Abgasreinigung – Markt der Möglichkeiten

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

5. Tagung
Biomasse & Abfall – Emissionen Mindern und Rückstände nutzen
Sulzbach-Rosenberg, 17. - 18. Juni 2009

ete.a
Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

Inhaltsverzeichnis

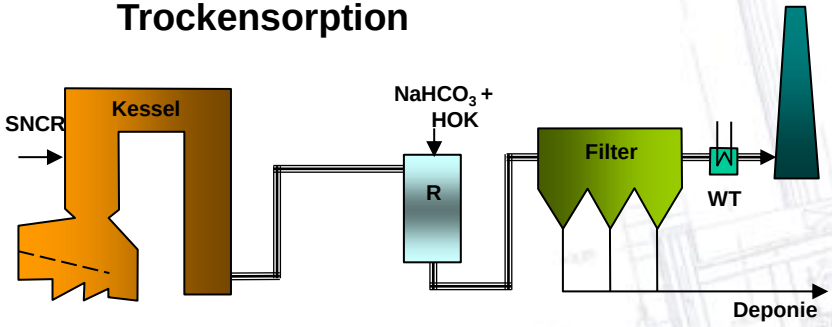
1. Abscheidemechanismen

2. Vorstellung und Diskussion verschiedener Verfahrenskonzepte

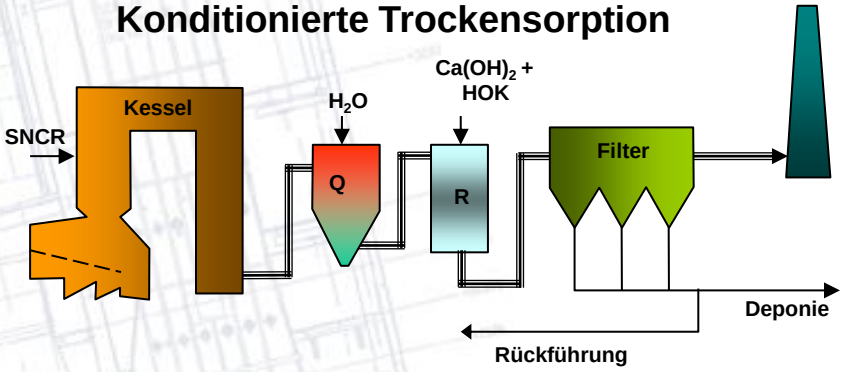
3. Optimierungspotentiale

4. Zusammenfassung

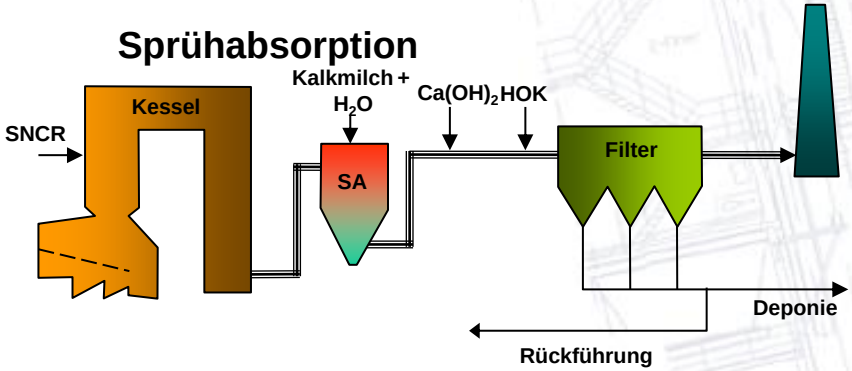
Trockensorption



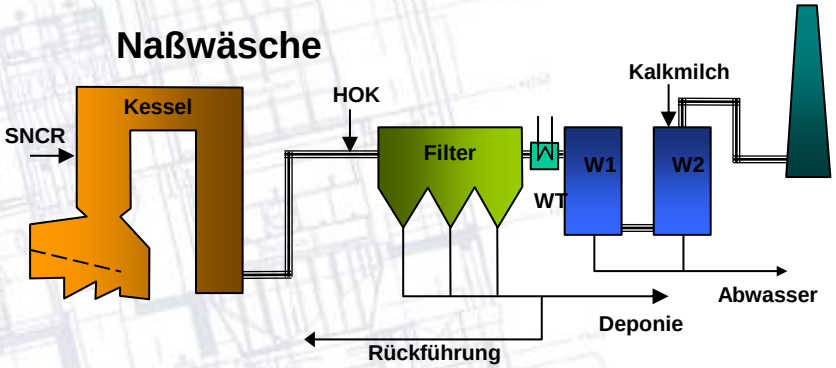
Konditionierte Trockensorption



Sprühabsorption



Naßwäsche



Q = Wasserkonditionierung
R = Reaktor

SA = Wasserkonditionierung
W1/W2 = Wäscher
WT = zus. Wärmetauscher

Quelle: fisia-babcock

Merkmale von nassen und trockenen Rauchgasreinigungsverfahren

nasse Verfahren	***trockene Verfahren***
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. $Ca(OH)_2$)
großes Abscheidevermögen für HCl und SO_2	gutes Abscheidevermögen
selektive Abscheidung	keine selektive Abscheidung
mehrstufiges System	einstufiges System
aufwendige Abwasseraufbereitung /Entsorgung	einfache u. robuste Komponenten
benötigt in der Regel eine Staubvorabscheidung	benötigt keine Staubvorabscheidung
größere Staub/Aerosol – Emissionen	geringer Wartungsaufwand
PCDD/PCDF- Abscheidung in Verbindung mit Füllkörperwäscher und HOK-Dosierung	sehr gute Abscheidung für Schwermetalle und PCDD/PCDF an HOK
größerer Platzbedarf	kein Nasskamin notwendig, dadurch keine Wasserdampffahne

Voraussetzungen für einen optimierten Additiveinsatz eines trockenen Verfahrens

Merkmale der Anlage / Infrastruktur	Kalk	Natriumbicarbonat
geringe Additivkosten	+	-
hohe Reststoffentsorgungskosten	-	+
nachgeschaltete SCR-DeNOx-Anlage	+[1)]/-	+
maximale Nutzung der Wärmeenergie	+[1)]/0	+
Einsatz von trockenem Brennstoff	+/-	+
für kleinste HF- und SO_2-Emissionen	+	-
Hg-Abscheidung	+	-
System mit Pufferwirkung (Emissionen)	+	-

+ gut; 0 neutral; - ungünstig

[1)]bei Einsatz des PTU-Verfahren

Grundlagen der (konditionierten) Trockensorption

Reaktivität von Schadgaskomponenten gegenüber ….

…. ***Kalk***

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

…. ***Natriumhydrogencarbonat***

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

Einflussgrößen der Schadstoffabscheidung mit Kalk

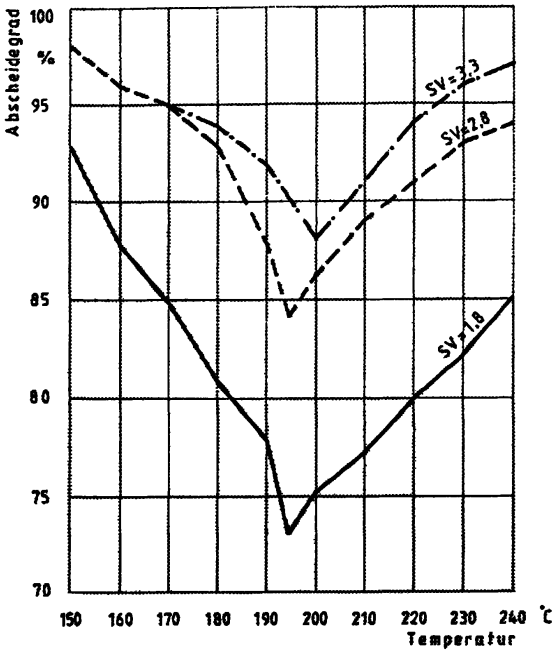
HCl-Abscheidung

- **relative Rauchgasfeuchte φ**

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

- **Rauchgastemperatur**

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



Einflussgrößen der Schadstoffabscheidung mit Kalk

SO_2-Abscheidung

- **relative Rauchgasfeuchte φ**

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

- **Rauchgastemperatur**

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

Reaktionsgleichungen für die Trockensorption bei Einsatz von $Ca(OH)_2$

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

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

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

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

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

Reaktion von Kalkhydrat mit Chlorwasserstoff in zwei Teilschritten:

