

# Welches Rauchgasreinigungsverfahren ist das Richtige? Antworten auf sich ändernde Schadstoffkonzentrationen

Dipl.-Ing. R. Karpf, ete.a Ingenieurgesellschaft mbH, Lich (Hessen)

## 1 Einleitung

Im Zusammenhang der jüngsten Klimadiskussionen gewinnt Abfall als Brennstoff eine immer größere Bedeutung. Das führte dazu, dass insbesondere an Industriestandorten, die Abfall als Brennstoff einsetzen, die Energieversorgung noch vor bzw. gleichwertig gegenüber der Abfallentsorgung gestellt wird. Dadurch konnten immer häufiger fossile Primärenergieträger wie Erdgas, Heizöl oder Kohle durch den „Ersatzbrennstoff(EBS)“ Abfall bzw. Abfallfraktionen substituiert werden.

Die Ersatzbrennstoffe werden in hierfür gesonderten Aufbereitungsanlagen, in denen in der Regel auch die org. Fraktion abgetrennt wird, mit einer spezifizierten Zusammensetzung erzeugt. Im Vergleich zu dem durchschnittlichen Hausmüll liegen beim EBS z.T. höher konzentrierte Schadstofffraktionen wie z.B. im Chlorgehalt vor.

Diese erhöhten Schadstoffeinträge stellen aber auch größere Anforderungen an die Verbrennungssysteme sowie an die nachgeschalteten Rauchgasreinigungsanlagen.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit Rauchgasreinigungsverfahren im Kontext zur Abscheidung von hohen Chlorfrachten und soll Antworten zur grundsätzlichen Verfahrenswahl sowie Fragen zu Optimierungsmöglichkeiten bestehender Anlagen geben.

## 2 Abscheidemechanismen

### 2.1 Grundlagen der Abscheidemechanismen

Für die Abgas- bzw. Rauchgasreinigung hinter Müll- und EBS-Verbrennungsanlagen können nasse und quasitrockene/trockene Verfahren verwendet werden. Jedes der Verfahren hat seine Vor- und Nachteile und somit auch seine Berechtigung, je nach Standort und den spezifischen Rahmenbedingungen.

Die grundsätzlichen Merkmale von nassen und trockenen Verfahren sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Anhand dieser Merkmale kann bereits eine Vorauswahl des am geeignetsten einzusetzenden Verfahrens getroffen werden.

Bei den folgenden Betrachtungen wird im Wesentlichen auf die Abscheidung der sauren Schadgasbestandteile eingegangen. Da die meisten Anlagen mit einem quasitrockenen bzw. trockenen Verfahren ausgerüstet sind, werden die Grundlagen der Schadgasabscheidung hierfür gegenüber den nassen Verfahren ausführlicher behandelt.

**Tabelle 1:** Merkmale von nassen und trockenen Rauchgasreinigungsverfahren [1]

<b>nasse Verfahren</b>	<b>trockene Verfahren</b>
geringer Sorbensverbrauch (Stöchiometrie 1), dadurch geringe Reststoffmenge	größerer Sorbensverbrauch (Stöchiometrie 1,6 bis >2), dadurch größere Reststoffmenge
teure Additive (z.B. NaOH)	günstige Additive (z.B. Ca(OH) <sub>2</sub> )
großes Abscheidevermögen für HCl und SO <sub>2</sub>	gutes Abscheidevermögen
selektive Abscheidung	sehr gute Abscheidung für Schwermetalle und PCDD/PCDF
mehrstufiges System	keine selektive Abscheidung
aufwendige Abwasseraufbereitung /Entsorgung	einstufiges System
benötigt in der Regel eine Staubvorabscheidung	einfache u. robuste Komponenten
größere Staub/Aerosol – Emissionen	geringer Wartungsaufwand
keine PCDD/PCDF- Abscheidung	benötigt keine Staubvorabscheidung
größerer Platzbedarf	kein Nasskamin notwendig, dadurch keine Wasserdampffahne

### quasitrockene / trockene Verfahren

Trockensorptionsverfahren sind Abgasreinigungsverfahren, die weder Nasswäscher noch Elektrofilter(als Vorentstauber) benötigen. Die Staub- und Schadstoffabscheidung erfolgt simultan an einem Gewebefilter. Hierbei wird ein pulverförmiges Reagenz (Natriumhydrogencarbonat oder Kalkhydrat) in den Rauchgasstrom geblasen und danach an einem Gewebefilter (Schlauchfilter) abgeschieden. Durch chemische Reaktionen zwischen dem Reagenz und den gasförmigen Schadstoffen Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) werden diese Schadstoffe an dem Reagenz gebunden. Deshalb bezeichnet man dieses Sorptionsverfahren auch als *Chemisorption*.

Die Effektivität der Schadstoffabscheidung wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

- Oberflächenstruktur des Sorbens
  - *spezifische Oberfläche*: Stoffaustauschfläche für die chemischen Reaktionen
  - *Porenvolumen*: innere Oberfläche für die Adsorption der Schadstoffmoleküle
- chemische Natur des Sorbens und der Schadstoffe
  - *Selektivität*: erhöhte Reaktivität gegenüber bestimmten Schadstoffen
  - *Reaktivität*: stabile Reaktionsprodukte, Stöchiometrie

- *Thermodynamik und Kinetik*: Gleichgewichtslage, Reaktionsgeschwindigkeit
- Konzentration bzw. Partialdruck der Schadstoffe
  - *Abscheidegrad und Triebkraft*: Differenz zwischen den Rohgas- und Reingaskonzentrationen der Schadstoffe
  - *Thermodynamik und Kinetik*: Gleichgewichtskonstante (MWG)
- Temperatur
  - *Taupunktstand*: relative Rauchgasfeuchte und Schwefelsäuretaupunkt
  - *Thermodynamik und Kinetik*: Freie Reaktionsenthalpie, Entropiezunahme
- Gegenwart anderer Stoffe (z.B. H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> etc.)
  - *Rauchgaskonditionierung*: Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte
  - *Hydrathülle*: Ionenbildung in flüssiger Phase erhöht Reaktionsgeschwindigkeit
  - *Reststoffrezirkulation*: Einfluss von CaCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>-Beladung von AK bzw. HOK
- 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

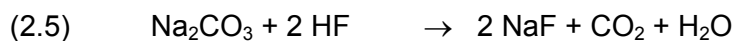
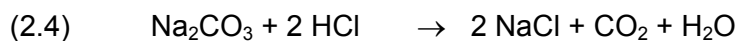
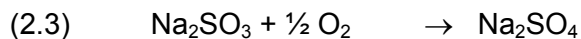
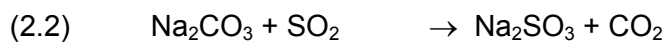
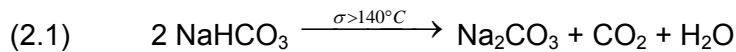
Ein von der Rauchgasfeuchte unabhängiges trockenes Rauchgasreinigungsverfahren ist der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat oder Natriumbicarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) als Additiv. Natriumbicarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) zersetzt sich bei etwa >140°C im Rauchgas zu Natriumcarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserdampf (H<sub>2</sub>O). Dabei hinterlassen die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Bicarbonats, die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Moleküle, nach dem Übergang in die Gasphase Lücken bzw. Löcher im Reagenzpartikelkorn, sodass hierdurch Natriumcarbonat mit einer hohen spezifischen Oberfläche entsteht. Das frisch erzeugte Natriumcarbonat ist daher reaktiver als das normale Kalkhydrat.

Die Reaktivität der betreffenden Schadgaskomponenten gegenüber Natriumbicarbonat lässt sich wie folgt einteilen:



Die für die Abscheidung erforderlichen Additivmengen müssen nicht weit überstöchiometrisch dosiert werden, sodass oftmals eine 0,1 – 0,4fache stöchiometrische Zugabe genügt. Natriumhydrogencarbonat hat bezogen auf die Äquivalenz bei chemischen Reaktionen lediglich eine stöchiometrische Wertigkeit von 1 im Vergleich zu Kalkhydrat, das eine stöchiometrische Wertigkeit von 2 besitzt. D.h., für die Abscheidung von 1 Mol des zweiwertigen SO<sub>2</sub> sind 2 Mol NaHCO<sub>3</sub> jedoch nur 1 Mol Ca(OH)<sub>2</sub> erforderlich. Bei dem

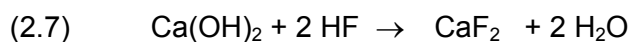
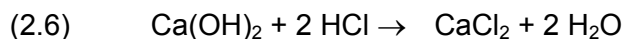
Natriumhydrogencarbonat wird daher der Vorteil der günstigeren Stöchiometrie durch den Nachteil bei der stöchiometrischen Wertigkeit ausgeglichen, sodass hier insgesamt keine Abnahme des Reagenzbedarfs vorliegt.



