Dipl.-Ing. Rudi Karpf
Dipl.-Ing. Volker Dütge

BESONDERHEIT DER SPRÜHABSORPTION

Bei dem Sprühabsorptionsverfahren erfolgt die Emissionsminderung der gasförmigen Schadstoffe Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeldioxid (SO_2) durch eine *Chemisorption* mit Kalkmilch als basisches Reagenz.

Kalkmilch ist eine Suspension von Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$, Kalkhydrat, gelöschter Kalk, Löschkalk) in Kalkwasser, einer gesättigten Lösung von Kalkhydrat in Wasser. Dabei wird das Kalkhydrat i.d.R. durch einen Löschprozess aus Branntkalk (CaO) mit Wasser vor Ort frisch hergestellt, sodass ein Reagenz mit hoher Reaktivität entsteht und die Betriebsmittelkosten zusätzlich gesenkt werden können.

Die Kalkmilch wird im Sprühabsorber in das Rauchgas gesprüht, wobei der Wasseranteil der Kalkmilch durch die Rauchgaswärme verdampft und das Calciumhydroxid als trockenes Pulver im Rauchgasstrom verbleibt. Daher wird das Verfahren auch als *quasitrockenes Sprühsorptionsverfahren* bezeichnet.

Das Rauchgas wird durch die Abkühlung infolge des Wärmeentzuges bei der Verdampfung des Wasseranteils der Kalkmilch und die damit verbundene Erhöhung der Rauchgasfeuchte konditioniert, um optimale Bedingungen für die Schadstoffabscheidung zu schaffen.

Die Schadstoffabscheidung durch Chemisorption erfolgt hauptsächlich (d.h. zu 80%) in der *Flugstromphase* und nur zu etwa 20% in der *Filtrationsphase* im Gewebefilter, wo die Reaktionsprodukte zusammen mit dem überschüssigen Kalkhydrat, der Flugasche, dem Staub und dem schadstoffbeladenen Adsorbens abgeschieden werden.

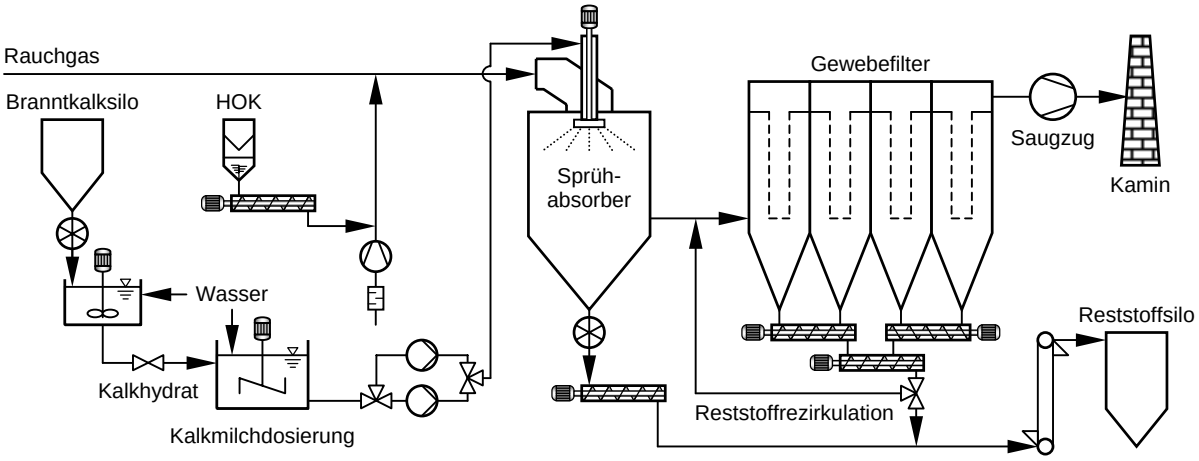

Abb.1 Verfahrensschema einer quasitrockenen Sprühsorption mit integriertem Löschprozess

Die Effektivität der Schadstoffabscheidung wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

