Sprühabsorptionsverfahren hinter Abfallverbrennungsanlagen – wie können hohe Rohgaswerte, insbesondere für SO_2, beherrscht werden –

Dipl.-Ing. Rudi Karpf
Dipl.-Ing. Yannick Conrad
ete.a Ingenieurgesellschaft mbH

7. Tagung
Trockene Abgasreinigung:
für Feuerungsanlagen und andere thermische Prozesse
Haus der Technik, Essen, 10. - 11. November 2011

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 3

2 Grundlagen der Sprühabsorption 3

2.1 Grundlagen der Schadstoffabscheidung bei der Sprühabsorption 4

2.2 Besonderheiten der Sprühabsorption 5

3 Vor- und Nachteile im Kontext zu anderen konditionierten Trockensorptionsverfahren 9

4 Optimierungspotentiale bei Sprühabsorptionsverfahren 10

4.1 Ersatz des vorhandenen Sprühabsorbers durch einen Verdampfungskühler 11

4.2 Produktrezirkulation mit Befeuchtung 11

4.3 PTU-Verfahren 11

4.4 Weitere Optimierungsmöglichkeiten 13

4.4.1 Mehrstufige Additivzugabe 13

4.4.2 Einsatz von Zweistoffdüsen 14

5 Praxisbeispiele 16

6 Zusammenfassung 22

7 Literatur 23

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. In jüngster Vergangenheit sind sehr häufig Sprühabsorptionsverfahren zur Reinigung der Rauchgase installiert worden. Die Erfahrungen zeigen jedoch, dass es mitunter sehr große Anstrengungen und Aufwendungen benötigt immer sicher die Emissionsanforderungen, insbesondere für SO_2, einzuhalten.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit den Besonderheiten der Sprühabsorption und soll Antworten zu Optimierungsmöglichkeiten bestehender sowie zur Ausführung neuer Anlagen geben.

2 Grundlagen der Sprühabsorption

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

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_2) werden diese Schadstoffe an dem Reagenz gebunden. Aus diesem Grund spricht man auch von Sorptionsverfahren oder *Chemisorption*.

2.1 Grundlagen der Schadstoffabscheidung bei der Sprühabsorption

Bei der Verwendung von Kalkhydrat, als Kalkmilch oder trockener Feststoff, kommt es zu folgenden Reaktionen mit den o.g. gasförmigen Schadstoffen:

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O \quad (2.1)$$

$$Ca(OH)_2 + 2\,HF \rightarrow CaF_2 + 2\,H_2O \quad (2.2)$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O \quad (2.3)$$

$$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O \quad (2.4)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\,H_2O \quad (2.5)$$

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 φ.
Der Chlorwasserstoff reagiert mit Calciumhydroxid zu Calciumchlorid, was in dem der konditionierten Trockensorption üblichen Temperaturbereichs von 130-150°C als Dihydrat vorliegt

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 \times 2\,H_2O \quad (2.6)$$

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

Des Weiteren wurde in [1] ermittelt, dass es eine Zwischenreaktion von bereits gebildeten Calciumchlorid mit Calciumhydroxid gemäß Gl. 2.7 und 2.8 gibt.

$$Ca(OH)_2 + HCl \rightarrow Ca(OH)Cl + H_2O \quad (2.7)$$

$$Ca(OH)Cl + HCl \leftrightarrow CaCl_2 + H_2O \quad (2.8)$$

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. 2.7) auch mit dem Schwefeldioxid reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Reaktion muss demnach größer sein als bei der Reaktion des Kalkhydrates mit Schwefeldioxid (siehe Gl. 2.3), 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.

$$Ca(OH)_2 + CaCl_2 \leftrightarrow 2\,Ca(OH)Cl \quad (2.9)$$

2.2 Besonderheiten 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 ($Ca(OH)_2$) in Wasser (6 g $Ca(OH)_2$/l H_2O). 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 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.

Die Abscheidung von HCl erfolgt hierbei hauptsächlich (d.h. zu 80%) in der Flugstromphase und nur zu etwa 20% in der Filtrationsphase im Gewebefilter, an dem die Reaktionsprodukte zusammen mit dem überschüssigen Kalkhydrat, der Flugasche, dem Staub und dem schadstoffbeladenen Adsorbens abgeschieden werden.

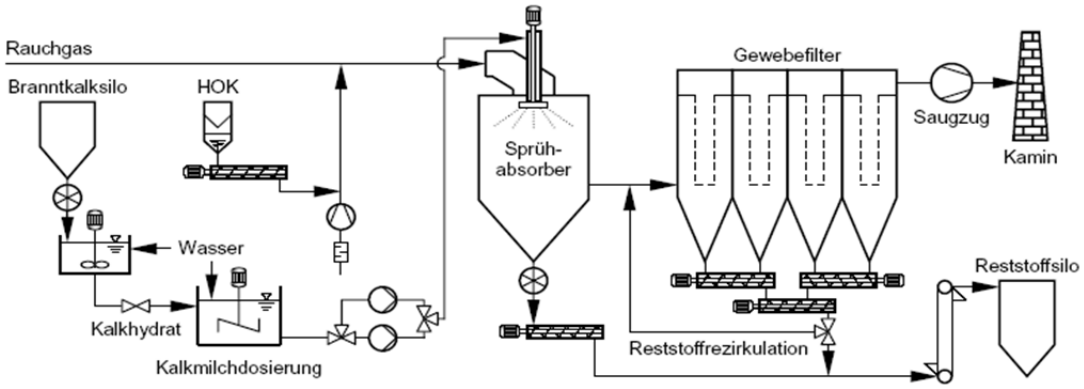

Abbildung 1: Verfahrensschema einer quasitrockenen Sprühabsorption mit integriertem Löschprozess

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 u.a. zur Entwicklung des quasitrockenen Sprühsorptionsverfahrens. Die Erwartungen in Bezug auf die Stöchiometrie bei der Reinigung von Rauchgasen aus der Müllverbrennung konnten aber 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 Stöchiometrien von bis zu 1,4 erzielt werden.

