

**Energieerzeugung aus Biomasse –
Ein Thema auch für große
Energieversorgungsunternehmen?
Übertragbarkeit der Erfahrungen
Rauchgasreinigung aus der Müllverbrennung
auf die Biomasseverbrennung**

Dipl.-Ing. Rudi Karpf
ete.a Ingenieurgesellschaft mbH, Lich

VDI Wissensforum, Seminar 402001
*Verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen an bestehenden
Rauchgasentschwefelungs- (REA) und Entstickungsanlagen (SCR) für
Großkraftwerke*
Düsseldorf, 30.11. u. 01. Dezember 2005

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung**
- 2 Übersicht und Entwicklung der Rauchgasreinigungstechnologien**
- 3 Potentiale und Grenzen der trockenen Verfahren**
- 4 Übertragbarkeit der Erfahrungen**
- 5 Zusammenfassung**
- 6 Literatur**

1 Einleitung

In Anbetracht dessen, dass die auf der Erde vorkommenden fossilen Energieträger Kohle, Erdgas und Erdöl endlich sind und die damit in Verbindung stehenden Klimabeeinflussungen aufgrund der CO₂-Emissionen immer deutlicher zum Ausdruck kommen, wächst der Bedarf an optimierter und rationeller Energieerzeugung.

Unter den so genannten regenerativen Energien wird dem Einsatz von Biomasse eines der größten Potentiale zugesprochen. Insbesondere die dezentrale Energieversorgung sowohl im kommunalen als auch im industriellen Bereich bieten hier vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Der Begriff Biomasse ist sehr weitreichend und umschließt von Speiseabfällen über Hühnermist bis Altholz alles. In Abhängigkeit der Art und Zusammensetzung des Einsatzstoffes ergeben sich die entsprechenden Anforderungen an die einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte und somit an die notwendigen Rauchgasreinigungstechnologien. Beim Einsatz von z.B. Altholz der Klasse A IV sind die Grenzwerte der 17. BImSchV, die die Emissionswerte für Müllverbrennungsanlagen regelt, einzuhalten. Obwohl wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, die Grenzwerte sehr anspruchsvoll sind und somit hohe Anforderungen an die entsprechenden Rauchgasreinigungstechniken stellt, wurden die Konzentrationszusammensetzungen bei der Verwendung von Biomasse im Vergleich zum Müll teilweise unterschätzt.

Die folgende Ausarbeitung soll einen Überblick zu den Entwicklungen und der zur Verfügung stehenden Rauchgasreinigungstechniken sowie eine Übertragbarkeit der Erfahrungen aus der Müllverbrennung auf die Anwendung bei Biomasseverbrennungsanlagen geben.

Tabelle 1: Entwicklung und aktueller Stand der zulässigen Emissionsgrenzwerte

Schadstoff	Einheit	TA Luft	TA Luft	17. BImSchV*		EG Richtlinie		13. BImSchV	TA Luft
		Fassung 1974	Fassung 1986	Fassung 2003		2000		Fassung 2004	Fassung 2002
		allg. Anforderungen	allg. Anforderungen	TMW	HMW	TMW	HMW	TMW	allg. Anforderungen
Staub	[mg/m ³]	100	30	10	30	10	30	20	20
Gesamtkohlenstoff (TOC)	[mg/m ³]	-	20	10	20	10	20	-	50
Chlorwasserstoff (HCl)	[mg/m ³]	100	50	10	60	10	60	-	30
Flourwasserstoff (HF)	[mg/m ³]	5	2	1	4	1	4	-	3
Kohlenmonoxid (CO)	[mg/m ³]	1000	100	50	100	50	-	150***	150
Schwefeldioxid (SO ₂)	[mg/m ³]	-	100	50	200	50	200	850***	350
Stickoxide (NO _x)	[mg/m ³]	-	500	200	400	200**	400	400***	350
Dioxine und Furane	[mg/m ³]	-	-	0,1		0,1		0,1	-
<i>Schwermetalle</i>									
Quecksilber (Hg)	[mg/m ³]	-	-	0,03	0,05	0,05 – 0,1		0,03	0,05
Klasse I	[mg/m ³]	20****	0,2	0,05	-	0,05 – 0,1		0,05	0,05
Klasse II	[mg/m ³]	50****	1,0	0,5		0,05 – 1		0,5	0,5
Klasse III	[mg/m ³]	75****	5,0	0,05		-	-	0,05	1

* bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol%

** Für Verbrennungsanlagen mit einer Nennkapazität von mehr als 6 t/h oder neue Verbrennungsanlagen

*** bei einer Feuerungswärmeleistung von 50 – 100 MW

**** bezogen auf alte Klasseneinteilung

Schwermetalle Klasse I: Σ Cd / Ti

Schwermetalle Klasse II: Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Mn, V, Sn

Schwermetalle Klasse III: Σ As, Benzoapyren, Cd, Co (aq), Cr (IV)

TMW – Tagesmittelwert

HMW – Halbstundenmittelwert

2 Übersicht und Entwicklung der Rauchgasreinigungstechnologien

Die in der Vergangenheit stetig gestiegene Belastung unserer Luft mit Schadstoffen hat den Gesetzgeber gezwungen immer wieder niedrigere Emissionsgrenzwerte zu erlassen und diese durch die Anbindung an den Stand der Technik fortlaufend zu verschärfen. So wurden innerhalb von wenigen Jahren z.B. der Grenzwert für HCl bei Müllverbrennungsanlagen um eine Zehnerpotenz von 100 mg/m^3 auf 10 mg/m^3 reduziert. Aber auch die Grenzwerte vieler anderer Schadstoff insbesondere die der Schwermetalle und Dioxine wurden verschärft bzw. neu definiert. Dies führte zu einer rasanten Entwicklung der einzelnen Verfahren, die zum Teil an bestehenden Großanlagen durchgeführt werden musste. Zum Leidwesen der Anlagenbetreiber und Anlagenbauern wurden so auf sehr kostspielige Weise Erfahrungen gesammelt.

Ausgehend von zum Teil reinen Entstaubungsanlagen in Form von einem Elektrofilter(E-Filter) oder einfachen Trockensorptionsanlagen, bestehend aus einer trockenen Kalkeindüsung vor der Entstaubungsstufe mussten die Emissionen um ein Vielfaches reduziert werden.

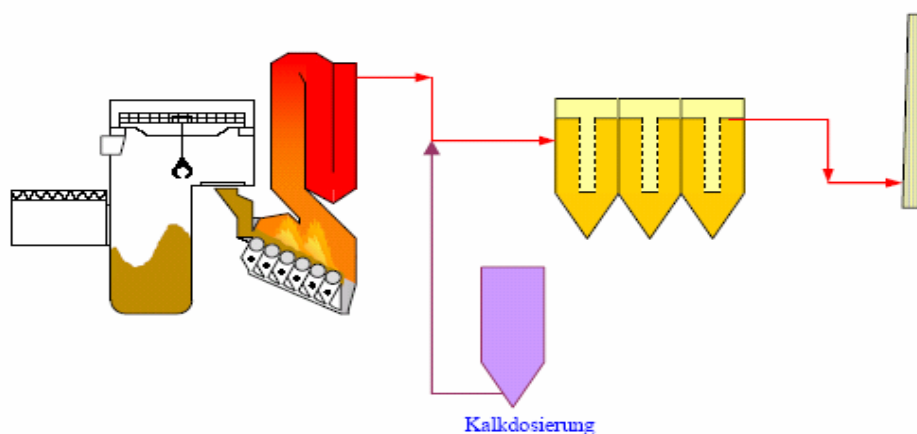


Abb.1: Stand der Rauchgasreinigung TA-Luft 1974

Zur Einhaltung der in der TA-Luft 1986 verschärften Grenzwerte wurde bei den meisten Anlagen entweder ein zweistufiger Wäscher oder ein Sprühabsorptionsverfahren (Kalkmilcheindüsung) zur verbesserten Abscheidung der sauren Schadgasbestandteile HCl, HF und SO_2 nachgerüstet. Bei der nassen Rauchgasreinigung wurden die sauren Schadgase durch Natronlauge oder

Calciumhydroxid neutralisiert und nach einer Abwasseraufbereitung die löslichen Salze wie Natriumchlorid bzw. Calciumchlorid in den Vorfluter abgeleitet, während die Sulfate und Fluoride als weitgehend unlösliche Calciumsalze zusammen mit den als Hydroxid gefällten Schwermetallen als Feststoff (Schlamm) deponiert werden mussten.