1.) Oberflächenstruktur des Sorbens
   → *spezifische Oberfläche:* Stoffaustauschfläche für die chemischen Reaktionen
   → *Porenvolumen:* innere Oberfläche für die Adsorption der Schadstoffmoleküle

2.) chemische Natur des Sorbens und der Schadstoffe
   → *Selektivität:* erhöhte Reaktivität gegenüber bestimmten Schadstoffen
   → *Reaktivität:* stabile Reaktionsprodukte, Stöchiometrie
   → *Thermodynamik* und *Kinetik:* Gleichgewichtslage, Reaktionsgeschwindigkeit

3.) Konzentration bzw. Partialdruck der Schadstoffe
   → *Abscheidegrad* und *Triebkraft:* Differenz zwischen den Rohgas- und Reingaskonzentrationen der Schadstoffe
   → *Thermodynamik* und *Kinetik:* Gleichgewichtskonstante (MWG)

4.) Temperatur
   → *Taupunktabstand:* relative Rauchgasfeuchte und Schwefelsäuretaupunkt
   → *Thermodynamik* und *Kinetik:* Freie Reaktionsenthalpie, Entropiezunahme

5.) Gegenwart anderer Stoffe (z.B. H_2O, $CaCl_2$ etc.)
   → *Rauchgaskonditionierung:* Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte
   → *Hydrathülle:* Ionenbildung in flüssiger Phase erhöht Reaktionsgeschwindigkeit
   → *Reststoffrezirkulation:* Einfluss von $CaCl_2$, SO_2-Beladung von AK bzw. HOK

6.) Verweilzeit der Reagenzpartikel im Rauchgastrom (Reaktionszeit)
   → *Flugstromphase:* Verweilzeit der Reagenzpartikel im Rauchgasweg von der Reagenzeindüsung bis zu der Abscheidung im Gewebefilter
   → *Filtartionsphase:* Filterkuchenschicht auf den schlauchförmigen Filtermedien im Gewebefilter

Untersuchungen und Betriebserfahrungen bei den Trockensorptionsverfahren haben gezeigt, dass die Abscheideleistung bei einer Schadstoffabscheidung mit Kalkhydrat durch eine Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte verbessert werden kann. Diese Erkenntnis führte zur Entwicklung des quasitrockenen Sprühsorptionsverfahrens. Die Erwartungen bezüglich der erreichbaren Stöchiometrie bei der Reinigung von Rauchgasen aus der Müllverbrennung konnten jedoch nicht erfüllt werden. Hier wurden bisher lediglich Stöchiometrien von 2,2 bis 2,5 bezogen auf die abgeschiedene Schadstoffmenge erreicht. In der Rauchgasreinigung von Kohlekraftwerken konnten mit der Sprühabsorption dagegen bereits Stöchiometrien von bis zu 1,4 erzielt werden.

