

# Kennwerte zu Bewertung von Trockensorptionsverfahren auf Kalkbasis

Yannick Conrad  
Rudi Karpf  
ete.a Ingenieurgesellschaft mbH, Lich

# Inhaltsverzeichnis

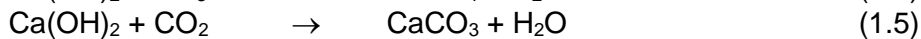
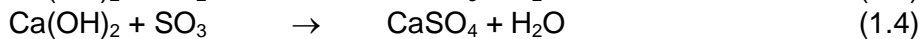
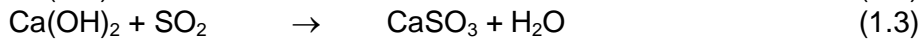
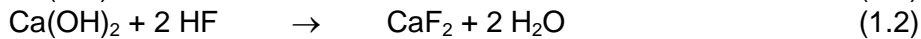
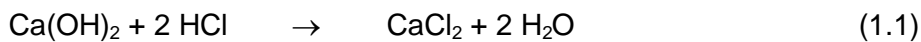
<b>1</b>	<b>Grundlagen der Trockensorption mit Kalk</b> .....	<b>3</b>
1.1	SCHADSTOFFABSCHIEDUNG MIT KALK ALS SORPTIONSMITTEL .....	3
1.2	EINFLUSSGRÖßEN .....	6
1.3	VERFAHRENSBEISPIELE .....	7
<b>2</b>	<b>Kennwerte für die Bewertung von Trockensorptionsverfahren mit Kalk</b> .....	<b>9</b>
2.1	KENNWERT $K_1$ .....	10
2.2	KENNWERTE $K_2$ .....	10
2.3	KENNWERTE $K_3$ .....	10
<b>3</b>	<b>Auswertung und Diskussion der Ergebnisse</b> .....	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Fazit</b> .....	<b>17</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>18</b>

# 1 Grundlagen der Trockensorption mit Kalk

## 1.1 Schadstoffabscheidung mit Kalk als Sorptionsmittel

Bei der Trockensorption mit Kalk erfolgt die Staub- und Schadstoffabscheidung simultan an einem Gewebefilter. Hierbei wird Kalk (meistens als 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 das Reagenz gebunden. Deshalb bezeichnet man dieses Sorptionsverfahren auch als *Chemisorption* [1].

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.

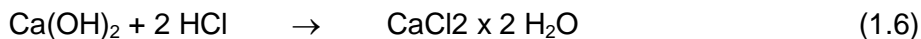
Die Reaktivität der betreffenden Schadgaskomponenten gegenüber Kalkadditiven lässt sich wie folgt einteilen:



Da über die Massenverteilung die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen eines Adsorbensteilchen mit CO<sub>2</sub> viel größer ist als z.B. die eines HCl-Moleküls, lässt das, trotz der schlechteren Reaktivität von CO<sub>2</sub>, zunächst auf eine große Bildung von Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) schließen.

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  $\varphi$ .

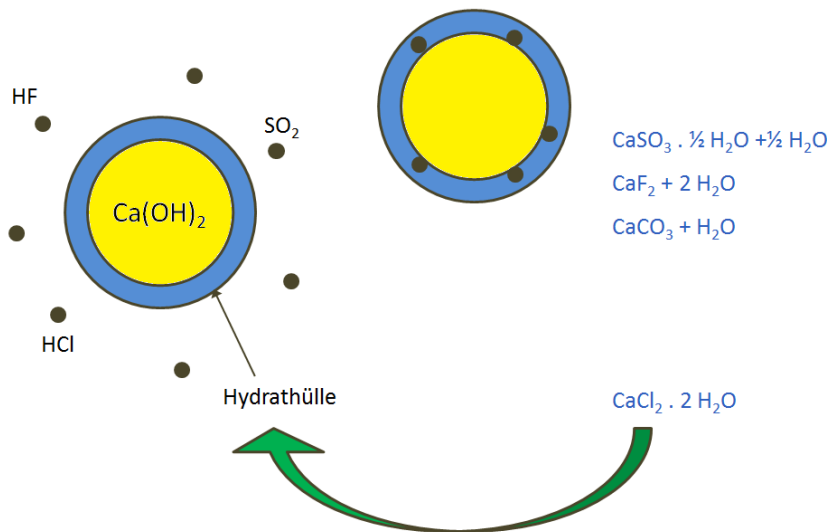
Der Chlorwasserstoff reagiert mit Calciumhydroxid zu Calciumchlorid, was in dem der konditionierten Trockensorption üblichen Temperaturbereichs von 130-150 °C als Dihydrat vorliegt



Die HCl-Einbindung verläuft gegenüber der SO<sub>2</sub>-Einbindung energetisch bevorzugt, da die Aktivierungsenergie für die Reaktion im Niedertemperaturbereich gegenüber SO<sub>2</sub> niedriger ist. Die Abscheidung von HF stellt aufgrund der hohen Reaktivität keine Schwierigkeit dar und wird deshalb nicht näher betrachtet.

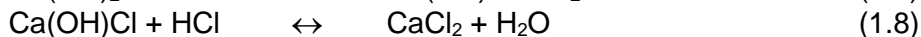
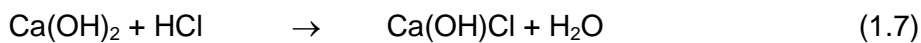
Generell spielt für die Abscheidung saurer Schadgase (HCl, SO<sub>2</sub>, HF), mit Ausnahme von SO<sub>3</sub>, die Lösungsgeschwindigkeit in wässrigem Medium eine entscheidende Rolle, auch bei trockener Additivzugabe. Denn der stets vorhandene Wasserdampf im Rauchgas bildet eine Hydrathülle um die 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<sub>2</sub>-Abscheideleistungen das Vorhandensein von HCl, respektive CaCl<sub>2</sub>, eine große Rolle, da man zur Ausbildung der Hydrathülle sich die hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids, wie in Abbildung 1 gezeigt, zu Nutzen macht.



**Abbildung 1: Ausbildung der Hydrathülle an einem Kalkpartikel [1]**

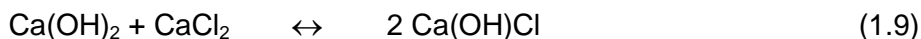
Des Weiteren wurde in [2] ermittelt, dass es eine Zwischenreaktion von bereits gebildeten Calciumchlorid mit Calciumhydroxid gemäß Gl. 1.7 und 1.8 gibt.



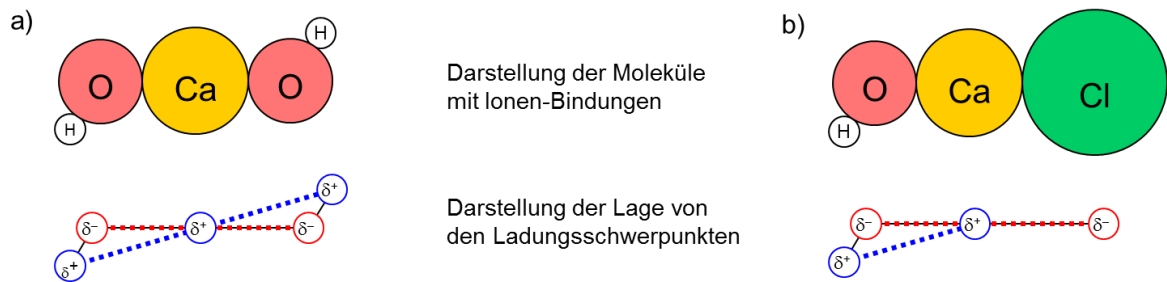
Bei der Trockensorption mit Kalkhydrat verbessert sich die Abscheidung von SO<sub>2</sub> bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid im Rauchgasstrom im Vergleich zu der separaten Abscheidung bei alleiniger Anwesenheit im Rauchgasstrom. Im Gegensatz dazu verschlechtert sich die Abscheidung von Chlorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen.