Betrachtet man sich z.B. die Oberflächenstruktur (siehe Abb.2) 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.3) im Vergleich dazu ab.

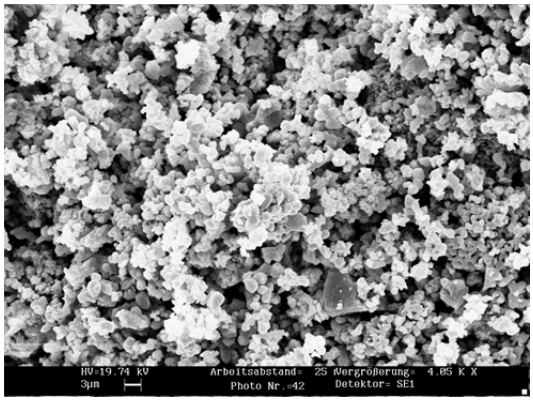

Abbildung 2: REM-Aufnahme von frisch erzeugtem Kalkhydrat

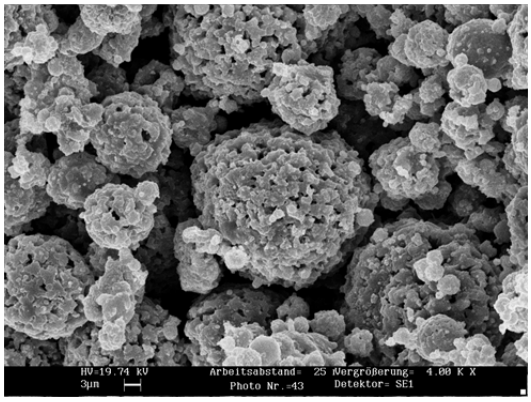

Abbildung 3: REM-Aufnahme von Kalkhydrat/Reaktionssalzen aus einer Sprühsorption mit Kalkmilch

Die für die chemischen Reaktionen erforderliche Stoffaustauschfläche verringert sich infolge der tropfenförmigen Agglomerationen, die bei der Verdampfung der Kalkmilch entstehen. Das erklärt aber nicht allein 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. 2.5). 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 Mengenverhältnisse der Schadstoffe in einem Rauchgas mit einer für die Müllverbrennung typischen Zusammensetzung anschaulich darstellen:

Tabelle 1: Mengenverhältnisse 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:

$$\mathrm{CaCO_3 + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}} \quad (2.10)$$

$$\mathrm{CaCO_3 + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,F^-_{(aq)} \rightarrow CaF_{2(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}} \quad (2.11)$$

$$\mathrm{CaCO_3 + 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO^{2-}_{3(aq)} \rightarrow CaSO_{3(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}} \quad (2.12)$$

$$\mathrm{CaCO_3 + 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow CaSO_{4(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}} \quad (2.13)$$

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 erfolgen die Absorption von CO_2 und die Bildung von $CaCO_3$, während der Verdampfung des in der Kalkmilch befindlichen Wasser. 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 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 $CaCO_3$ mit den sauren Schadgasen nach den Gl. 2.10 bis 2.13 für einen längeren Zeitraum verfügbar ist. Weil in diesem Fall mehr gebildetes $CaCO_3$ umgesetzt wird, sinkt dadurch der Reagenzbedarf und somit die Stöchiometrie.

3 Vor- und Nachteile im Kontext zu anderen konditionierten Trockensorptionsverfahren

Vorteile

- Die Abscheidung der sauren Schadgase (SO_3, HF, HCl, SO_2) wird durch die Anwesenheit der flüssigen Phase (Kalkmilch) begünstigt. Aufgrund der hohen Löslichkeit des HCl im Wasser erzielen Sprühabsorptionsverfahren generell hohe Abscheideleistungen für HCl.
- Die Adsorptionsreaktionen und die Abkühlung des Rauchgases finden in einer einzigen Stufe statt.
- Bei hohen Abkühlungen erreichen Sprühabsorptionsverfahren sehr gute Abscheideleistungen weil, bedingt durch die große Wassermenge, lange Verweilzeiten für die Reaktion der Schadstoffe mit dem gebildetem Calciumcarbonat erreicht werden. Dies wirkt sich besonders im Kraftwerksbereich positiv auf die Abscheidung aus, weil dort tiefe Austrittstemperaturen nach dem Sprühabsorber gefahren werden.

Nachteile

- Aufgrund der relativ hohen Austrittstemperatur nach Sprühabsorber in Müllverbrennungsanlagen, ist die relative Feuchte zu gering um optimale Abscheidebedingungen, insbesondere für SO_2, zu gewährleisten.
- Simultane Abscheidung von CO_2 aufgrund des großen Partialdruckes
- Bei geringen Verweilzeiten verlaufen die Reaktionen der Schadstoffe mit dem Calciumcarbonat in der flüssigen Phase nur geringfügig, was sich auf eine schlechtere Abscheidung auswirkt.
- Bei der Verdampfung der Kalkmilch entstehen tropfenförmige Agglomerationen wodurch die spezifische verfügbare Stoffaustauschfläche verringert wird.
- Aufgrund des apparativen Aufbaus (Sprühturm, Kalkmilchstation) sind Sprühabsorptionsverfahren in der Regel wartungsintensiv und mit einem hohen Energieverbrauch verbunden.
- Keine Energienutzung möglich, da die Rauchgasenthalpie zur Verdampfung der Kalkmilch benötigt wird.
- Bei Verwendung eines Rotationszerstäubers sind, beim Wechsel des Aggregates, die Zugabe von Additiv und die Abkühlung des Rauchgases nicht möglich bzw. unterbrochen.