Durch die thermische Zersetzung des Natriumhydrogencarbonats entsteht das eigentliche Reagenz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (siehe Reaktionsgleichung 2.1). Die gasförmigen Zersetzungsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden hierbei an den Rauchgasstrom abgegeben, so dass die Reagenzmasse insgesamt abnimmt und sich die anfallende Reststoffmenge im Vergleich zu der Trockensorption mit Kalkhydrat verringert.

Die Anforderungen an den Prozess für eine effektive Schadgasabscheidung bestehen darin, dass über ein Aufmahlen des Natriumbicarbonats eine große Oberfläche und somit Stoffaustauschfläche geschaffen sowie eine Mindestverweilzeit von 2 Sekunden bei einer Temperatur  $>140^\circ\text{C}$  sichergestellt werden muss.

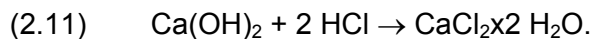
Bei der Verwendung von Kalkhydrat als Reagenz kommt es zu folgenden Reaktionen mit den o.g. gasförmigen Schadstoffen:



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:



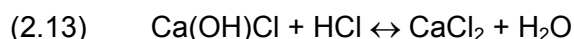
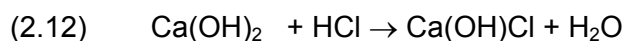
Untersuchungen und Betriebserfahrungen haben gezeigt, dass bei einer Schadstoffabscheidung mit Kalkhydrat die Abscheideleistung unter bestimmten Bedingungen verbessert werden kann. Hierzu zählt vor allem die Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte  $\varphi$ . Der Chlorwasserstoff reagiert mit Calciumhydroxid zu Calciumchlorid, was in dem der konditionierten Trockensorption üblichen Temperaturbereichs von 130-150°C als Dihydrat vorliegt



Die HCl-Einbindung verläuft gegenüber der  $\text{SO}_2$ -Einbindung energetisch bevorzugt, da die Aktivierungsenergie für die Reaktion im Niedertemperaturbereich gegenüber  $\text{SO}_2$  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,  $\text{SO}_2$ , HF), mit Ausnahme von  $\text{SO}_3$ , 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  $\text{SO}_2$ -Abscheideleistungen das Vorhandensein von HCl, respektive  $\text{CaCl}_2$ , eine große Rolle, da man zur Ausbildung der Hydrathülle sich die hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids zu Nutzen macht.

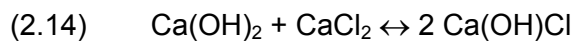
Des Weiteren wurde in [2] ermittelt, dass es eine Zwischenreaktion von bereits gebildeten Calciumchlorid mit Calciumhydroxid gemäß Gl. 2.12 und 2.13 gibt.



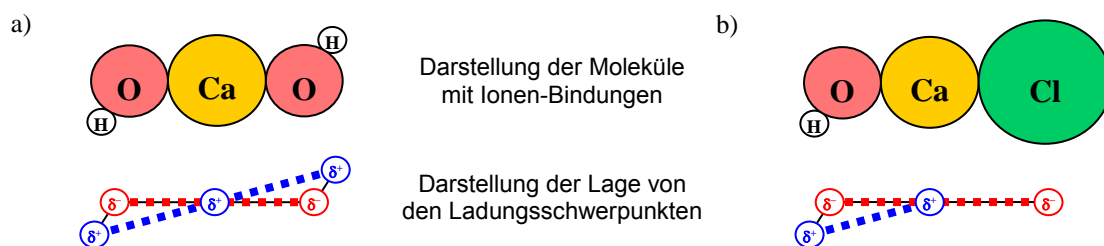
Bei der Trockensorption mit Kalkhydrat verbessert sich die Abscheidung von Schwefeldioxid bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid im Rauchgasstrom im Vergleich zu der separaten Abscheidung bei alleiniger Anwesenheit im Rauchgasstrom. Im Gegensatz dazu verschlechtert sich die Abscheidung von Chlorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen.

Daraus kann man schließen, dass das Zwischenprodukt Calciumhydroxidchlorid aus der Reaktion von Kalkhydrat mit Chlorwasserstoff (siehe Gl.2.12) auch mit dem Schwefeldioxid reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Reaktion muss demnach größer sein als bei der Reaktion des Kalkhydrates mit Schwefeldioxid (siehe Gl.2.8), was bei unveränderten Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) nur mit einer höheren Reaktivität des Calciumhydroxidchlorides erklärt werden kann.

Calciumhydroxidchlorid wird aber nicht nur bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Kalkhydrat gebildet. Es entsteht auch im Reststoffprodukt aus dem Gewebefilter als Folge der Reaktion von überschüssigem Kalkhydrat mit Calciumchlorid.



Wie kann eine höhere Reaktivität des Calciumhydroxidchlorides bei der Reaktion mit dem Schwefeldioxid gegenüber dem Kalkhydrat erklärt werden? Die Betrachtung des Molekülaufbaus ist bei der Aufklärung dieser Frage sehr hilfreich:



**Abb.1** Molekülaufbau und Dipoleigenschaften von a) Kalkhydrat und b) Calciumhydroxidchlorid

In dem Kristallgitter eines Salzes treten hauptsächlich Ionen-Bindungen auf. Bei Anwesenheit von flüssigem Wasser kommt es zur Solvatation der Moleküle und zur Ionenbildung. Die Darstellung der  $\text{Ca(OH)}_2$ - und der  $\text{Ca(OH)Cl}$ -Moleküle mit Ionen-Bindungen entspricht somit der Form mit der größten Wahrscheinlichkeit.

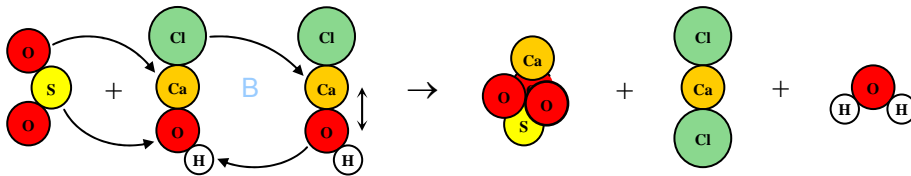
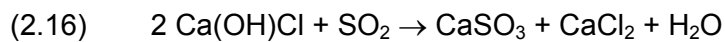
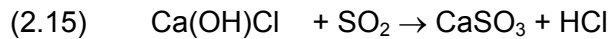
Die Darstellung der Lage der Ladungsschwerpunkte zeigt, dass bei dem Kalkhydrat die Ladungsschwerpunkte übereinander fallen und somit kein Dipolmoment entsteht.

Bei dem Calciumhydroxidchlorid liegt der Schwerpunkt der  $\delta^+$ -Ladung zwischen dem H- und dem Ca-Atom, während der Schwerpunkt der  $\delta^-$ -Ladung in etwa mit der Lage des Ca-Atoms zusammenfällt. Daraus ergibt sich ein schwaches Dipolmoment, das die räumliche Orientierung von Molekülen bei einer chemischen Reaktion begünstigt.

Es ist jedoch die Frage zu klären, auf welche Weise das Calciumhydroxidchlorid mit Schwefeldioxid reagiert.

Bei einer äquimolaren Reaktion von  $\text{Ca(OH)Cl}$  und  $\text{SO}_2$  entsteht neben  $\text{CaSO}_3$  auch  $\text{HCl}$ . Das bedeutet aber, dass die schwächere Säure  $\text{SO}_2$  die stärkere Säure  $\text{HCl}$  verdrängen müsste, was jedoch eher unwahrscheinlich ist (siehe Gl.2.15).

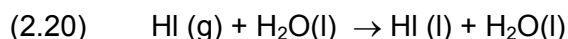
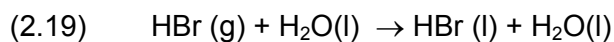
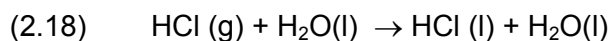
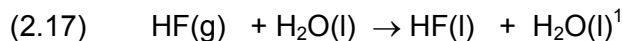
Wahrscheinlicher ist eine Reaktion, bei der zwei Teile  $\text{Ca(OH)Cl}$  mit einem Teil  $\text{SO}_2$  reagieren und es zu einem Austausch der Anionen unter Bildung von  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  kommt (siehe Gl.2.16 und Abb.2).



**Abb.2** Darstellung der Reaktion von Schwefeldioxid mit Calciumhydroxidchlorid

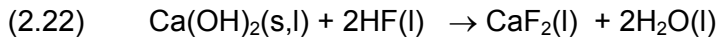
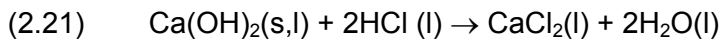
### nasse Verfahren

Die Halogenwasserstoffverbindungen  $\text{HCl}$  und  $\text{HF}$  (auch Bromwasserstoff  $\text{HBr}$  und Iodwasserstoff  $\text{HI}$ ) lassen sich sehr gut in Wasser absorbieren, da bei den meist vorliegenden Abgaskonzentrationen ihr Gleichgewichtspartialdruck sehr niedrig ist und hierbei Säuren bilden. Das wichtigste Merkmal der Säurebildung ist die Bildung der Protonen ( $\text{H}^+$ ). Diese bilden sich bei  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HI}$  in Wasser sehr leicht und fast vollständig. Dagegen findet dieser Dissoziation genannte Vorgang bei  $\text{HF}$  in Wasser nur sehr schwach statt, weswegen sich  $\text{HF}$  auch allein mit Wasser nicht so gut abscheiden lässt.