Daraus kann man schließen, dass das Zwischenprodukt Calciumhydroxichlorid aus der Reaktion von Kalkhydrat mit Chlorwasserstoff (siehe Gl.1.7) auch mit dem Schwefeldioxid reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Reaktion muss demnach größer sein als bei der Reaktion des Kalkhydrates mit Schwefeldioxid (siehe Gl.1.3), was bei unveränderten Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) nur mit einer höheren Reaktivität des Calciumhydroxichlorides erklärt werden kann.

Calciumhydroxichlorid 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 Calciumhydroxichlorides bei der Reaktion mit dem Schwefeldioxid gegenüber dem Kalkhydrat erklärt werden? Die Betrachtung des Molekülaufbaus ist bei der Aufklärung dieser Frage sehr hilfreich:



**Abbildung 2: Molekülaufbau und Dipoleigenschaften von a) Kalkhydrat und b) Calciumhydroxichlorid [1]**

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.

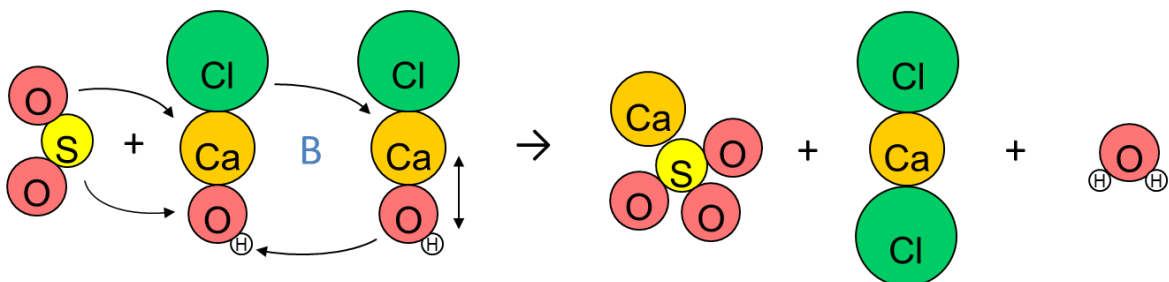
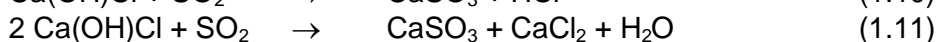
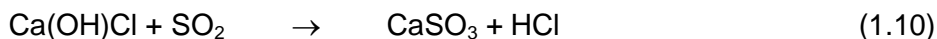
Die Darstellung der Lage der Ladungsschwerpunkte zeigt, dass bei dem Kalkhydrat die Ladungsschwerpunkte übereinander fallen und somit kein Dipolmoment entsteht.

Bei dem Calciumhydroxichlorid 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 Calciumhydroxichlorid 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.1.10).

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.1.11 und Abbildung 3).



**Abbildung 3: Darstellung der Reaktion von Schwefeldioxid mit Calciumhydroxichlorid [1]**

## 1.2 Einflussgrößen

Wie aus dem vorigen Kapitel zu entnehmen ist, hängt die Effektivität der Schadstoffabscheidung von bestimmten Faktoren ab. Je nach Betriebsweise, stellen sich bestimmte Reaktionsbedingungen, welche einen positiven Einfluss auf die Adsorption der Schadstoffe an dem Kalkpartikel ausüben, ein.

### Oberflächenstruktur des Sorbens

- *spezifische Oberfläche*: Verfügbare 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 des Rauchgases

- *Taupunktastand*: 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 Aktivkohle bzw. Herdofenkoks.

### Verweilzeit der Reagenzpartikel im Rauchgasstrom (Reaktionszeit)

- *Flugstromphase*: Verweilzeit der Reagenzpartikel im Rauchgasweg von der Sorbenseindüsung bis zu der Abscheidung im Gewebefilter.
- *Filtrationsphase*: Filterkuchenschicht auf den schlauchförmigen Filtermedien im Gewebefilter.

### 1.3 Verfahrensbeispiele

In den Abbildung 4 bis Abbildung 7 sind verschiedene Ausführungsarten der konditionierten Trockensorptionsverfahren mit Kalkhydrat schematisch dargestellt, wie sie üblicherweise hinter Müllverbrennungsanlagen eingesetzt werden.

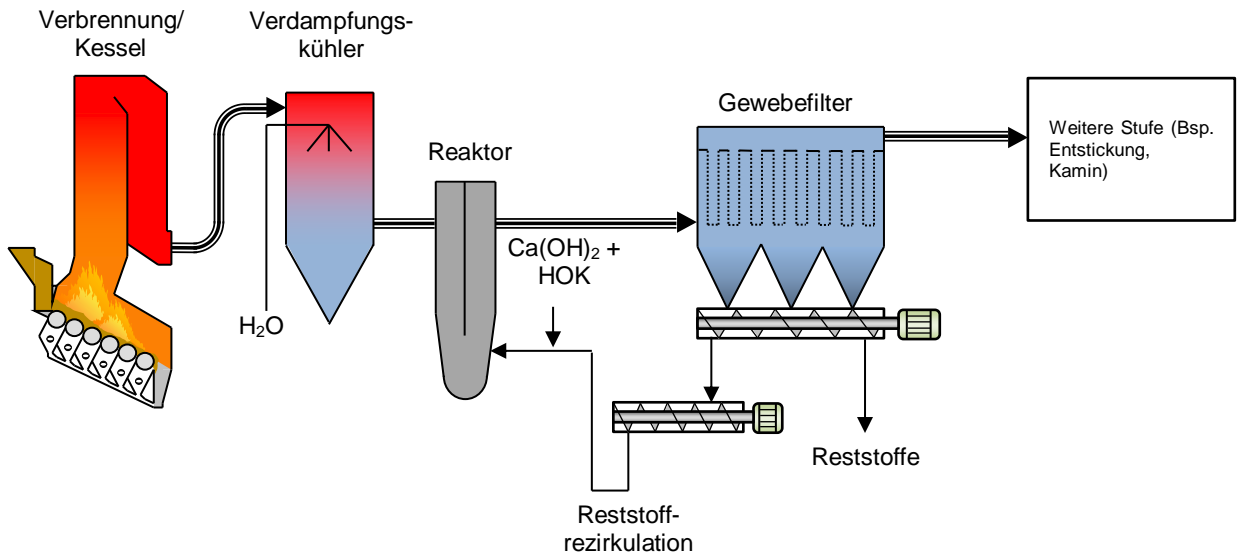


Abbildung 4: Konditioniertes Trockensorptionsverfahren mit Verdampfungskühler, Gewebefilter und Reststoffrezirkulation (Bsp. MHKW Schwandorf, MHKW Würzburg)