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

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

Reaktion von Kalkhydrat mit Calciumchlorid:

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

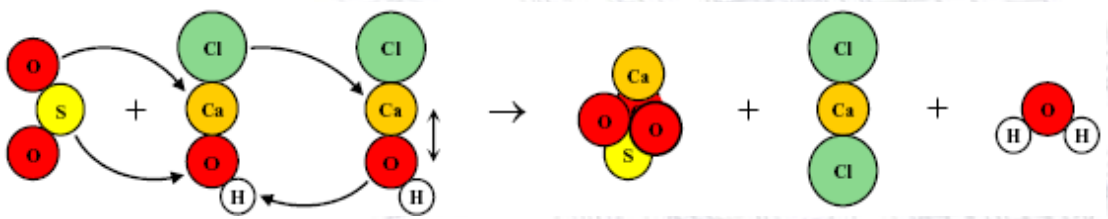
Reaktionsgleichungen für die Trockensorption bei Einsatz von $Ca(OH)_2$

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

mögliche Reaktionsgleichungen:

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

wahrscheinlicher ist der Austausch der Anionen



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

Die Anwesenheit von flüssigem Wasser steigert die Reaktivität des Kalkhydrats

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

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

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

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

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

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

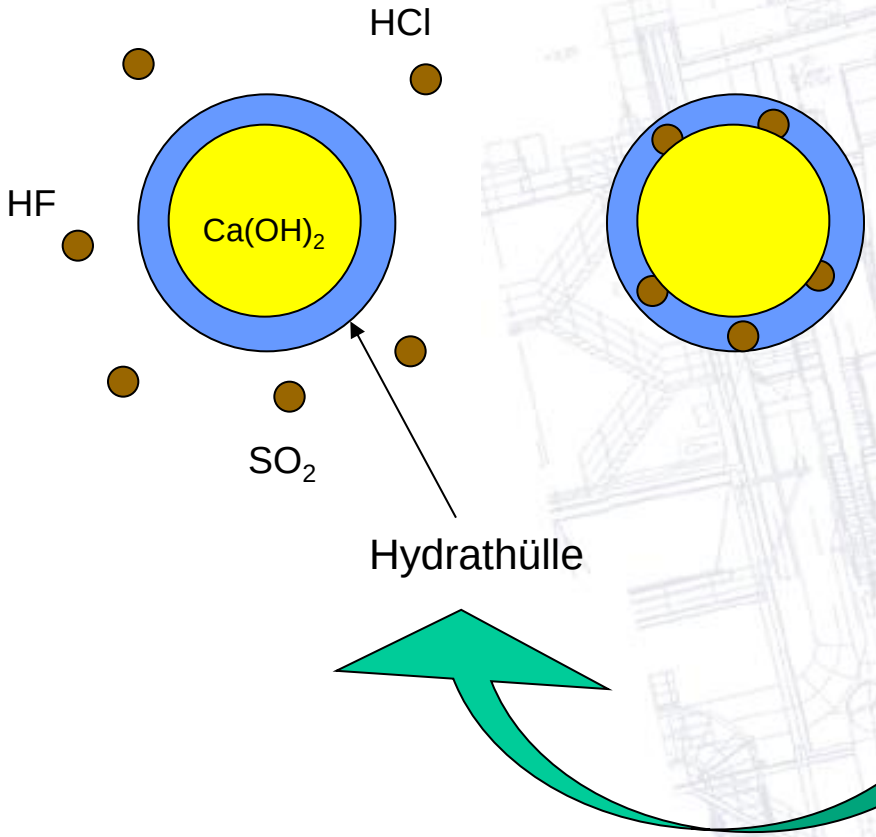
$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \leftrightarrow CaCl_{2\,(aq)}$$