Die darauf folgende Forderung bestand in dem Verbot die behandelten Abwässer aus der nassen Rauchgasreinigung in den Vorfluter einleiten zu dürfen. Das bedeutete, dass die Abwässer in irgendeiner Form eingedampft werden mussten. Sehr häufig nutzte man hierfür die Energie der Rauchgase indem die Abwässer nach einer Neutralisation und Schwermetallfällung in einem Sprühtrockner, der direkt nach dem Kessel installiert war, eingedampft wurden. Die zurückgebliebenen Reaktionssalze wurden dann in dem nachgeschalteten Entstauber (E-Filter bzw. Gewebefilter) trocken abgeschieden.

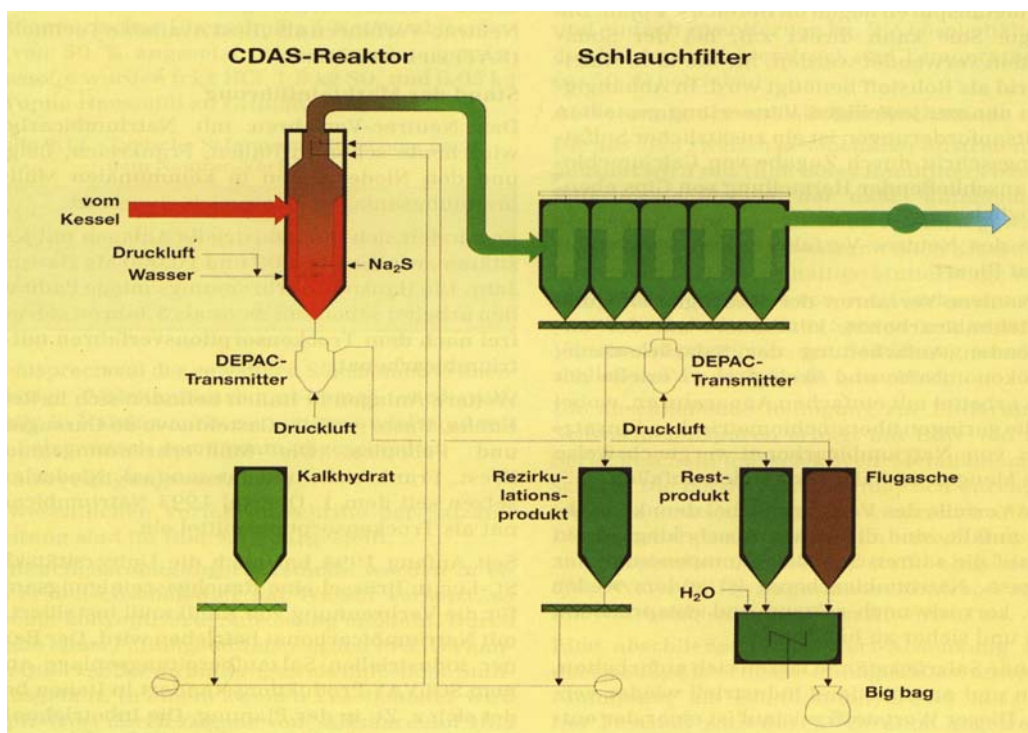


Abb.2: konditionierte Trockensorption gemäß den Anforderungen der TA-Luft 1986 [2]

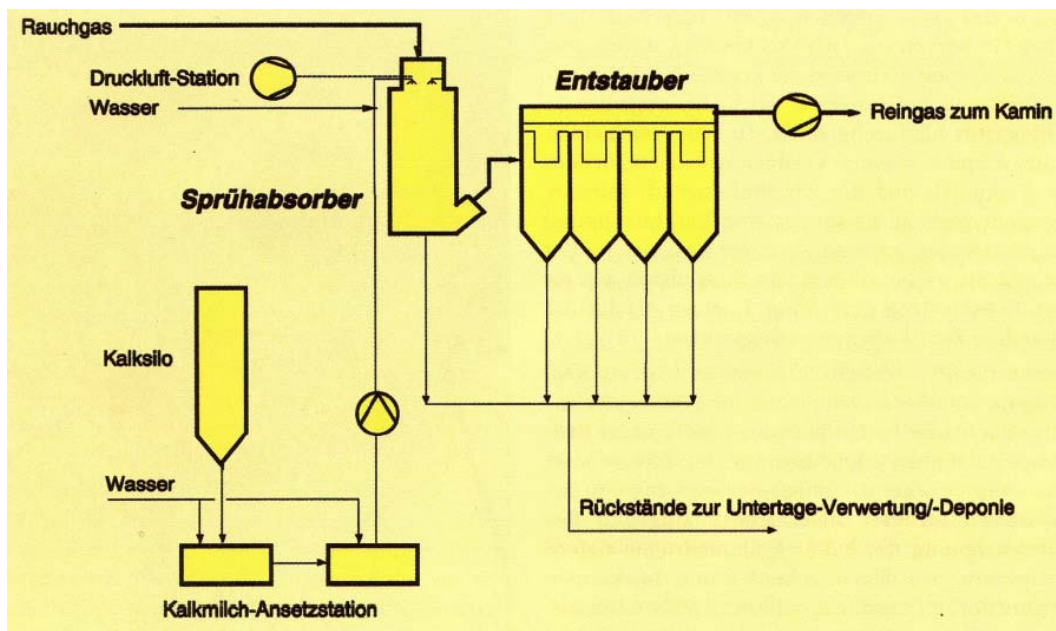


Abb.3: Sprühabsorption gemäß den Anforderungen der TA-Luft 1986 [2]

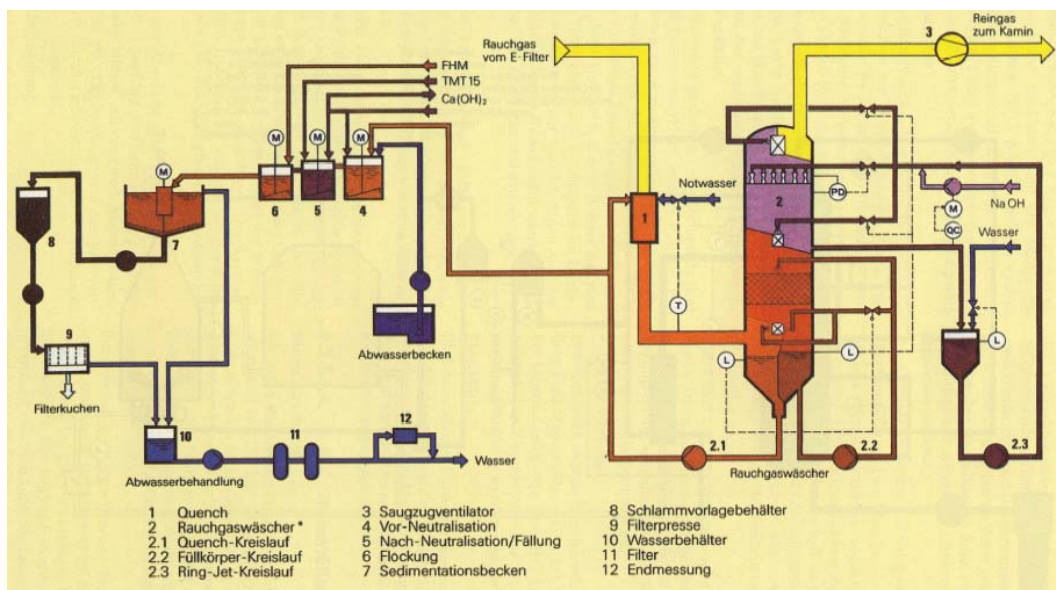


Abb.4: Nasswäscher gemäß den Anforderungen der TA-Luft 1986 [2]

Neben den steigenden Anforderungen an die Abscheideleistung kam im Rahmen des Verwertungsgebotes der Reststoffe die Forderung der Gewinnung von

Wertstoffen aus der Rauchgasreinigung hinzu. Hier hatten die Verfahren, die eine selektive Abscheidung ermöglichen, d.h. mehrstufige nasse Verfahren, Vorteile gegenüber den konditionierten Trockensorptionsverfahren.