1. Einfluss der Oberflächenstruktur des Sorbens

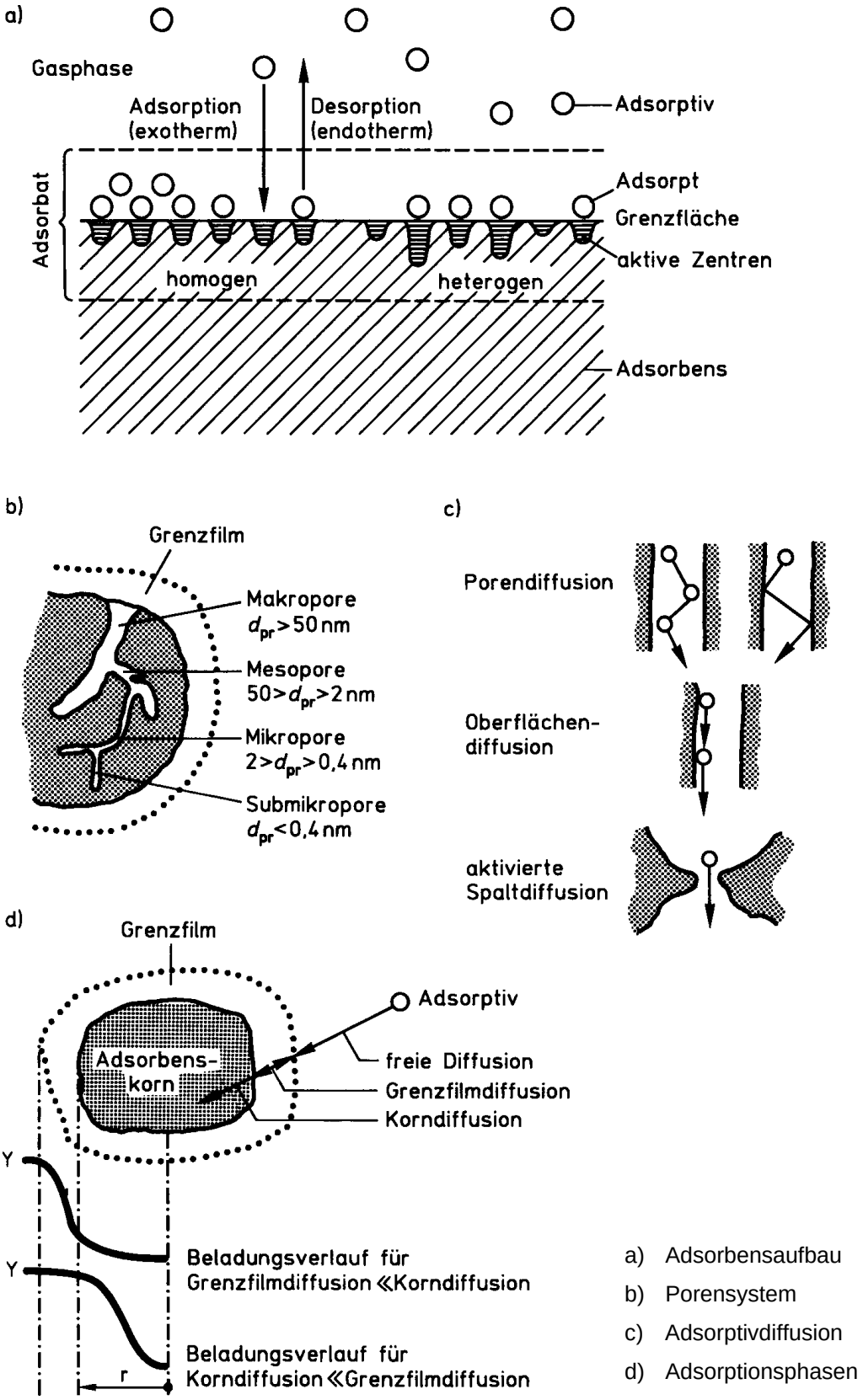

Abb.2 Funktionsprinzip und charakteristische Merkmale der Adsorption (Quelle: [1] S.381)

Tab.1 Charakteristische Eigenschaften von Sorbentien für die Chemisorption (Quelle: [2] S.355)

	Einheit	$CaCO_3$	CaO	$Ca(OH)_2$	$NaHCO_3$
Molekulargewicht	g/mol	100,08	56,08	74,09	84,02
Schüttdichte	kg/dm³	1,0 - 1,3	0,9 - 1,1	0,3 - 0,5	0,85 - 1,1
spez. Oberfläche BET	m²/g	< 1	1 - 3	15 - 45	–
Mittlere Korngröße	µm	12	12	< 8	80 - 100

Kalkhydrat entsteht bei der Reaktion von Branntkalk mit Wasser (*Löschprozess*):

(1.1) $CaO + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Ca(OH)_2 + 64{,}5\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -57{,}1\ kJ/mol$

Frisch erzeugtes Kalkhydrat (siehe Abb.3) besitzt eine hohe spezifische Oberfläche, die durch eine Modifizierung des Löschprozesses zusätzlich erhöht werden kann. Die spezifische Oberfläche von Kalkhydrat aus einer Sprühsorption mit Kalkmilch nimmt infolge der tropfenförmigen Agglomerationen (siehe Abb.4) im Vergleich dazu ab.