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

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

Grundlagen der Trockensorption mit Kalk

Abscheidemechanismus



$CaSO_3 \times ½\ H_2O + ½\ H_2O$

$CaF_2 + 2H_2O$

$CaCO_3 + H_2O$

$CaCl_2 \times 2H_2O$

Einflussgrößen bei der Schadstoffabscheidung mit Kalk

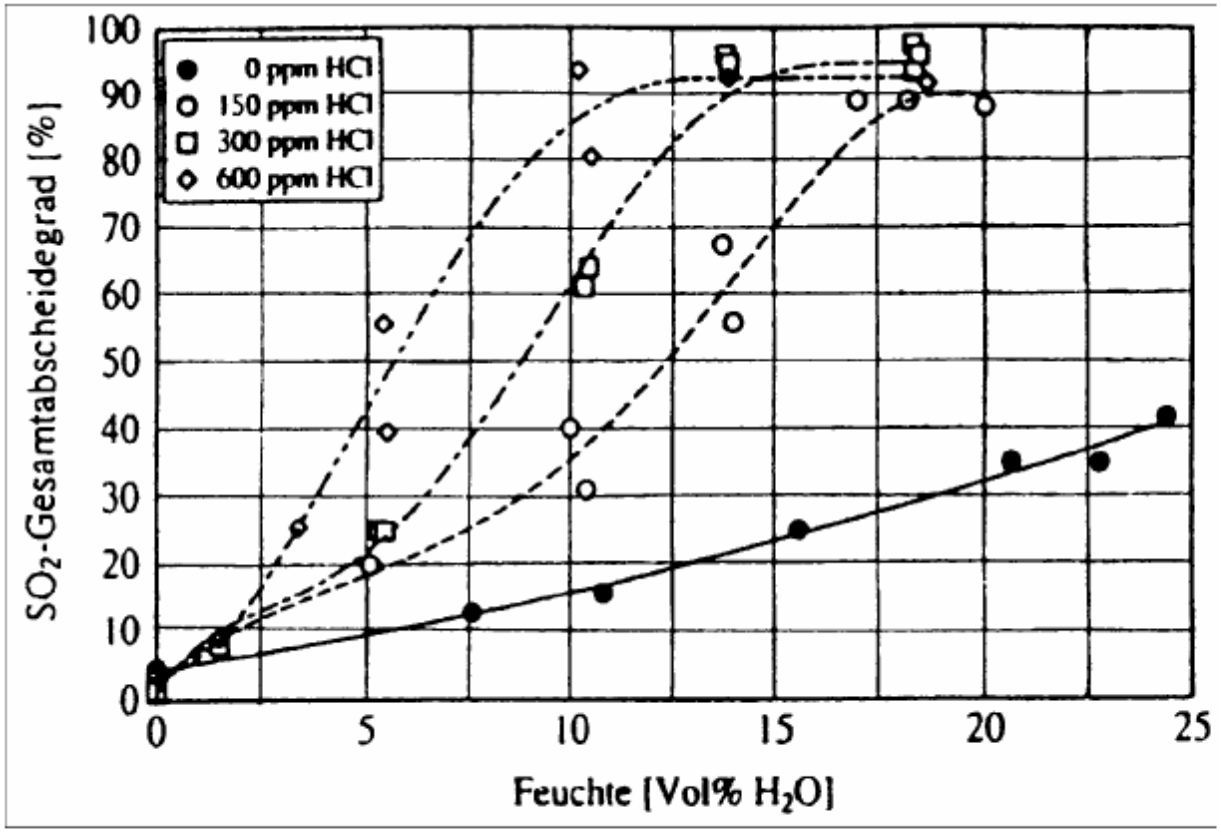
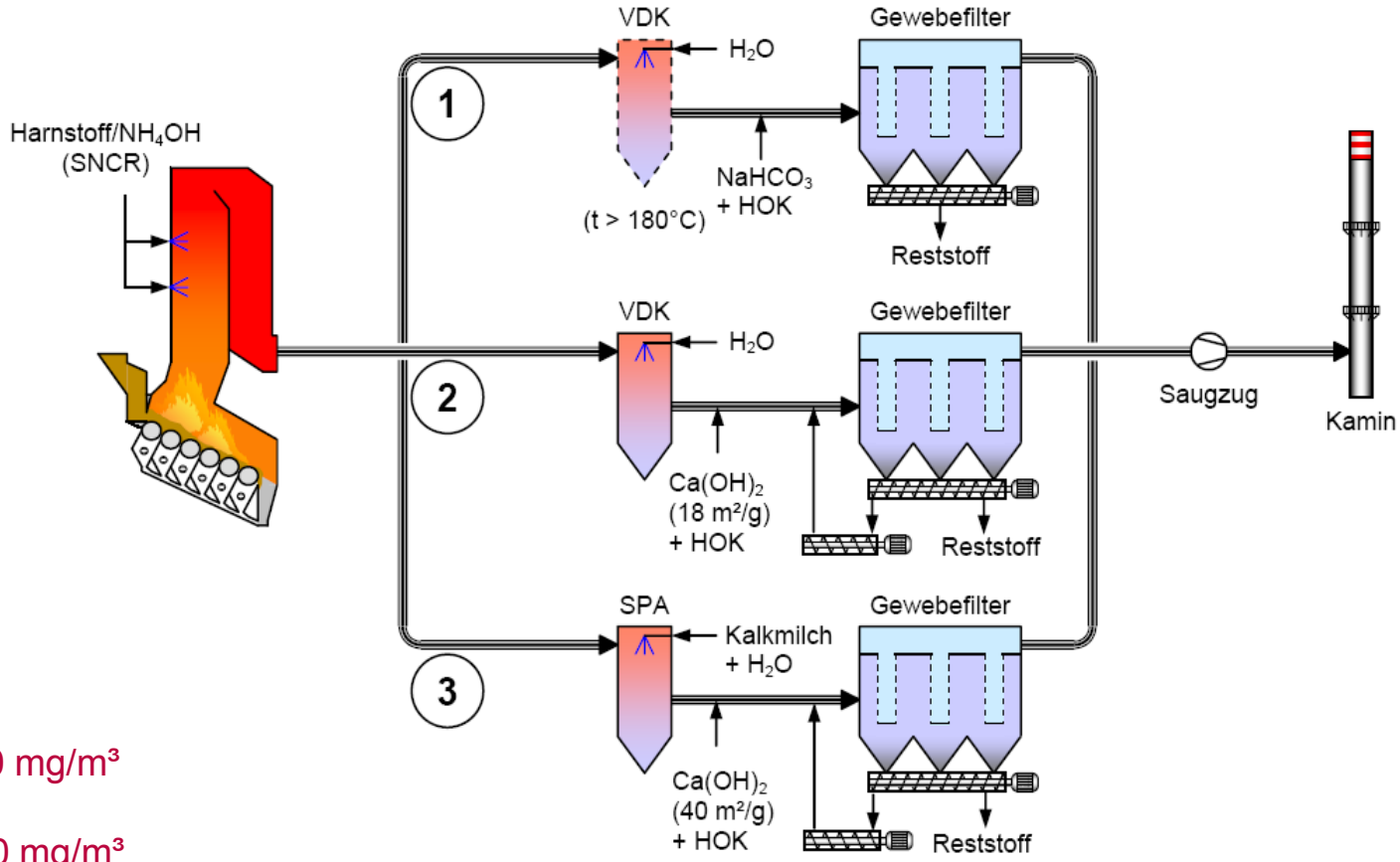


Abb.4 Einfluss der HCl-Konzentration und der absoluten Feuchte auf den SO_2-Gesamtabscheidegrad, Rohgaskonzentrationen: SO_2 = 750 ppm, HCl = 0 bis 600 ppm, Ca/S-Verhältnis = 2 (Quelle: [1] S.507)

Einsatzbereich einstufiger Trockensorptionsverfahren



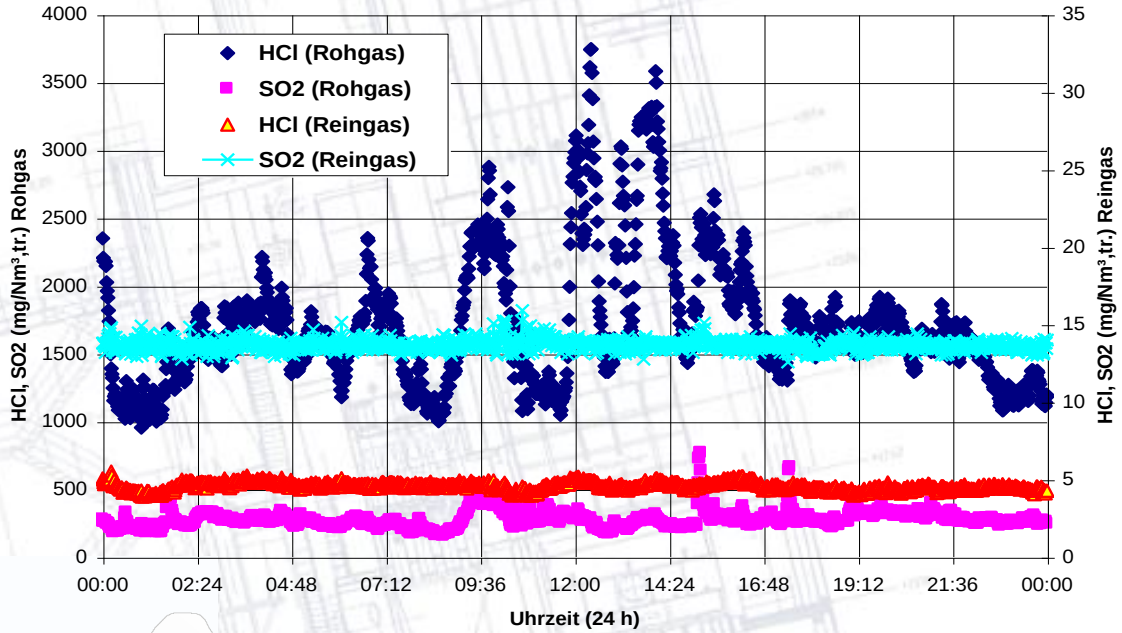
HCl ≤ 2500 mg/m³

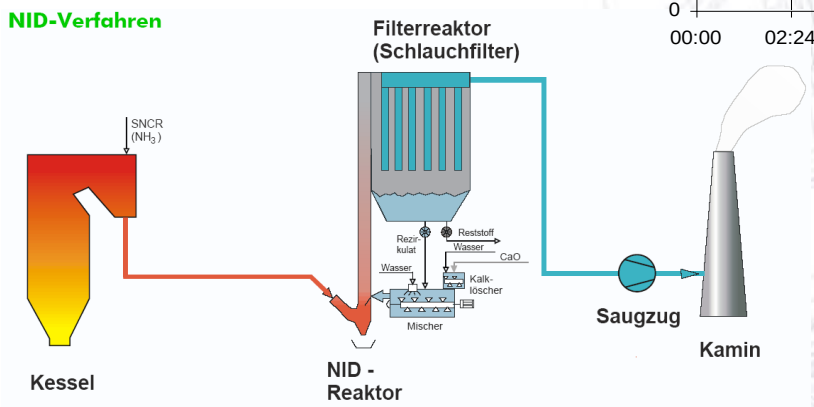
SO_2 ≤ 2000 mg/m³

NO_x ≤ 100 mg/m³ (Emissionswert)

