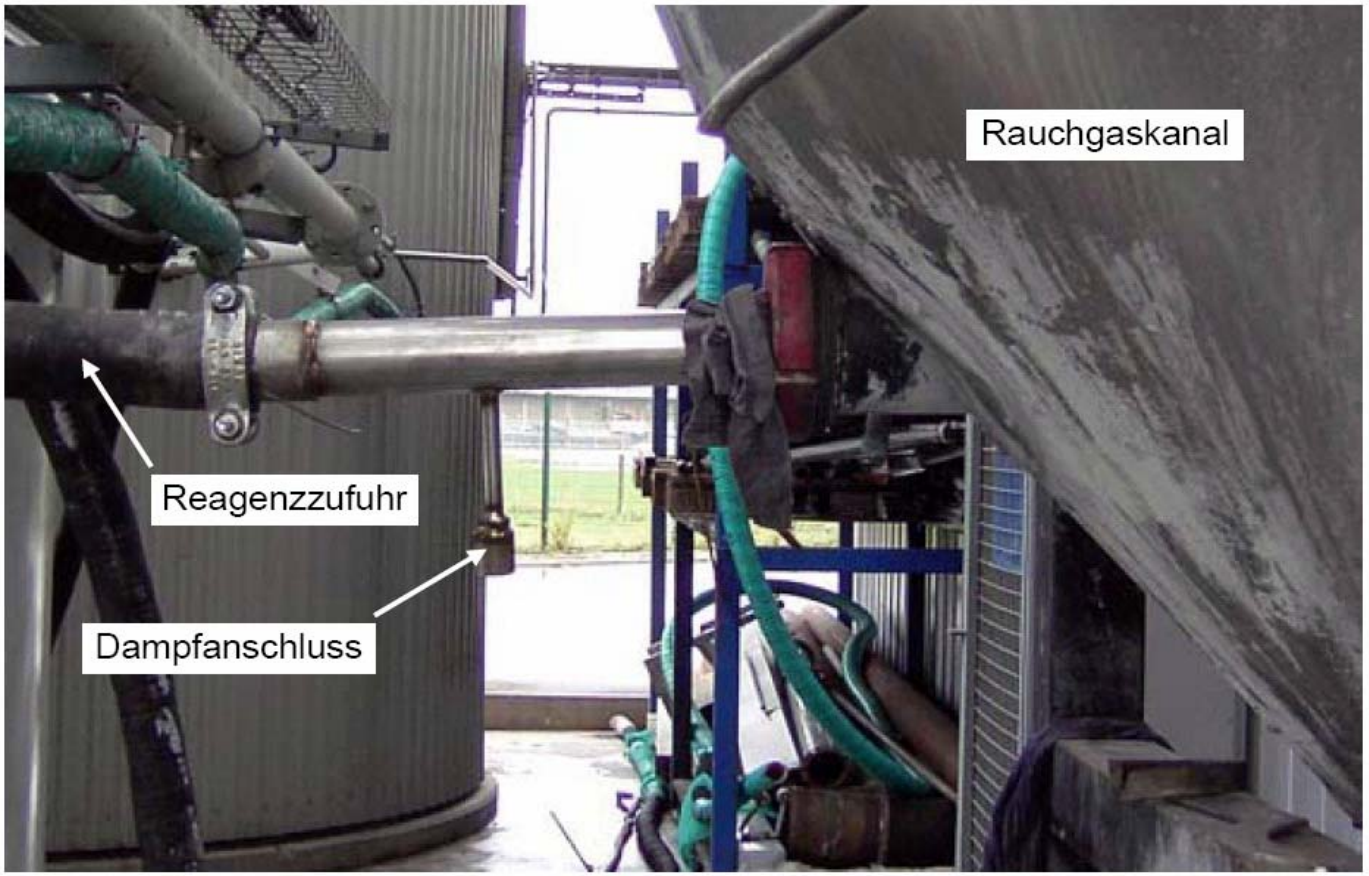


Abb.9 Position der Kombidampflanze im Rauchgaskanal

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse PTU-Verfahren