In [3] wird das HCl-Gips-Verfahren beschrieben, bei dem der Chlorwasserstoff in einem mehrstufigen Vorwäscher mit Wasser zu verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. In dieser Stufe werden auch der restliche Flugstaub, gasförmige Schwermetalle und Fluorwasserstoff nahezu vollständig ausgewaschen. Die verunreinigte Lösung wird kontinuierlich abgezogen und einer Destillations- bzw. Rektifikationsanlage zugeleitet. In der Destillationsanlage wird die verdünnte und verschmutzte Salzsäure gereinigt und zu einer 20%igen bzw. 30%igen Salzsäure aufkonzentriert. Die Schwermetalle verbleiben im Sumpf der Destillation und können von dort in konzentrierter Form ausgeschleust werden.

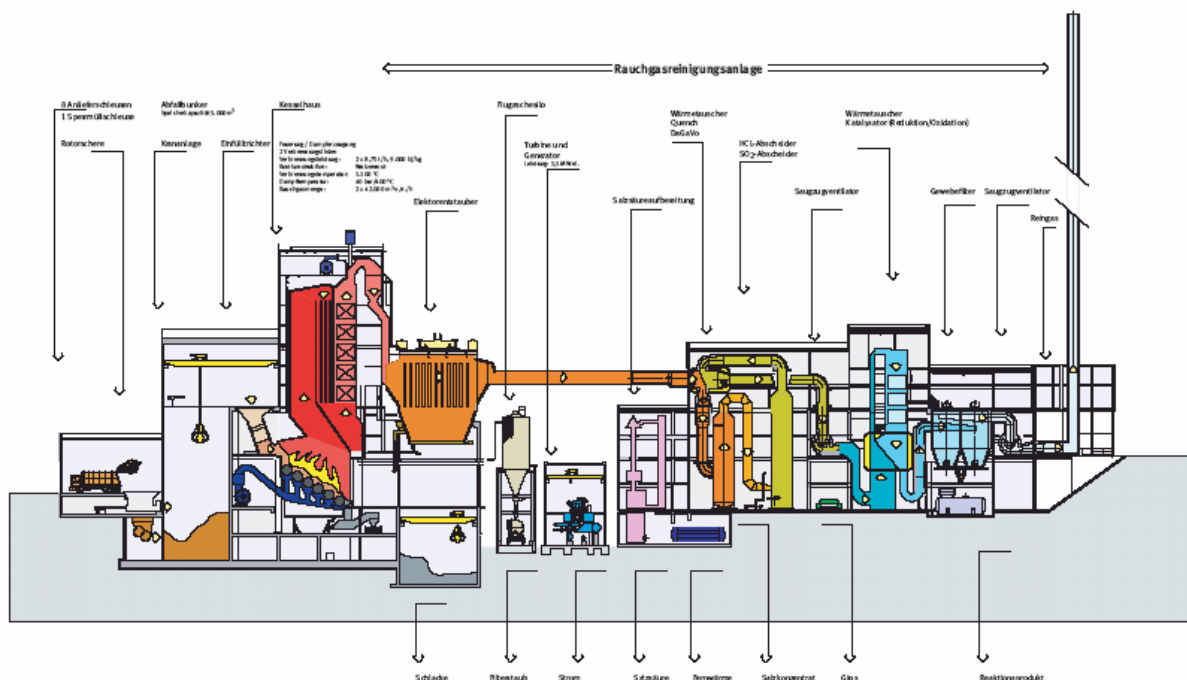


Abb.5: HCl-Gips-Verfahren des MKW Kiel [4]

In einer zweiten Wäscherstufe wird das noch in dem Rauchgas vorhandene SO_2 mit Calciumcarbonat (CaCO_3) zu Gips umgesetzt. Aufgrund der mehrstufigen Vorwäsche kann man sehr gute Gipsqualitäten erreichen.

Statt zu Gips kann das SO_2 auch mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zu einer etwa 50%igen Schwefelsäure umgesetzt werden.

Nur drei Jahre nach in Kraft treten der TA-Luft 86 wurde am 5. April 1989 der Entwurf der 17. BImSchV veröffentlicht, in der die Grenzwerte zum Teil noch mal um ein Vielfaches reduziert wurden. Erstmals wurde in dieser Verordnung über

die Verbrennung von Abfällen ein Emissionsgrenzwert für Stickoxide(NO_x) und für Dioxin/Furane(PCDD/PCDF) festgeschrieben. Das bedeutete, dass viele Müllverbrennungsanlagen um eine Adsorptionsstufe in Form eines Festbettfilters oder Flugstromadsorbers mit A-Kohle bzw. Herdofenkoks und einer Entstickungsanlage erweitert wurden. Für die Entstickung gab es im Wesentlichen zwei Verfahren. Zum einen das SNCR-Verfahren (selective non catalytic reduction) bei dem Harnstoff oder Ammoniak in den Feuerraum eingedüst wurde und zum zweiten das SCR-Verfahren (selective catalytic reduction) unter Verwendung eines Katalysators. Beide Verfahren basieren auf der Reduktion der Stickoxide mit Ammoniak(NH_3) zu Luftstickstoff und Wasserdampf.

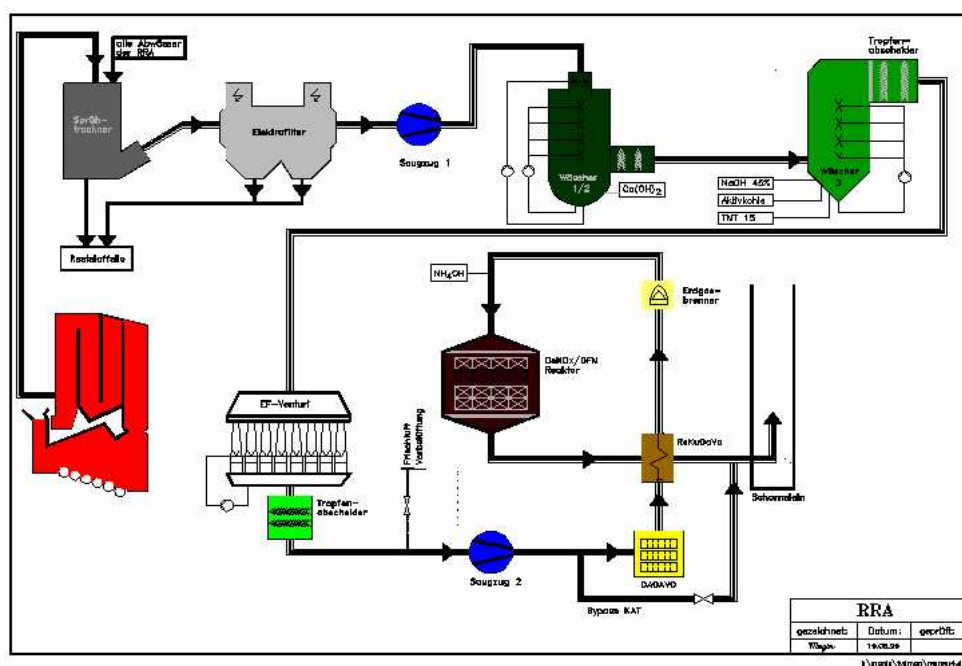


Abb.6: Beispiel einer Rauchgasreinigungsanlage gemäß der 17.BImSchV [5]

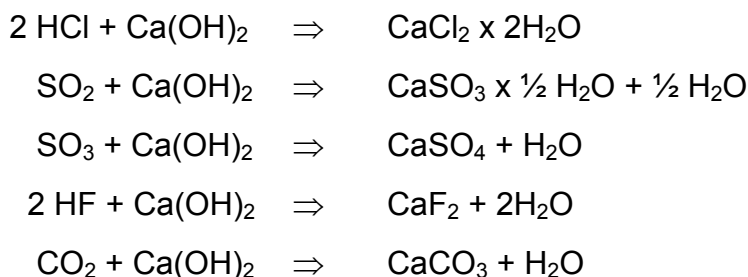
Nach der Umsetzung der 17.BImSchV 1996 wurden die neu installierten bzw. erneuerten/optimierten Rauchgasreinigungsverfahren durch einen einfachen und kostengünstigen Aufbau geprägt. Das hatte zur Folge, dass die weiterentwickelten trockenen Verfahren eine gewisse Renaissance erlebten.