Betriebserfahrungen konditionierter Trockensorption

EBS-Anlage Romonta

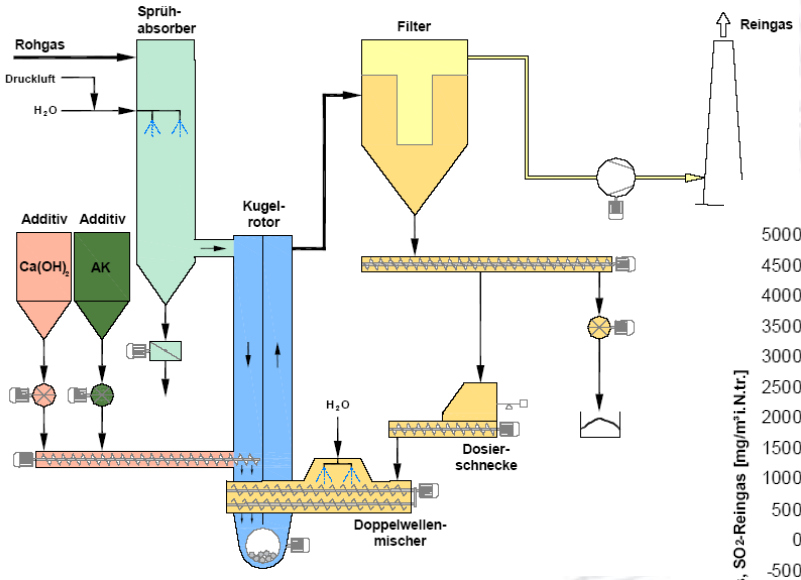




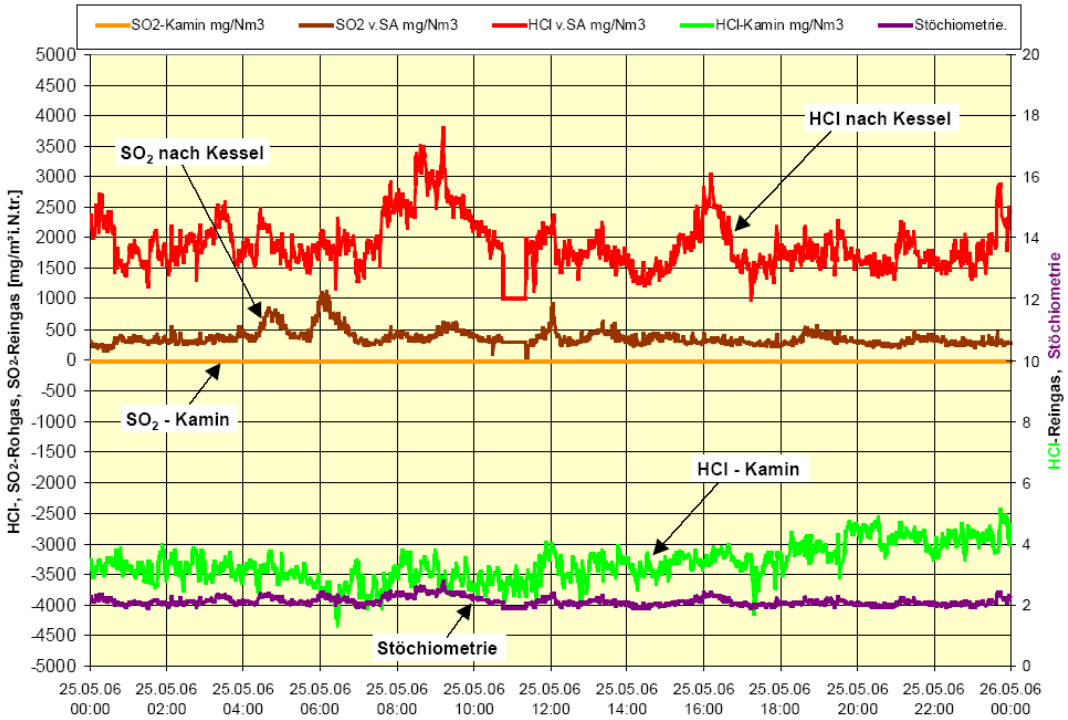
Quelle: ALSTOM Power

Betriebserfahrungen konditionierter Trockensorption

MHKW Ludwigshafen

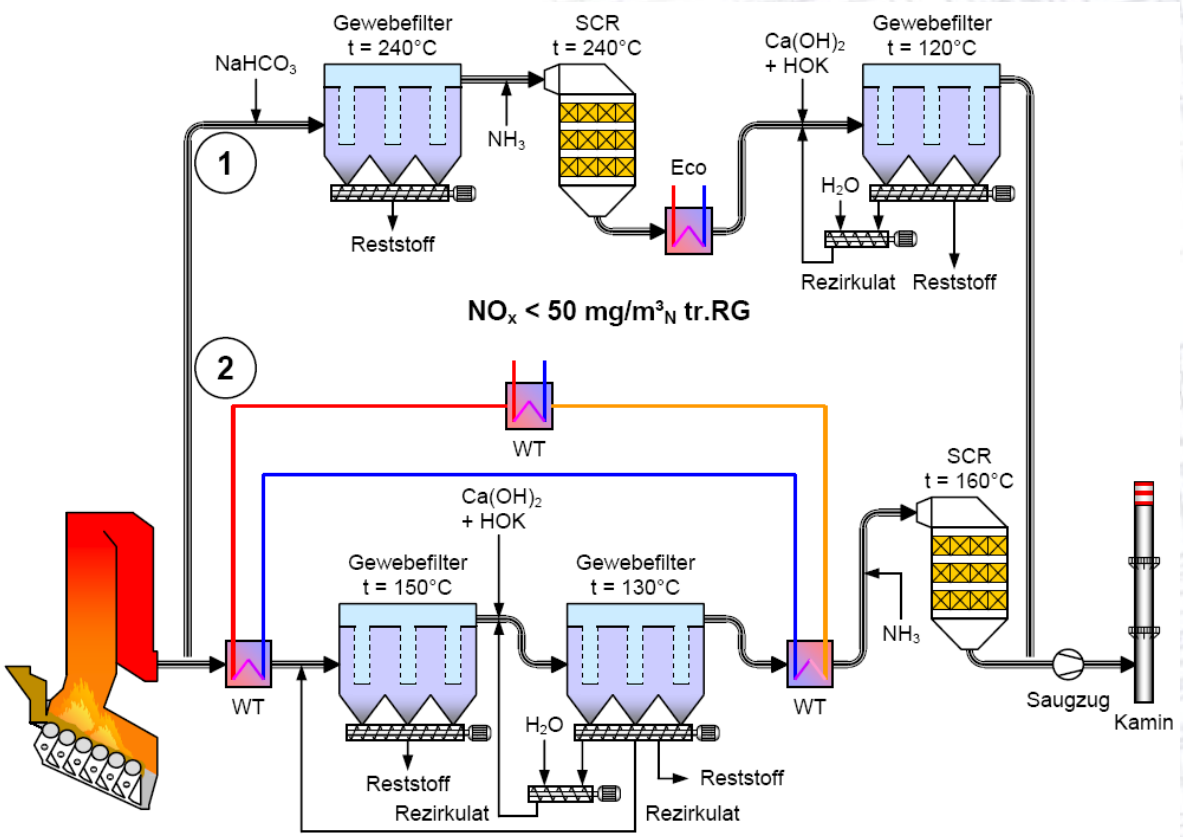


Quelle: Lühr-Filter



Einsatzbereich mehrstufiger Verfahren

Sollten z.B. die HCl-Rohgas-Konzentrationen als Dauerlast > 2500 mg/m³ sein, sind mehrstufige Rauchgasreinigungssystem einzusetzen wie ….