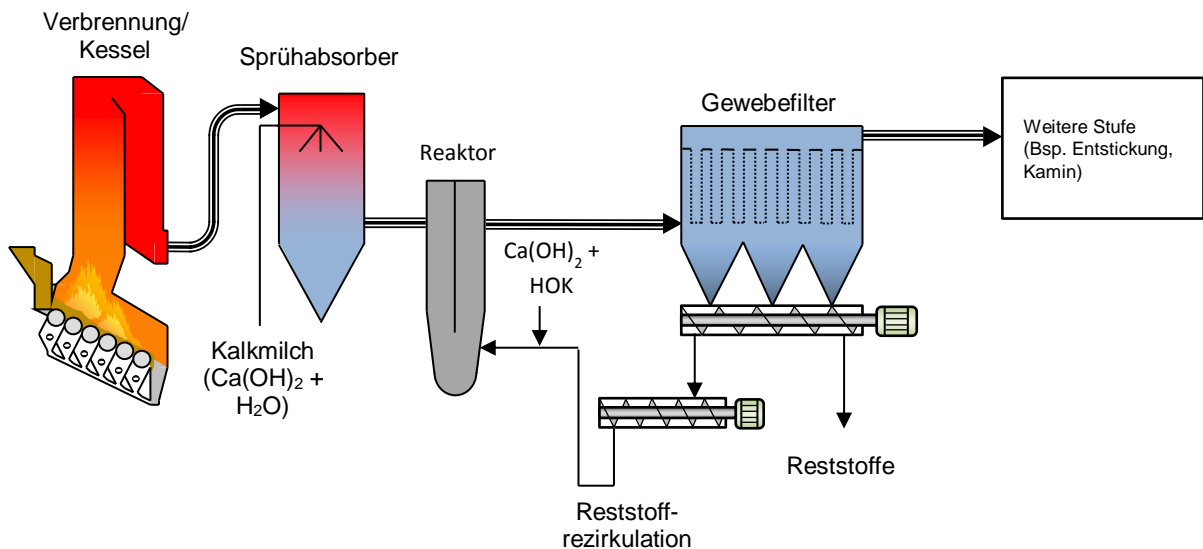
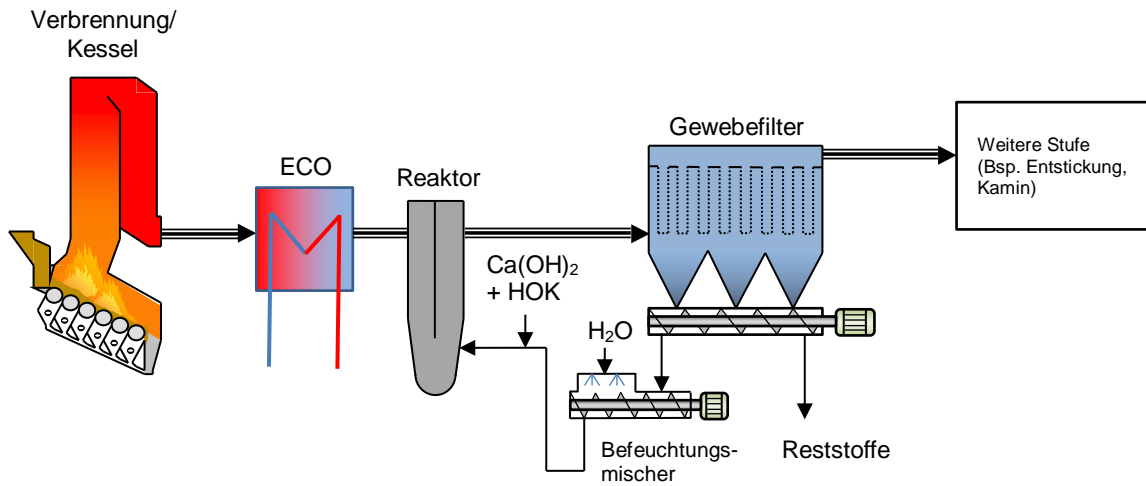
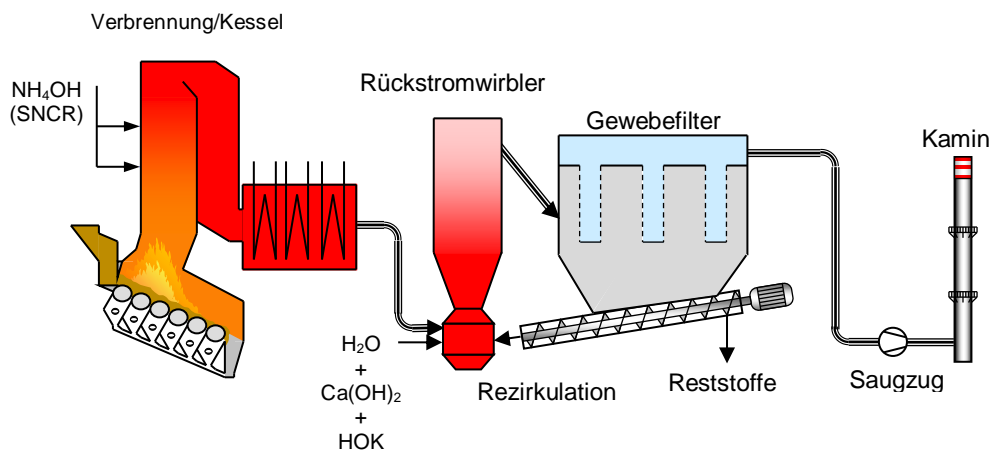


Abbildung 5: Konditioniertes Trockensorptionsverfahren mit Sprühabsorber, Gewebefilter und Reststoffrezirkulation (Bsp. MHKW Rothensee, MVA Hannover, EBS-Kraftwerk Heringen)



**Abbildung 6: Konditioniertes Trockensorptionsverfahren mit Wärmeauskopplung (ECO), Gewebefilter und Reststoffrezirkulation mit Anfeuchtung (Bsp. MHKW Wuppertal)**



**Abbildung 7: Konditioniertes Trockensorptionsverfahren mit Rückstromwirbler, Rezirkulation und Eindüsung von Wasser im Reaktor (Bsp. EVZA Staßfurt)**



## 2 Kennwerte für die Bewertung von Trockensorptionsverfahren mit Kalk

Von den oben genannten Einflussgrößen, stellen insbesondere die Temperatur und die Feuchte des Abgases wichtige Parameter im Ablauf eines Reinigungsprozesses dar. Optimale Abscheidebedingungen lassen sich nur unter bestimmten Temperatur- und Feuchteverhältnisse erreichen. Ein Abweichen hiervon kann die Abscheidung verschlechtern, was zu einem höheren Additivbedarf führt.

Auch das richtige Verhältnis der Chlormenge gegenüber der Menge an Schwefel ist von Bedeutung, da durch die Anwesenheit von  $\text{CaCl}_2$ , die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  begünstigt wird. Aus Praxiserfahrungen ist bekannt, dass mindestens so viel HCl wie  $\text{SO}_2$  vorhanden sein muss um eine ausreichende Abscheidung von  $\text{SO}_2$  zu gewährleisten:

$$\frac{\text{HCl}}{\text{SO}_2} > 1$$

In Abbildung 88 ist beispielsweise zu erkennen, welchen Einfluss die Anwesenheit von HCl und die Abgasfeuchte auf die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  ausüben.

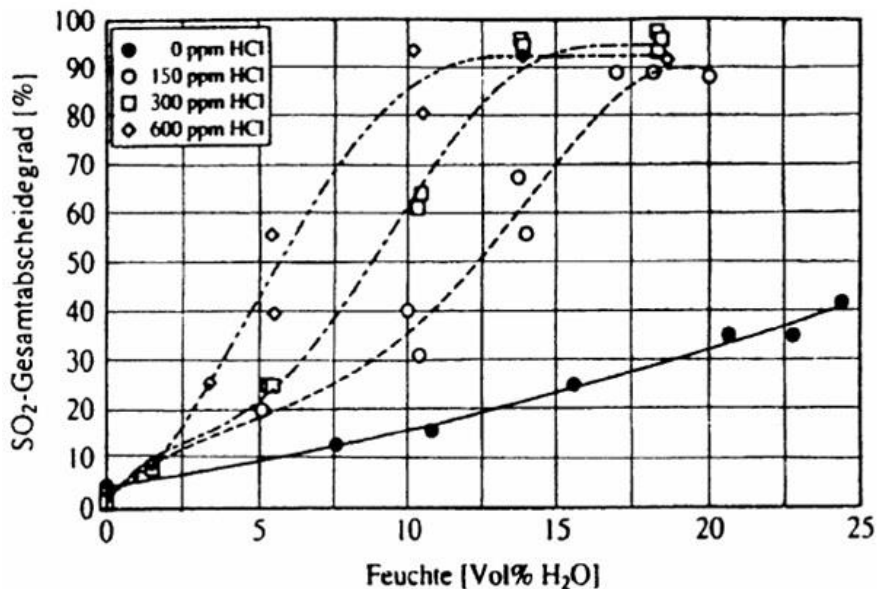


Abbildung 8: Einfluss der HCl-Konzentration und der absoluten Feuchte auf den  $\text{SO}_2$ -Gesamtabscheidegrad [3]

Bei Prozessen, bei denen nicht ausreichend Chlor und Feuchte zu Verfügung stehen, wird die  $\text{SO}_2$ -Abscheidung benachteiligt. Entgegen der geläufigen Meinung, ist eine überproportionale Additvdosierung zur Anhebung des Chlorgehalts jedoch nicht effektiv. Die hohe Kalkhydratmenge wirkt sich im Gegenteil aufgrund der Verdünnung des Cl-Gehaltes im Reaktionsprodukt nachteilig aus. In wieweit noch ein isolierender Faktor durch das Kalkhydrat auf die Cl-Salze und somit eine reaktionsschwächende Wirkungen ausübt, wäre durch weiterführende Untersuchungen zu klären.