- Reduzierung des abfallspezifischen Reagenzbedarf von

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

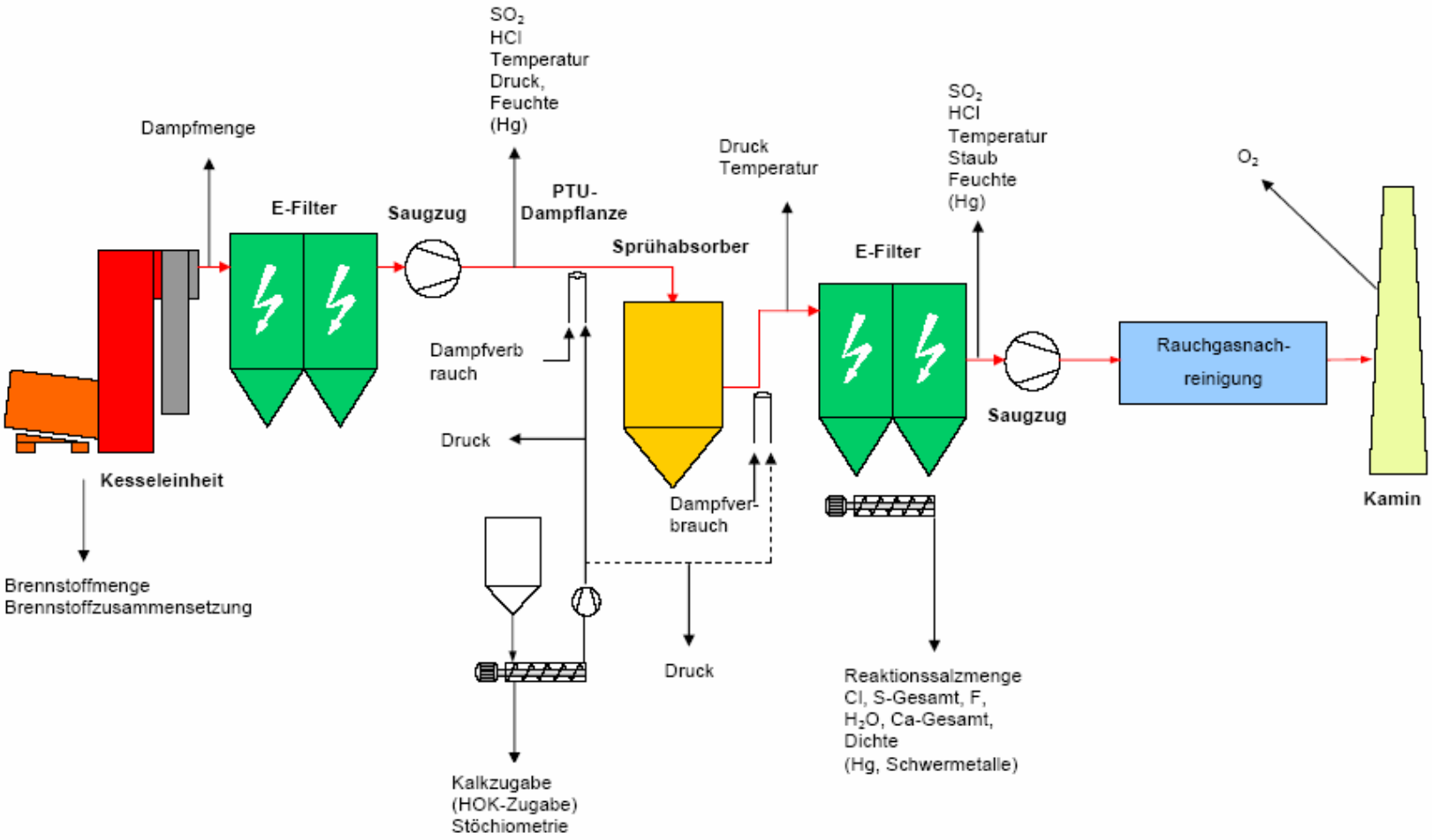
  23,4 kg/t Müll Normalkalkhydrat