3 Potentiale und Grenzen der trockenen Verfahren

Bei den trockenen Verfahren kann zwischen den mit kalkhaltigen Additiven oder auf einem sodahaltigen Additiv (NaHCO_3) basierend arbeitenden Verfahren unterschieden werden. Letzteres arbeitet mit wesentlich kleineren Stöchiometrien, also kleinerem Additivüberschuss, was auch zu geringeren Reststoffmengen führt, jedoch wesentlich teurer gegenüber den kalkhaltigen Additiven ist.

Für die trockene Rauchgasreinigung ist ohnehin das am häufigsten verwendete Sorbens gelöschter Kalk (Ca(OH)_2) bzw. ein Gemisch aus Kalk mit kohlenstoffhaltigen und mineralischen Bestandteilen.

Grundsätzlich können für die Reaktion der Schadgaskomponenten mit Calciumhydroxid folgende Bruttoreaktionsgleichungen genannt werden.



Üblicherweise lassen Bruttoreaktionsgleichungen und thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen keine Aussage über die Reaktivität der einzelnen Schadgaskomponenten zu. Die Reaktivität der betreffenden Schadgaskomponenten gegenüber Kalkadditiven lässt sich wie folgt einteilen:

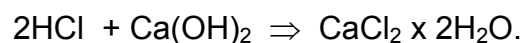


Da über die Massenverteilung die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen eines Adsorbensteilchen mit CO_2 viel größer ist als die eines HCl -Moleküls, lässt das, trotz der schlechteren Reaktivität von CO_2 , zunächst auf eine große Bildung von Calciumcarbonat (CaCO_3) schließen.

Betrachtet man jedoch die üblichen Reststoffzusammensetzungen, so stellt man fest, dass nur ca. 10 - 15 Gew. % als CaCO_3 vorliegen.

Die Erklärung ist darin zu suchen, dass zunächst über die Massenverteilung ein nicht unerheblicher Anteil an CaCO_3 gebildet wird, der jedoch in Anwesenheit von HCl , was in dem Fall die stärkere Säure darstellt, eine Decarbonatisierung auslöst und das gebundene CO_2 wieder freisetzt.

Der Chlorwasserstoff reagiert mit Calciumhydroxid zu Calciumchlorid, was in dem der konditionierten Trockensorption üblichen Temperaturbereichs von $130\text{-}150^\circ\text{C}$ als Dihydrat vorliegt



Die HCl -Einbindung verläuft gegenüber der SO_2 -Einbindung energetisch bevorzugt, da die Aktivierungsenergie für die Reaktion im Niedertemperaturbereich gegenüber SO_2 niedriger ist.

Die Abscheidung von HF stellt aufgrund der hohen Reaktivität keine Schwierigkeit dar und wird deshalb nicht näher betrachtet.

Generell spielt für die Abscheidung saurer Schadgase (HCl , SO_2 , HF), mit Ausnahme von SO_3 , die Lösungsgeschwindigkeit in wässrigem Medium eine entscheidende Rolle, auch bei trockener Additivzugabe.

Denn der stets vorhandene Wasserdampf im Rauchgas bildet eine Hydrathülle um die Feststoffpartikel, wodurch die Reaktionskinetik gegenüber reiner Trockensorption außerordentlich begünstigt wird. Das bedeutet, dass Adsorptions- und Absorptionsvorgänge nebeneinander ablaufen. Dabei begünstigt die Hydrathülle den Stoffübergang Gas-/Partikeloberfläche und die Porendiffusion durch gewisse Löseeffekte, die im molekularen Bereich schnelle Ionenreaktionen ermöglichen. Aus diesem Grund spielt insbesondere für hohe SO_2 -Abscheideleistungen das Vorhandensein von HCl , respektive CaCl_2 , eine große Rolle, da man zur Ausbildung der Hydrathülle sich die hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids zu Nutzen macht.

Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 7 sehr gut verdeutlicht. Man kann erkennen, dass sehr große Mengen an freiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht zu einer Verbesserung der SO_2 -Abscheidung beitragen. Liegt jedoch der Chloridgehalt in einem Bereich zwischen 14 - 20 Gew.-%, bei niedrigen Mengen an freiem

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, ist eine wesentlich bessere SO_2 -Abscheidung feststellbar. Es handelt sich hier um Messergebnisse der ITU von der Sondermüllverbrennungsanlage (SVA) Schöneiche.

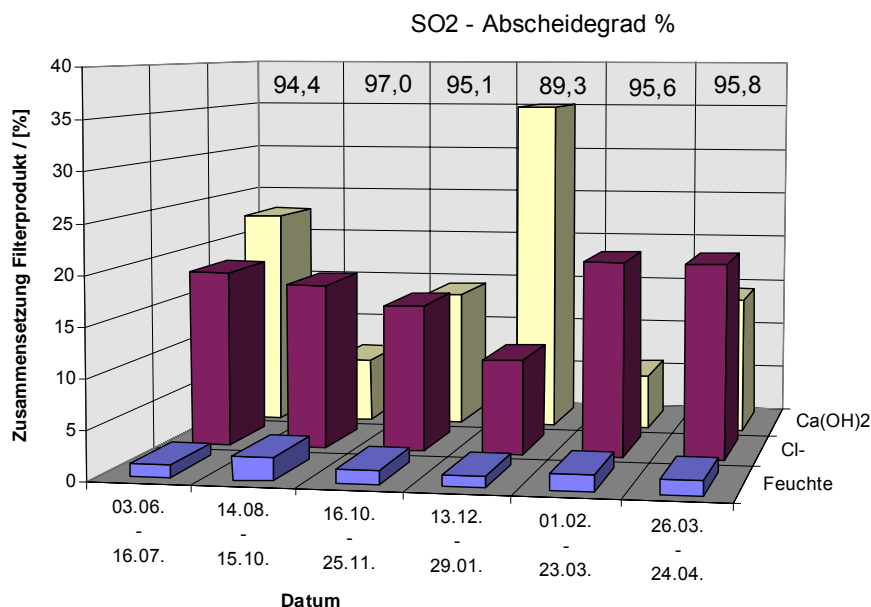


Abb. 7: Reststoffzusammensetzung SVA Schöneiche, Messergebnisse ITU, 03.06.91 - 24.04.92 [6]

Grundsätzlich wird die Abscheideleistung und die dabei benötigte Additivmenge respektive Reststoffmenge durch folgende Faktoren beeinflusst.

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

Da sich Calciumhydroxid für die konditionierte Trockensorption als effektives und wirtschaftliches Additiv bewährt hat und der Brennstoff Müll als solches sich nicht beeinflussen lässt, bieten die ersten beiden Faktoren keine Freiheitsgrade. Aus diesem Grund besteht nur die Möglichkeit über die Temperatur und Feuchtigkeit - sprich relative Feuchtigkeit - sowie die sich dabei einstellende

Reststofffeuchtigkeit und die Kontaktmöglichkeit der Reaktionspartner, die Abscheideleistung und den Kalkverbrauch zu beeinflussen.

Für den Feuchtigkeitsgehalt der Reststoffe aus der Schadgasabscheidung mit Kalk spielt das bei der Reaktion mit HCl gebildete CaCl_2 die Schlüsselrolle, weil

sowohl seine festen Hydrate als auch die Lösungen bis hin zu hohen Verdünnungsgraden hygroskopisch sind. Wie in Abbildung 8 dargestellt, ist jedem Parameter aus Temperatur und Wasserdampf eine ganz bestimmte Mischung von CaCl_2 und gebundenem sowie freiem, flüssigem Wasser zugeordnet. Für den für Müllverbrennungsanlagen üblichen Temperaturbereich liegt das CaCl_2 als Mischung aus Mono- und Dihydrat vor.