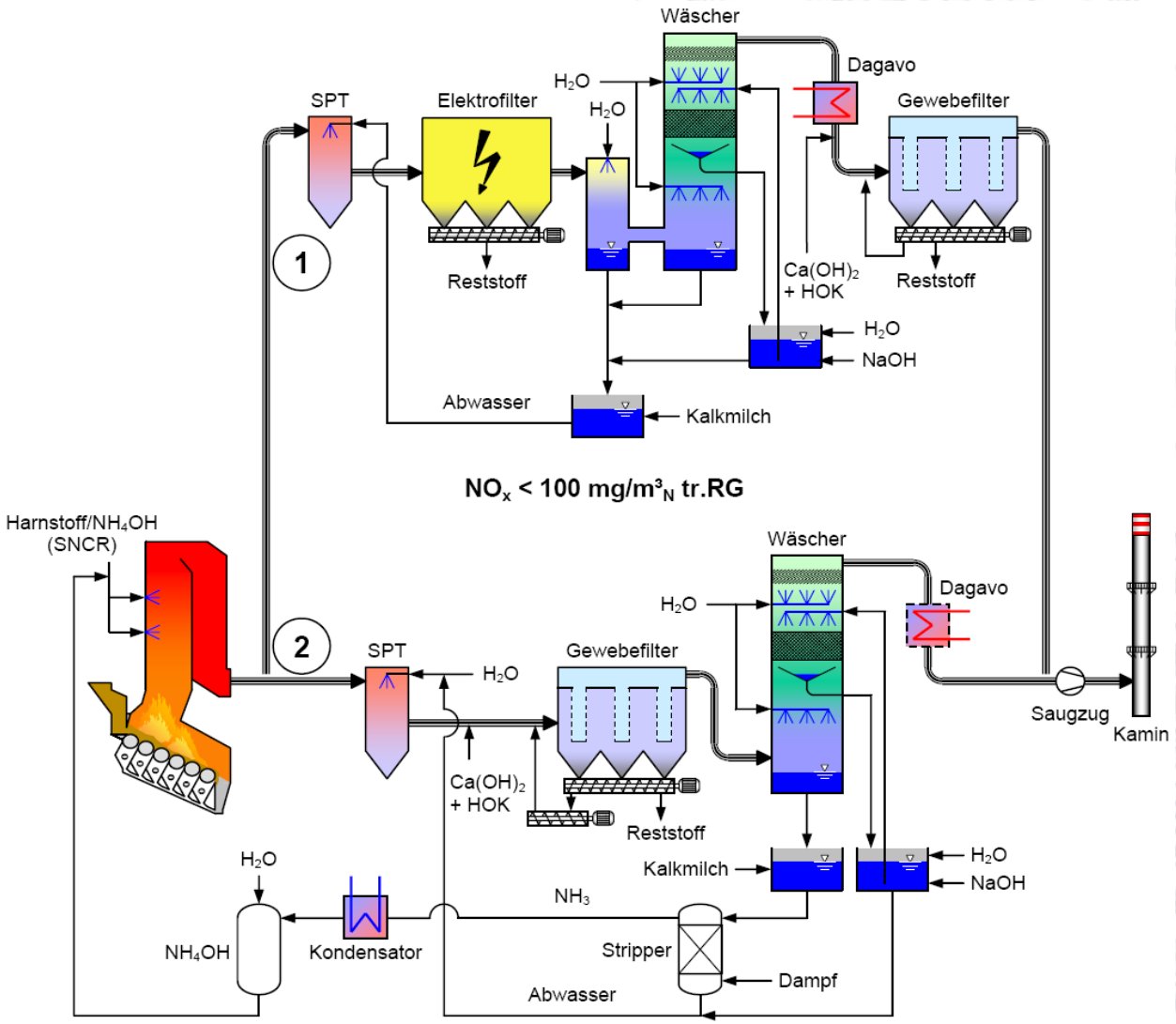


HCl ≥ 2500 mg/m³

SO_2 ≥ 2000 mg/m³

NO_x ≤ 50 mg/m³ (Emissionswert)

Einsatzbereich mehrstufiger Verfahren



HCl ≥ 2500 mg/m³

SO_2 ≥ 2000 mg/m³

NO_x ≤ 100 mg/m³
(Emissionswert)

Optimierungspotentiale

größte Potential bei den kalkbasierenden Verfahren besteht darin die relative Rauchgasfeuchte zu erhöhen!

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

Weiterhin ist für eine optimale Abscheidung

- eine gute Filteranströmung (Filtrationsgeschwindigkeit & „Filterkuchen“)
- ausreichende Präsens von Reaktionssalzen

Optimierungspotentiale

größte Potential bei dem Einsatz von Natriumbicarbonat besteht darin ….

- eine ausreichend hohe Temperatur sicherzustellen
- eine möglichst homogene Verteilung zu gewährleisten
- eine hohe Verweilzeit zu realisieren f(T, Filtersystem)
- große Oberfläche bzw. feines Korn (hoher Mahlgrad)

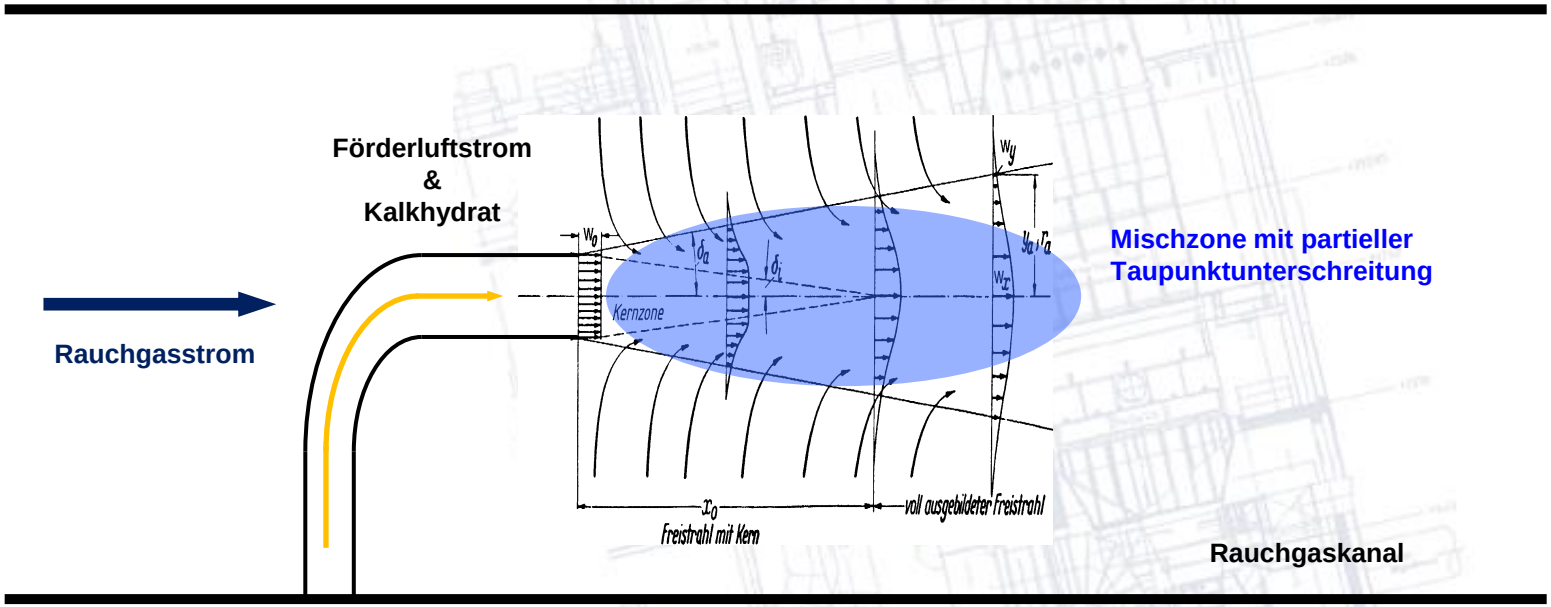
Optimierungspotentiale

Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung bei Müll- u. EBS-Verbrennungsanlagen