Durch Zugabe von Kalkmilch reagiert ein Teil der absorbierten Säureionen mit dem Waschwasser zu Salzen. Gewöhnlich wird durch eine pH-Wertregelung Kalkmilch zudosiert, dass sich durch die verbleibenden Säuren ein pH-Wert von 0,8 bis 1,5 einstellt.

<sup>1</sup> (l) steht für liquid; (g) steht für gaseous; s steht für solid

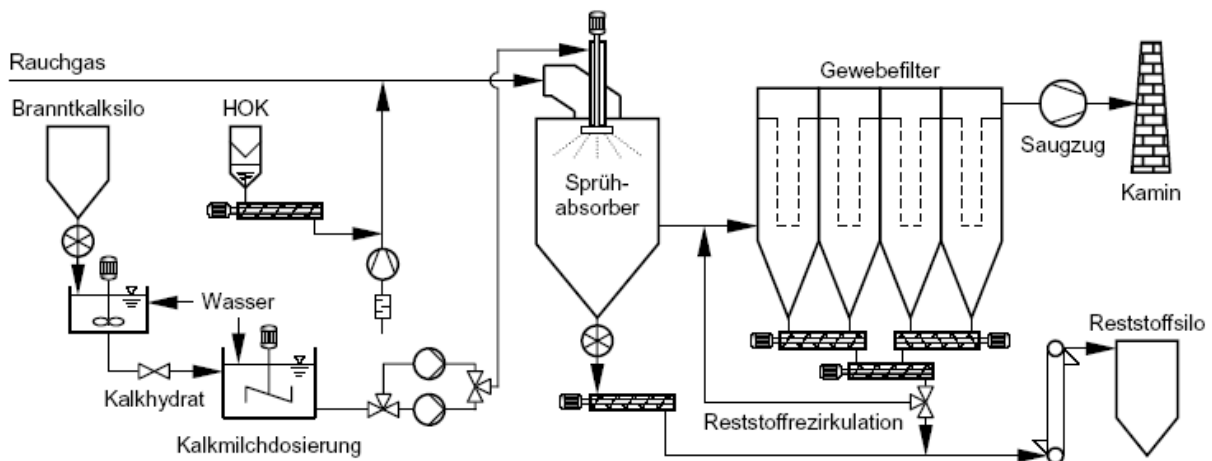


Die nassen Verfahren findet man häufig hinter Sondermüll- und Hausmüllverbrennungsanlagen. Die Rauchgasreinigungsanlage besteht dann in der Regel aus einem zweistufigen Wäscher wobei die zweite Stufe der  $\text{SO}_2$ -Abscheidung dient.

## 2.2 Besonderheiten der Sprühabsorption

Bei dem Sprühabsorptionsverfahren erfolgt die Emissionsminderung der gasförmigen Schadstoffe Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) durch eine Chemisorption mit Kalkmilch als basisches Reagenz. Kalkmilch ist eine Suspension von Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ , 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 ( $\text{CaO}$ ) 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 Sprühabsorptionsverfahren 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.

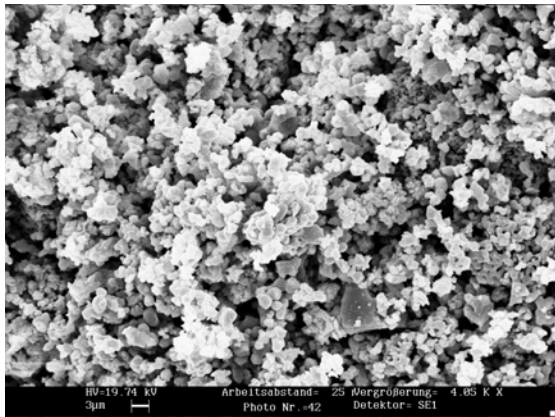


**Abb.3** Verfahrensschema einer quasitrockenen Sprühabsorption mit integriertem Löschprozess

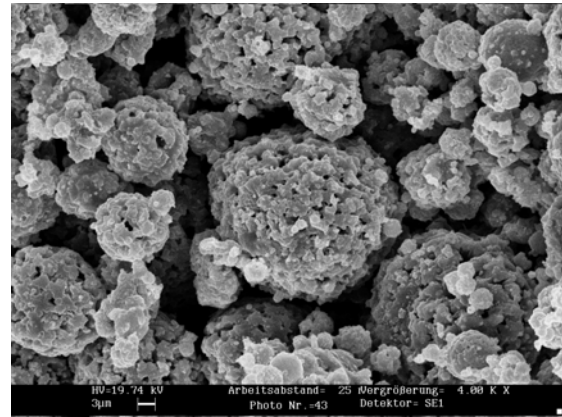


Dadurch, dass der Kalk in seiner reaktivsten Form als Kalkmilch in den Prozess eingebracht wird, weckt dies sehr hohe Erwartungen an einen effektiven Reinigungsprozess, die jedoch in der Anwendung hinter Müllverbrennungsanlagen nicht erfüllt werden konnten. Hier wurden bisher lediglich Stöchiometrien von 2,2 bis  $>2,5$  bezogen auf die abgeschiedene Schadstoffmenge, erreicht. In der Rauchgasreinigung von Kohlekraftwerken konnten mit der Sprühabsorption dagegen Stöchiometrien von bis zu 1,4 erzielt werden.

Betrachtet man sich z.B. die Oberflächenstruktur (siehe Abb.4) des aus Branntkalk mit Wasser frisch gelöschten Kalkhydrats, so stellt man fest, dass dieser eine sehr hohe spezifische Oberfläche besitzt. Die spezifische Oberfläche von Kalkhydrat aus einer Sprühabsorption mit Kalkmilch nimmt jedoch infolge der tropfenförmigen Agglomerationen (siehe Abb.5) im Vergleich dazu ab.



**Abb.4** REM-Aufnahme von frisch erzeugtem Kalkhydrat



**Abb.5** REM-Aufnahme von Kalkhydrat/Reaktionssalzen aus einer Sprühabsorption 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 Sprühabsorptionsverfahren für die Reinigung von Rauchgasen aus der Müll- bzw. Kohleverbrennung.

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 ergeben. Das ist jedoch bei der Müllverbrennung nicht der Fall.

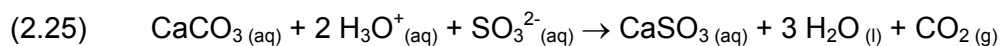
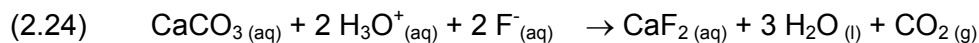
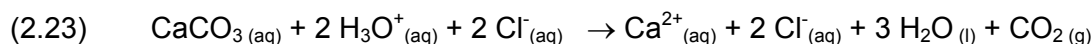
Die Ursache hierfür liegt hauptsächlich bei der Bildung von Calciumcarbonat (siehe Gl.2.10). Das Kohlendioxid hat in der Gasphase im Vergleich zu den sauren Schadgasen HCl, HF und

SO<sub>2</sub> zwar eine geringere Affinität zum Kalkhydrat, dafür ist die Konzentration von CO<sub>2</sub> im Rauchgas um ein Vielfaches höher. Das nachfolgende Beispiel soll die Mengenverhältnisse der Schadstoffe in einem Rauchgas mit einer für die Müllverbrennung typischen Zusammensetzung anschaulich darstellen:

**Tab.2** Mengenverhältnisse der Schadstoffe in einem für die Müllverbrennung typischen Rauchgas

Schadstoff	Einheit	CO <sub>2</sub>	HCl	SO <sub>2</sub>	HF
Rohgaskonzentration	[Vol.-%]	10	<del>          </del>	<del>          </del>	<del>          </del>
	[mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> RG,tr.]	<del>          </del>	1.000	300	10
Molekülanzahl	[mol/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> RG,tr.]	4,492	2,74·10 <sup>-2</sup>	4,68·10 <sup>-3</sup>	5,00·10 <sup>-4</sup>
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<sub>2</sub> zersetzt (saurer Regen). Daher kommt es in der flüssigen Phase zu einer Reaktion mit den sauren Schadgasen HCl, HF und SO<sub>2</sub>:



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 gebildete 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<sub>2</sub> und die Bildung von CaCO<sub>3</sub>. 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<sub>3</sub> 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 größere Wassermengen und längere Verweilzeiten erforderlich, die durch eine größere Dimensionierung der Sprühabsorber erreicht werden. Die längeren Verweilzeiten im Rauchgasstrom, die erheblich niedrigere Rauchgastemperatur und die damit verbundene