4 Optimierungspotentiale bei Sprühabsorptionsverfahren

Um die Abscheideleistung bestehender Sprühabsorptionsverfahren zu erhöhen, können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden. Wie bereits in Kap.2 beschrieben spielt bei der konditionierten Trockensorption mit Kalk für eine effektive Abscheidung der sauren Schadgasbestandteile (HCl, SO_2) die relative Rauchgasfeuchte eine entscheidende Rolle.
Ein wesentliches Optimierungspotential besteht daher in der Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Ersatz des Sprühabsorbers durch einen Verdampfungskühler
- Eindüsung von flüssigem Wasser in den Rauchgasstrom und der damit verbundenen Verdampfungskühlung
- 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. Neben der Erhöhung der Rauchgasfeuchte gibt es außerdem noch andere Möglichkeiten die Abscheideleistung zu verbessern:

- Zusätzliche Additivzugabe
- Einsatz von Zweistoffdüsen

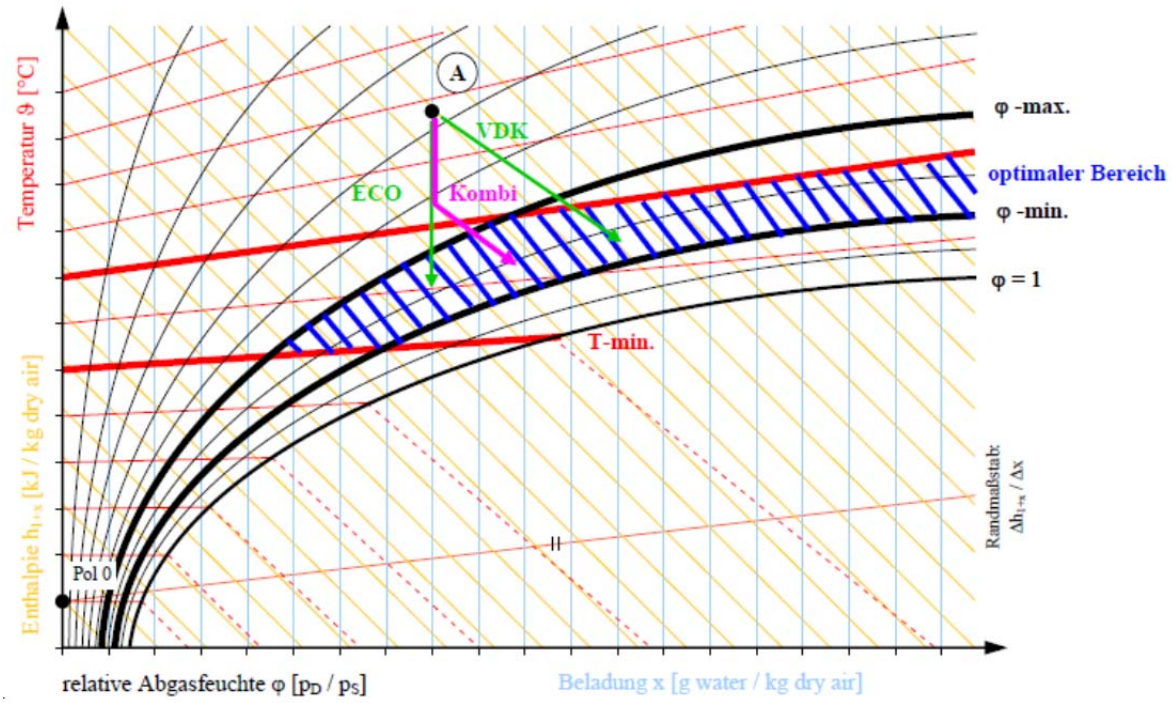

Abbildung 4: Prozessverlauf der Rauchgaskonditionierung im Mollier-h,x-Diagramm für feuchte Luft

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

4.1 Ersatz des vorhandenen Sprühabsorbers durch einen Verdampfungskühler

Bei Abgasreinigungsanlagen von Müllverbrennungen können die Abscheidebedingungen verbessert werden, in dem der vorhandene Sprühabsorber durch einen Verdampfungskühler ersetzt wird. Hierbei wird die eingedüste Kalkmilch durch reines Wasser ersetzt und der Kalk in Form von trockenem Kalkhydrat in einem nachgeschalteten Reaktor zugegeben. Mittels einer Verdampfungskühlung mit Wasser können vergleichsweise geringere Austrittstemperaturen als mit Kalkmilch erzielt werden, was zu einer effizienteren Prozessführung führt. Bei einer solchen Umstellung ist unbedingt auf die Ausführung der restlichen Komponenten wie z. B. Gewebefilter zu achten, um mögliche Korrosion zu vermeiden.

4.2 Produktrezirkulation mit Befeuchtung

Bei Sprühabsorptionsverfahren besteht häufig das Problem der erforderlichen und erzielbaren Mindesttemperatur. Aufgrund der vorgegebenen Bauhöhe des Sprühabsorbers und somit die daraus resultierenden Verweilzeit der eingedüsten Suspension/Partikel begrenzt ist, ist bei einer Temperaturherabsetzung die Trocknung der Kalkpartikel/Reaktionssalze nicht mehr gewährleistet. Das daraus resultierende Temperaturniveau liegt oftmals oberhalb der erforderlichen Prozesstemperatur. Um die gewünschte relative Feuchte zu erreichen, besteht daher die Möglichkeit die rezirkulierende Reaktionsprodukte zu befeuchten. Diese Methode hat den Vorteil, dass in Abhängigkeit der im Rezirkulat zugeführten Wassermenge die Zieltemperatur problemlos erreicht werden kann.

4.3 PTU-Verfahren

Zur Optimierung bestehender Anlagen, insbesondere in Prozessen, in denen die Rauchgasfeuchte zu niedrig und eine weitere Rauchgaskühlung nicht möglich ist, stellt das PTU-Verfahren (***p****artielle* ***T****aupunkt****u****nterschreitung)* [3] eine weitere und sinnvolle Möglichkeit dar.

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_2 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 Freistrahlprinzip wird nachfolgend für das Rauchgas wieder ein Betriebszustand erreicht, der den erforderlichen Temperaturabstand zum relevanten Taupunkt gewährleistet.