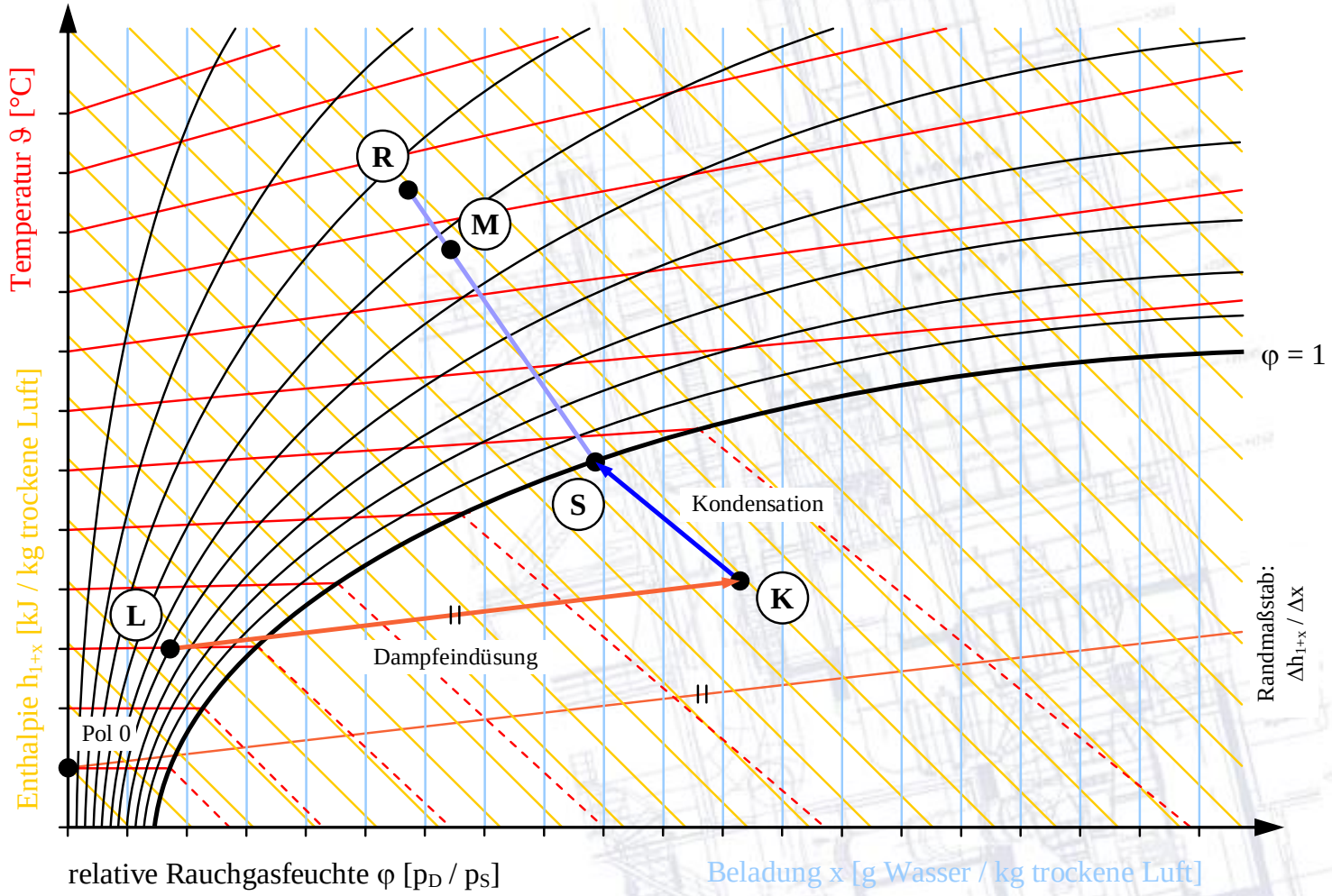
- geringere Calciumcarbonatbildung und größere Stoffaustauschfläche, dadurch bessere Stöchiometrie (höhere Wirtschaftlichkeit)
- bessere Abscheideleistungen, da der Absorber im Quenchbetrieb überdimensioniert ist und tiefere Betriebstemperaturen(<140°C) gefahren werden können
- zusätzliche Beheizung des unteren Absorberteils zur Vermeidung von Korrosion notwendig

Weiterentwicklungen / PTU-Verfahren

Prinzip der partiellen Taupunktsunterschreitung (PTU-Verfahren)



Möglichkeiten der Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte



Optimierungspotentiale

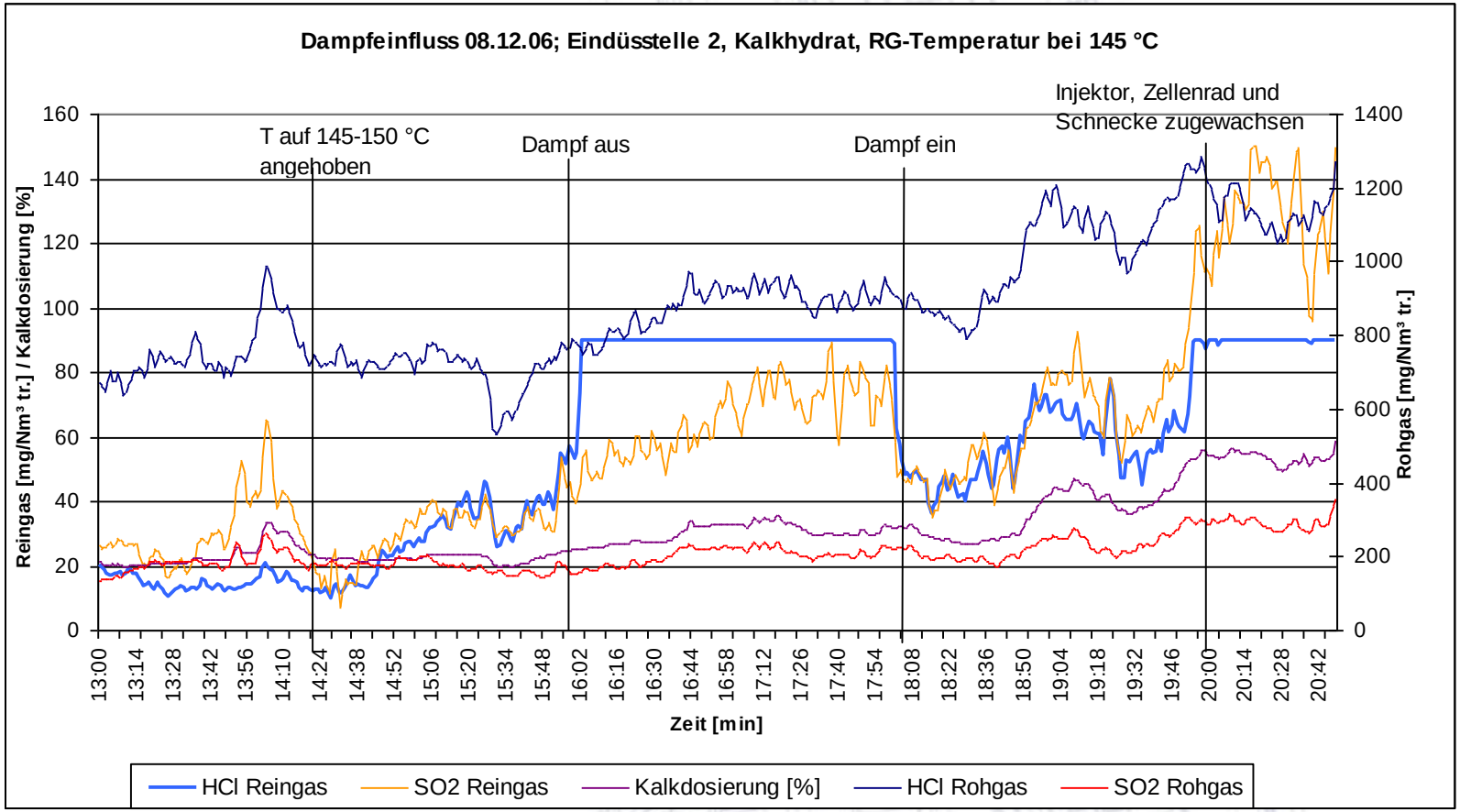
Einsatz des PTU-Verfahren

- bestehende Trockensorptionsanlagen mit Kalkhydrat, bei denen die Rauchgasfeuchte zu niedrig und keine weitere Temperaturabsenkung möglich ist.