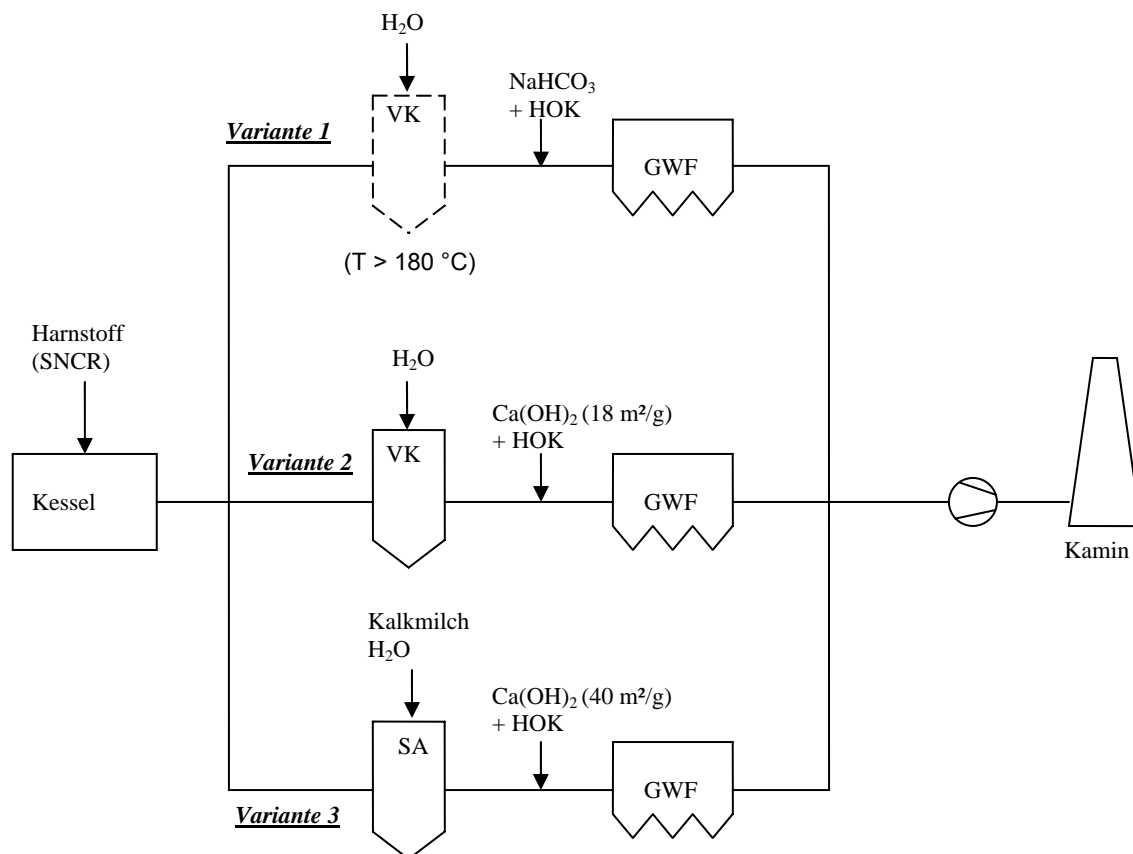
höhere Rauchgasfeuchte bewirken, dass die erforderliche flüssige Phase für die Reaktionen des gebildeten  $\text{CaCO}_3$  mit den sauren Schadgasen nach den Gln.2.23 bis 2.26 für einen längeren Zeitraum verfügbar ist. Weil in diesem Fall mehr gebildetes  $\text{CaCO}_3$  umgesetzt wird, sinkt dadurch der Reagenzbedarf und somit die Stöchiometrie.

### 3 Vorstellung und Diskussion verschiedener Verfahrenskonzepte

Wie bereits in Kap. 2.1 beschrieben, haben alle Verfahren Vor- und Nachteile, die bei der Verfahrenswahl eine Berücksichtigung finden sollten.

Nasse Rauchgasreinigungsverfahren besitzen ein großes Abscheidopotential für die sauren Schadgasbestandteile bis hin zu den halogenierten Bromiden. Da die Anforderungen an die Rauchgasreinigung hinter Müll- EBS-Verbrennungsanlagen aber weitreichender sind, werden weitere Reinigungsstufen bzw. Komponenten benötigt. Das hat zur Folge, dass die nassen Systeme mehrstufig aufgebaut sind. Zu dem kommt hinzu, dass in Deutschland thermische Abfallbehandlungsanlagen abwasserfrei betrieben werden müssen, was bedeutet, dass die anfallenden Waschwässer aufbereitet bzw. eingedampft werden müssen.

Da diese mehrstufigen Systeme sehr energie- und kostenintensiv sind, haben sich in den vergangenen 10 Jahren trockene und konditionierte Trockensorptionsverfahren, meist als einstufige Systeme, durchgesetzt.



**Abb.6** trockene / konditionierte Trockensorptions Rauchgasreinigungsverfahren zur Einhaltung der 17. BImSchV ( $NO_x = 200\text{ mg}/\text{m}^3$ ) und Rohgaskonzentrationen  $HCl \leq 2500\text{ mg}/\text{m}^3$  und  $SO_2 \leq 2000\text{ mg}/\text{m}^3$

Das mit einstufigen konditionierten Trockensorptionsverfahren Rohgaskonzentrationen von 2500 mg/m<sup>3</sup> HCl und 2000 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> die Emissionsgrenzwerte unter wirtschaftlichen Bedingungen eingehalten werden, zeigen folgende Beispiele.

EBS-Anlage Romonta

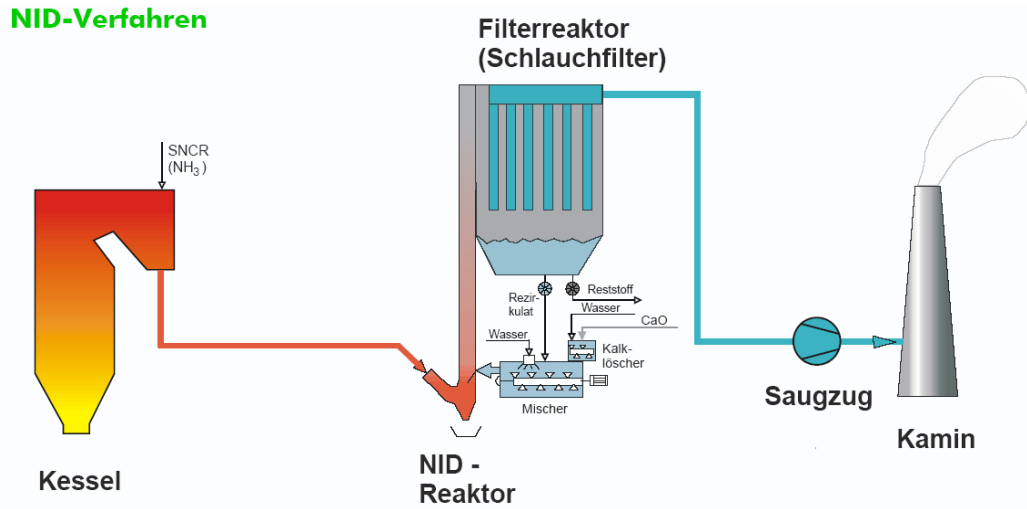


Abb.7 NID-Verfahren in der EBS-Anlage Romonta [Quelle: ALSTOM]

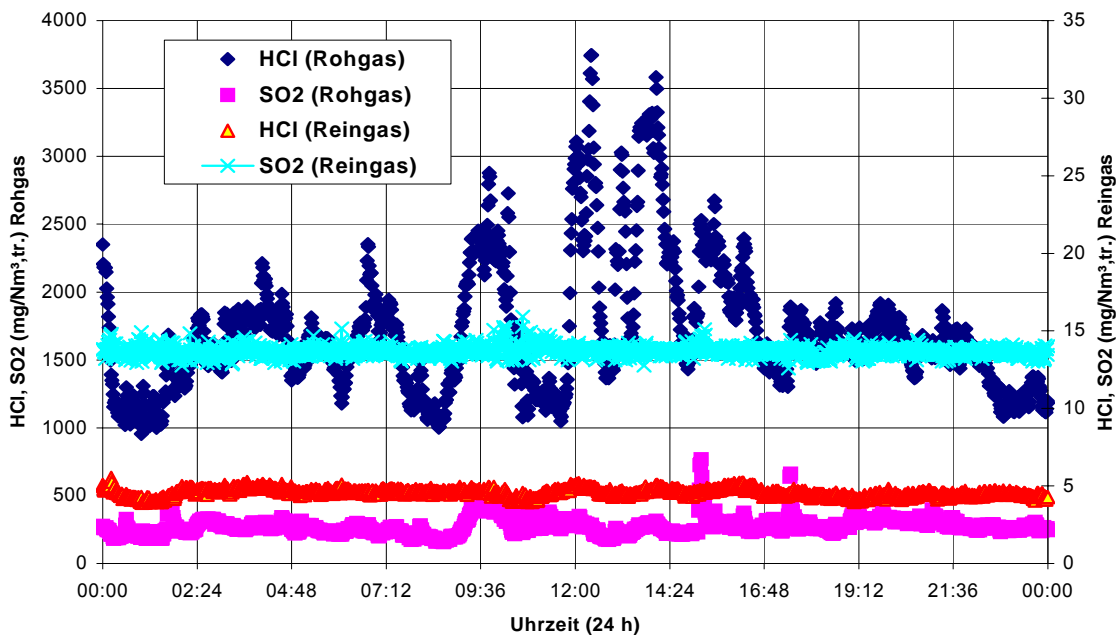


Abb.8 Roh- und Reingas (HCl, SO<sub>2</sub>) 24h-Aufzeichnung (Minutenmittelwerte) vom 20.04.07 [Quelle: ALSTOM]