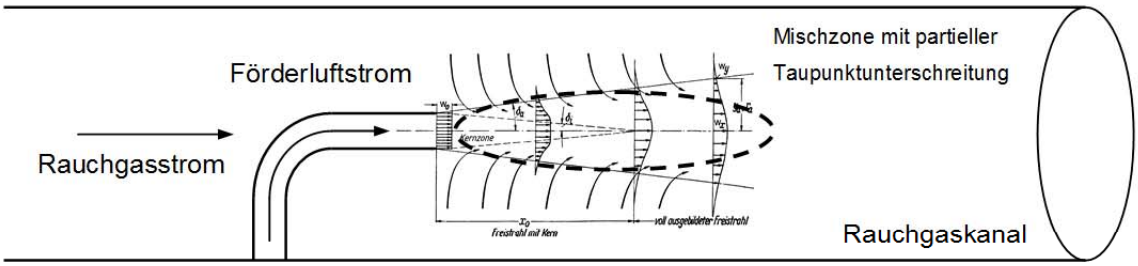

Abbildung 5: Verfahrensprinzip der partiellen Taupunktunterschreitung

Eine Taupunktunterschreitung erfolgt daher nur bei der Additiveindüsung innerhalb des Rauchgasstromes in einem definierten Bereich (Mischzone). Dieses Verfahrensprinzip wird als ***p**artielle **T**aupunkt**u**nterschreitung* (**PTU**-Verfahren) bezeichnet. Die Basis für das PTU-Verfahren wurde bereits im Jahr 2000 mit der Diplomarbeit *Konditionierte Trockensorptionsverfahren* [3] gelegt.

Die lokale Konditionierung erfolgt durch die Eindüsung von Sattdampf. 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 Dampflanze besteht im Prinzip aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren, wobei das innere Rohr für die Dampfeindüsung und das äußere Rohr für die Reagenzeindüsung vorgesehen ist.

Abbildung 6: Kombidampflanze für die kombinierte Dampf- und Reagenzeindüsung nach 1 Woche Betriebszeit

Abbildung 7: eingebaute Dampflanze

Der tatsächliche Prozess der partiellen Taupunktunterschreitung verläuft infolge der ineinander übergehenden Mischvorgänge über zahlreiche Zwischenzustände, die jedoch von untergeordnetem Interesse sind. Weitere Einzelheiten zum PTU-Verfahren sind in [3] nachzulesen.

4.4 Weitere Optimierungsmöglichkeiten

Neben der Rauchgaskonditionierung durch Erhöhung der Rauchgasfeuchte gibt es weitere Möglichkeiten, die Abscheideleistung von Sprühabsorptionsverfahren zu erhöhen.

4.4.1 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 ($NaHCO_3$) zu einer bestehenden Kalkzugabe zur Beherrschung von Schadgasspitzen.

Ebenso besteht die Möglichkeit rohgasseitige Schadstoffspitzen, in der Anwendung des TAV-Verfahren 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 (z.B. Natronlauge) HCl/SO_2-Schadstoffspitzen effektiv gemindert werden konnten (vgl. [4]).

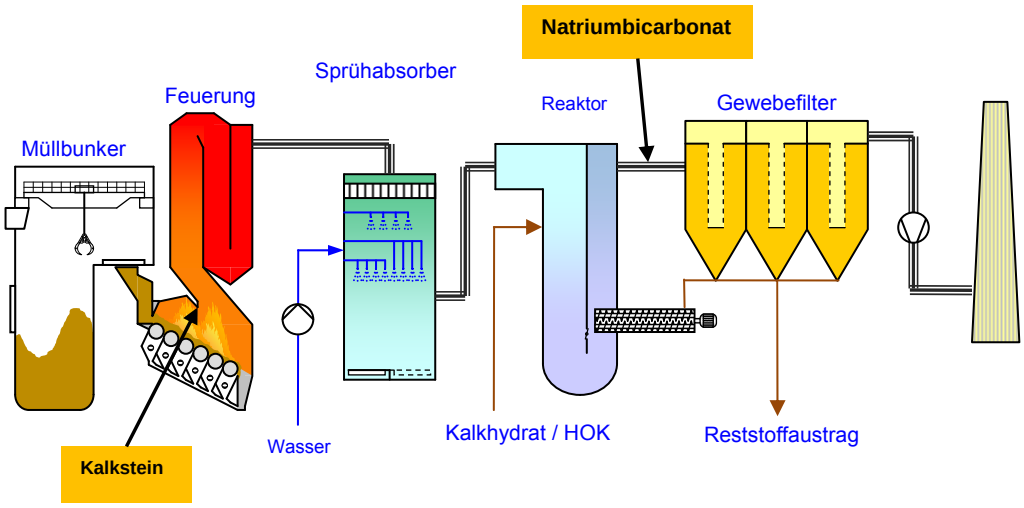

Abbildung 8: Möglichkeiten einer mehrstufigen Additivzugabe zur Reduzierung von Schadgasspitzen

4.4.2 Einsatz von Zweistoffdüsen

Die Eindüsung des Sorptionsmittels erfolgt in der Regel entweder durch druckluftbetriebenen Zweistoffdüsen oder mithilfe eines Rotationszerstäubers.

Die Größe der durch Rotationszerstäuber gebildeten Tropfen wird von unterschiedlichen Parametern bestimmt. Diese lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

1) Die stofflichen Eigenschaften des eingebrachten Fluids:

Stoffdichte	ρ [kg/m³]	→	$\rho^{t} \sim D$
Oberflächenspannung	σ [kg/s²]	→	$\sigma^{s} \sim D$
dynamische Viskosität	η [Pas]	→	$\eta^{r} \sim D$

2) Die prozessabhängige Bau- und Betriebsweise

Drehzahl	n [1/min]	→	$n^{-p} \sim D$
Durchmesser des Sprühtellers	d [m]	→	$d^{-u} \sim D$
Förderrate	$\dot{m}$ [kg/h]	→	$\dot{m}^{q} \sim D$

Die Tropfengröße, gemessen als Tropfendurchmesser *D*, verhält sich dabei proportional zu den oben genannten Einflussfaktoren. Für die Erzeugung von kleinen Tropfen sind hohe Umlaufgeschwindigkeiten und einem großen Durchmessers des Sprühtellers erforderlich. Um kleine Partikeln zu erzielen, muss der Rotationszerstäuber daher größer dimensioniert werden und mit

hohen Drehzahlen betrieben werden, was in der Regel mit einer hohen mechanischen Belastung verbunden ist und zu einem schnelleren Verschleiß der Komponente führt.