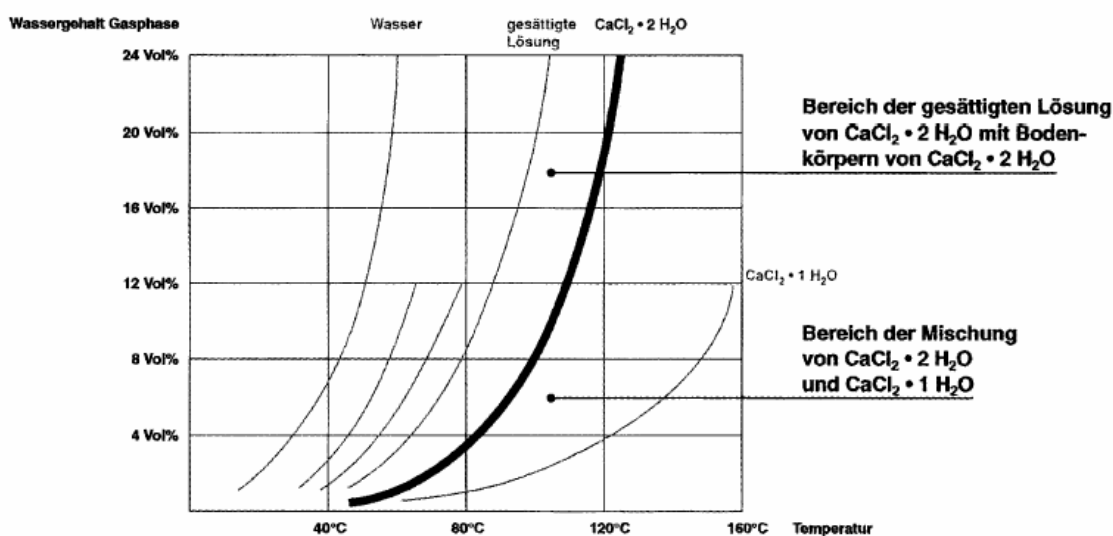


Abb. 8: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ [6]

Um möglichst gut die hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids, in diesem Fall des Dihydrates ($\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), zur Ausbildung der Hydrathülle zu nutzen, besteht die Notwendigkeit, so dicht wie möglich an die Dissoziationsdruckkurve von $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ heranzufahren. Hierbei besteht die Gefahr, dass im realen Anlagenbetrieb aufgrund von partiellen Temperatursenken ein Unterschreiten dieser Kurve zur Vernässung des Reaktionsproduktes führt. Das bedeutet, dass beim Unterschreiten dieser Kurve das $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ sich mit freier Feuchte umgibt und somit zu Verklebungen und Anbackungen in den

reaktionsproduktführenden Anlagenteilen führt. Die Anbackungen können dann oft nur bergmännisch wieder entfernt werden.

Aus diesem Grund ist darauf zu achten, dass bei der Auslegung und dem Betrieb solcher Anlagen immer eine Mindesttemperatur in Abhängigkeit der Rauchgasfeuchte eingehalten wird.

Aus dieser Kenntnis heraus wurde Anfang der 90iger Jahre eine Feuchteregelung entwickelt. Mit dieser Regelung werden aufgrund der ermittelten Eintrittsbedingungen (Feuchte, Temperatur) über die Konditionierung und einem fest eingestellten Abstand zur $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Dissozitionsdruckkurve die Betriebstemperatur eingestellt. Dieser Abstand wiederum entspricht einer ganz bestimmten relativen Feuchte.

Des Weiteren fand man heraus, dass für eine effektive SO_2 -Abscheidung eine Mindestkonzentration an Chlor in dem Reaktionsprodukt notwendig ist (vgl. Abb. 7). Das führte zur Entwicklung eines Regelalgorithmus mit dem unter Berücksichtigung verschiedenen Prozessgrößen eine konstante Chloridkonzentration im Reaktionsprodukt eingestellt werden kann.

Beide Regelungen sind in ihrer Anwendung durch Patente geschützt.

Durch die Rezirkulation des Reaktionsproduktes wurde die Ausnutzung des Kalkhydrates gesteigert und somit die Stöchiometrie weiter gesenkt. Ebenso wurde die Vermischung und Verteilung des Absorbens im Rauchgas und die Weiterentwicklung des Staubabscheiders "Gewebefilter" zu einem Sorptionsfilter verbessert.

Durch die optimale Ausnutzung und Gestaltung der o. g. Freiheitsgrade ist man heute in der Lage, Stöchiometrien deutlich unter 2, bei sicherer Einhaltung der Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV., zu fahren.

Für die konditionierte Trockensorption gibt es verschiedene Verfahrensvarianten, die sich in erster Linie in ihrer Form der Konditionierung unterscheiden was in ihrer zeitlichen Entwicklung begründet ist.

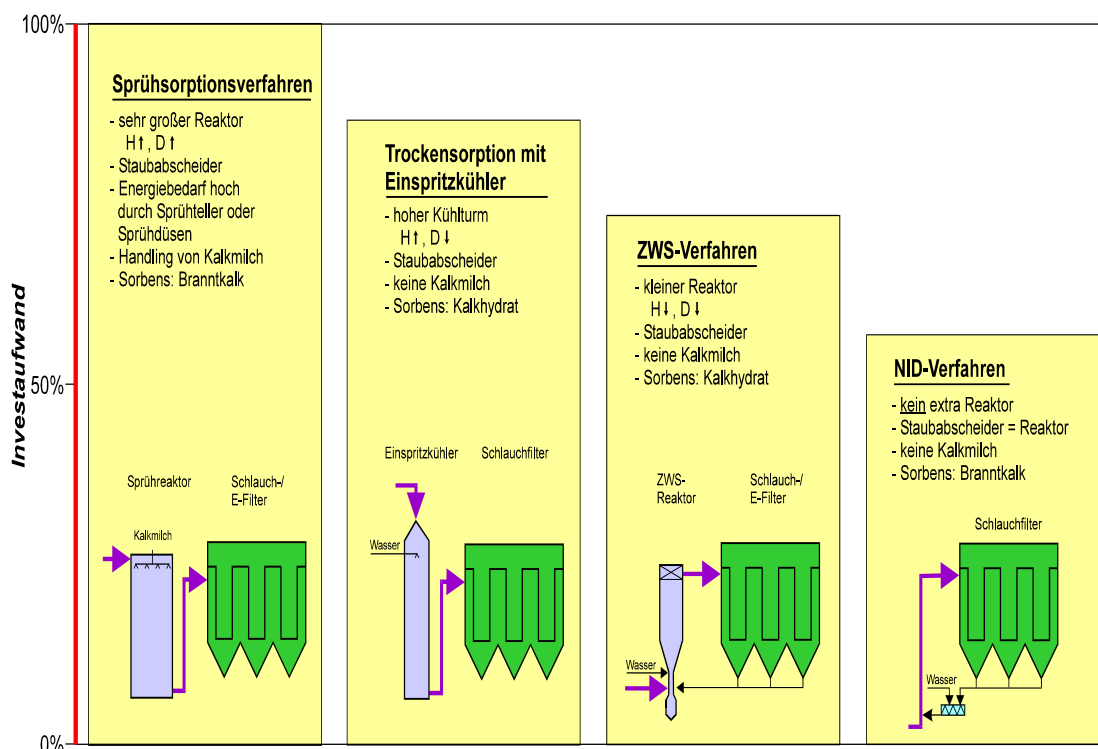


Abb. 9: Technische Entwicklungsstufen der konditionierten Trockensorption [7]

Bei allen Verfahrensvarianten werden die für die Schadgasabsorption notwendigen Bedingungen (Feuchte, Temperatur) durch Zugabe von Wasser in das Abgas eingestellt.

Im Falle der Sprühabsorption wird das Wasser gemeinsam mit dem Sorbens ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in Form einer Suspension (10-35% Feststoffgehalt) in einen Reaktor mit Zweistoffdüsen oder einem Rotationszerstäuber eingedüst. Die dabei entstehenden relativ großen Tropfen und die Notwendigkeit der Trocknung der in der Suspension enthaltenen Feststoffpartikeln verlangen eine große Verdampfungsstrecke. Daraus resultiert der in der Höhe und dem Durchmesser relativ große Reaktor.

Die Variante mit Einspritzkühler unterscheidet sich zu der Sprühabsorption in der Weise, dass das Wasser und das Absorbens getrennt in den Rauchgasstrom eingedüst werden. Da hier keine Feststoffpartikel getrocknet werden müssen, sondern eine reine Verdampfungskühlung erfolgt, kann ein relativ schlanker Verdampfungskühler, wie man ihn aus der Zementindustrie kennt, verwendet werden.