In der Regel wird die Einstellung der optimalen Bedingungen durch eine Konditionierung des Abgases erzielt, indem es abgekühlt, erwärmt oder befeuchtet wird. Die Abkühlung und die Befeuchtung des Abgases erfolgt in der Regel durch Eindüsung von flüssigem Wasser innerhalb des Abgasstromes. Das Prinzip der Abkühlung basiert auf der Herabsetzung der Abgasenthalpie durch die Verdampfungsenthalpie des Wassers. Bei einer

hohen Abgasenthalpie muss entsprechend mehr Wasser zugegeben werden, um das Abgas auf die gewünschte Temperatur abzukühlen.

Aus den Erkenntnissen über die verschiedenen Einflüsse, welche die Sorptionsverfahren mit Kalk begünstigen, stellte sich die Frage nach Bewertungskriterien, mit dem die Effizienz des Prozesses schnell bewertet werden kann. Hierfür wurden auf Basis der relevanten Prozessparameter verschiedene Kennwerte gebildet [4].

## 2.1 Kennwert $K_1$

Der Kennwert  $K_1$  beschreibt das Produkt aus dem Verhältnis der HCl-Rohgaskonzentration  $\rho_{HCl}$  zur  $SO_2$ -Rohgaskonzentration  $\rho_{SO_2}$  und der absoluten Abgasfeuchte  $\varphi_{H_2O}$  im Reaktionsraum.

$$K_1 = \frac{\rho_{HCl}}{\rho_{SO_2}} \cdot \varphi_{H_2O} \quad (2.1)$$

Das bedeutet, dass die Prozessbedingungen für die Abscheidung bei großen Werten für  $K_1$  sehr günstig sind, da sowohl mit steigender Abgasfeuchte als auch mit einem größer werdenden Verhältnis von HCl zu  $SO_2$  die Abscheidung der sauren Schadgasbestandteile (HCl, HF,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ) als Ionenreaktionen in der wässrigen Phase erfolgt.

## 2.2 Kennwerte $K_2$

Zusätzlich zu dem Kennwert  $K_1$ , in der die Einflussgrößen des Prozesses abgebildet werden, beschreibt der Kennwert  $K_2$  den Quotienten von Stöchiometrie ( $SV_{II}$ ) zum Abscheidegrad. Das bedeutet, dass über den Kennwert  $K_2$  der Aufwand zum Nutzen beschrieben wird.

$$K_2 = \frac{SV_{II}}{\eta_{Gesamt}} \quad (2.2)$$

Ein Ansteigen der Kennzahl  $K_2$  z. B. bei dem Vorliegen von hohen Stöchiometrien, aber auch bei kleineren Abscheidegraden, weist auf einen ineffizienten Prozess hin. Wie im Folgenden gezeigt, liegen dem dann meist auch schlechte Prozessbedingungen (kleiner  $K_1$ -Wert) zugrunde. Liegt nach wie vor eine hohe Abscheideleistung (kleiner  $K_2$ -Wert) bei sich verschlechternden Prozessbedingungen (kleiner  $K_1$ -Wert) vor, kann dies auch in der Pufferwirkung des Kalkhydrats in Verbindung mit einer hohen Feststoffzirkulation oder mit niedrigen Schadgas-Eintrittskonzentration begründet sein.

## 2.3 Kennwerte $K_3$

Das Verhältnis der beiden Kennwerte  $K_1$  und  $K_2$ , was letztendlich ein Bewertungskriterium für die Gesamteffizienz bei den gegebenen Prozessbedingungen darstellt, wird als Kennwert  $K_3$  beschrieben.

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} \quad (2.3)$$

Das bedeutet, dass bei fallenden  $K_3$ -Werten die Prozessbedingungen sich verschlechtern oder die Prozesseffizienz abnimmt. Meist ist das letztere eine Folge des zuerst genannten.

### 3 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Zur Veranschaulichung der beschriebenen Methodik wurden die Betriebsparameter aus vier unterschiedlichen Müllverbrennungsanlagen (MVA), welche ein konditioniertes Trockensorptionsverfahren auf Kalkbasis einsetzen, ausgewertet. Die betreffenden Anlagen sind das ...

- Müllheizkraftwerk Ludwigshafen
- Müllheizkraftwerk Wuppertal
- Müllheizkraftwerk Rothensee/Magdeburg
- Energie- und Verwertungszentrale Staßfurt

Bei allen Anlagen beschränkte sich die Betrachtung jeweils auf eine Abgasreinigungslinie. Folgenden Betriebsparameter wurden, entweder als Tages- oder Stundenmittelwert über eine Zeitperiode von mindestens zwei Monate bis hin zu mehreren Jahren ausgewertet<sup>1</sup>:

- HCl-Konzentration im Roh- und Reingas
- SO<sub>2</sub>-Konzentration im Roh- und Reingas
- absolute Abgasfeuchte
- Volumenstrom
- Verbrauch an Kalkhydrat

Anhand dieser Parameter erfolgte die Bildung und graphische Darstellung der Kennwerte K<sub>1</sub> bis K<sub>3</sub>. Zur besseren Erfassung und Auswertung werden die Kennwerte als Trendlinien dargestellt.

#### a) Müllheizkraftwerk Ludwigshafen

Die Auswertungen der Kennwerte für das MHKW Ludwigshafen sind in den Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt.

---

<sup>1</sup> Aus Übersichtsgründen, wurden Messfehler oder Nullwerte aus den Datensätzen aussortiert.

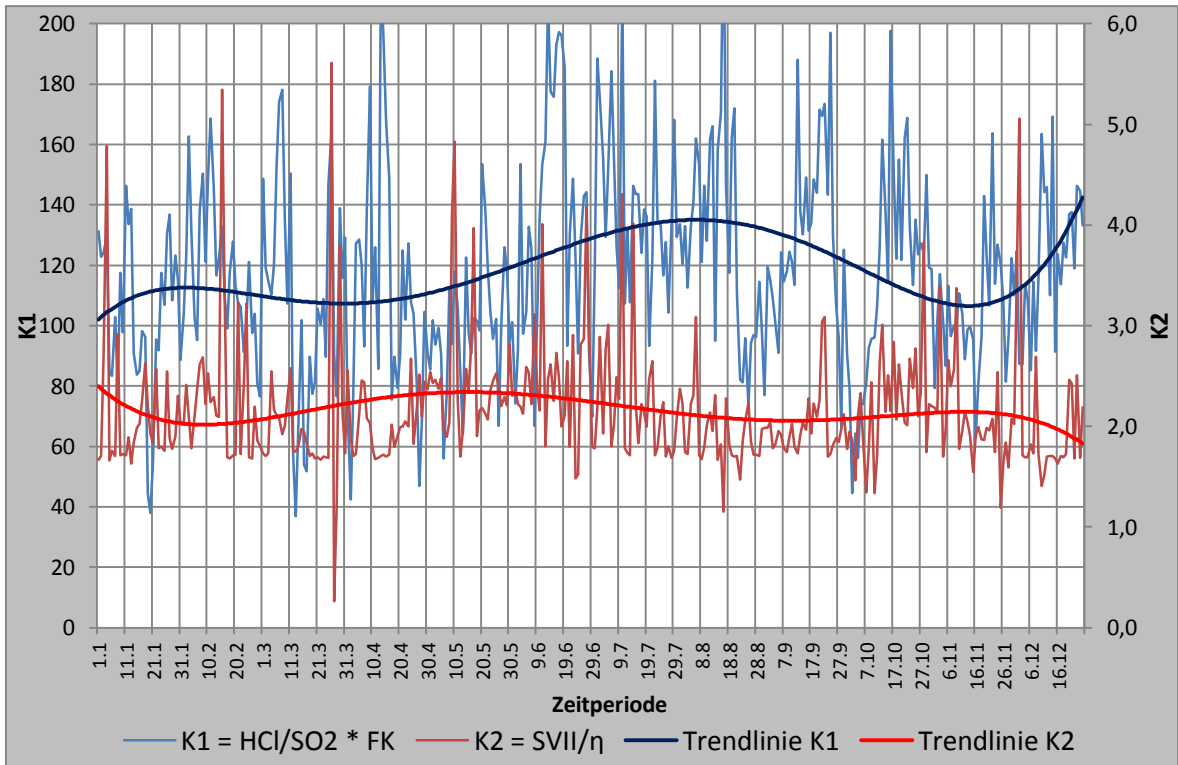


Abbildung 9: Graphische Darstellung der K<sub>1</sub>- und K<sub>2</sub>-Kennzahlen für die Anlage Ludwigshafen