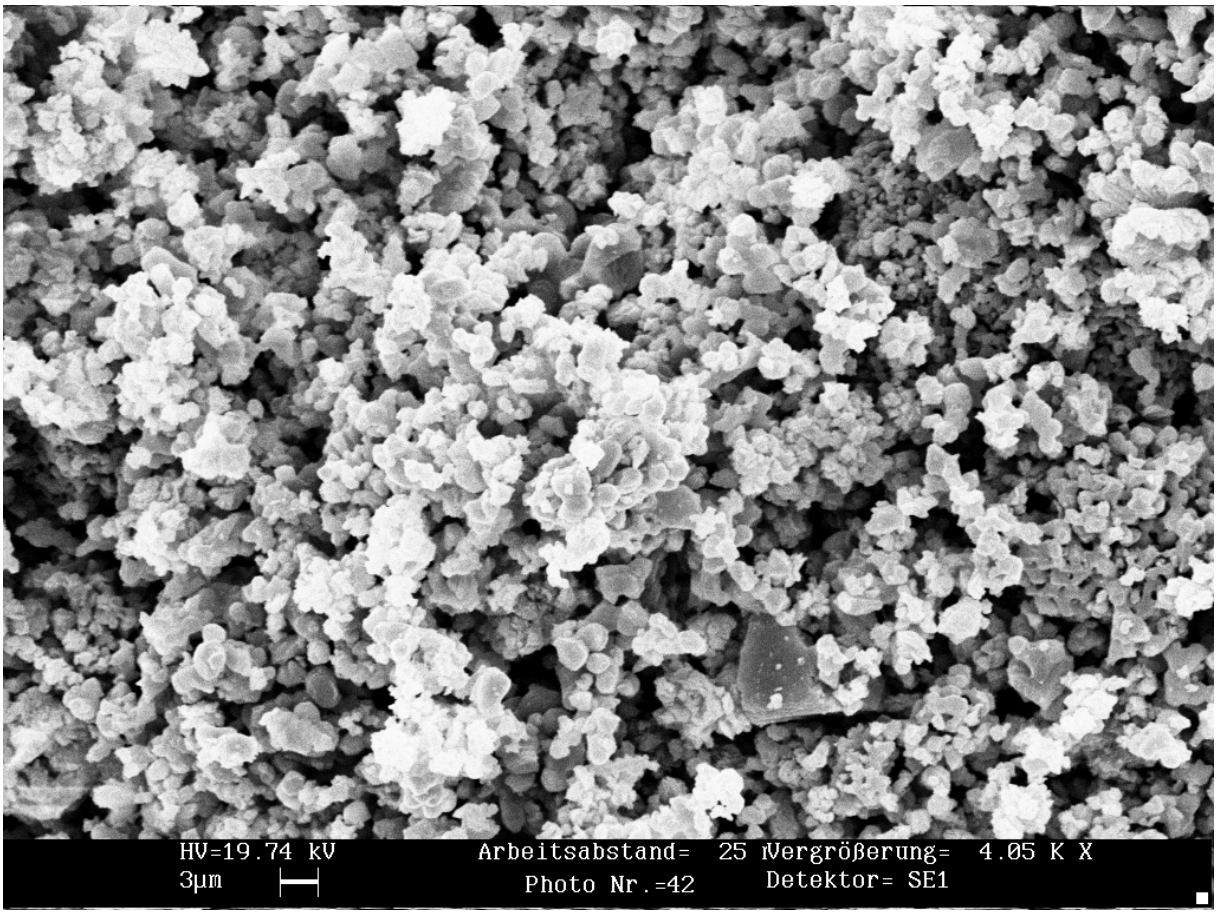

Abb.3 REM-Aufnahme von frisch erzeugtem Kalkhydrat

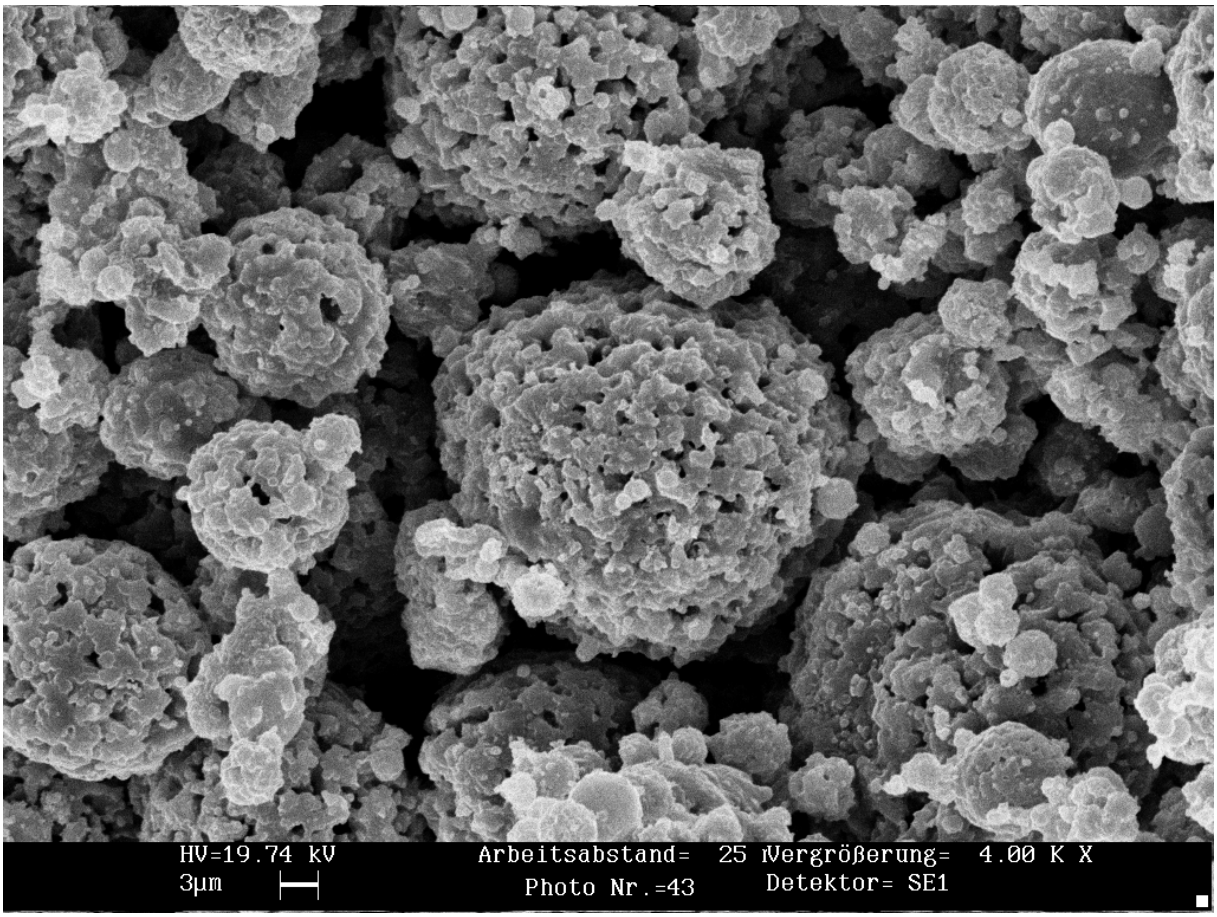

Abb.4 REM-Aufnahme von Kalkhydrat aus einer Sprühsorption mit Kalkmilch

Die für die chemischen Reaktionen erforderliche Stoffaustauschfläche verringert sich infolge der tropfenförmigen Agglomerationen, die bei der Verdampfung der Kalkmilch entstehen.