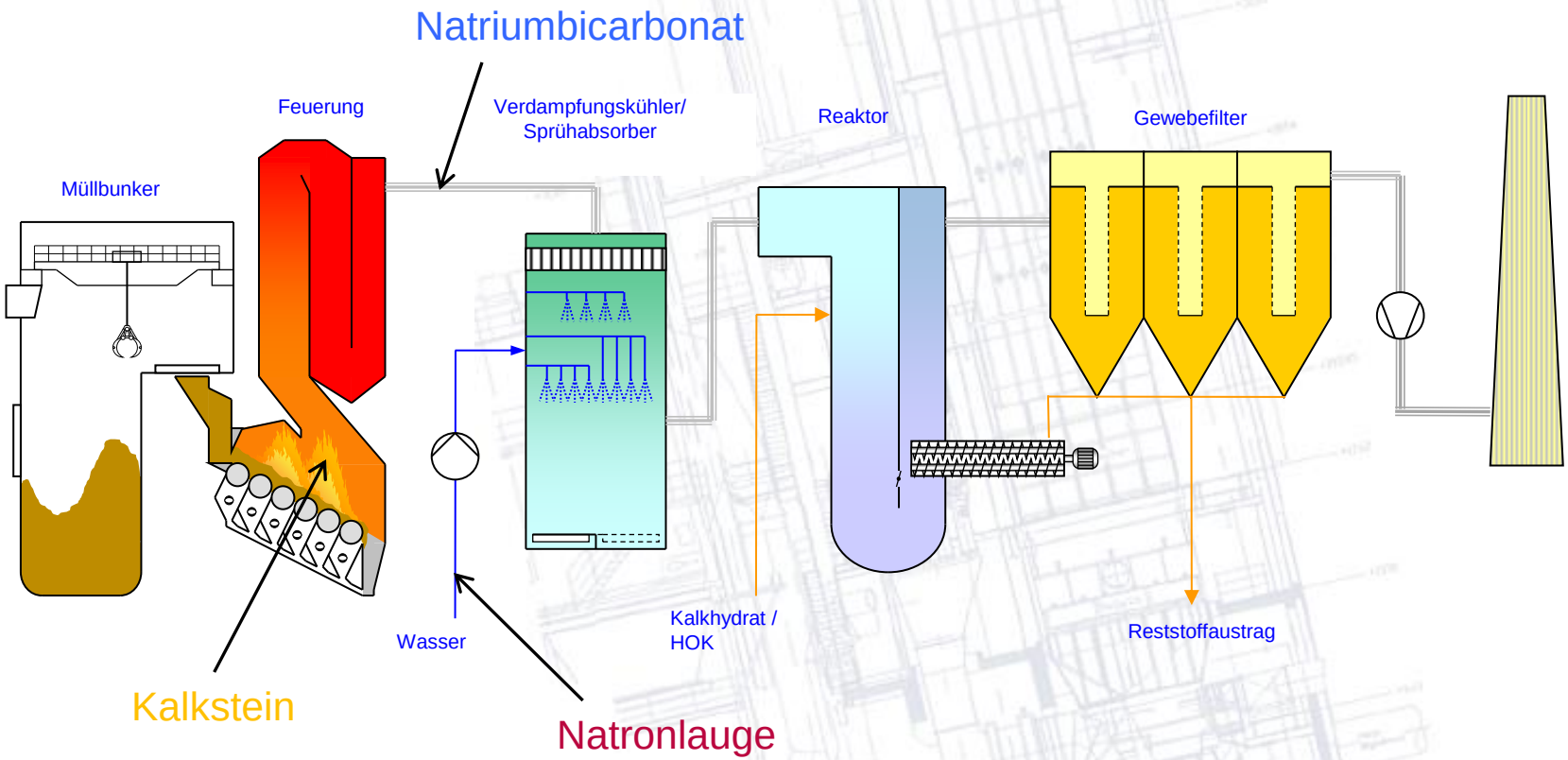
- wurde bereits eingesetzt hinter einer
  - EBS-Verbrennungsanlage
  - Hausmüllverbrennungsanlage
  - Sondermüllverbrennungsanlage

Prinzipaufbau der Kombilanze Kalk/Dampf nach dem PTU-Verfahren

Durchführung weiterer Versuche im MHKW Wuppertal



mehrstufige Additivzugabe



Zusammenfassung

- konditionierte Trockensorptionsverfahren sind sehr leistungsfähige und kostengünstige Verfahren, auch für hohe HCl-Konzentrationen

- welches Verfahren(nass / trocken) oder Additiv eingesetzt wird, hängt von vielen Faktoren ab und muss immer wieder neu für jede Anlage und Standort bewertet werden

- Es ist von größter Bedeutung, eine optimale Betriebstemperatur respektive bei Einsatz von Kalk eine bestimmte relative Rauchgasfeuchte sicherzustellen

Zusammenfassung

- die Sprühabsorption hinter Müll-(EBS-)Verbrennungsanlagen ist nicht effektiv und somit unwirtschaftlich

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

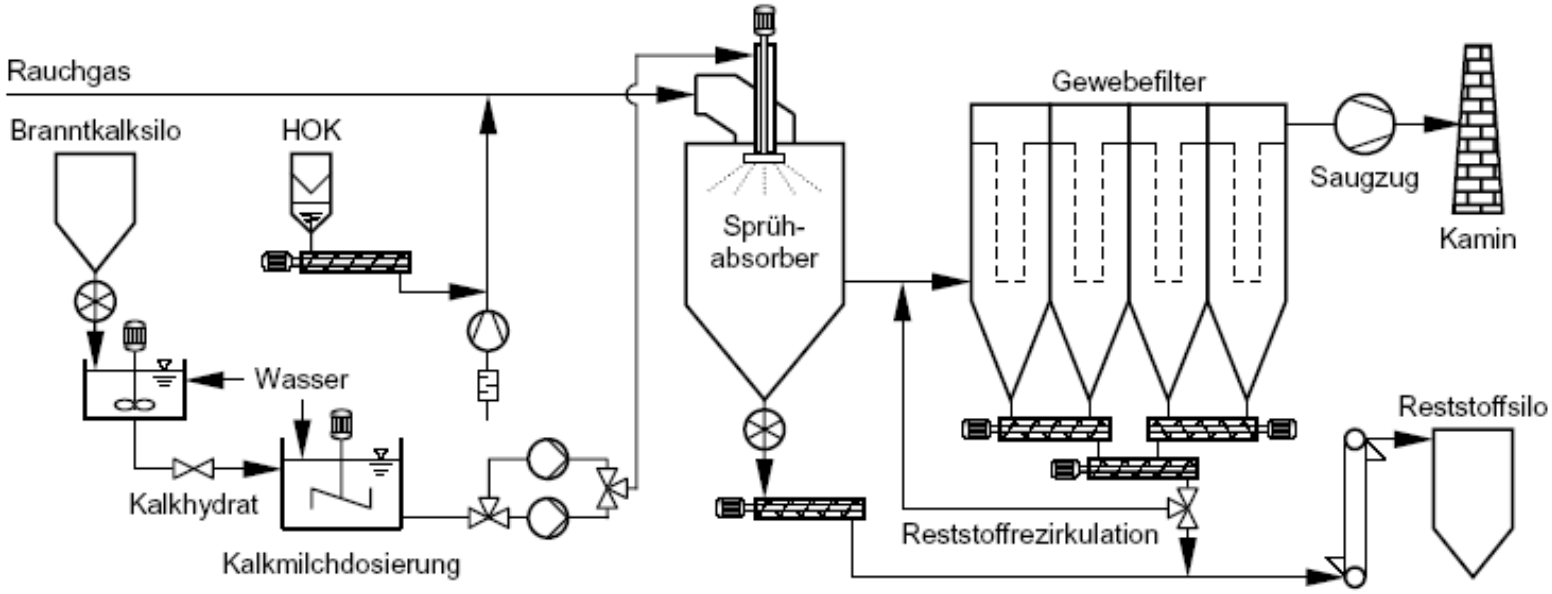
- die Weiterentwicklung der Rauchgaskonditionierung durch die Dampfeindüsung nach dem PTU-Verfahren bietet insbesondere für Nachrüstungen von bestehenden Anlagen große Vorteile