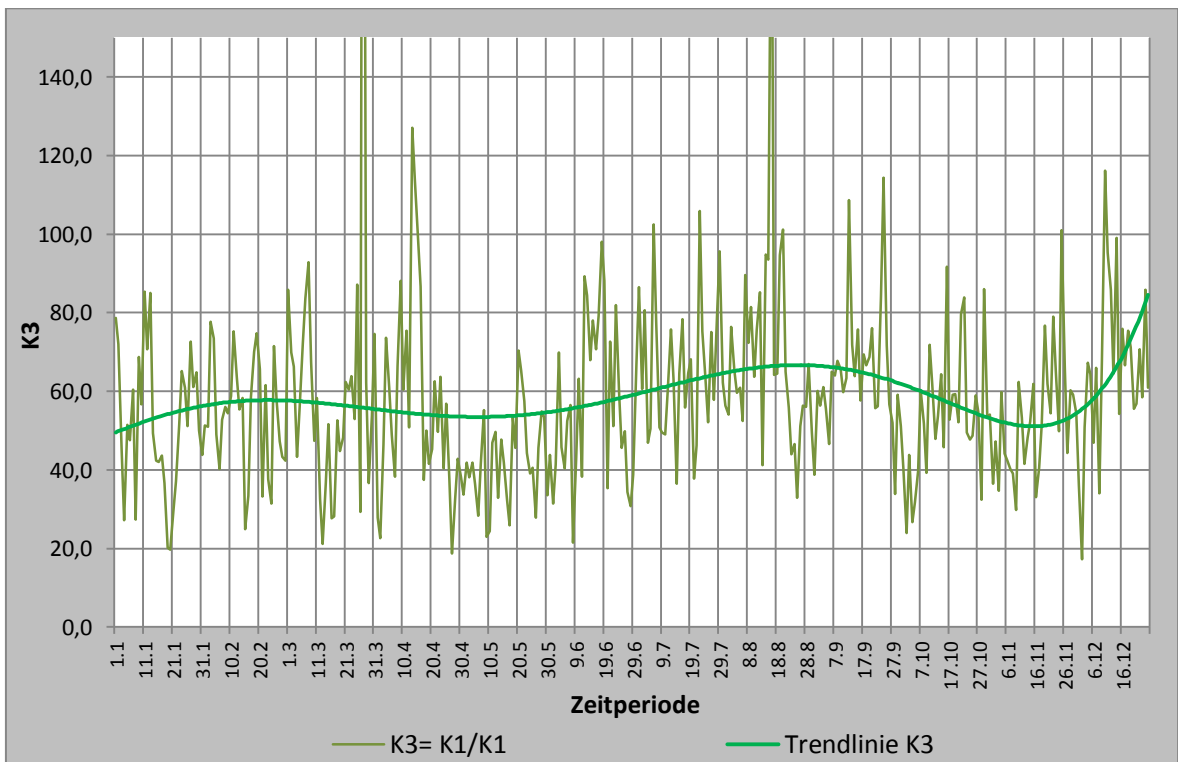
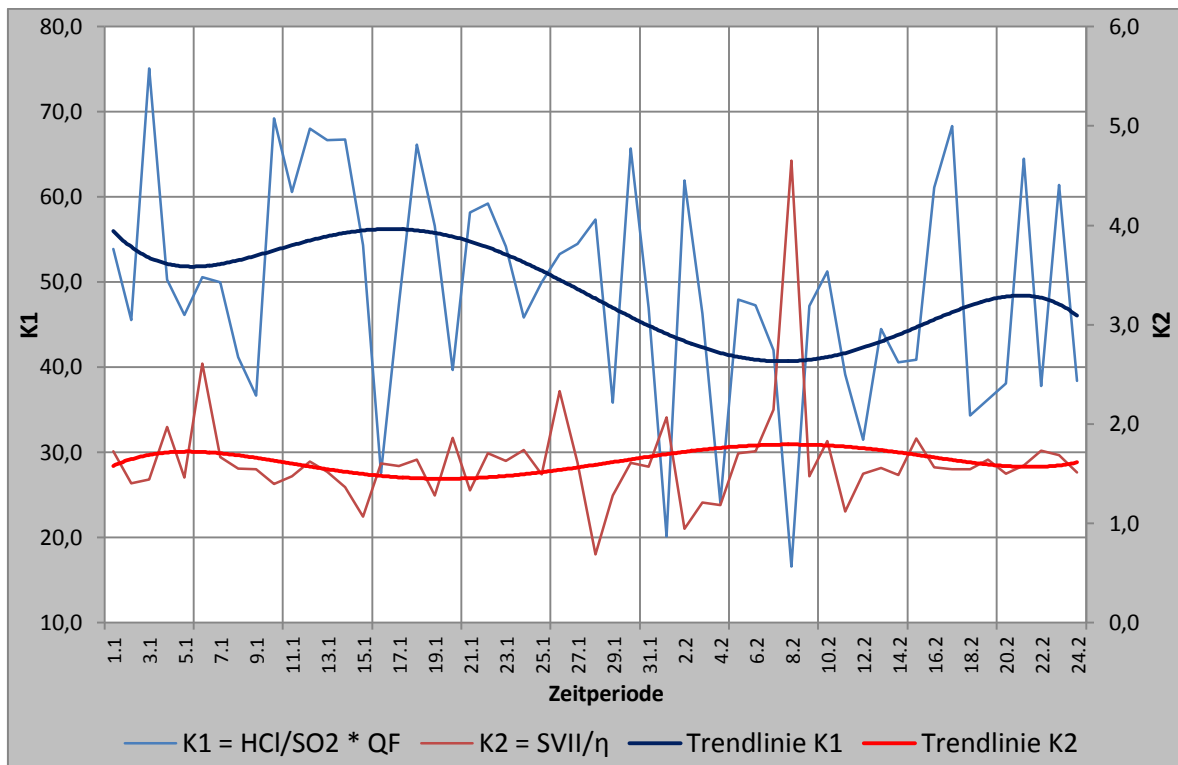


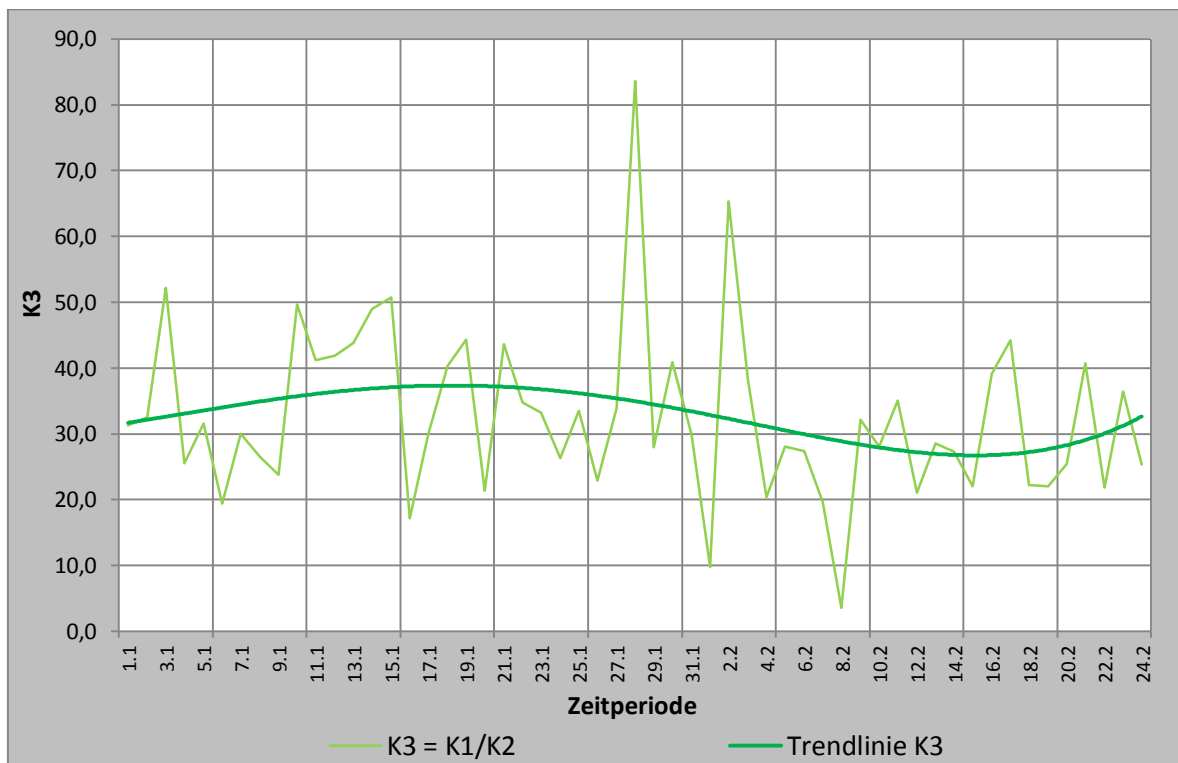
Abbildung 10: Graphische Darstellung der K<sub>3</sub>-Kennzahl für die Anlage Ludwigshafen