Das erklärt aber nicht die unterschiedlichen Stöchiometrien bei den Sprühsorptions-verfahren für die Reinigung von Rauchgasen aus der Müll- bzw. Kohleverbrennung.

2. Reaktionen bei der Chemisorption mit Kalkhydrat

(2.1) $Ca(OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\ H_2O_{(g)} + 109{,}2\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -\ 117{,}9\ kJ/mol$

(2.2) $Ca(OH)_2 + 2\ HF \rightarrow CaF_2 + 2\ H_2O_{(g)} + 179{,}8\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -\ 184{,}5\ kJ/mol$

(2.3) $Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O_{(g)} + 119{,}2\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -\ 107{,}0\ kJ/mol$

Ein Teil des Schwefeldioxides wird durch den Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxid (SO_3) oxidiert, das sich sofort mit dem Kalkhydrat zu Calciumsulfat ($CaSO_4$) umsetzt. Zum Teil wird auch bereits gebildetes Calciumsulfit ($CaSO_3$) zu Calciumsulfat oxidiert:

(2.4) $SO_2 + ½\ O_2 \leftrightarrow SO_3 + 98{,}9\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -\ 71{,}0\ kJ/mol$

(2.5) $Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O_{(g)} + 295{,}4\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -\ 282{,}0\ kJ/mol$

(2.6) $CaSO_3 + ½\ O_2 \rightarrow CaSO_4 + 275{,}1\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -\ 246{,}0\ kJ/mol$

Das Rauchgas enthält neben den genannten Schadstoffen auch einen großen Anteil (etwa 10 Vol.-%) an Kohlendioxid (CO_2), das mit dem Kalkhydrat zu Calciumcarbonat ($CaCO_3$) reagiert:

(2.7) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O_{(g)} + 70{,}7\ kJ/mol;\ \Delta G^0_R = -\ 65{,}8\ kJ/mol$

Ordnet man die gasförmigen Reaktionspartner in der Reihenfolge ihrer Reaktivität bei der Reaktion mit Kalkhydrat, so ergibt sich folgende Anordnung:

Tab.2 Reaktivität der gasförmigen Reaktionspartner bei einer Reaktion mit Kalkhydrat

Reaktivität	SO_3	>	HF	>	HCl	>	SO_2	>	CO_2
$\lvert\Delta G^0_R\rvert$ in [kJ/mol]	282,5	>	184,5	>	117,9	>	107,0	>	65,8

Durch die Bildung einer Hydrathülle an der Partikeloberfläche des Kalkhydrates wird die Absorption der gasförmigen Schadstoffe Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeldioxid (SO_2) infolge der Ionenbildung deutlich verbessert. Deshalb ist die Gegenwart von Wasser in seiner flüssigen Form (als flüssige Phase) für die Schadstoffabscheidung von großer Bedeutung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei der Chemisorption durch eine Hydratisierung der gasförmigen Schadstoffe und des Kalkhydrates infolge der Ionenbildung stark an:

(2.8) $HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

(2.9) $HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$

(2.10) $SO_{2\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + HSO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)}$

(2.11) $CO_{2\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2\,H_3O^+_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$

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

(2.13) $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)}$

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

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

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

(2.17) $CaSO_{3\,(aq)} + ½\,O_{2\,(aq)} \rightarrow CaSO_{4\,(aq)}$

(2.18) $Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaCO_{3\,(aq)}$

Die Gesetzmäßigkeiten für den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen lassen sich mit Hilfe der *Stoßtheorie* anschaulich erklären. Sie beruht auf den folgenden Grundgedanken:

1.) Die Teilchen werden als *starre Körper* angesehen, die sich mit steigender Temperatur immer schneller bewegen.
2.) Voraussetzung für eine chemische Reaktion ist ein *Zusammenstoß* der betreffenden Teilchen.
3.) Je *häufiger* Zusammenstöße stattfinden, desto schneller verläuft die Reaktion.
4.) Für einen erfolgreichen Zusammenstoß müssen die Teilchen eine bestimmte *Mindestenergie* E_{min} mitbringen.
5.) Eine Reaktion tritt nur dann ein, wenn die Teilchen bei ihrem Stoß eine bestimmte *räumliche Orientierung* zueinander haben.