Um Wettbewerbsvorteile zu erlangen sowie einem stetig wachsenden Kostendrucks wurden die Verfahren Weiterentwickelt hin zu noch kompakteren Bauarten.

So wird z.B. bei der zirkulierenden Wirbelschicht(ZWS) das für die Abkühlung notwendige Wasser in den mit Calciumhydroxid arbeitenden Wirbelschichtreaktor eingedüst. Ein weiterer wesentlicher Verfahrensvorteil, ähnlich auch beim NID-Verfahren ist die große Rezirkulationsmenge, die sich positiv auf die Schadgasabscheidung auswirkt.

Im Gegensatz zur ZWS wird beim NID-Verfahren außerhalb des Abgas-Kanals der rezirkulierte Teil des Reaktionsprodukts nur soweit befeuchtet, dass der Staub noch frei fließend, also scheinbar trocken bleibt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 10 dargestellt.

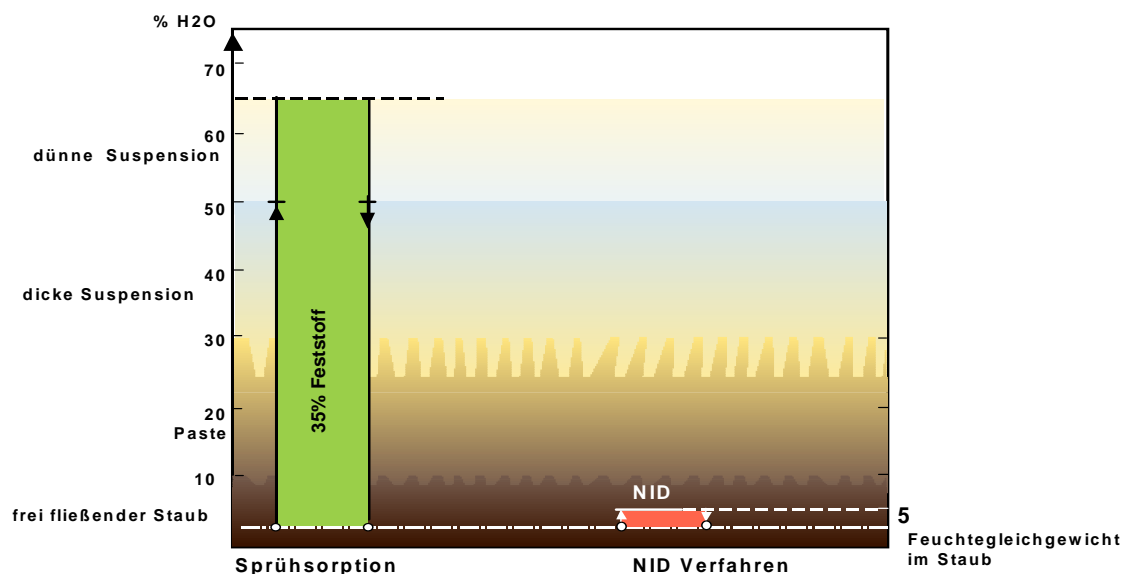


Abb. 10: Vergleich der Sorbensfeuchten bei einer Sprühsorption und NID [7]

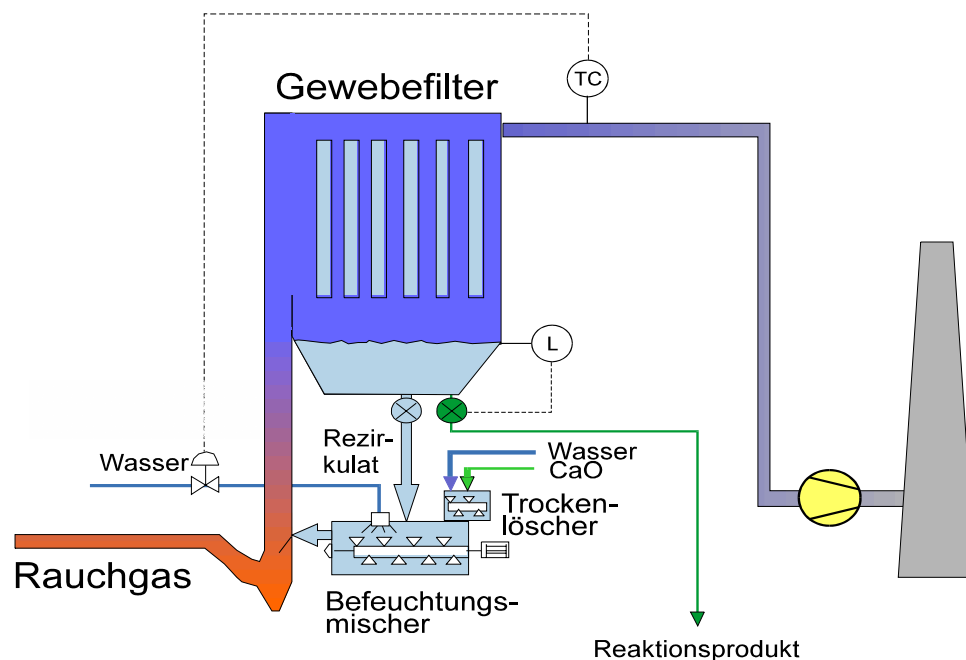


Abb. 11: NID – Arbeitsprinzip [7]

Da die zur Gaskühlung notwendige Wassermenge gleich bleibt, muss dementsprechend die Menge an rezirkuliertem Material erhöht werden.

Das NID-Arbeitsprinzip ist aus Abbildung 10 ersichtlich.

Im Befeuchtungsmischer wird das Wasser über Düsen im Mischer verteilt und durch die Mischerelemente gleichmäßig mit dem Rezirkulat vermischt. Es entsteht auf den Feststoffteilchen ein dünner Wasserfilm mit einer mittleren Dicke $< 0,05 \mu\text{m}$.

Dieser sehr dünne Wasserfilm ist auch dafür verantwortlich, dass für die Wasserverdampfung kein eigentlicher Reaktor mehr notwendig ist. Der Mischer ist direkt an den aufsteigenden Rauchgaskanal angeflanscht. Das Abgas nimmt den Staub mit und kühlt sich dabei unmittelbar auf die gewünschte Reaktionstemperatur ab. Das in Form eines dünnen Films vorliegende Wasser verdampft sehr schnell, was auch zur Folge hat, dass es die gefürchteten Anbackungen, die man aus der Anwendung der Sprühabsorption nicht gibt. Das Frischsorbens (Brantkalk(CaO) oder Kalkhydrat) wird direkt dem Befeuchtungsmischer zudosiert. Beim üblicherweise eingesetzten Brantkalk ist im Befeuchtungsmischer zusätzlich ein kleiner Brantkalktrockenlöscher integriert. Das bedeutet, dass die Löschung des CaO nicht extern sondern intern

im System erfolgt. Interessant ist dabei, dass das auf diese Weise erzeugte Kalkhydrat eine BET-Oberfläche (Maß für die Reaktivität) von ca. 30 m²/g besitzt, also höher ist als das üblich am Markt erhältliche Normalhydrat mit ca. 15 – 18 m²/g.

Die NID-Technik stellt somit das bisherige Ende einer Entwicklung von der Sprühabsorption über die Sorption mit Einspritzkühler, zirkulierende Wirbelschicht zum NID dar. Diese Entwicklung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor immer kleiner wurde.

Ein weiteres Verfahren, das die Verfahrensphilosophie der Befeuchtung des rezirkulierten Reaktionsproduktes in Teilen berücksichtigt ist das Kugel-Rotor Umlenkverfahren mit Befeuchtungsmischer (Fabr. Lühr-Filter). Da bei diesem Verfahren nicht die großen Mengen an „Filterstaub“ im Vergleich zum NID-Verfahren rezirkuliert werden, ist eine maximale Abkühlung des Rauchgasgases über den Befeuchtungsmischer von nur ca. 20°C möglich. Die Vorteile einer schnellen Ionenreaktion (wie bereits zuvor beschrieben) werden jedoch durch die Ausbildung einer Hydrathülle auf den rezirkulierten Partikeln auch hier für eine effiziente Schadgasabscheidung genutzt.