Mit Zweistoffdüsen können sehr kleine Tropfen erzielt werden, unabhängig von der Dimension des Sprühabsorbers. Weiterhin haben Düsen den Vorteil eines größeren Regelbereichs. Zudem besteht die Möglichkeit einzelnen Düsen zur Inspektion/Wartung herauszuziehen, ohne den Betrieb zu unterbrechen.

5 Praxisbeispiele

Zusätzliche Dosierung von Additiv (AVA Heringen)

Die E.ON Energy from waste Aktiengesellschaft (EEW) betreibt am Standort Heringen eine Verbrennungsanlage für Ersatzbrennstoff (EBS). Die Anlage besteht aus zwei voneinander unabhängigen Verbrennungslinien mit je einer nachgeschalteten Rauchgasreinigungsanlage und ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** schematisch dargestellt.

In der Rauchgasreinigungsanlage erfolgt zunächst die Kühlung, Konditionierung und Abscheidung der sauren Schadstoffe durch Eindüsung von Kalkmilch in einen Sprühabsorber. Im nachfolgenden Umlenkflugstromreaktor erfolgt die zusätzliche Zugabe von (trockenem) Kalkhydrat und Herdofenkoks (HOK). Dabei dient der Herdofenkoks zur adsorptiven Bindung flüchtiger Schwermetalle und organischer Komponenten aus dem Rauchgas. Das Kalkhydrat reagiert mit den noch verbliebenen sauren Schadstoffen im Rauchgas. Die entstehenden Reaktionssalze werden im nachgeschaltetem Gewebefilter abgeschieden. In den Umlenkflugstromreaktor erfolgt zudem die Zugabe des Rezirkulats, welches aus im Gewebefilter abgeschiedenen Reaktionssalzen, HOK und überschüssigem Kalkhydrat besteht.

Das Rezirkulat kann über einen Mischer in angefeuchtetem Zustand in den Umlenkflugstromreaktor gefördert werden.

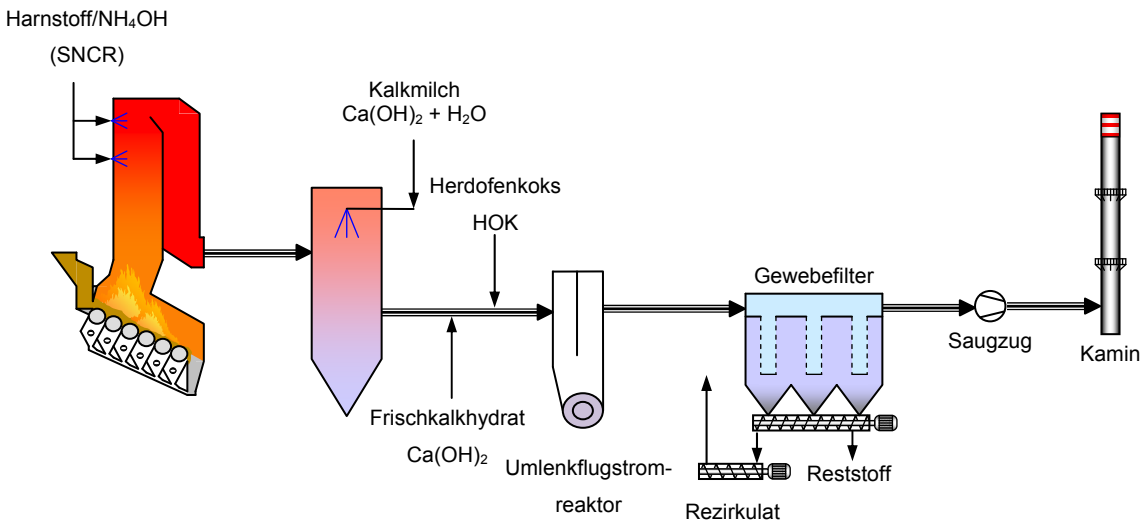

Abbildung 9: Schematischer Aufbau der ETN-Anlage Heringen

Die rohgasseitigen Schadstoffkonzentrationen Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefeldioxid (SO_2) liegen seit der Inbetriebnahme im Mittel über den der damaligen Planung zugrunde gelegten Auslegungsdaten. Aufgrund der Komponentendimensionierung ist die Einhaltung der

Emissionsgrenzwerte nach wie vor gewährleistet jedoch mit einem überproportionalen Additiveinsatz und respektive zu hohen Reststoffmengen.
Im Rahmen einer vereinfachten Konzeptstudie wurden Optimierungsmaßnahmen aufgezeigt.

Als Zielformulierung zur Konzeptbetrachtung wurden folgende Eckpunkte vereinbart:

- Beherrschung hoher Rohgaswerte
- Optimierung der Rezirkulationsbefeuchtung
- mögliche Umrüstung von Kalkmilch auf eine reine Wassereindüsung
- Senkung von Betriebskosten
- sichere Einhaltung der Emissionsgrenzwerte

Die unter den o.g. Rahmenbedingungen in Frage kommenden Möglichkeiten und deren Abhängigkeiten zur verbesserten Abscheideleistung sowie Reduzierung der Betriebskosten sind anhand des in Abbildung 10 dargestellten Netzstrukturplans aufgezeigt.