**b) Müllheizkraftwerk Wuppertal**

Die Auswertungen der Kennwerte für das MHKW Wuppertal sind in den Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11: Graphische Darstellung der  $K_1$ - und  $K_2$ -Kennzahlen für die Anlage Wuppertal**



**Abbildung 12: Graphische Darstellung der  $K_3$ -Kennzahl für die Anlage Wuppertal**

c) Müllheizkraftwerk Rothensee/Magdeburg

Die Auswertungen der Kennwerte für die Anlage Magdeburg sind in den Abbildung 13 Abbildung 14 dargestellt.

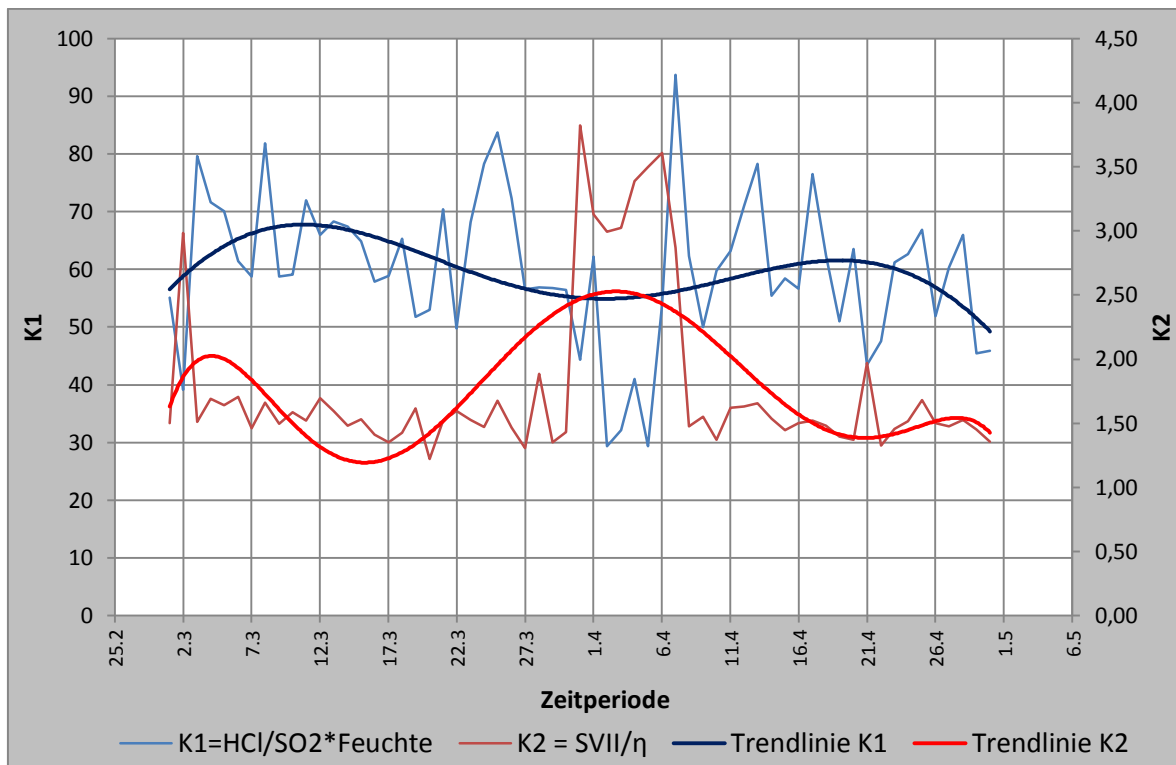


Abbildung 13: Graphische Darstellung der  $K_1$  und  $K_2$ -Kennzahlen für die Anlage Magdeburg

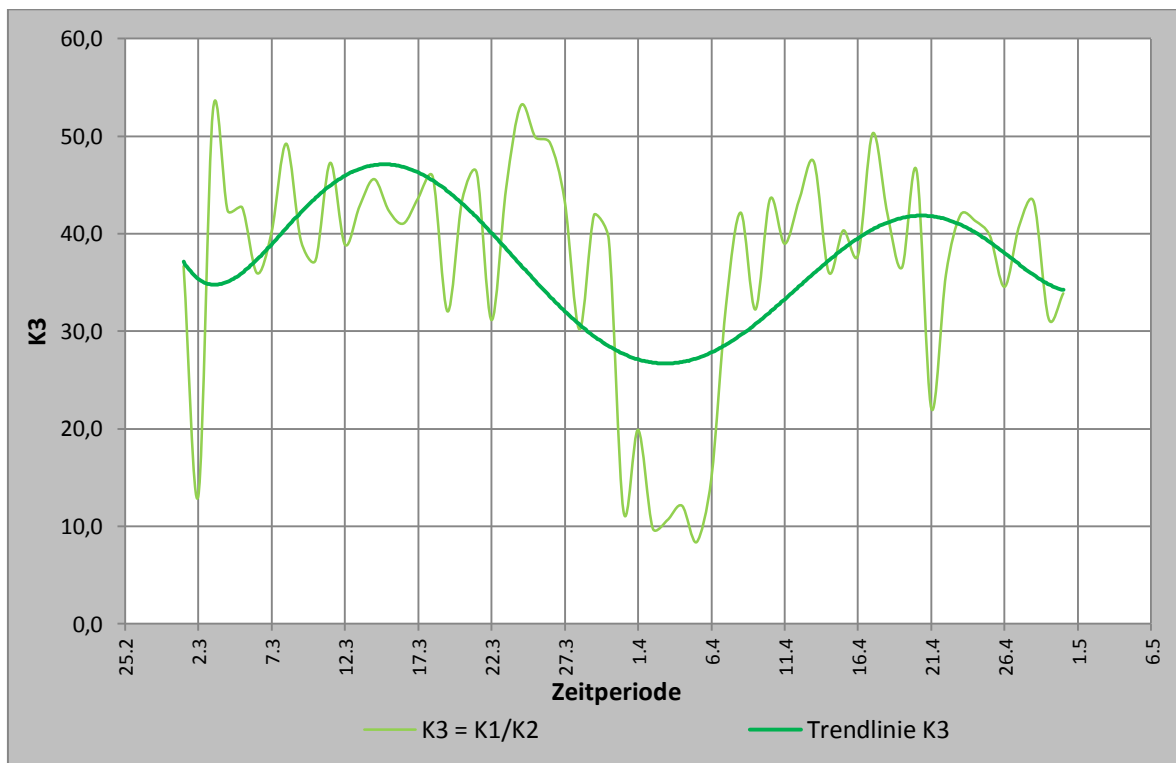


Abbildung 14: Graphische Darstellung der  $K_3$ -Kennzahl für die Anlage Magdeburg

#### d) Energie- und Verwertungszentrale Staßfurt

Die Auswertungen der Kennwerte für die Anlage Staßfurt sind in den Abbildung 15 Abbildung 16 dargestellt.