MHKW Ludwigshafen

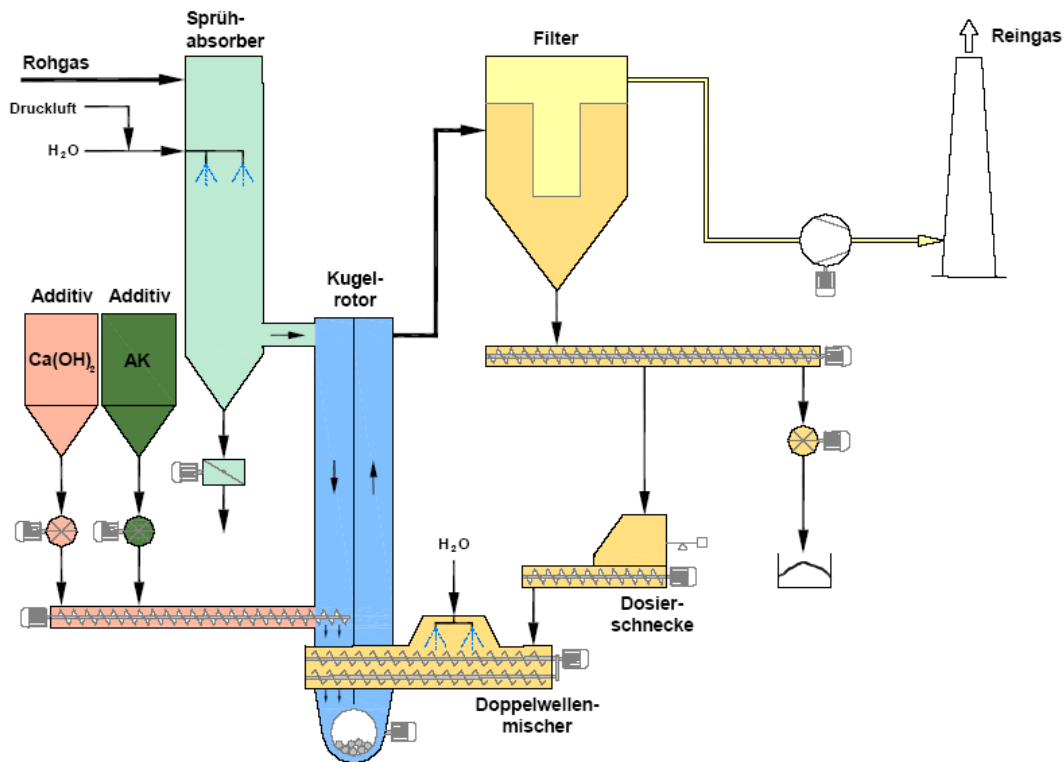


Abb.9 konditionierte Trockensorption im MHKW Ludwigshafen [4]

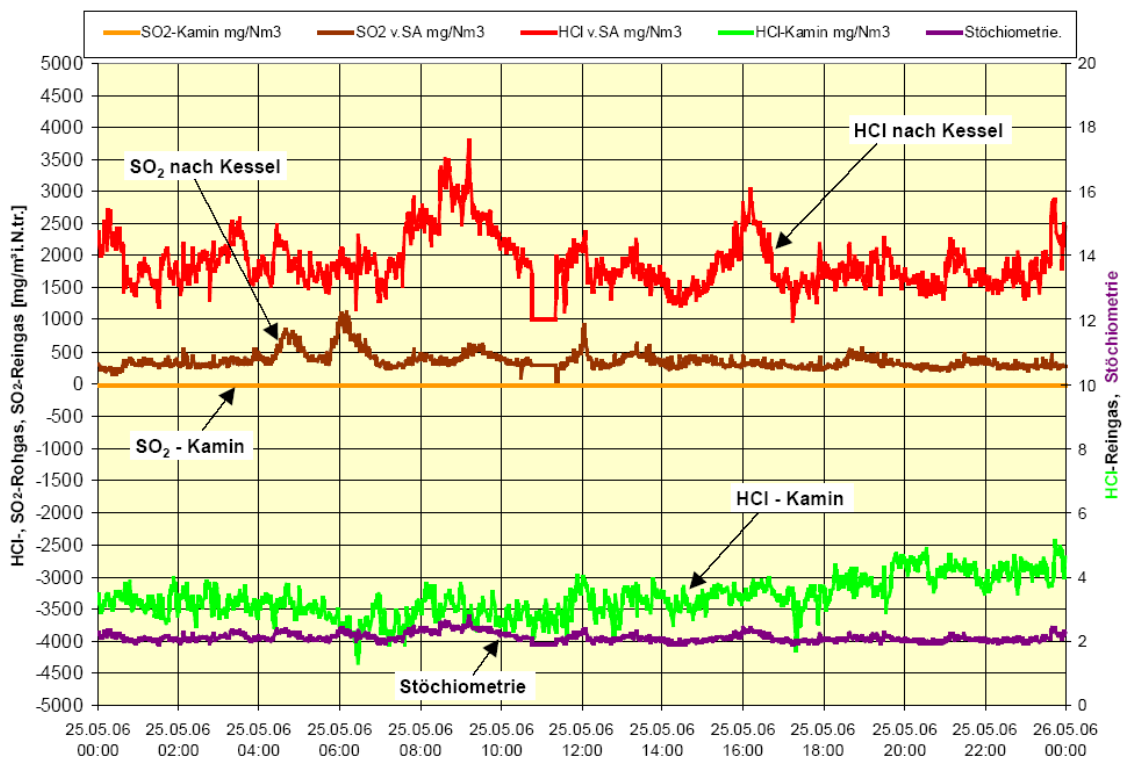
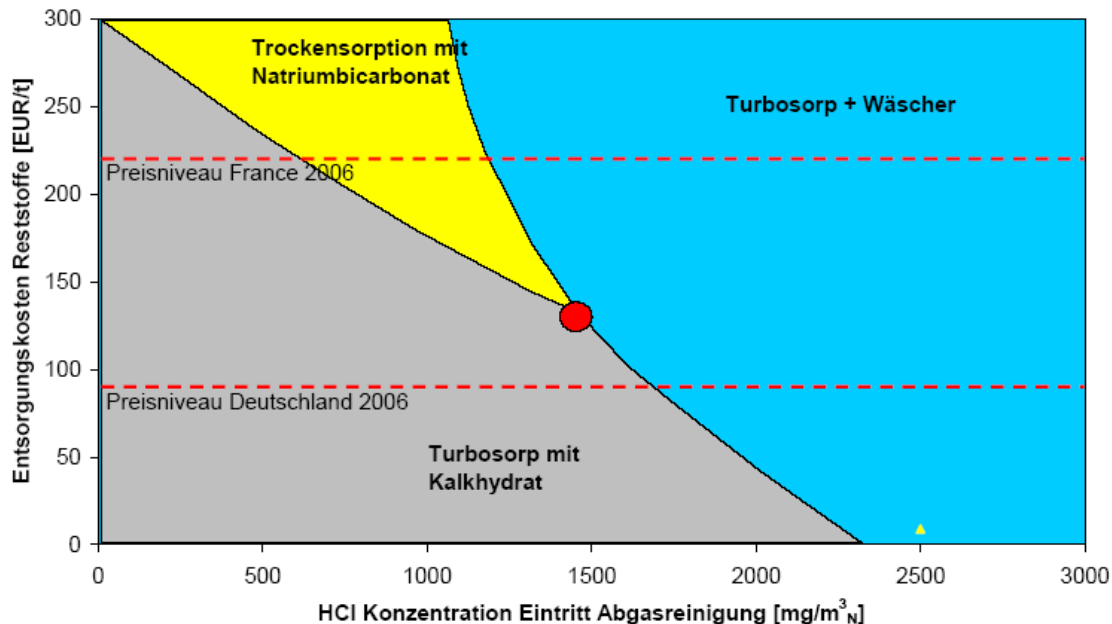


Abb.10 HCl/SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Roh- und Reingas im Quenchbetrieb, MHKW Ludwigshafen

Selbst bei hohen HCl-Rohgaskonzentrationen stieg die HCl-Reingaskonzentration, wie in Abb.10 dargestellt, nicht über  $5 \text{ mg/m}^3$  i.N.tr. bei einer mittleren Stöchiometrie von  $SV=2$  an. Als Additiv wird ein Normkalkhydrat mit einer spez. Oberfläche von  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  eingesetzt.