- Reduzierung der Stöchiometrie von

  2,8 bei bisheriger Fahrweise auf

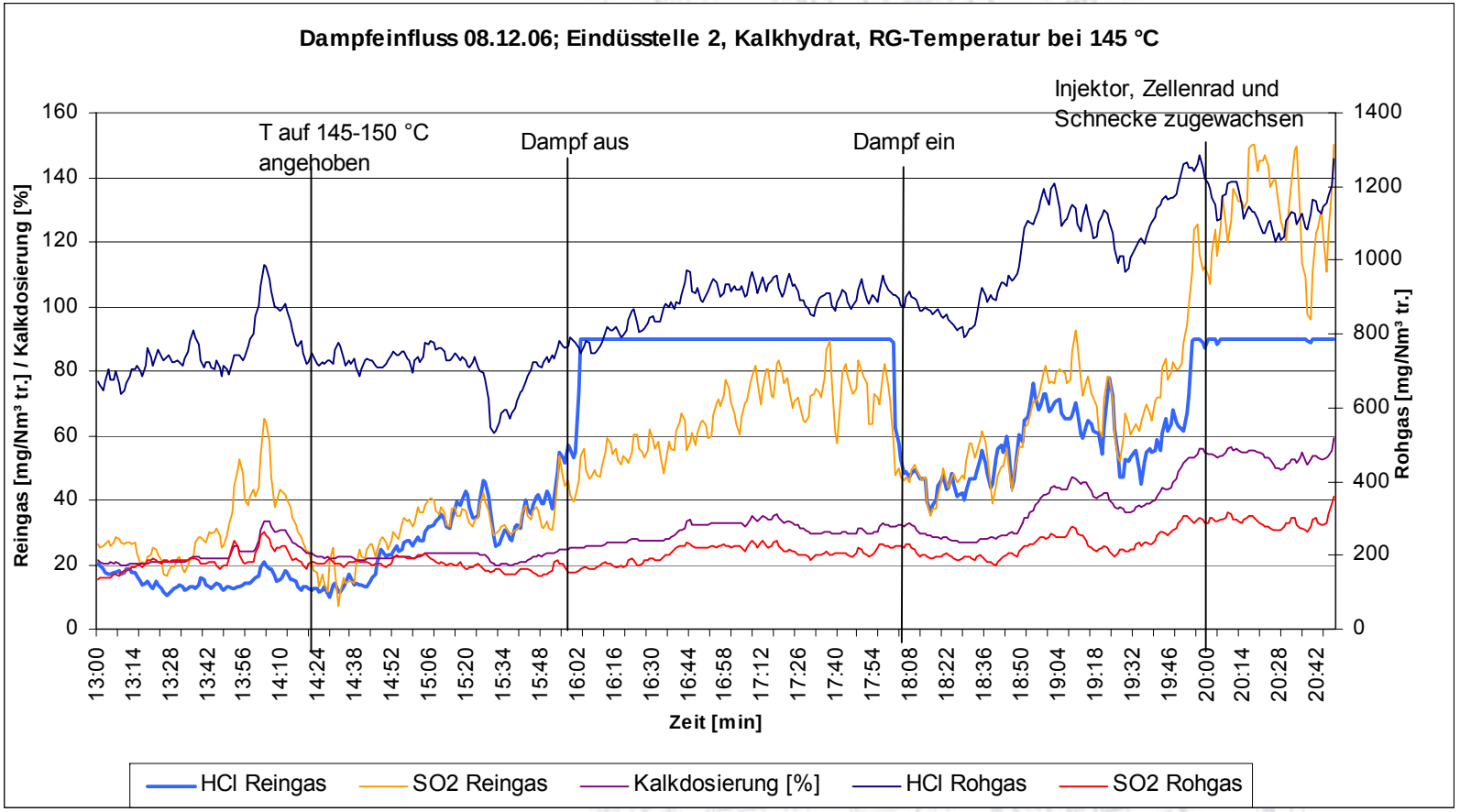
  2,1 nach dem PTU-Verfahren (Dampfeindüsung)