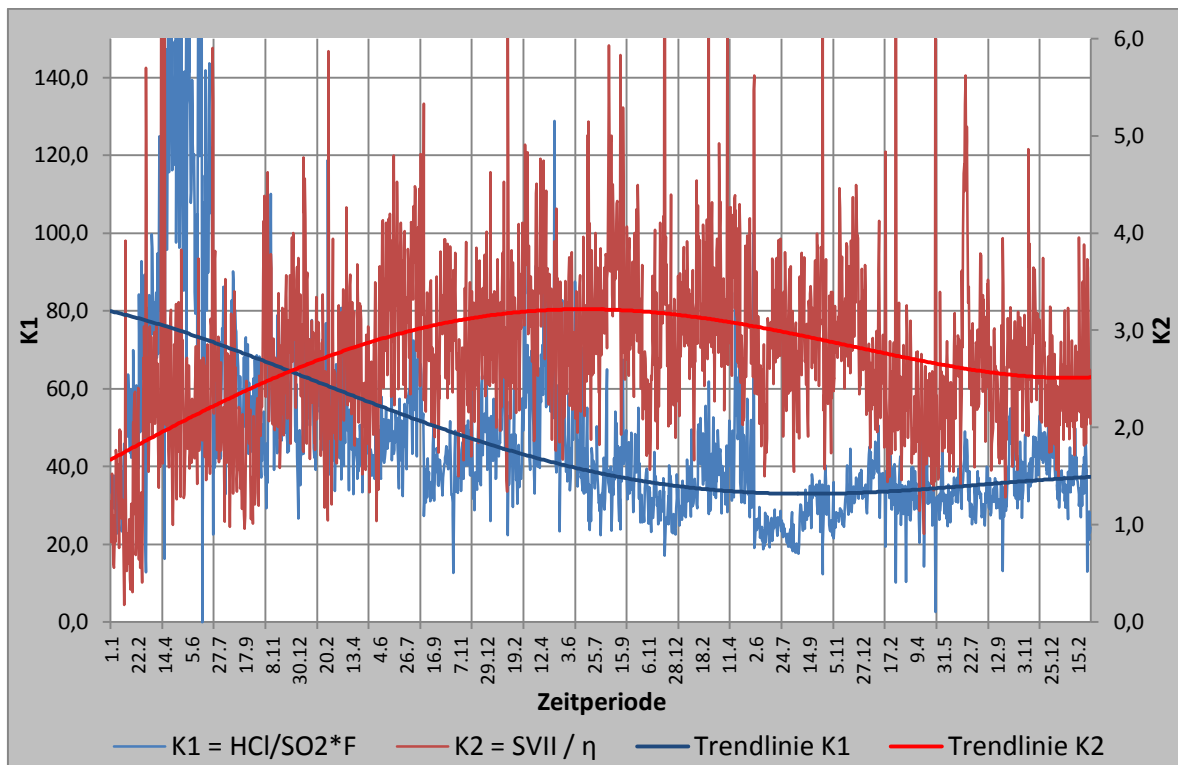


Abbildung 15: Graphische Darstellung der  $K_1$ - und  $K_2$ -Kennzahlen für die Anlage Staßfurt

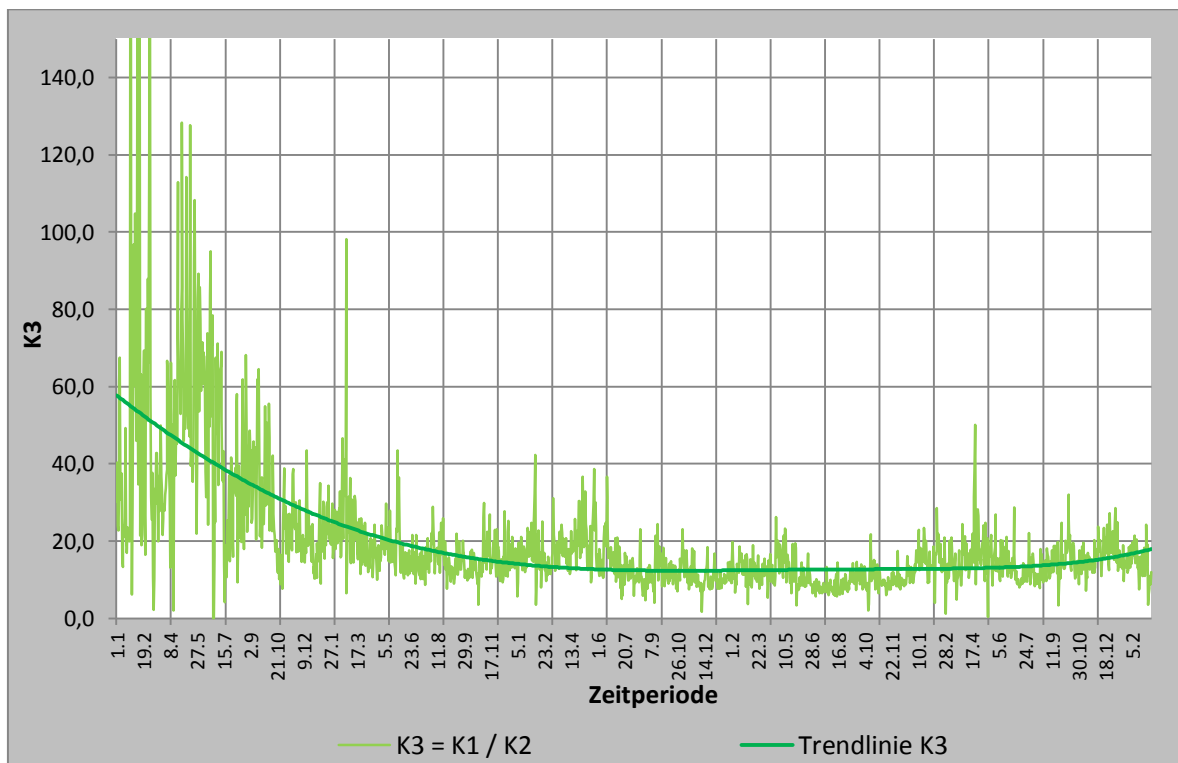


Abbildung 16: Graphische Darstellung der  $K_3$ -Kennzahl für die Anlage Staßfurt

Bei der Betrachtung der graphischen Darstellungen, ist bei allen Anlagen eine vergleichbare Korrelation zwischen  $K_1$  und  $K_2$  zu beobachten. Bei guten Prozessbedingungen werden die  $K_1$ -Werte tendenziell höher, während die Werte für  $K_2$  gleichzeitig schlechter werden. Somit werden die Aussagen über die beschriebenen Prozesskennwerte zunächst bestätigt. Bei einem großen Verhältnis zwischen den Konzentrationen an HCl und  $\text{SO}_2$  und ausreichender Feuchte im Rohgas, sind gute Prozessbedingungen zu erwarten. Verschlechtert sich das Verhältnis HCl/ $\text{SO}_2$  oder wird die Feuchte kleiner, verschieben sich die Reaktionsbedingungen aus dem optimalen Bereich heraus. In diesem Fall verschlechtert sich der Abscheidegrad für HCl und  $\text{SO}_2$ , während gleichzeitig Kalkhydrat mit einem höheren Überschuss dosiert wird, als es im optimalen Betriebszustand erforderlich wäre.

Die Darstellung des Kennwertes  $K_3$  ermöglicht generell die Gesamtbewertung des Prozesses. Bei hohen  $K_1$ -Werten und kleinen  $K_2$ -Werten ist folglich ein hoher  $K_3$ -Wert zu erwarten, was bei der Gegenüberstellung der Kurventrendlinien für  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  auch sehr deutlich zu erkennen ist.