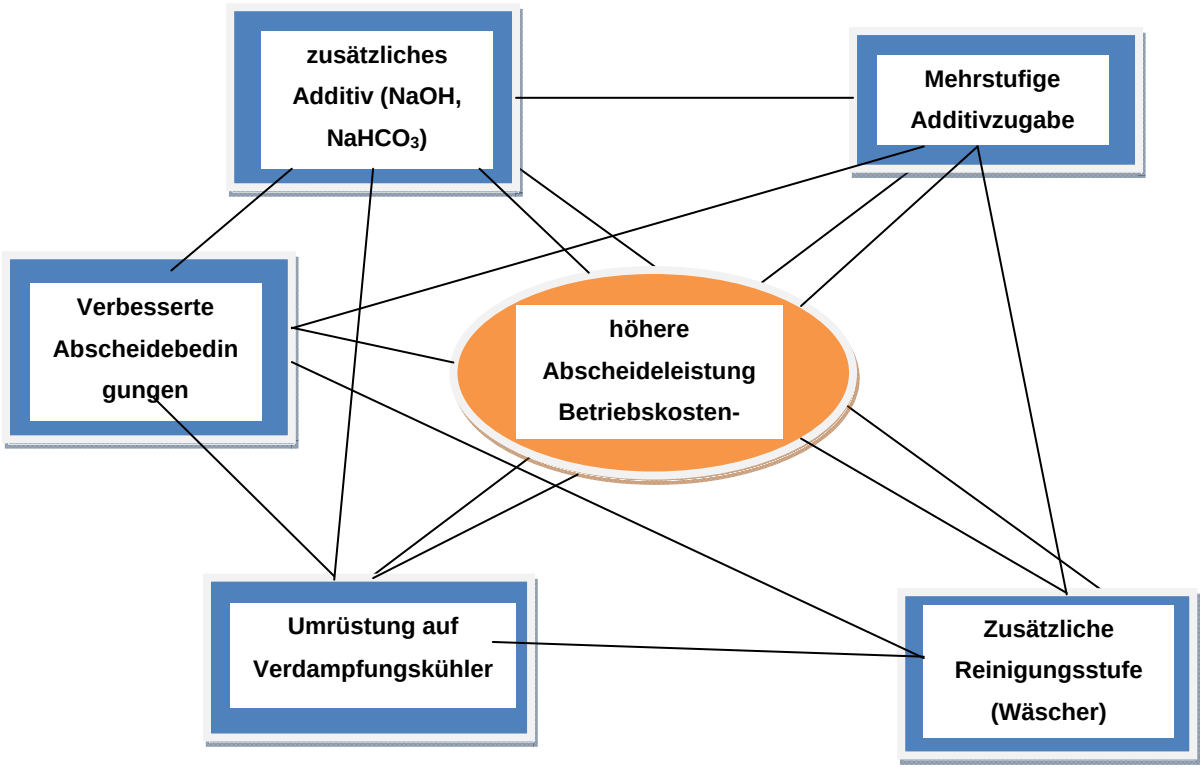

Abbildung 10: Netzstrukturplan zur Erzielung einer höheren Abscheideleistung bzw. Betriebskostenoptimierung

Die ETN-Heringen hat sich entschieden, die zusätzliche Eindüsung von Natriumhydrogencarbonat zunächst in Form einer Pilotanlage zu untersuchen. Die Versuche dauern derzeit noch an, so dass eine abschließende Aussage und eine Entscheidung zum weiteren Verlauf noch nicht getroffen werden kann.

PTU-Verfahren (MHKW Wuppertal)

Das PTU-Verfahren wurde zu Versuchszwecken im MHKW Wuppertal erfolgreich eingesetzt. Für den Versuchszeitraum wurde die Eindüsung von Kalkmilch abgestellt und lediglich eine Rauchgasabkühlung /-Befeuchtung durch die Zerstäubung von Wasser vorgenommen. Die Abscheidung der Reaktionsprodukte erfolgte an einem nachgeschaltet Elektrofilter. Dadurch dass es bei einem Elektrofilter keine filtrierende Staubschicht (Filterkuchen) gibt wie bei einem Gewebefilter, wurden erhöhte Anforderungen an die Sorption gestellt.

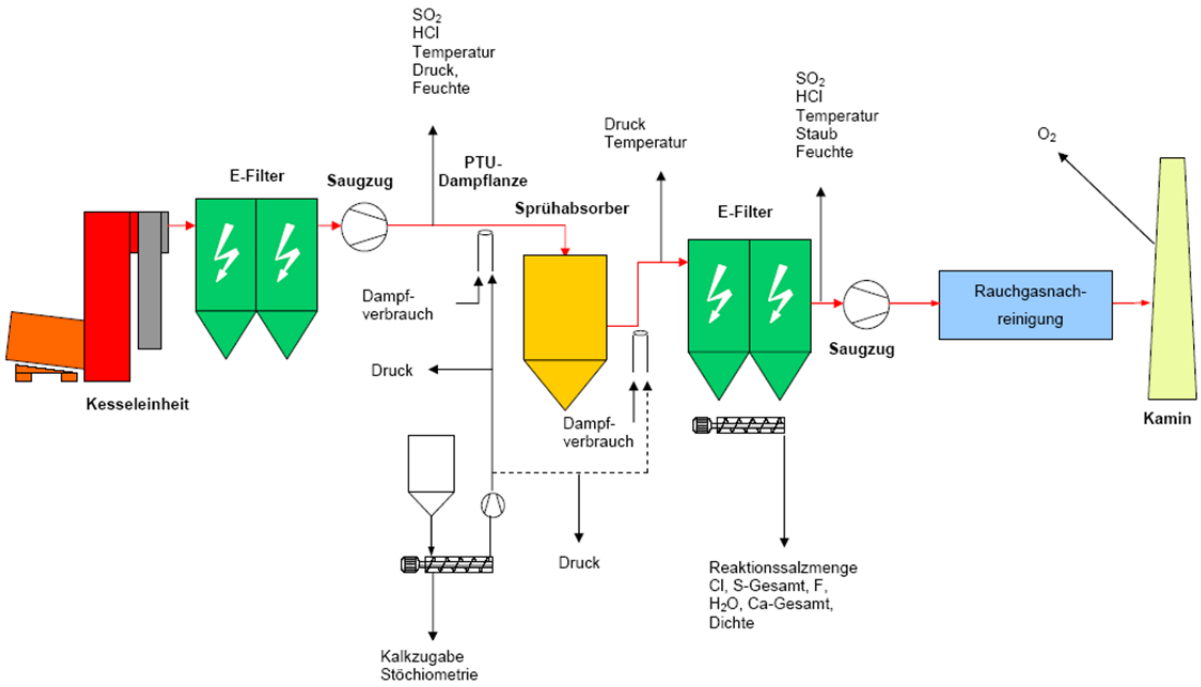

Abbildung 11: Anlagenschema Versuchsaufbau MHKW Wuppertal (AWG)