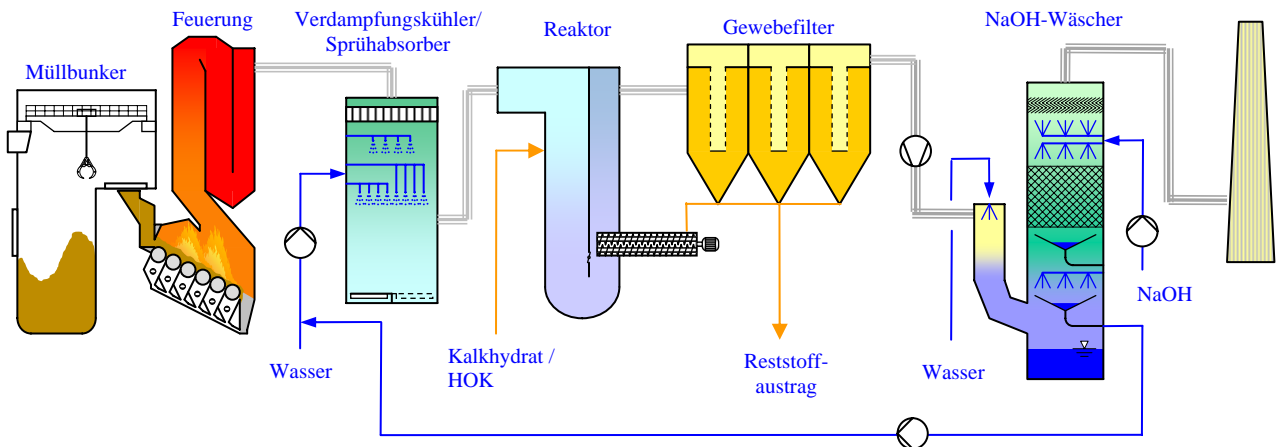
Sollten sich die Input-Schadstoffkonzentrationen gegenüber den heute durchschnittlichen Konzentrationen  $1500 \text{ mg/m}^3$  HCl und  $600 \text{ mg/m}^3$   $\text{SO}_2$  hinter Müllverbrennungsanlagen deutlich erhöhen, werden die einstufigen Verfahren an ihre Leistungsgrenzen, sowohl technisch als auch wirtschaftlich, stoßen.

In Abb. 11 wurde versucht, anhand der HCl Konzentration am Eintritt der Abgasreinigung und den dabei entstehenden Reststoffentsorgungskosten die Einsatzgrenzen von verschiedenen Verfahren, darzustellen.



**Abb.11** Einsatzgrenzen von verschiedenen Rauchgasreinigungsverfahren in Abhängigkeit der HCl-Eintrittskonzentration und den Reststoffentsorgungskosten [3]

Unter den betrachteten Randbedingungen, die in [3] beschrieben werden, ist mit zunehmender HCl-Konzentration am Eintritt von  $> 2500 \text{ mg/m}^3$  (als Dauerlast) die Kombination von einem trockenen und nassen Verfahren (Hybrid-System) oder einem nassen Verfahren günstiger.

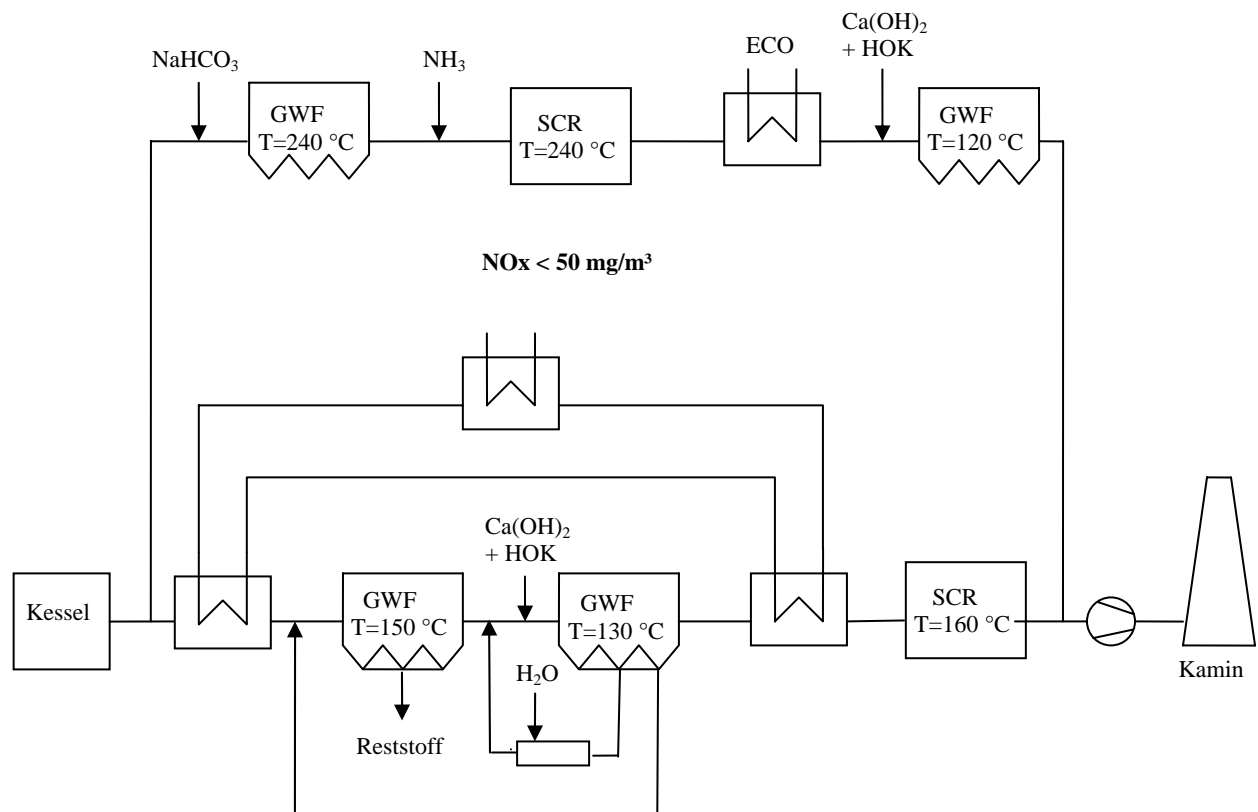


**Abb.12** zweistufiges Rauchgasreinigungsverfahren(Hybrid-System) konditionierte Trockensorption – NaOH-Wäscher

Die im Wäscher anfallenden Abwässer werden zur Rauchgaskonditionierung in dem nach Kessel installierten Verdampfungskühler verwendet (abwasserfrei).

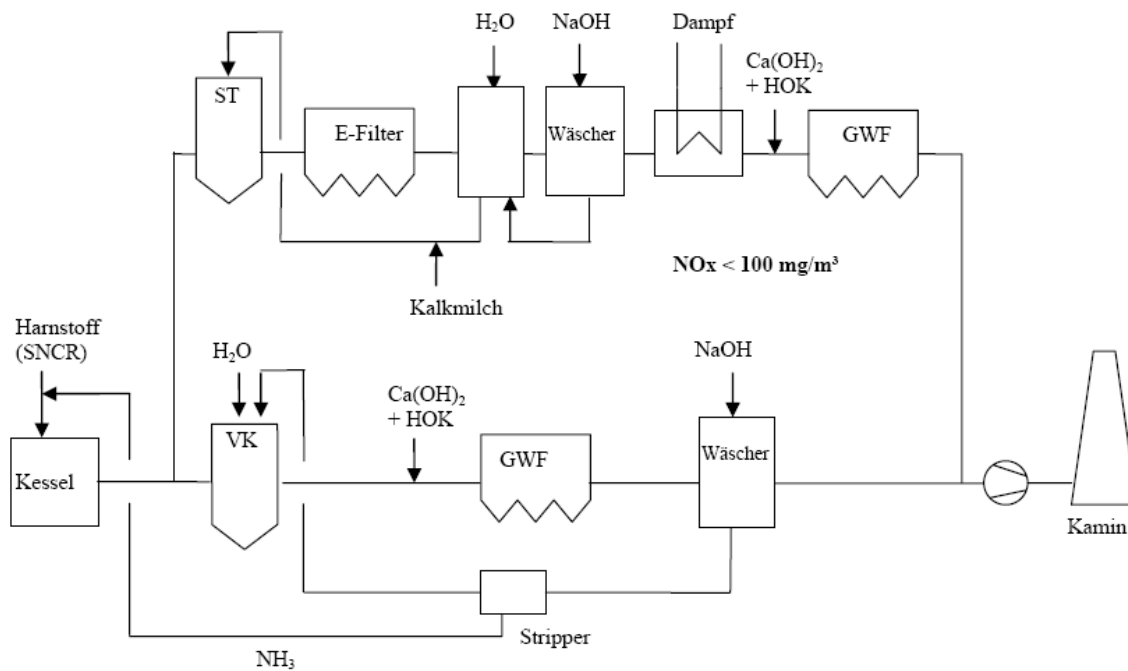
Werden weitergehende Anforderungen an die zu erreichenden Emissionen gestellt, sind mehrstufige Systeme, wie in Abbildungen 13 und 14 dargestellt, notwendig.