4 Übertragbarkeit der Erfahrungen

Die neu installierten und derzeitig geplanten Rauchgasreinigungsverfahren sowohl im Bereich der Müllverbrennung als auch für die Biomasseverbrennung sind durch einen einfachen und kostengünstigen Aufbau geprägt. Das wird durch die Anwendung der Trockensorption bzw. konditionierte Trockensorption sichergestellt.

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, besitzt die Trockensorption große Potentiale jedoch nur unter Berücksichtigung bestimmter Parameter die dann wiederum eine definierte Betriebsweise erfordern.

In der Vergangenheit hat sich gezeigt, dass gerade einige dieser Parameter im Vergleich Müllverbrennung – Biomasseverbrennung erhebliche Unterschiede aufweisen und demzufolge zu Problemen führen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Müll- und der Biomasseverbrennung besteht in der Rauchgaszusammensetzung. In Tabelle 2 sind beispielhaft je eine typische Rauchgaszusammensetzung für Müll- und Biomasse(Altholz)-verbrennung gegenüber gestellt.

Parameter	Einheit	Müllverbrennung	Biomasseverbrennung (Altholz)
Stickstoff N ₂	Vol. %	65	69
Sauerstoff O ₂	Vol. %	9	7,6
Wasser H ₂ O	Vol. %	18	13
Kohlendioxid CO ₂	Vol. %	8	10,4
Chlorwasserstoff HCl	mg/m ³ i.N.tr.	1500	220
Schwefeloxid SO _x	mg/m ³ i.N.tr.	600	350
Fluorwasserstoff HF	mg/m ³ i.N.tr.	30	12
Stickoxide NO _x	mg/m ³ i.N.tr.	350	200
Staub	mg/m ³ i.N.tr.	1500 – 5000	600 – 1500 ¹⁾

Tabelle 2: typische Rauchgaszusammensetzung bei Müllverbrennungs- und Biomasseverbrennungsanlagen
¹⁾ die Werte gelten nach einem Zyklon, der in der Regel als Funkenschutz eingebaut wird.

Der erste wesentliche Unterschied besteht in dem Wasserdampfgehalt, der in der Regel bei der Müllverbrennung um ca. 40% höher gegenüber der Altholzverbrennung liegt. Das bedeutet, dass wie in Kap. 3 erläutert die Betriebstemperatur in der Trockensorption für eine effiziente Schadgasabscheidung, insbesondere für SO₂ erheblich abgesenkt werden muss. Als Beispiel einer ausgeführten Anlage ist die Altholzverbrennungsanlage Baruth zu nennen.

Die Rauchgasreinigungsanlage ist gemäß Abbildung 12 mit einer konditionierten Trockensorption und einem vorgeschalteten Zyklon ausgerüstet. Das Rauchgas wird in der Quench von ca. 170°C auf 145°C abgekühlt. Als Sorbens wird vor dem Gewebefilter ein hochreaktives Calciumhydroxid mit einer spez. Oberfläche von

ca. 40 m²/g sowie Herdofenkoks(HOK) zur Dioxin und Schwermetallabscheidung trocken eingeblasen.

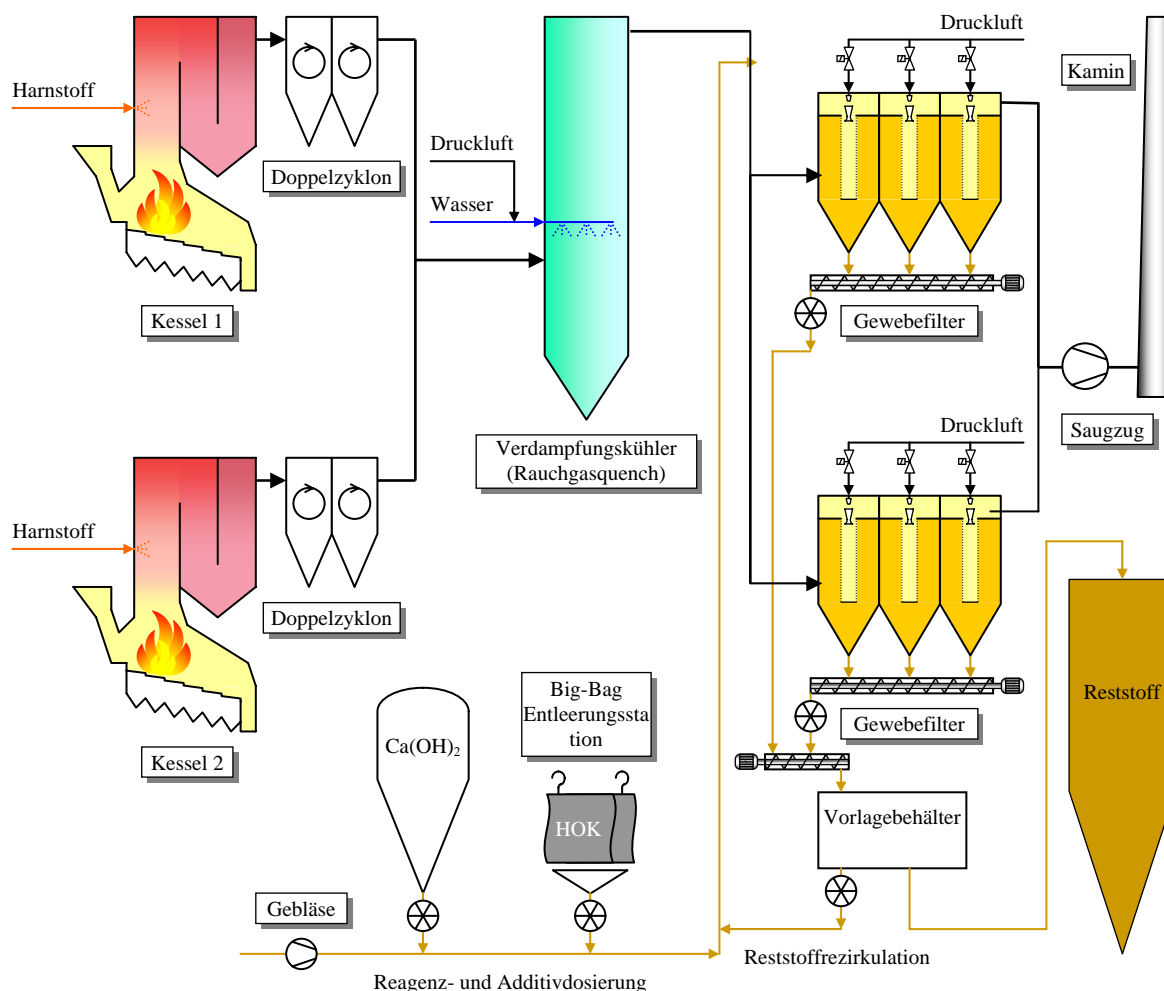


Abb. 12: Aufbau der Rauchgasreinigung der Altholzverbrennungsanlage Baruth

Betrachtet man den Feuchtegehalt des Rauchgases nach der Verdampfungskühlung von 170 auf 145°C, so ergibt sich lediglich eine absolute Feuchte von ca. 14,6 Vol.-% H₂O bzw. eine relative Feuchte von etwa 3,4%. Durch die geringe HCl-Konzentration im Rauchgas ergibt sich außerdem ein ungünstiges Schwefel/Chlor-Verhältnis, was die Bildung von hygroskopischem CaCl₂ an den Kalkhydratpartikeln nachteilig beeinflusst. Deswegen ist die SO₂-Abscheidung unter diesen Bedingungen sehr schwierig, was dazu geführt hat, dass es selbst bei SO₂-Rohgaskonzentrationen von lediglich 350 mg/m³ der

Emissionsgrenzwert von 50 mg/m^3 nur durch einen extrem hohen Kalkverbrauch eingehalten werden konnte.

Untersuchungen und Betriebserfahrungen haben gezeigt, dass bei der Trockensorption mit Kalkhydrat ein Zusammenhang zwischen dem Abstand des Betriebspunktes (mit den Parametern Temperatur und Rauchgasfeuchte) zur

Dissoziationsdruckkurve von Calciumchlorid-dihydrat (die nachfolgend zur Vereinfachung als *Dihydrat-Kurve* bezeichnet wird) und der Effektivität der SO_2 -Abscheidung besteht:

Verringert man den Abstand des Betriebspunktes zur Dihydrat-Kurve (siehe Abb.8) durch eine intensivere Rauchgaskühlung, so verbessert sich infolgedessen der SO_2 -Abscheidegrad. Um Korrosionsprobleme durch Anbackungen von CaCl_2 im Rauchgasweg zu vermeiden, ist ein Temperaturabstand von 10 bis 20 K zwischen dem Betriebspunkt und der Dihydrat-Kurve erforderlich.