Mit den Versuchen konnte gezeigt werden, dass selbst in Verbindung mit einem E-Filter, HCl-Reingaswerte von 8-12 mg/m$^3_{i.N.}$ erreicht werden können, so dass an den meisten Versuchstagen der Grenzwert der 17. BImSchV unterschritten wurde. Das bisherige Sprühabsorptionsverfahren mit Kalkmilch erzielte HCl-Reingaskonzentrationen von 25-30 mg/m$^3_{i.N.tr.}$. Die SO_2-Abscheidung verlief

dagegen erwartungsgemäß schlechter als die HCl-Abscheidung. Es wurden Reingaskonzentrationen von im Mittel 70 mg/m$^3_{i.N.}$ erzielt, was in etwa die Abscheideleistung des Kalkmilchverfahrens entspricht. Der Grenzwert für SO_2 der 17. BImSchV konnte mit dem PTU-Verfahren unter diesen Betriebsbedingungen (mit E-Filter) nur bedingt erreicht werden.

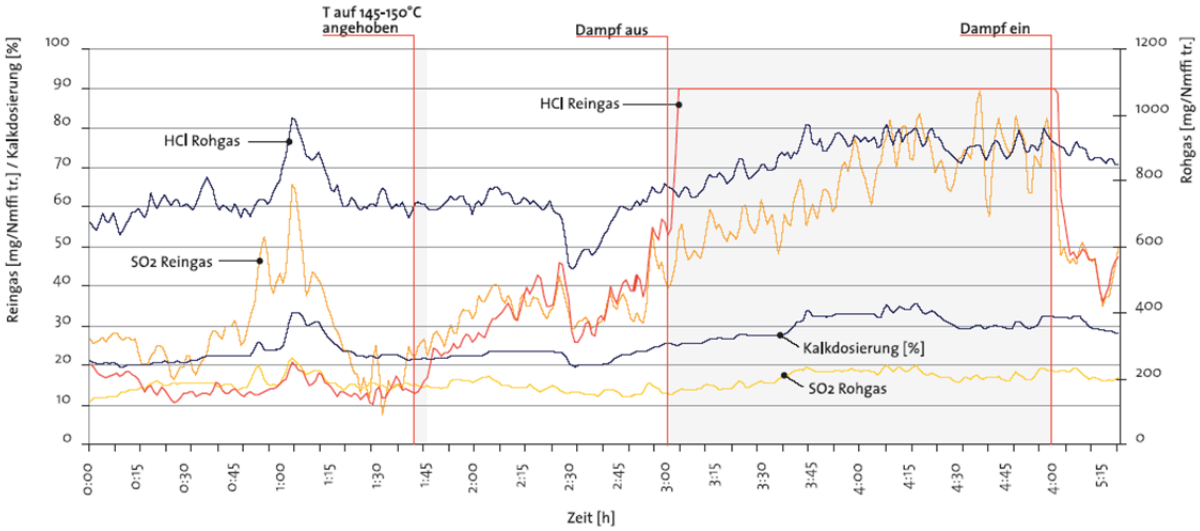

Abbildung 12: Versuchsergebnisse MHKW Wuppertal Darstellung des Dampfeinflusses

Der positive Einfluss des Dampfes zeigte sich insbesondere dann, wenn die Abscheidebedingungen bezüglich Rauchgastemperatur und Rauchgasfeuchte nicht mehr in dem für die konditionierte Trockensorption optimalen Bereich liegen. So konnte bei einer Rauchgastemperatur von 145 – 150 °C und einer Rauchgasfeuchte von 19 Vol.-% mithilfe des Dampfes die Abscheideleistung deutlich verbessert werden (vgl. Abbildung 12).
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).

Rezi. inkl. Anfeuchtung (MHKW Rothensee)

Um die Abscheideleistung der vorhandenen Sprühabsorptionsverfahren zu optimieren, werden die aus dem Gewebefilter anfallenden Reststoffe in einem Mischer befeuchtet und anschließend im Umlenkreaktor zurückgeführt. In dem Mischer wird das Rezirkulat aus dem Gewebefilter leicht angefeuchtet und im Umlenkreaktor zurückgeführt. Dadurch erfährt das Rauchgas eine weitere Abkühlung wodurch die relative Feuchte erhöht wird und die Abscheidebedingungen für SO_2, besonders bei auftretenden Rohgasspitzen, verbessert werden.

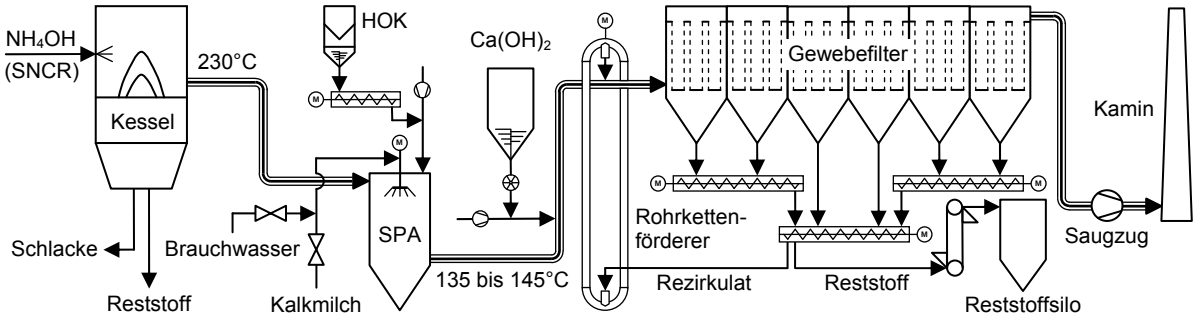

Abbildung 13: Aufbauschema der Anlage Rothensee in Magdeburg

Die geplante Rauchgasreinigungsanlage besteht aus einem zweistufigen Verfahren bei dem die vorhandene Sprühabsorption erhalten bleibt und eine konditionierte Trockensorption nachgeschaltet wird (vgl. Abb. 3).