Durchführung weiterer Versuche im MHKW Wuppertal

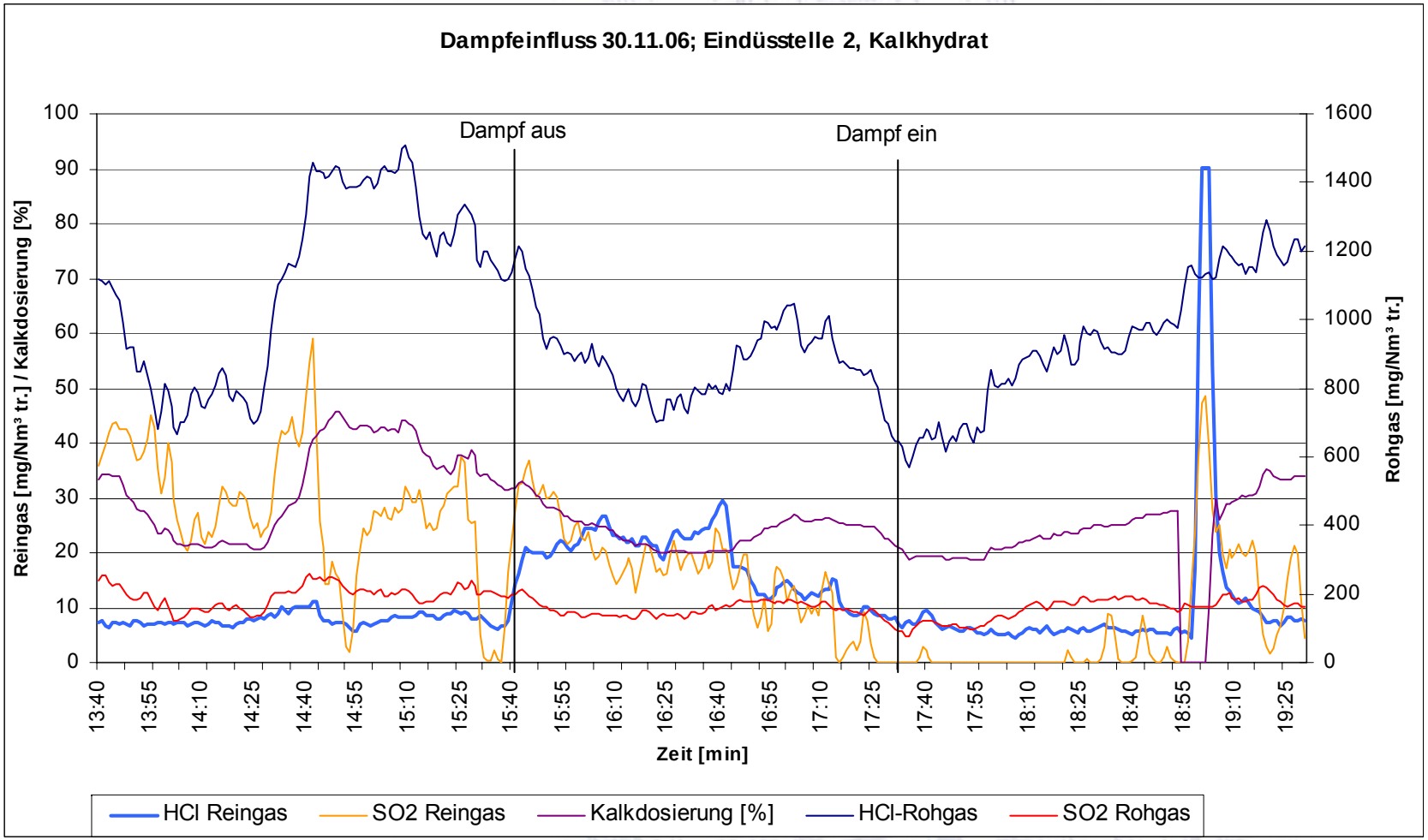


Prinzipaufbau der Kombilanze Kalk/Dampf nach dem PTU-Verfahren

Durchführung weiterer Versuche im MHKW Wuppertal



Durchführung weiterer Versuche im MHKW Wuppertal



Durchführung weiterer Versuche im MHKW Wuppertal

Zusammenfassende Bewertung

- **Einfluss des Dampfes**

  Der positive Einfluss des Dampfes auf die Abscheideleistung konnte verifiziert werden.

- **Reisezeit**

  Die Reisezeit der Dampflanze konnte deutlich verlängert werden.