Nach ARRHENIUS führen nur die Zusammenstöße zwischen Molekülen zu einer Reaktion, bei denen Teilchen mit ausreichender Energie aufeinandertreffen. Bei dem Stoß kommt es durch die Auslenkung der Molekülschwingung dazu, dass vorhandene Bindungen gelöst und neue Bindungen geknüpft werden. Die hierfür benötigte *kritische Stoßenergie* wird auch *Aktivierungsenergie* E_a genannt (siehe Abb.5).

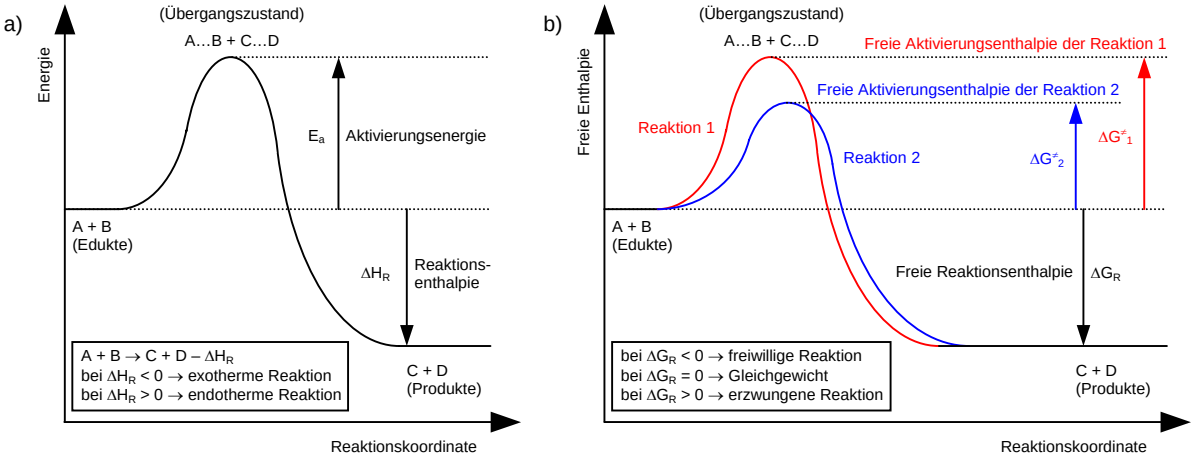

Abb.5 Energiediagramme für eine exotherme Reaktion, a) ohne und b) mit konkurrierender Reaktion

Tab.3 Typische Reaktionszeiten und charakteristische Aktivierungsenergien E_a (Quelle: [3] S.246)

unterschiedliche Reaktionszeiten			Beispiele	E_a in kJ · mol^{-1}
metastabile Zustände	10^{10}	Jahre	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$	120
	10^{8}	Jahre		
	10^{6}	Jahre		
extrem langsam	10^{4}	Jahre	geochemische Prozesse	
	10^{2}	Jahre		
	1	Jahr		80
langsam	1	Stunde	$RCOOCH_3 + OH^- \longrightarrow RCOO^- + CH_3OH$	
schnell	1	Sekunde	**technische Reaktionsabläufe**	40
	10^{-2}	Sekunden	biochemische Reaktionen	
	10^{-4}	Sekunden	chemische Elementarreaktionen	
	10^{-6}	Sekunden	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	
extrem schnell	10^{-8}	Sekunden	$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3{-}CH_3$	
	10^{-10}	Sekunden	$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$	0

Die Teilchendichte ist in der flüssigen Phase um ein Vielfaches höher als in der Gasphase, sodass auch die Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen deutlich ansteigt. Außerdem begünstigt die Ionenbildung aufgrund der Anziehungskräfte entgegengesetzter Ladungen die räumliche Orientierung der Teilchen zueinander. In derselben Weise, in der sich entgegengesetzt geladene Ionen anziehen, können sich auch Ionen und Dipole sowie Dipole untereinander anziehen.