Die Halbierung des HCl-Grenzwertes auf  $< 5 \text{ mg/m}^3$  bedeutet in jedem Fall ein mehrstufiges System im Gegensatz bei einer Halbierung der übrigen Grenzwerte, wo dies nicht zwingend notwendig ist.



**Abb.13** mehrstufige Rauchgasreinigungsverfahren zur Einhaltung der halben 17. BImSchV ( $\text{NO}_x < 50 \text{ mg/m}^3$ ) und Rogaskonzentrationen  $\text{HCl} > 2500 \text{ mg/m}^3$  und  $\text{SO}_2 > 2000 \text{ mg/m}^3$





**Abb.14** mehrstufige Rauchgasreinigungsverfahren zur Einhaltung der halben 17. BImSchV ( $\text{NO}_x < 100 \text{ mg/m}^3$ ) und Rohgaskonzentrationen  $\text{HCl} \leq 2500 \text{ mg/m}^3$  und  $\text{SO}_2 \leq 2000 \text{ mg/m}^3$

## 4 Optimierungspotentiale

Um die Abscheideleistung bestehender Abgasreinigungssysteme zu erhöhen, können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden. Bei den kalkbasierenden Verfahren besteht das größte Optimierungspotential in der Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte.

Um die relative Rauchgasfeuchte zu erhöhen, gibt es mehrere Möglichkeiten:

- durch die Abkühlung des Rauchgases z.B. in einem Wärmetauscher
- durch die Eindüsung von flüssigem Wasser in den Rauchgasstrom und der damit verbundenen Verdampfungskühlung
- durch die Eindüsung von Wasserdampf

Grundsätzlich und ungeachtet der relativen Rauchgasfeuchte setzt eine optimierte Abscheidung eine gute Filteranströmung und der Aufbau eines ausreichenden „Filterkuchen“ sowie eine ausreichende Rezirkulation der Reaktionssalze voraus.

Welche Optimierungsmöglichkeit letztendlich die sinnvollste und günstigste ist muss im Einzelfall bestimmt und bewertet werden.

#### 4.1 Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung

Im MHKW Ludwigshafen wird seit März 2006 das benötigte Kalkhydrat nicht mehr in Form von Kalkmilch sondern trocken vor Gewebefilter eingedüst. Der Sprühabsorber wird nur mit Wasser zur Rauchgasabkühlung und –befeuchtung betrieben.

Diese Umstellung der Rauchgaskonditionierung bewirkte, dass der Calciumcarbonatanteil sich um ca. 1/5 verringerte und der freie Kalkanteil entsprechend gestiegen ist.

Eine qualitative Reaktivitätsbestimmung des Freikalkanteils im Reststoff bei unterschiedlichen Fahrweisen bestätigten die o.g. Zusammenhänge, dass die Oberfläche des über die Kalkmilch eingebrachten unreaktierten Kalkes wesentlich kleiner ist als die von frisch abgelöschtem Calciumhydroxid. Dies drückte sich folge dessen auch in einer besseren Stöchiometrie aus. In einer Gegenüberstellung der Sprühabsorption mit der konditionierten Trockensorption im Quenchbetrieb ergibt sich ein Betriebsmittelkostenunterschied von 240.000,- € pro Jahr zugunsten der Trockensorption, ohne Berücksichtigung der Wartungs- und Instandhaltungskosten.

Maßnahmen und Ergebnisse:

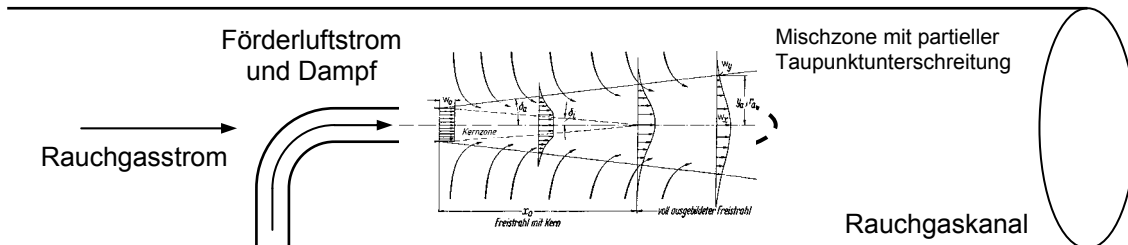
- Wegfall der aufwendigen Kalkmilchaufbereitung
- Absorber ist für eine reine Wasserverdampfung überdimensioniert
- zusätzliche Beheizung des unteren Absorberteils zur Vermeidung von Korrosion
- wirtschaftlicherer Betrieb bei gleichen Abscheideleistungen

#### 4.2 PTU-Verfahren

Für eine effektive Schadstoffabscheidung ist es jedoch nicht zwingend erforderlich, dass der gesamte Rauchgasstrom konditioniert werden muss. Berücksichtigt man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer Schadstoffabscheidung an Kalkhydratpartikeln mit ausgebildeter Hydrathülle, dann erfolgt die chemisorptive Bindung der gasförmigen Schadstoffe HCl, HF und SO<sub>2</sub> an dem Kalkhydrat schon ab der Eindüsung in den Rauchgasstrom.

Man muss die Abscheidebedingungen deshalb nur in dem Bereich der Additiveindüsung optimieren. Durch eine geeignete Prozessführung kann man den Rauchgasstrom so konditionieren, dass bei der Reagenzeindüsung der Taupunkt unterschritten wird. Hierdurch kommt es zur Kondensation an den eingedüsten Kalkhydratpartikeln, die dabei als Kondensationskerne fungieren. Bei der fortschreitenden Vermischung des kalkhydratbeladenen Förderluftstromes mit dem Rauchgasstrom nach dem Freistrahprinzip

wird nachfolgend für das Rauchgas wieder ein Betriebszustand erreicht, der den erforderlichen Temperaturabstand zum relevanten Taupunkt gewährleistet.



**Abb.15** Das Verfahrensprinzip der partiellen Taupunktunterschreitung

Eine Taupunktunterschreitung erfolgt daher nur bei der Additiveindüsung innerhalb des Rauchgasstromes in einem definierten Bereich (Mischzone). Dieses Verfahrensprinzip wird als **partielle Taupunktunterschreitung (PTU-Verfahren)** bezeichnet. Die Basis für das PTU-Verfahren wurde bereits im Jahr 2000 mit der Diplomarbeit *Konditionierte Trockensorptionsverfahren* [5] gelegt.

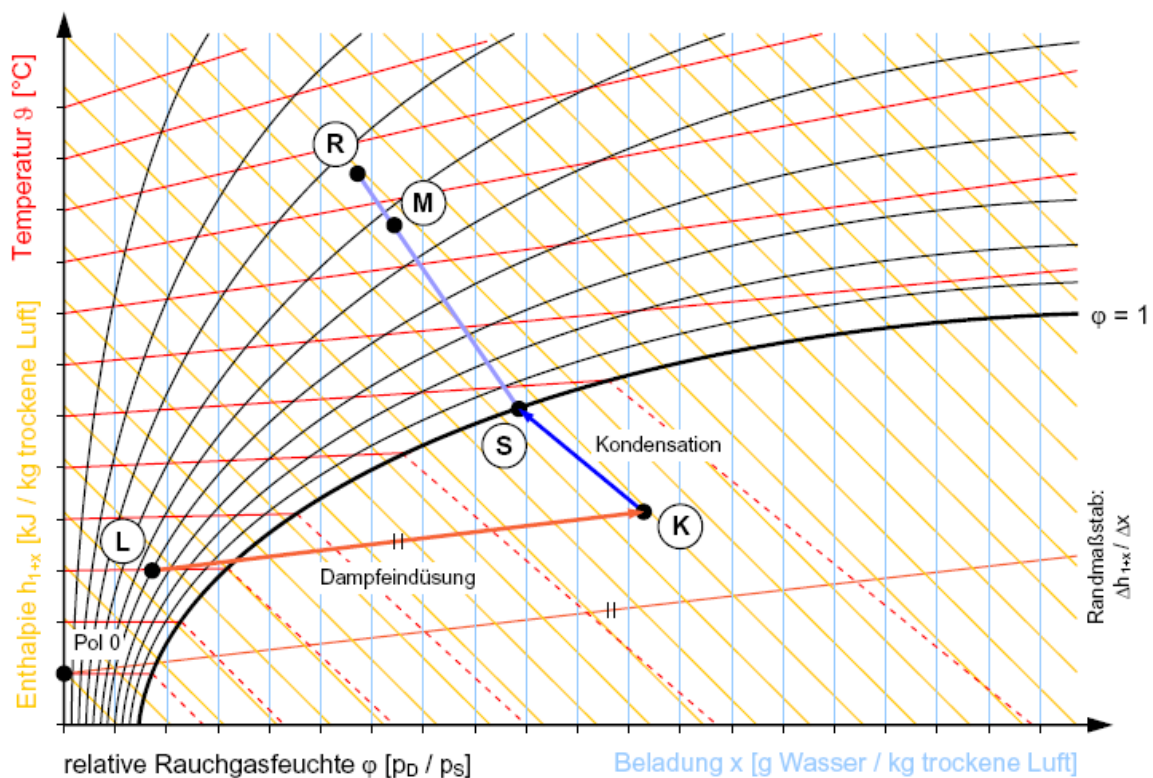
Die lokale Konditionierung erfolgt durch die Eindüsung von Satttdampf. Die Dampfeindüsung erfolgt hierbei direkt in den relativ kühlen Förderluftstrom (ca. 20 bis 50°C) synchron mit der Reagenzeindüsung in den Rauchgasstrom, weil diese Form der Rauchgaskonditionierung hauptsächlich bei niedrigeren Temperaturen effizient ist.