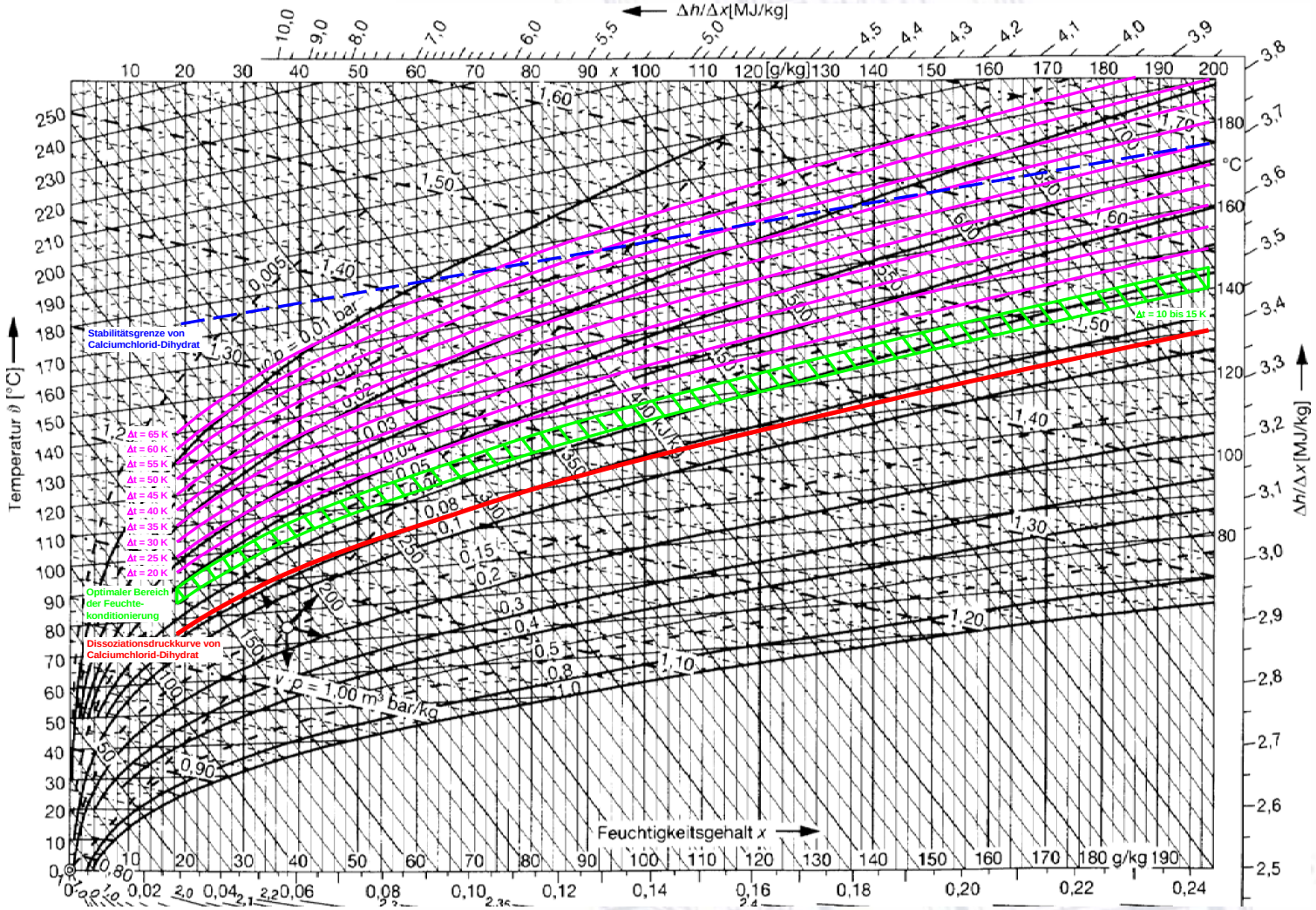
- **HCl-Abscheidung**

  Im Normalbetrieb konnte der Grenzwert der 17. BImSchV i.d.R. eingehalten werden; HCl-Abscheidung deutlich besser als im Kalkmilchbetrieb.

- **SO2-Abscheidung**

  Grenzwert der 17. BImSchV konnte nicht eingehalten werden SO2-Abscheidung in etwa vergleichbar im Kalkmilchbetrieb

Durchführung weiterer Versuche im MHKW Wuppertal



Zusammenfassung

- konditionierte Trockensorptionsverfahren sind sehr leistungsfähige und kostengünstige Verfahren

- Es ist von größter Bedeutung, eine optimale Betriebstemperatur respektive relative Rauchgasfeuchte sicherzustellen

Zusammenfassung

- **die Sprühabsorption hinter Müllverbrennungsanlagen ist nicht effektiv und somit unwirtschaftlich**

  ⇨ **die Umrüstung/Optimierung auf ein konditioniertes Trockensorptionsverfahren erfordert keine großen Anpassungsleistungen**

- **die Weiterentwicklung der Rauchgaskonditionierung durch die Dampfeindüsung nach dem PTU-Verfahren bietet insbesondere für Nachrüstungen von bestehenden Anlagen große Vorteile**