Die Reichweite der Anziehungskräfte beträgt zwischen Ionen etwa 500 Å, zwischen Ionen und Dipolen ca. 15 Å und zwischen Dipolen ungefähr 5 Å (1 Å = 10^{-10} m).

Bei der Sprühabsorption ist der Anteil der flüssigen Phase während der Reagenzeindüsung und für die Dauer der Verdampfungskühlung im Vergleich zur konditionierten Trockensorption deutlich höher. Berücksichtigt man die Steigerung der Schadstoffabsorption und die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Ionenbildung in der flüssigen Phase, dann erwartet man, dass sich für die Sprühabsorption im Vergleich zur konditionierten Trockensorption eine höhere Reaktivität und damit eine geringere Stöchiometrie ergibt. Das ist jedoch bei der Müllverbrennung nicht der Fall.
Die Ursache hierfür liegt hauptsächlich bei der Bildung von Calciumcarbonat (siehe Gln.2.7 und 2.18). Das Kohlendioxid hat in der Gasphase im Vergleich zu den sauren Schadgasen HCl, HF und SO_2 zwar eine geringere Affinität zum Kalkhydrat. Dafür ist die Konzentration von CO_2 im Rauchgas um ein Vielfaches höher. Das nachfolgende Beispiel soll die mittlere Zusammensetzung eines für die Müllverbrennung typischen Rauchgases anschaulich darstellen:

Tab.4 Mengenverhältnis der Schadstoffe in einem für die Müllverbrennung typischen Rauchgas

Schadstoff	Einheit	CO_2	HCl	SO_2	HF
Rohgaskonzentration	[Vol.-%]	10			
	[mg/m³$_N$ RG,tr.]		1.000	300	10
Molekülanzahl	[mol/m³$_N$ 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

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 (saurer Regen). Daher kommt es in der flüssigen Phase zu einer Reaktion mit den sauren Schadgasen HCl, HF und SO_2:

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

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

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

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

Je länger eine flüssige Phase für die Reaktion der Schadgase bei der Chemisorption mit Kalkhydrat zur Verfügung steht, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Calciumcarbonat auch tatsächlich mit den sauren Schadgasen reagiert.

Bei der Sprühabsorption in der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen erfolgt während der Verdampfung des Wasseranteils der Kalkmilch die Absorption von CO_2 und die Bildung von $CaCO_3$. Da das Rauchgas bei der Konditionierung auf etwa 140°C abgekühlt wird, ist die Dauer für die Verdampfung des Wasseranteils und die damit verbundene Existenz einer flüssigen Phase relativ kurz, sodass das gebildete $CaCO_3$ nur in geringfügigem Umfang mit den sauren Schadstoffen reagieren kann.
Im Vergleich dazu wird das Rauchgas bei der Sprühabsorption in der Rauchgasreinigung von Kohlekraftwerken auf bis zu 80°C abgekühlt. Für die Verdampfungskühlung sind daher hohe Verweilzeiten erforderlich, die durch eine größere Dimensionierung der Sprühabsorber erreicht werden. Die längere Verweilzeit im Rauchgasstrom und die erheblich niedrigere Rauchgastemperatur nach der Verdampfungskühlung bewirken, dass die flüssige Phase für die weiteren Reaktionen des gebildeten $CaCO_3$ mit den sauren Schadgasen nach den Gln.2.19 bis 2.22 eine längere Zeit zur Verfügung steht.

3. Literatur

[1] Klaus Sattler
Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate
2., überarb. und erw. Aufl. 1995; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim

[2] Karl J. Thomé-Kozmiensky
Optimierungspotential der Abfallverbrennung
2003; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky; Neuruppin

[3] Karl Schwister [Hrsg.]
Taschenbuch der Chemie
3., neu bearb. Aufl. 2005; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag; München