In der Anlage Baruth beträgt der Temperaturabstand zwischen der Dissoziationsdruckkurve von Calciumchlorid-dihydrat und dem aktuellen Betriebspunkt des Rauchgases (Temperatur: $t = 145^\circ\text{C}$, absolute Feuchte: $F_{i,N} = 14,6 \text{ Vol.-% H}_2\text{O}$ und relative Feuchte: $\varphi = 3,4\%$) jedoch ca. 33 K. Damit ist der Temperaturabstand um ca. 10 bis 20 K zu hoch, was die Hauptursache für die Problematik bei der SO_2 -Abscheidung ist.

Unter Berücksichtigung der o.g. Fakten kann man daraus schlussfolgern, dass sich durch eine Verringerung des Temperaturabstandes zwischen dem Betriebspunkt und der Dihydrat-Kurve die Effektivität der SO_2 -Abscheidung noch deutlich steigern lässt.

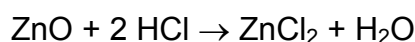
Bei der Analyse des aktuellen Rauchgasreinigungsprozesses im Biomasseheizkraftwerk Baruth können folgende Ergebnisse festgehalten werden:

- Die Rauchgasfeuchte ist mit $14,6 \text{ Vol.-% H}_2\text{O}$ nach der Verdampfungskühlung zu niedrig für eine effektive SO_2 -Abscheidung. Dafür ist vor allem der relativ trockene Brennstoff verantwortlich.
- Die HCl-Konzentration im Rauchgas beträgt lediglich ca. $220 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$, so dass der Anteil von hygroskopischem CaCl_2 im Reaktionsprodukt ebenfalls gering ist.

→ Nach der Verdampfungskühlung von 160 bis 170°C auf 145°C ist der Temperaturabstand zwischen dem Betriebspunkt des Rauchgases und der Dissoziationsdruckkurve von Calciumchlorid-dihydrat um ca. 10 bis 20 K zu hoch. Die Rahmenbedingungen bei dem aktuellen Rauchgasreinigungsprozess sind insgesamt ungünstig für eine effektive SO₂-Abscheidung.

Eine weitere Erfahrung, die man bei der Biomasseverbrennung machen musste ist, dass eine nicht unbeachtliche Menge an Zink in dem Rauchgas vorliegen kann. Gerade das Vorhandensein von Chlor und Zink hat die Bildung von Zinkchlorid zur Folge.

Zinkchlorid bildet sich aus der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Zinkoxid:



Das Zinkoxid entsteht bei der Verbrennung von Zinkdampf mit Sauerstoff der Luft:



Mögliche Quellen der Zinkbelastung sind z.B. verzinkte bzw. feuerverzinkte Metalle (Korrosionsschutz), Farben (Zinkweiß) etc.

Ein Beispiel für derartige Probleme war die Altholzverbrennungsanlage Wolfen (die Anlage wurde inzwischen stillgelegt). In Tabelle 3 ist die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes aus der konditionierten Trockensorption dargestellt. Aufgrund der relativ großen Menge an Zink (im Müllverbrennungsbereich übliche Konzentration ca. 8 mg/kg [2], Seite 502) ist davon auszugehen, dass sich eine entsprechende Menge an Zinkchlorid gebildet hat. Ein Indiz dafür war auch die schnelle Verschmutzung des Kessels, der zum Teil Reisezeiten von nur wenigen Tagen hatte. Das Zinkchlorid ist wie Calciumchlorid sehr hygroskopisch und umgibt sich schon bei höheren Temperaturen mit freier Feuchte, was dann an kühleren Oberflächen (ECO-Rohre) zu Kondensationen und demzufolge zu Anbackungen und Verkrustungen führen kann. Auch in dem Gewebefilter der

konditionierten Trockensorption war ein verändertes Fließverhalten des Staubes gegenüber der Erfahrung aus dem Müllverbrennungsbereich festzustellen.

Stoff	chem. Formel	mg/g TS	Gew.-%
Chlorid	Cl ⁻	62,00	6,20
Sulfit	SO ₃ ⁻	67,50	6,75
Sulfat	SO ₄ ⁻	9,00	0,90
Carbonat	CO ₃ ⁻	335,00	33,50
Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂	0,00	0,00
Fluor	F-		0,08
Inertes			9,06
Zink	Zn		4,20

Tabelle 3: Zusammensetzung des Reaktionsprodukts der konditionierten Trockensorption der Altholzverbrennungsanlage Wolfen

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit das Zinkchlorid durch die Zugabe eines grobkörnigen porösen Hilfsstoffs (z.B. Bimsstein oder Blähton etc.) in den Rauchgasstrom mit folgenden Eigenschaften abzuscheiden:

- gute Wasserspeicherfähigkeit
- geringe Dichte bzw. Schüttdichte (durch Einschluss von Luftblasen sollte die Schwimmfähigkeit des Hilfsstoffes ermöglicht werden)
- chemische Beständigkeit gegen Säuren (vor allem HCl) und Chloride sowie gegen Basen (Kalkhydrat)
- mechanische Belastbarkeit (pneumatischer Transport, Abtrennung durch Sieb, Waschvorgang etc.)
- niedrige Kosten

5 Zusammenfassung

Mit der Weiterentwicklung der Trockensorption bzw. der konditionierten Trockensorption besteht die Möglichkeit sowohl bei der Müllverbrennung als auch bei Biomasseverbrennungsanlagen ein ausreichend leistungsfähiges und kostengünstiges Rauchgasreinigungsverfahren einzusetzen.

Es ist von größter Bedeutung, eine optimale Betriebstemperatur respektive relative Rauchgasfeuchte in Abhängigkeit der Rauchgaszusammensetzung sicherzustellen. Das bedeutet, dass die dafür vorgesehenen Komponenten so ausgelegt sein müssen, dass dies mit einem sicheren Anlagenbetrieb vereinbar ist.

6 Literatur

- [1] Dr. Metschke, J.; Dr. Krüger, J.; Karpf, R.; Siebert, R.: Einstufige konditionierte trockene Rauchgasreinigung. Abfallwirtschafts Journal, 11/1997, S. 17-26
- [2] Thome-Kozmiensky, Karl J.: Thermische Abfallbehandlung; EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1994
- [3] Thome-Kozmiensky, Karl J.: Müllverbrennung und Umwelt 3; EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1989; Salzsäure und Gips (Schwefelsäure) als verwertbare Endprodukte beim KRC-Rauchgasreinigungsverfahren für Müllverbrennungsanlagen – viele Vorteile gegenüber der Salzgewinnung (Kürzinger, K.; Stephan, R.)
- [4] <http://www.mvkiel.de/energie/anlage/index.html>, Müllverbrennungsanlage Kiel GmbH & Co. KG, Stand Nov. 2005
- [5] Karpf, R.; Wradatsch, R.: Umbau einer Rauchgasreinigung unter Berücksichtigung der Gesamtdurchsatzleistung im MHKW Ludwigshafen; VGB Konferenz Thermische Abfallverwertung 2004, Mannheim 11./12. Mai 2004

- [6] Karpf, Rudi; Kirsch, Otmar: Leistungsfähigkeit eines einstufigen trockenen Rauchgasreinigungsverfahrens gekoppelt mit Einstickung ABB System. VDI Seminar 43-59-08, Vereinfachte Hightech – Verbesserte Additivtech Dioxin- und Gesamtemissionsminimierungstechniken mit Betriebserfahrungen; München, 19./20. September 1996
- [7] Eckert, G.; Lochmüller, S.; Karpf, R.; Gottschalk, J.: Erste Betriebserfahrungen mit dem Umbau einer Sprühsorption auf das ABB NID-Verfahren bei der EWAG Nürnberg; VGB PowerTech, 04/2001, S. 72-78



Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH

Heinrich-Neeb-Straße 17

35423 Lich

☎ 06404-658164

☎ 06404-658165

✉ info@ete-a.de