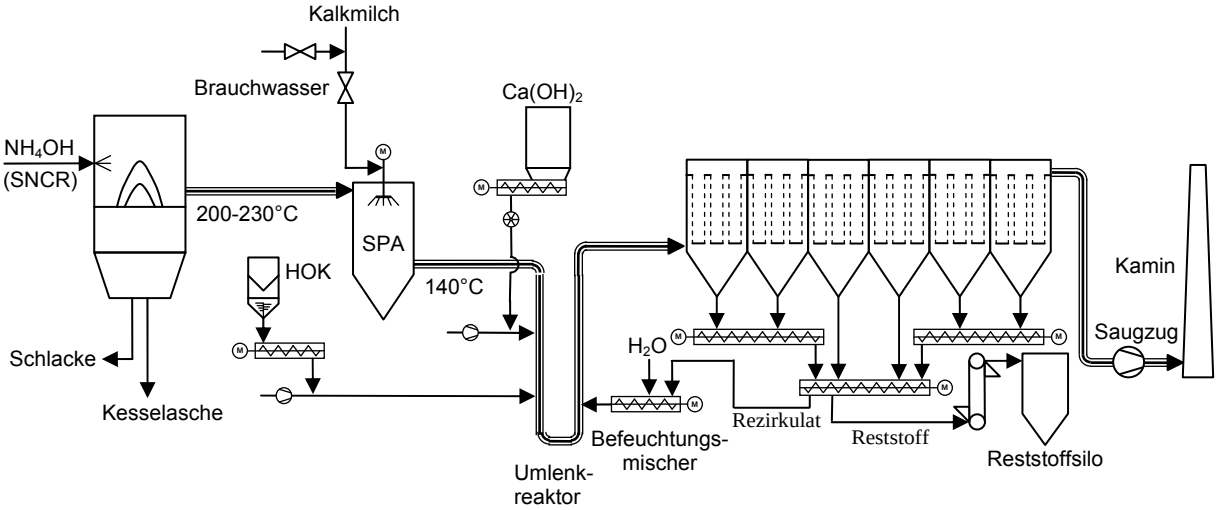

Abbildung 14: Aufbauschema der Anlage Rothensee in Magdeburg

Bei der gestuften Kalkhydratdosierung wird nur ein relativ kleiner Teil der insgesamt erforderlichen Kalkhydratmenge in Form von Kalkmilch im Sprühabsorber versprüht (erste Stufe). Der überwiegende Teil der Kalkhydratmenge wird pulverförmig in den Rauchgaskanal vor Gewebefilter eingedüst (zweite Stufe). Dabei wird Normalkalkhydrat verwendet und nicht wie bisher ein hochreaktives Kalkhydrat (Sorbacal), welches wesentlich teurer ist als das herkömmliche Normalkalkhydrat. Weiterhin wird die Rezirkulatmenge der Bestandsanlage deutlich angehoben und eine Befeuchtung des Rezirkulates mit Wasser vorgesehen, wodurch sich die

Abscheidebedingungen verbessern und dadurch Grenzwertüberschreitungen sicher verhindert werden. Die Temperatur- und Additivregelung wird entsprechend angepasst.

Da in der Bestandsanlage der Kanalabschnitt zwischen Sprühabsorber und Gewebefiltereintritt sehr kurz ist, wird in der optimierten Anlage zwischen diesen beiden Komponenten ein Umlenkreaktor vorgesehen, welcher die Reaktionsstrecke verlängert und durch die Ausbildung von Turbulenzen zu einem guten Durchmischen der Additive Kalkhydrat und Herdofenkoks (HOK) mit dem Rauchgas führt.

In einer Trockenlöschanlage soll zukünftig das im Prozess benötigte Kalkhydrat Vorort selber hergestellt (abgelöscht) werden.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Ausarbeitung werden die Möglichkeiten und Grenzen von Sprühabsorptionsverfahren beschrieben. Es wird aufgezeigt, warum z. B. die Abscheidung von hohen Rohgasfrachten, insbesondere SO_2, sehr schwierig ist. Es werden die Vor- und Nachteile der Sprühabsorption im Kontext zu anderen konditionierten Trockensorptionsverfahren aufgezeigt und diskutiert. Daraus abgeleitet werden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, mit denen sich die Abscheideleistung von bestehenden Sprühabsorptionsverfahren optimieren lässt.

Eine Möglichkeit besteht in der Erhöhung der relativen Feuchte durch weitere Abkühlung des Rauchgases mit Wasser nach dem Sprühabsorber. In diesem Fall erfolgt die Wasserzugabe auf das rezirkulierte Reaktionsprodukt aus dem Gewebefilter.

Weitere Optimierungsmöglichkeiten sind eine mehrstufige Additivzugabe sowie der Einsatz von Zweistoffdüsen, mit dem Ziel einer besseren Verdampfung.

In Abhängigkeiten der örtlichen Gegebenheiten sowie den spezifische Randbedingungen muss für jede Anlage und Verfahren geprüft werden, welche Maßnahmen sich für die Optimierung am besten eignen und wirtschaftlich sind.

7 Literatur

[1] 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

[2] Margraf, Rüdiger: Heutige und zukünftige Konzepte für die Gasreinigung hinter Verbrennungsanlagen für Müll und EBS unter Verwendung von Ca(OH)2 / CaO oder NaHCO3 als Additiv aus Sicht eines Anlagenbauers; 2. Tagung Trockene Abgasreinigung, HdT Essen, 16.-17.November 2006

[3] 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

[4] Wradatsch, Rolf; Wiedl, Andreas: Vorabscheidung von Schadstoffspitzen mit Natronlauge in der konditionierten Trockensorption des MHKW Ludwigshafen; 7. Potsdamer Fachtagung 2010

ete.a
Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH
Hofgut Kolnhausen 12
35423 Lich
☏ 06404-658164
🖷 06404-658165
✉ info@ete-a.de
www.ete-a.de