Die kombinierte Dampfzange besteht im Prinzip aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren, wobei das innere Rohr für die Dampfeindüsung und das äußere Rohr für die Reagenzeindüsung vorgesehen ist. Die Dampfmenge kann über eine Drosselblende voreingestellt oder mit einem geeigneten Ventil geregelt werden.



**Abb.16** Kombidampfzange für die kombinierte Dampf- und Reagenzeindüsung

Der tatsächliche Prozess der partiellen Taupunktunterschreitung verläuft infolge der ineinander übergehenden Mischvorgänge über zahlreiche Zwischenzustände, die jedoch von untergeordnetem Interesse sind. Die Abb.17 stellt daher den Prozessverlauf der partiellen Taupunktunterschreitung in einer zusammenfassenden Übersicht dar, der wie folgt beschrieben werden kann.



**Abb.17** Prozessverlauf bei der partiellen Taupunktunterschreitung durch die Eindüsung von Satttdampf

Der Prozess der partiellen Taupunktunterschreitung startet im Zustandspunkt L der Förderluft und verläuft aufgrund der Dampfeindüsung parallel zur Verbindungslinie zwischen dem Pol 0 und dem Wert der spezifischen Dampfenthalpie  $\Delta h_{1+x} / \Delta x$  auf dem Randmaßstab im Mollier-h,x-Diagramm in Richtung des Kondensationspunktes K, der im Bereich des Nebelgebietes liegt. Danach verläuft der Prozess entlang der Nebelisothermen durch den Punkt K. Hierbei kondensiert soviel Wasser aus, bis der Gleichgewichtszustand im Punkt S auf der Sättigungslinie erreicht ist. Anschließend erfolgt die Vermischung des Rauchgasstromes R mit dem feuchten, kalkhydratbeladenen Förderluftstrom nach dem so genannten Hebelgesetz, sodass sich der endgültige Mischungszustand im Punkt M einstellt.

Erstmalig wurde das PTU-Verfahren im HW Minden, einer einlinigen abwasserfreien Verbrennungsanlage von maximal 40.000 t Ersatzbrennstoff(EBS) pro Jahr, eingesetzt.

Die installierte Rauchgasreinigung ist ein Trockensorptionsverfahren mit Kalkhydrat ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Die Rahmenbedingungen für eine effektive  $\text{SO}_2$ -Abscheidung sind wegen der relativ niedrigen Rauchgasfeuchte eher ungünstig. Da die Rauchgasabkühlung über einen Wärmetauscher erfolgt, besteht keine direkte Möglichkeit einer Rauchgaskonditionierung. Als Additiv wurde ein oberflächenaktives Kalkhydrat (Sorbacal<sup>®</sup> SP) eingesetzt.

Durch den Einsatz des PTU-Verfahrens konnte der spezifische Additivverbrauch von ca. 34 kg/t EBS auf 23 kg/t EBS Normalkalkhydrat reduziert werden. Das bedeutete eine Betriebsmittelkosteneinsparung in mehrerlei Hinsicht. Zum einen über die Reduzierung der absoluten Kalkverbrauchsmengen und die damit resultierenden Reststoffmengen sowie die Umstellung von dem kostenintensiven Sorbacal<sup>®</sup> SP hin zu einem günstigeren Normalkalkhydrat. Des Weiteren wurde das PTU-Verfahren im MHKW Wuppertal erfolgreich eingesetzt.

Die Weiterentwicklung der Rauchgaskonditionierung durch die Dampfeindüsung nach dem PTU-Verfahren bietet neben der einfachen Nachrüstbarkeit von bestehenden Anlagen eine optimierte betriebswirtschaftliche Fahrweise (geringste Stöchiometrien) sowie die Möglichkeit einer weitergehenden Wärmenutzung durch den Wegfall der Rauchgaskühlung.

### 4.3 Mehrstufige Additivzugabe

Grundsätzlich kann über eine mehrstufige Additivzugabe in einem vorhandenen System die Abscheideleistung erhöht werden. Dies kann z.B. eine zweistufige Kalkzugabe bei unterschiedlichen Temperaturen sein oder eine zusätzliche Dosierung von Natriumbicarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) zu einer bestehenden Kalkzugabe zur Beherrschung von Schadgasspitzen.

Ebenso besteht die Möglichkeit rohgasseitige Schadstoffspitzen, in der Anwendung des TAV-Verfahrens durch Zugabe von Kalkstein in den Feuerraum, zu mindern.

Untersuchungen an einer konditionierten Trockensorption in einem Müllheizkraftwerk haben gezeigt, dass durch eine geringe Inhibierung des Quenchwassers mit einem wasserlöslichen alkalischen Sorbens  $\text{HCl}/\text{SO}_2$ -Schadstoffspitzen effektiv gemindert werden konnten.

## 5 Zusammenfassung

Über die Beschreibung der Grundlagen zur Abscheidung, insbesondere der der sauren Schadgasbestandteile, wurde ein Verständnis der Zusammenhänge sowie der später aufgeführten Optimierungspotentiale geschaffen.

So ist für den Einsatz der konditionierten Trockensorption mit Kalk von größter Bedeutung, eine optimale Betriebstemperatur respektive relative Rauchgasfeuchte in Abhängigkeit der Rauchgaszusammensetzung sicherzustellen.

Es wurde gezeigt, dass die Sprühabsorption mit der Einbringung des Kalkhydrats in Form von Kalkmilch (Suspension) hinter Müllverbrennungsanlagen nicht effektiv und somit unwirtschaftlich ist. Eine Optimierung dieser Anlagen mit der Umstellung auf eine konditionierte Trockensorption mit Verdampfungskühler (reine Wassereindüsung) bedeutet in der Regel keine großen Anpassungsleistungen.

Des Weiteren bietet das beschriebene PTU-Verfahren eine einfache Möglichkeit bestehende Anlagen mit ungünstigen Prozessparametern (z.B. zu niedrige Rauchgasfeuchte) in ihrer Leistungsfähigkeit sowie Wirtschaftlichkeit zu optimieren.

Werden weitergehende Anforderungen an die Reduzierung der Emissionen gestellt, bedeutet dies insbesondere für eine Halbierung des derzeitigen Grenzwerts von HCl auf  $< 5 \text{ mg/m}^3$  immer der Einsatz eines mehrstufigen Abgasreinigungssystems. Im Gegensatz hierzu ist eine Halbierung der übrigen Grenzwerte durchaus mit einem einstufigen Abgasreinigungsverfahren, bei bestimmten Rohgaskonzentrationen, machbar.

Welches Verfahren am geeignetsten und günstigsten ist muss von Fall zu Fall unter den vorherrschenden Randbedingungen immer wieder neu bewertet werden. Ein Standard – Rauchgasreinigungsverfahren gibt es nicht!

## 6 Literatur

- [1] Karpf, Rudi: Vorlesungsskript Luftreinhaltung, FH Jena
- [2] K.M. Allal; D.-J. Dolignier; G. Martin: Reaction mechanism of calcium hydroxide with gaseous hydrogen chloride. Revue de L'Institut Français du Pétrole; Vol. 53, Nr.6, Nov.-Dec. 1998
- [3] Frey, Ruedi : Konzepte zur Abgasreinigung - Tiefe Emissionen trotz hohem Schadstoff – Input; 4. Potsdamer Fachtagung Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung Perspektiven und Möglichkeiten, Potsdam, 22. - 23. Februar 2007
- [4] Margraf, Rüdiger: Heutige und zukünftige Konzepte für die Gasreinigung hinter Verbrennungsanlagen für Müll und EBS unter Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  /  $\text{CaO}$  oder  $\text{NaHCO}_3$  als Additiv aus Sicht eines Anlagenbauers; 2. Tagung Trockene Abgasreinigung, HdT Essen, 16.-17.November 2006
- [5] Diplomarbeit Konditionierte Trockensorptionsverfahren, 12. Januar 2000, im Fach Abgasreinigung des Fachbereiches Energie- und Wärmetechnik an der Fachhochschule Gießen-Friedberg, Diplomand: Volker Dütge, Referent: Prof. Dr. Heinrich Mosch



Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH

Heinrich-Neeb-Straße 17

35423 Lich

☎ 06404-658164

☎ 06404-658165

✉ [info@ete-a.de](mailto:info@ete-a.de)

[www.ete-a.de](http://www.ete-a.de)