Bei dem Vergleich der  $K_1$ -Kennwerte zwischen den einzelnen Anlagen sind jedoch gewisse Unterschiede zu beobachten. Bei den Anlagen Wuppertal und Magdeburg variieren die  $K_1$ -Werte im Mittel zwischen 50 und 80, während bei der Anlage Ludwigshafen die  $K_1$ -Werte sich im Bereich zwischen 80 und 130 bewegen. Der Grund hierfür sind die in Ludwigshafen vorliegenden relativ hohen HCl/ $\text{SO}_2$ -Verhältnisse (ca. 4,6 im Mittel) sowie die hohen Feuchtwerte von ca. 21,5 Vol.-%. Dagegen sind in Wuppertal die HCl/ $\text{SO}_2$ -Verhältnisse mit ca. 2,8 vergleichsweise klein bei mittleren Feuchtwerten von 19,5 Vol.-%. In Magdeburg beträgt das mittlere HCl/ $\text{SO}_2$ -Verhältnis ca. 4 und ist somit vergleichbar zu Ludwigshafen. Dafür ist die mittlere Feuchte mit 17,7 Vol.-% jedoch relativ gering.

Die  $K_2$ -Werte, welche die Effizienz des Prozesses wiedergeben, bewegen sich im Mittel zwischen 1,5 und 2,5. Folglich wäre zu erwarten, dass die  $K_2$ -Werte in Ludwigshafen am kleinsten ausfallen, da aufgrund der Betrachtung die Prozessbedingungen als die besten erscheinen (hohe Feuchte, hohes HCl/ $\text{SO}_2$ -Verhältnis). Dies ist jedoch nicht unbedingt der Fall. Beispielsweise sind die  $K_2$ -Werte in Wuppertal und in Magdeburg im Durchschnitt etwas kleiner als die Werte in Ludwigshafen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die betrachteten Zeiträume nicht identisch sind. In Magdeburg und Wuppertal wurden Perioden von zwei Monaten betrachtet, in Ludwigshafen hingegen erweitert sich die Auswertung auf einer Zeitspanne von einem Jahr, weshalb die Aussagen nicht direkt verglichen werden können.

Bei genauerer Betrachtung der Werteverläufe sind selbstverständlich einigen Diskrepanzen zu erkennen. Konditionierte Trockensorptionssysteme besitzen in der Regel eine gewisse Trägheit, wodurch die für die Ermittlung der Kennwerte zugrunde gelegten Daten zeitlich nicht immer miteinander übereinstimmen. Darüber hinaus, müssen die Messgenauigkeiten der Messinstrumente berücksichtigt werden. Manche Messungen sind erfahrungsgemäß mit Fehlerunsicherheiten behaftet (z.B. dosiertem Kalkhydrat), was sich wiederum auf das Endergebnis der Kennwerte auswirkt. So können durchaus Datensätze vorkommen, die gleichzeitig hohe  $K_1$  und  $K_2$ -Werte liefern, was zunächst widersprüchlich erscheint. Deshalb wurde über die Bildung von Trendlinien versucht, derartige Einflüsse in ihrer Amplitude für die Bewertung zu dämpfen.

Besonders interessant ist der Kurvenverlauf der Kennzahlen der Anlage Staßfurt. Hier sind zwei deutliche Zeitperiode anhand der Trendlinien erkennbar. Im ersten Abschnitt des betrachteten Zeitraums liegen gute Prozessbedingungen vor (hohe  $K_1$ -Werte), wodurch die Effizienz des Systems (kleine  $K_2$ -Werte), verglichen zum weiteren Kurvenverlauf, verbessert wird. Im weiteren Verlauf ist zu erkennen, dass sich die  $K_1$ -Kennwerte verschlechtern, wodurch sich die Effizienz des Systems ebenso verschlechtert (höhere  $K_2$ -Werte). Bei näherer Betrachtung der  $K_1$ -Kennwerte stellt man fest, dass sich nach der



Hälfte des gesamten betrachtenden Zeitraums Werte zwischen 20 und 30 einstellen. Da die Feuchte relativ konstant bleibt (ca. 18,5 Vol.-%) ist davon auszugehen, dass das HCl/SO<sub>2</sub>-Verhältnis sich verringert, welches auf zurückgehenden HCl- oder wachsende SO<sub>2</sub>-Konzentrationen hinweist. In diesem Fall würde es bedeuten, dass die Effizienz der SO<sub>2</sub>-Abscheidung aufgrund unzureichender Chlorfracht abnimmt und der Abscheidegrad kleiner wird, was sich in der nachträglichen Darstellung des K<sub>3</sub>-Kennwerts relativ gut widerspiegelt.

## 4 Fazit

Trockensorptionsverfahren mit Kalk zeichnen sich zum einen durch einen einfachen und überschaubaren Anlagenaufbau und zum anderen als sehr leistungsfähige Abgasreinigungsverfahren aus. Besonders im Bereich der Abfallverbrennung wurden die Verfahren an die stetig steigenden Emissionsanforderungen bei gleichzeitigem betriebswirtschaftlichem Optimum angepasst. Im Vergleich zu anderen in thermischen Verbrennungsanlagen eingesetzten Sorptionsmitteln, sind kalkbasierte Additive nach wie vor relativ günstig. Um jedoch eine effektive Abscheideleistung bei minimal notwendigem Sorbenseinsatz sicherzustellen, müssen bestimmte Prozessparameter eingehalten werden. Im Wesentlichen handelt es sich hierbei um die Temperatur- und Feuchteverhältnisse im Reaktionsraum. Ebenso ist die Anwesenheit von HCl im Rohgas für die Abscheidung von hohen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen von großer Bedeutung, da durch das hierbei gebildete hygroskopische CaCl<sub>2</sub> die Ausbildung einer Hydrathülle um die Kalkpartikeln unterstützt (vgl. Kapitel 1.1).

Um die Effektivität einer konditionierten Trockensorption beurteilen zu können, wurden Kennwerte (K<sub>1</sub> bis K<sub>3</sub>) eingeführt, anhand derer eine Charakterisierung des Prozesses relativ schnell und einfach vorgenommen werden kann. Der Kennwert K<sub>1</sub> bildet das Produkt aus HCl/SO<sub>2</sub>-Verhältnis und der Abgasfeuchte und gibt somit eine Indikation über die vorliegenden Prozessbedingungen. Je höher dieser Kennwert ist, desto besser sind die Bedingungen für die Abscheidung der Schadstoffe. Der Kennwert K<sub>2</sub> ist das Verhältnis des Stöchiometrischen Faktors zu dem erreichten Abscheidegrad und beschreibt somit die Effizienz (Nutzen zu Aufwand) des Prozesses. Das Verhältnis aus den beiden Faktoren bildet den Kennwert K<sub>3</sub>, welche die Gesamteffizienz eines Sorptionsprozesses mit Kalk beschreibt.

Am Beispiel von vier Abfallverbrennungsanlagen wurde die Anwendung dieser Kennwerte vorgestellt und diskutiert. Bei allen Anlagen konnte gezeigt werden, dass bei höheren K<sub>1</sub>-Werten (bessere Prozessbedingungen), tendenziell kleine K<sub>2</sub>-Werte zu finden waren, welche auf eine hohe Effizienz der Sorptionsreaktion hindeuteten.

Generell gesehen eignen sich die Kennwerte zur Bewertung der Prozessführung innerhalb einer Anlage und nicht zum Vergleich zwischen verschiedenen Anlagen. Vielmehr sollen die Kennwerte dazu beitragen, ein Verfahren in seinen Prozessbedingungen und Effizienz zu bewerten. Die Kennwerte stellen somit ein Instrumentarium dar, um derartige Verfahren zur Abgasreinigung hinter Abfallverbrennungsanlagen schnell und einfach zu charakterisieren.

## 5 Literatur

- [1] Karpf, Rudi: Verbesserung der Abscheideleistung bei optimierten Additiveinsatz. 3. Tagung Trockene Abgasreinigungstechniken für Festbrennstoff-Feuerungen und die thermische Prozesstechnik, Essen, 08 – 09 November 2007
  
- [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] Naffin, Burkhard. Einflüsse von Gaszusammensetzung und Temperatur auf das Durchströmungsverhalten von Kalkfilterschichten und die Schwefeldioxidabscheidung. Aachen, Shaker, 1998 (Berichte aus der Verfahrenstechnik). Zugl. Dortmund, Univ., Diss., 1998. ISBN 3-8265-4075-1
  
- [4] Karpf, Rudi. Emissionsbezogene Energiekennzahlen von Abgasreinigungsverfahren bei der Abfallverbrennung. Neuruppin: TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012. ISBN 978-3-935317-77-1