- Für hohe HCl-Konzentrationen >2500 mg/m³ (Dauerhaft) oder eine Halbierung des derzeitigen Grenzwertes auf 5 mg/m³ sind mehrstufige Verfahren notwendig

Wenn es nur eine Wahrheit gäbe, könnte man nicht hundert Bilder über dasselbe Thema malen.

Pablo Picasso

Besonderheiten der Sprühabsorption



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

→ weckt hohe Erwartungen an eine gute und effiziente Abscheideleistung

Besonderheiten der Sprühabsorption

Betriebserfahrungen von ausgeführten Anlagen zeigen jedoch

bei Müllverbrennungsanlagen

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

bei fossil befeuerten Kraftwerken

- ausreichend gute Abscheideleistungen bei Stöchiometrien von ≥ 1,4

➡ **Woher kommt dieser Unterschied?**

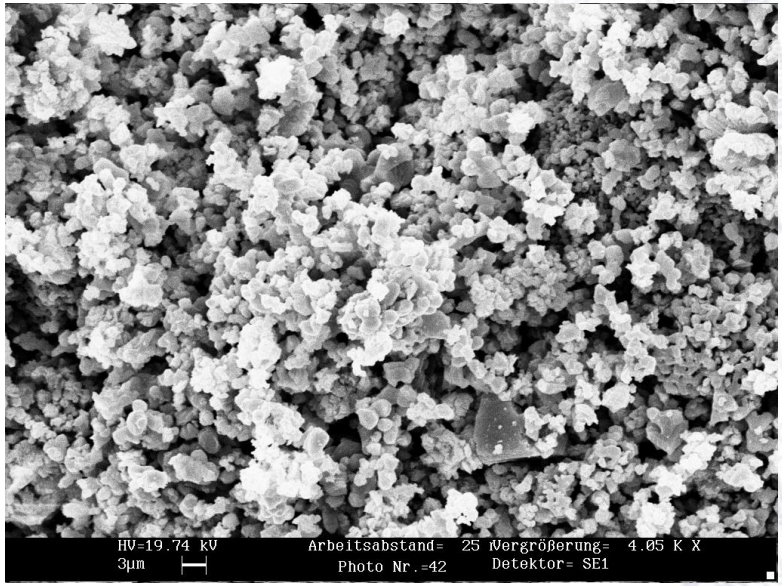
Besonderheiten der Sprühabsorption

1. Oberflächenstruktur des in Form von Kalkmilch eingebrachten Kalkhydrats

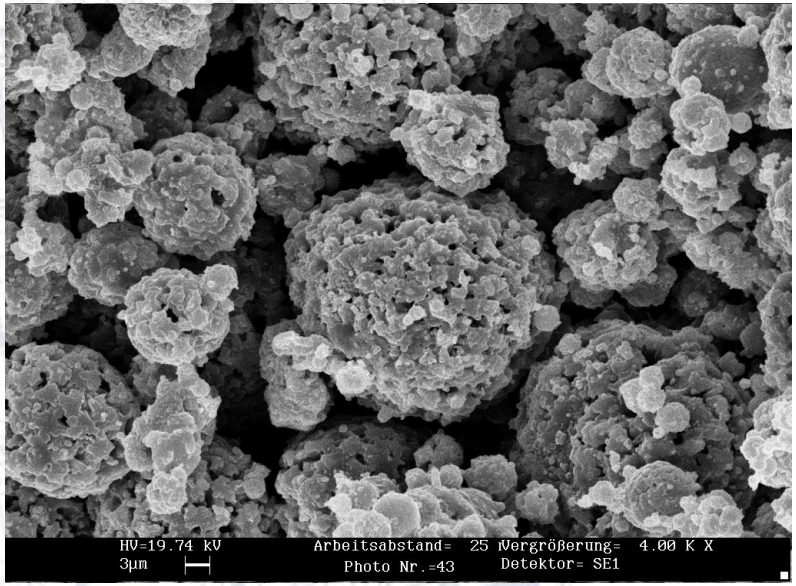
Die erforderliche Stoffaustauschfläche verringert sich infolge der tropfenförmigen Agglomerationen, die bei der Verdampfung der Kalkmilch entstehen

REM-Aufnahmen

von frisch gelöschtem Kalkhydrat



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



Besonderheiten der Sprühabsorption

2. Hoher Carbonatanteil / geringere Verweilzeit in der wässrigen Phase

der Kalkmilchtropfen (Suspension) stellt ein sehr basisches Milieu dar

Schadstoff	Einheit	CO_2	HCl	SO_2	HF
Rohgaskonzentration	[Vol.-%]	10			
	[mg/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

➡ Bildung eines hohen Carbonatanteils!

Besonderheiten der Sprühabsorption

2. Hoher Carbonatanteil / geringere Verweilzeit in der wässrigen Phase

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

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

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

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

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

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

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

Besonderheiten der Sprühabsorption

2. Hoher Carbonatanteil / geringere Verweilzeit in der wässrigen Phase

Sprühsorption hinter fossil befeuerten Kraftwerken

- Prozesstemperatur von ca. 80°C → lange Verweilzeit
- relative Rauchgasfeuchte von ca. 70%

Sprühsorption hinter Müllverbrennungsanlagen

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

Einsatzbereich mehrstufiger Verfahren

Wirtschaftlichkeit im Vergleich einer 2-stufigen Trockensorption($NaHCO_3$ u. $Ca(OH)_2$) und einem Hybridsystem

Grundlagen

Verbrennungskapazität: 25 t/h Abfall oder EBS

Spezifische Kosten:

Betriebsmittel / spezifische Kosten	Einheit	Preis
elektrische Energie	[€/kWh]	0,06
Branntkalk (93,5 Ma.-% CaO)	[€/t]	90
Kalkhydrat (95 Ma.-% $Ca(OH)_2$)	[€/t]	95
Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$)	[€/t]	195
Herdofenkoks (HOK)	[€/t]	480
Ammoniakwasser (25%ig)	[€/t]	94
Natronlauge (50%ig)	[€/t]	260
Wasser	[€/t]	3
Druckluft (tr.)	[€/m^3_N]	0,03
ND-Dampf (4 bar(a) / 143,6°C)	[€/t]	15
Reststoffentsorgung	[€/t]	110

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung: