Abgasreinigung hinter Klärschlammverbrennungsanlagen

- was wird funktionieren und was funktioniert nicht -

Rudi Karpf
Andreas Wiedl
ete.a Ingenieurgesellschaft mbH, Lich

49. Kraftwerkstechnisches Kolloquium
Dresden, 17. und 18. Oktober 2017

ete.a

Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

Einleitung

Motivation und Hintergrund

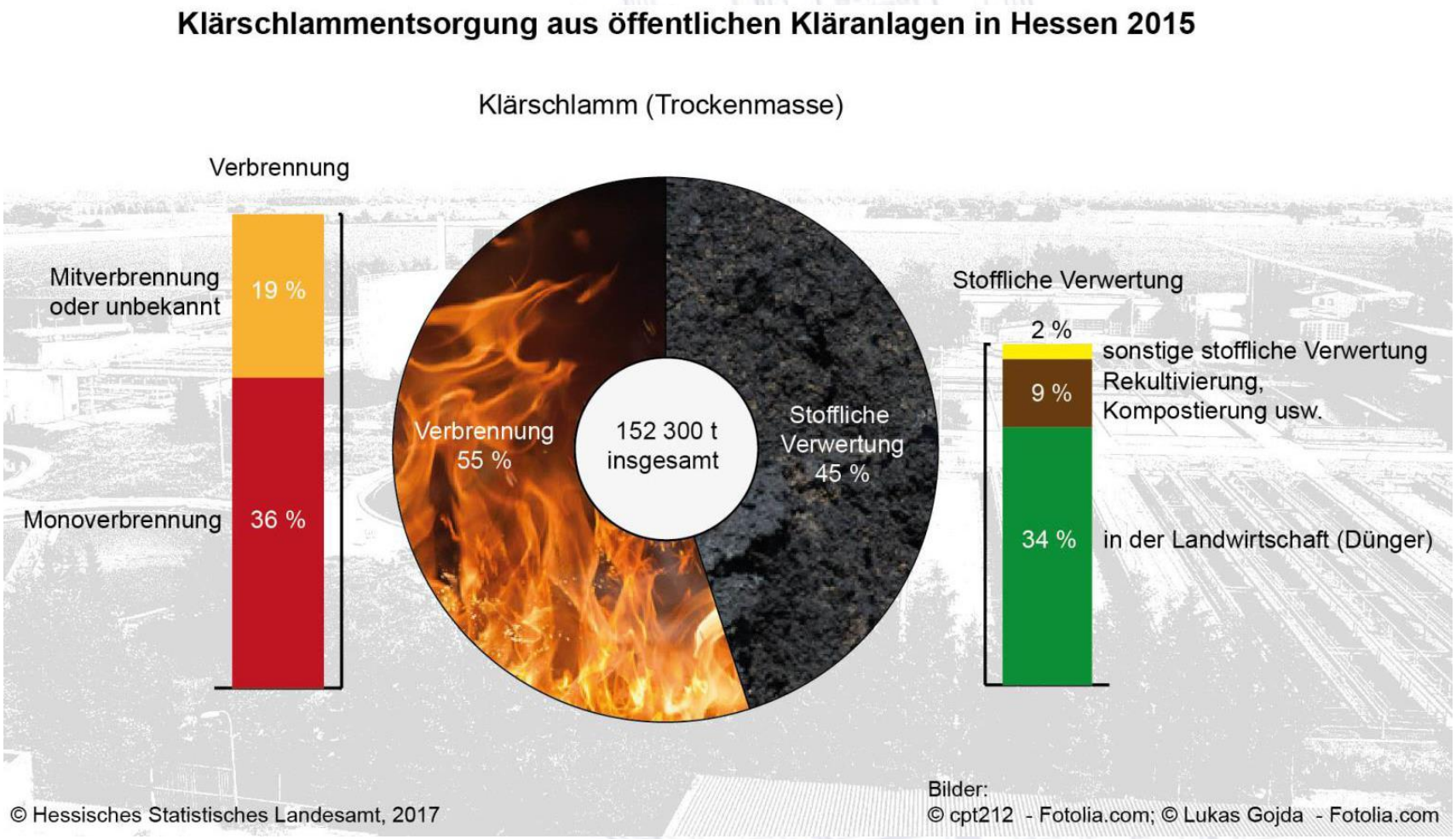
Der Deutsche Bundestag hat am 29. Juni 2017 die Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung beschlossen.

Die Veröffentlichung im Bundesgesetzblatt fand am 02. Oktober statt, damit ist die Novelle der Klärschlammverordnung ab dem 03.10.2017 in Kraft.

Das bedeutet:

- *die bodenbezogene Verwertung bei größeren Kläranlagen (> 50.000 EW) soll verboten werden*
- *die Betreiber dieser Kläranlagen sollen entsprechend gestaffelten Übergangsfristen von zwölf bzw. fünfzehn Jahren zur Rückgewinnung des Phosphors aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen verpflichtet werden.*
- *für Kläranlagen < 50.000 EW bleibt weiterhin die Möglichkeit der bodenbezogenen Klärschlammverwertung bestehen*.

Derzeitige Klärschlammentsorgung am Beispiel Hessens



Quelle: Hessisches Statistisches Landesamt 2017

Verfahrensübersicht

ausgeführter Abgasreinigungsanlagen

ete.a
Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

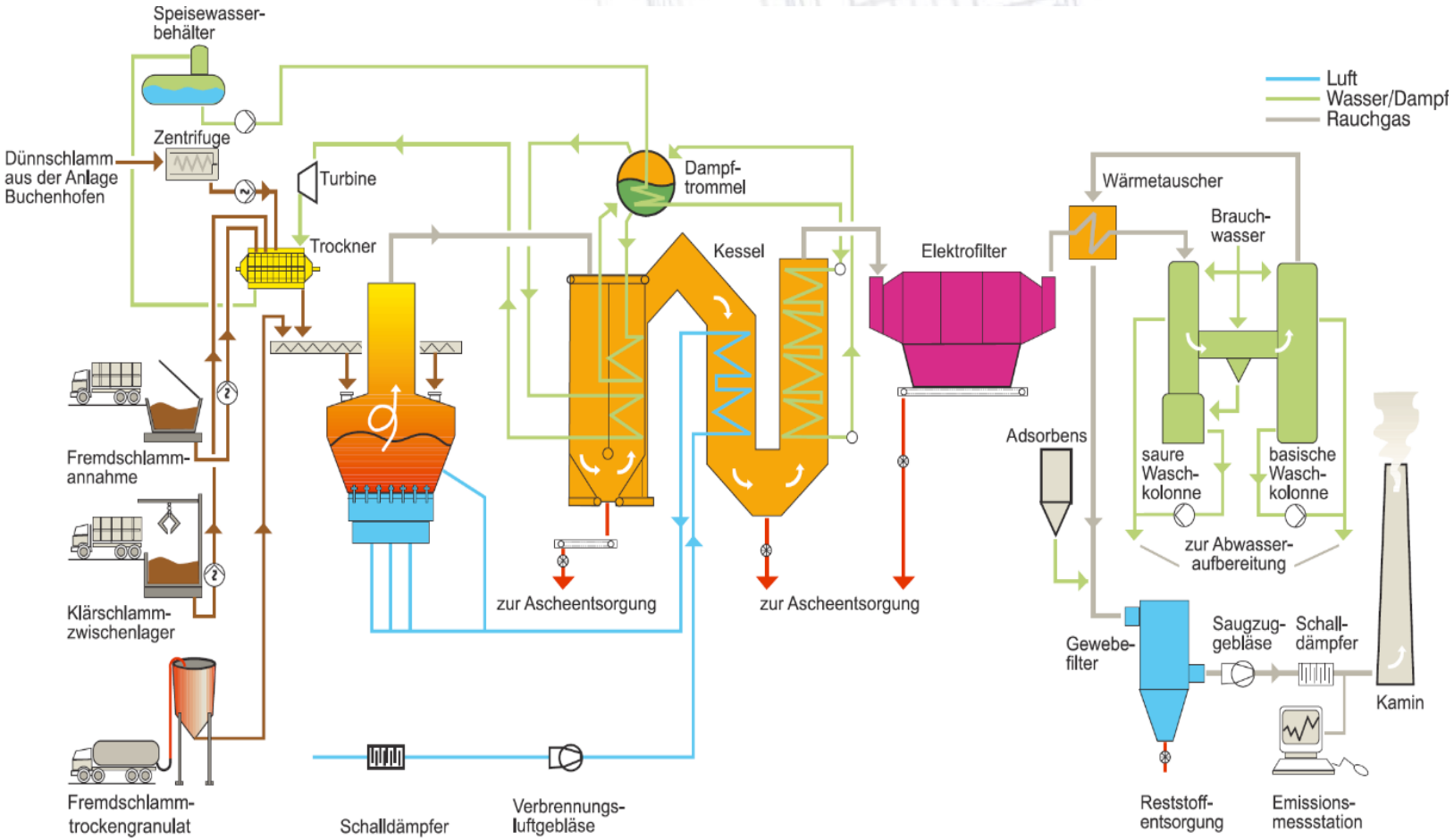
Verfahrensübersicht

Die Anforderungen, die nach der Verbrennung an die Abgasreinigung gestellt werden, sind in erster Linie:

- Entstaubung
- Entschwefelung (Sauergas-Abscheidung)
- Entquickung (Hg-Abscheidung)
- Schwermetall- und Dioxin/Furan-Abscheidung
- Entstickung (NOx-Abscheidung)

Verfahrensübersicht - KSV Buchenhofen (Wupperverband)

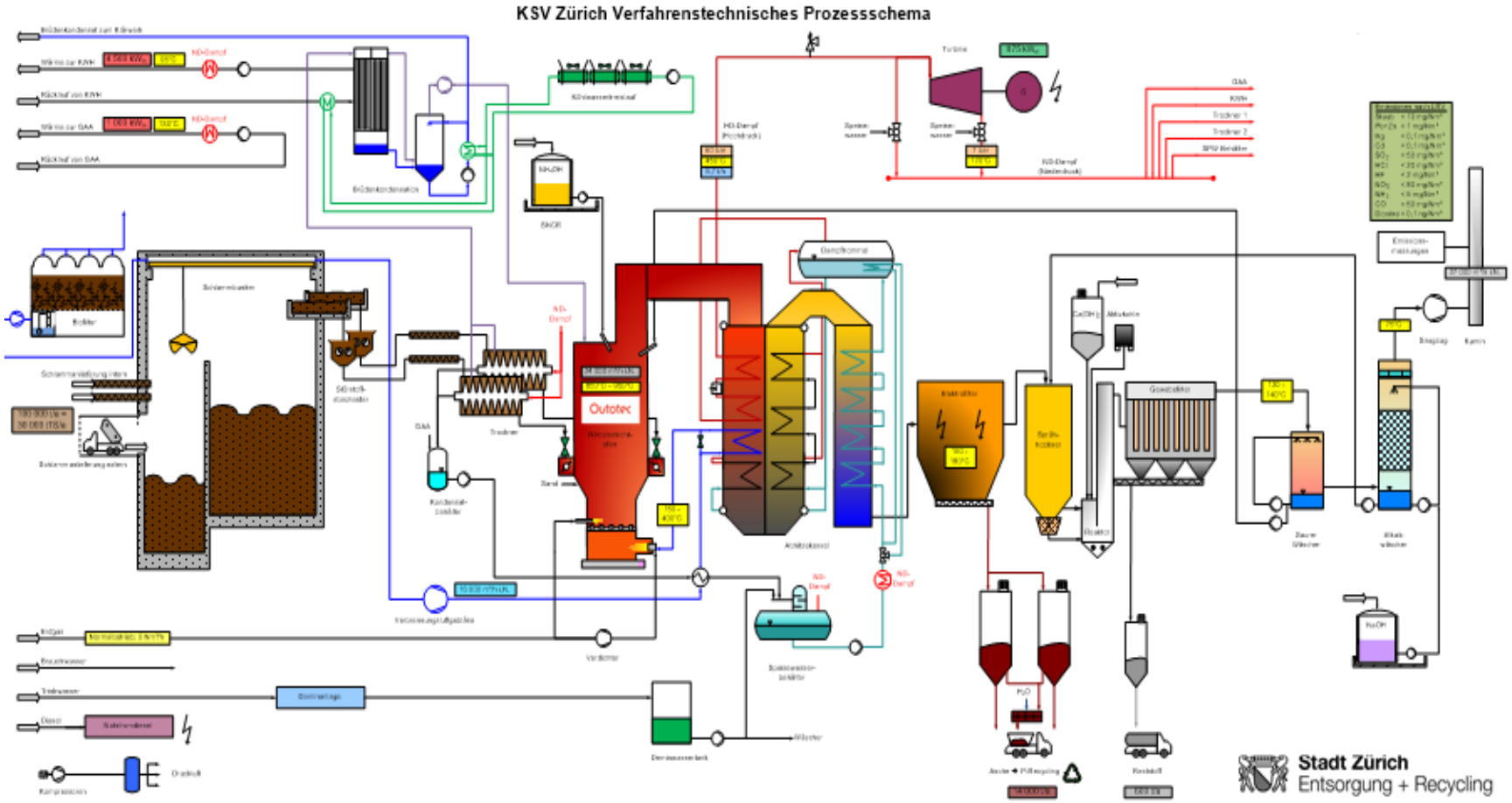
[Nasswäsche + GWF-Feinreinigungsstufe]



Quelle: Wupperverband; Flyer, Moderne Klärschlammentsorgung; Klärschlammverbrennungsanlage Buchenhofen; Mai 2012

Verfahrensübersicht – KSV Zürich

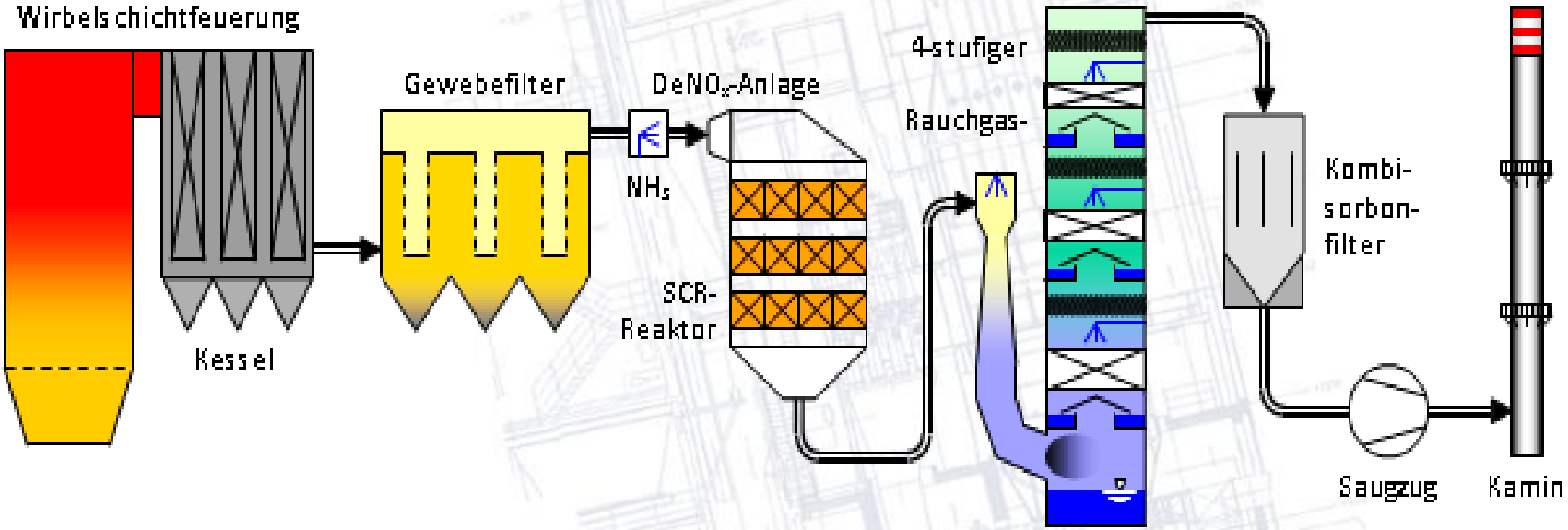
[Trockensorption + Nasswäsche]



Quelle: Ralf Decker; Erfolgreiche Inbetriebnahme und erste Betriebserfahrungen der KSV Zürich; 7. VDI-Fachkonferenz Klärschlammbehandlung; München, 16. - 17. November 2016

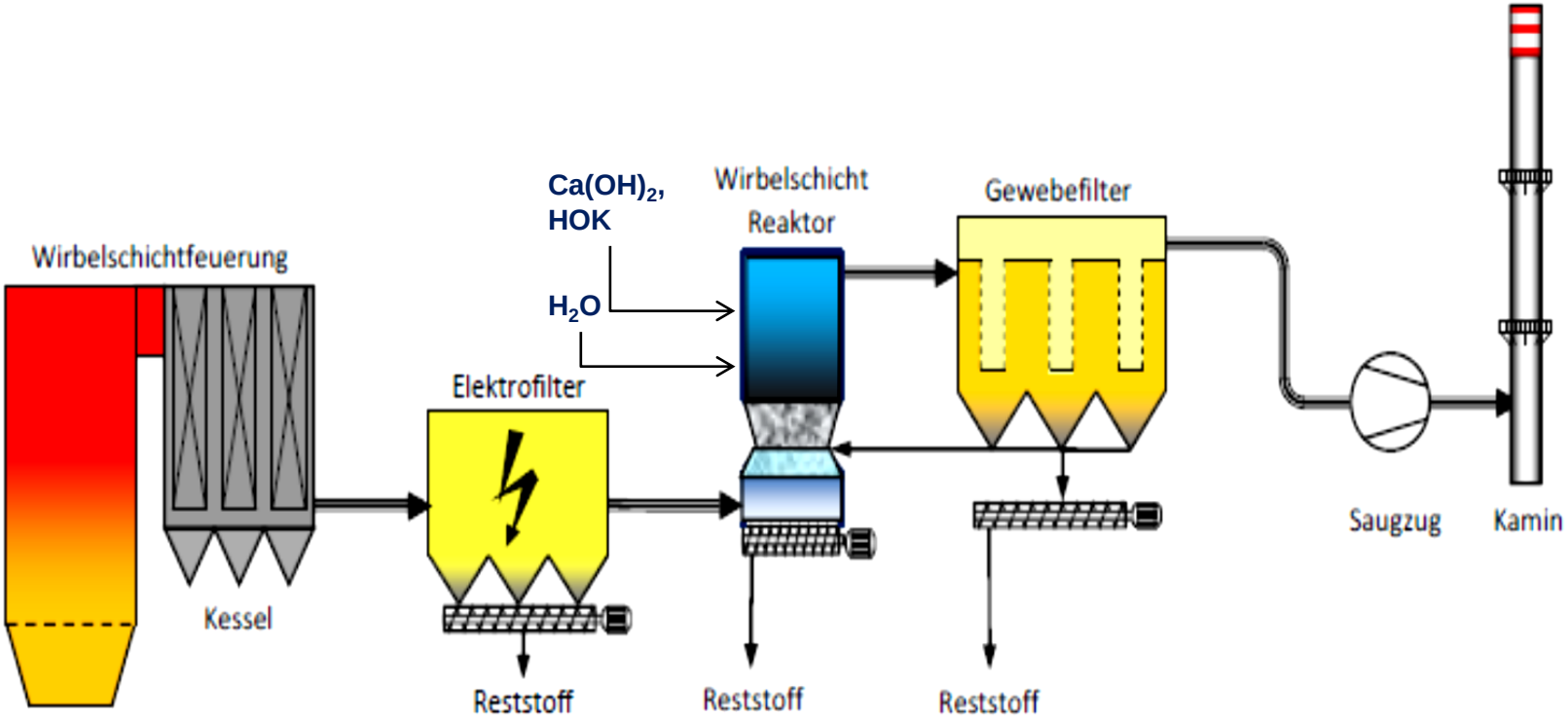
Verfahrensübersicht – KSV Marl (Infracor)

[Nasswäsche + Festbettadsorber]



Verfahrensübersicht – KSV Bonn

[Konditionierte Trockensorption]



Verfahrensübersicht – KSV Bonn

Quecksilberemissionswerte 2002 – 2010 (Behördenmessung) der KSV Bonn

Jahr	2002	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Hg min, Linie 1	0,4	< 2	< 2	< 2	< 2	0,1	2	< 0,6
Hg max, Linie 1	0,6	< 3	< 3	< 2	< 2	2	4	< 0,7
Hg min, Linie 2	< 0,1	< 2	< 2	-	< 2	< 2	2	2
Hg max, Linie 2	< 0,1	< 3	< 2	-	< 2	< 4	2	4

Alle Werte in µg/m³ i.N.tr. bei 11 Vol.-% O_2 tr.

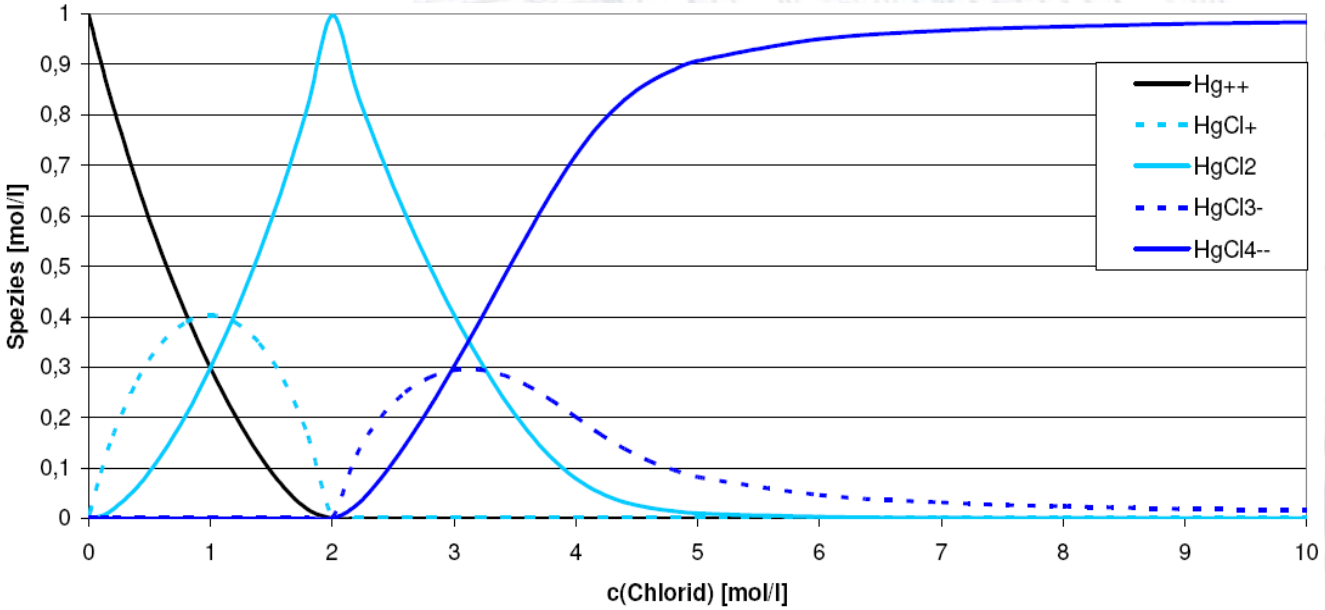
Besonderheiten und Merkmale der eingesetzten Abgasreinigungsverfahren

Quecksilberabscheidung in Nasswäschern

ete.a
Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

Quecksilberabscheidung in Nass-Wäschern

- Bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff im Abgas liegt das leicht flüchtige Quecksilber (Hg) zum größten Teil als ionisches Quecksilber in Form von Quecksilber-(II)-chlorid ($HgCl_2$) vor.
- Je mehr Liganden vorliegen, desto höher kann das Quecksilber „durchkomplexieren“ (Bildung höherer Chlorokomplexstufen)



Quelle: Dr. Margot Bittig, IUTA

Quecksilberabscheidung in Nass-Wäschern

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

$2\,HgCl_{2\,(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} + 3\,H_2O \rightarrow Hg_2Cl_{2\,(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$

$Hg_2Cl_{2\,(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Hg^0_{(g)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$

$Hg_2Cl_{2\,(aq)} \leftrightarrow Hg^0_{(g)} + HgCl_{2\,(aq)}$ (Disproportionierung)

$HgCl_{2\,(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} + 3\,H_2O \rightarrow Hg^0_{(g)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$

Mit zunehmendem pH-Wert stabilisiert sich die Bildung von Sulfit-Ionen, so dass eine Reduktion des ionisches Quecksilbers zu elementarem Quecksilber stattfinden kann

Quelle: Dr. Margot Bittig, IUTA

Quecksilberabscheidung in Nass-Wäschern

- Da Klärschlamm relativ wenig Chlor enthält und somit auch im Abgas nur geringe Konzentrationen an HCl vorliegen, ist eine Abscheidung von Quecksilber in der sauren Waschstufe nur durch Zugabe von HCl-Säure möglich.

- Das Risiko der Reduzierung von $Hg^{2+}_{(aq)}$ zu $Hg^{0}_{(g)}$ im SO_2-Wäscher besteht jedoch weiterhin.

⇒ Das ist der Grund, dass vielen SO_2-Wäschern eine Entquickungsstufe nachgeschaltet (bzw. vorgeschaltet) ist.

- Zugabe von z.B. bromierter A-Kohle vor E-Filter
- In Verbindung mit Nass-Wäschern sind grundsätzlich der Einsatz von Ionentauschern sowie
- die Zugabe von A-Kohle in die Waschsuspension in Verbindung mit Kerzenfiltern denkbar

Quelle: VDI 2460

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption

ete.a
Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption

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

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

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

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

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

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:

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

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption

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

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

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

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

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

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

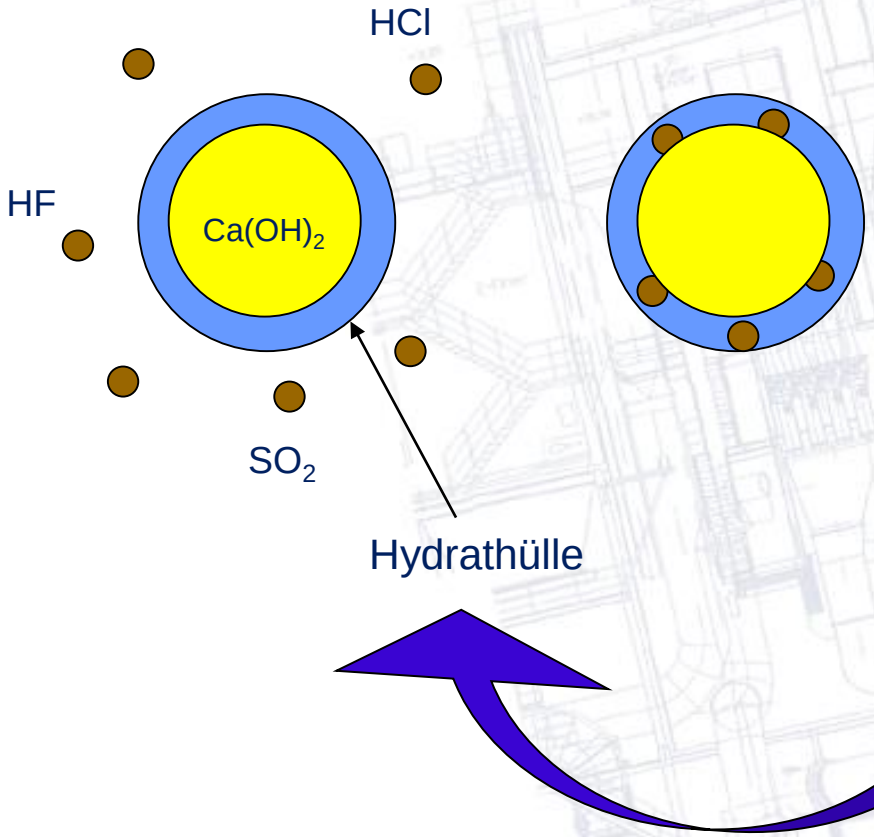
$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \leftrightarrow CaCl_{2\,(aq)}$$

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

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

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption

Abscheidemechanismus



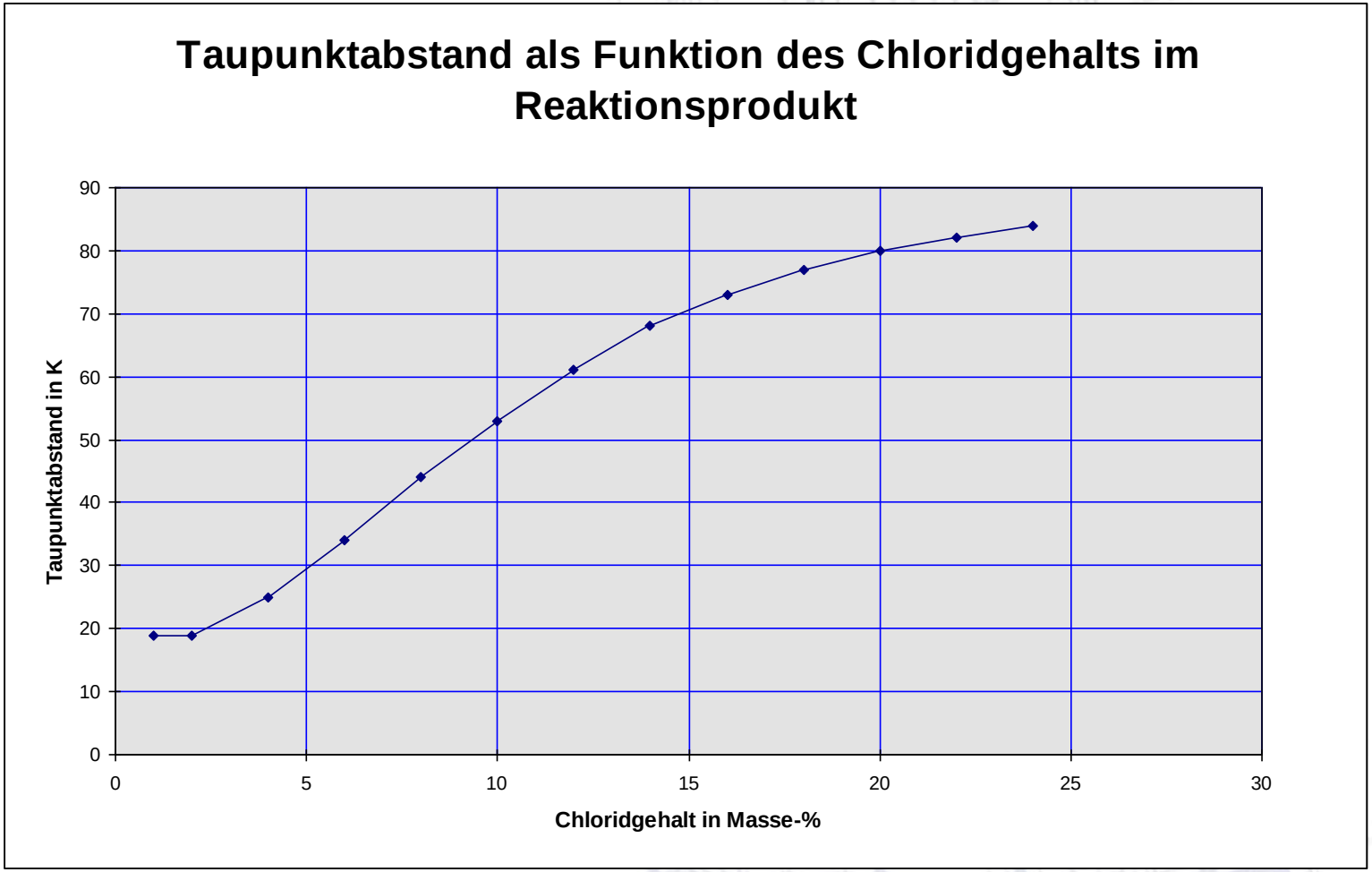
$CaSO_3 \times ½\ H_2O + ½\ H_2O$

$CaF_2 + 2H_2O$

$CaCO_3 + H_2O$

$CaCl_2 \times 2H_2O$

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption



Quecksilberabscheidung in Trockensorptionsanlagen

Zur Abscheidung (Physisorption) von Hg und organischer Schadstoffe werden sehr häufig Adsorbentien mit sehr großen spezifischen Oberflächen, wie z.B. Aktivkohle bzw. -koks oder Tonminerale eingesetzt und trocken in den Abgasstrom vor dem Gewebefilter zugegeben.

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_{4\ (g\ oder\ l)}$

$SO_2 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_{4\ (g\ oder\ l)}$

$H_2SO_{4\ (g)} \rightarrow H_2SO_{4\ (l)}$ (Kondensation bzw. Kapillarkondensation)

Für die Chemisorption von Hg^0 auf der schwefelsäureimprägnierten Kohle können verschiedene Reaktionsgleichungen postuliert werden:

$Hg + H_2SO_{4\ ads} \rightarrow HgSO_{4\ ads} + H_2$

$2\ Hg + 2\ H_2SO_{4\ ads} \rightarrow Hg_2SO_{4\ ads} + SO_2 + 2\ H_2O$

$3\ Hg + 4\ H_2SO_{4\ ads} \rightarrow Hg_2SO_{4\ ads} + HgSO_{4\ ads} + 4\ H_2O + 2\ SO_2$

Einsatz des Trocken-Additiv-Verfahren (TAV)

ete.a
Ingenieurbüro für Energie- und Umweltengineering & Beratung

Einsatz des Trocken-Additiv-Verfahren (TAV)

Decarbonisierung (endotherm)

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Dehydratisierung (endotherm)

$Ca(OH)_2/CaCO_3$

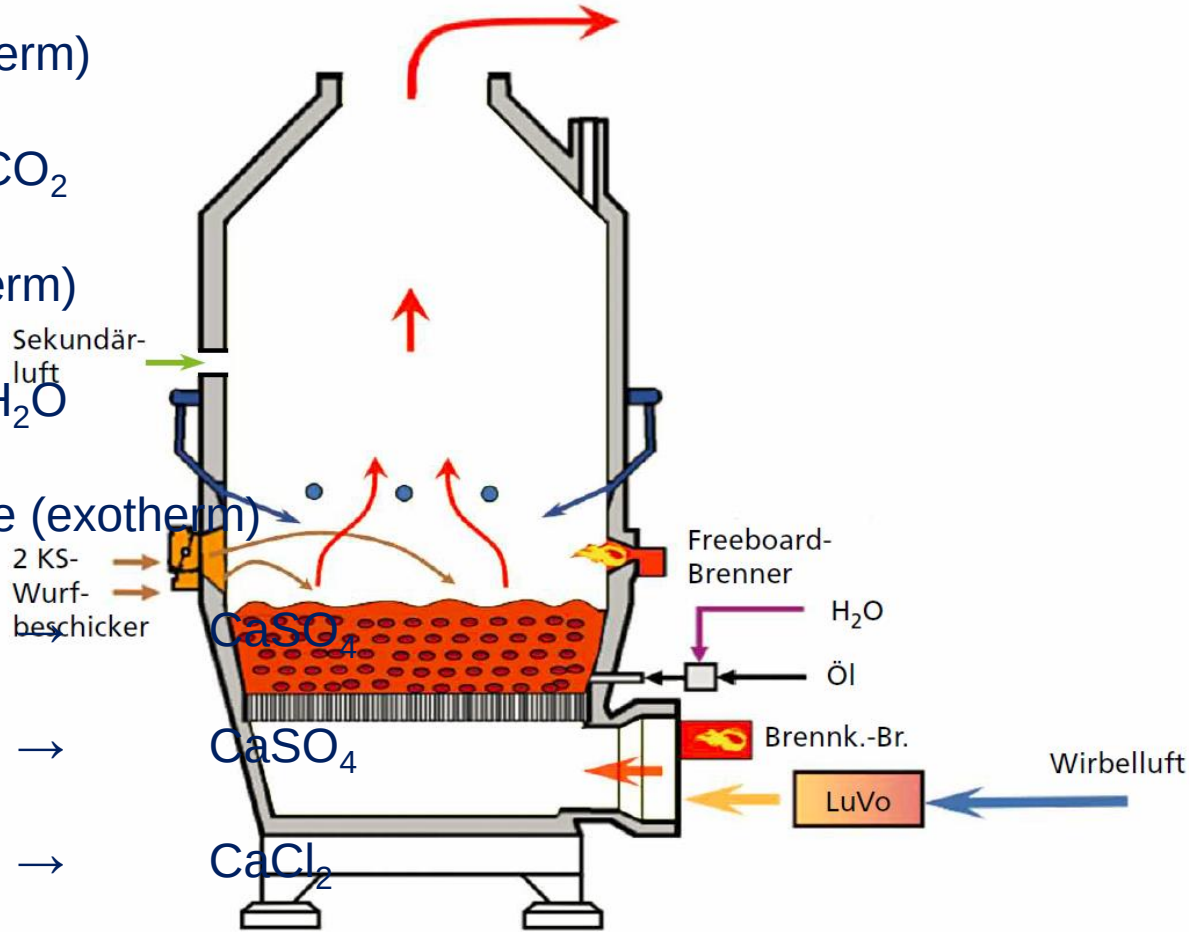
$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$

Einbindung der Schadgase (exotherm)

$CaO + SO_2 + ½O_2 \rightarrow CaSO_4$

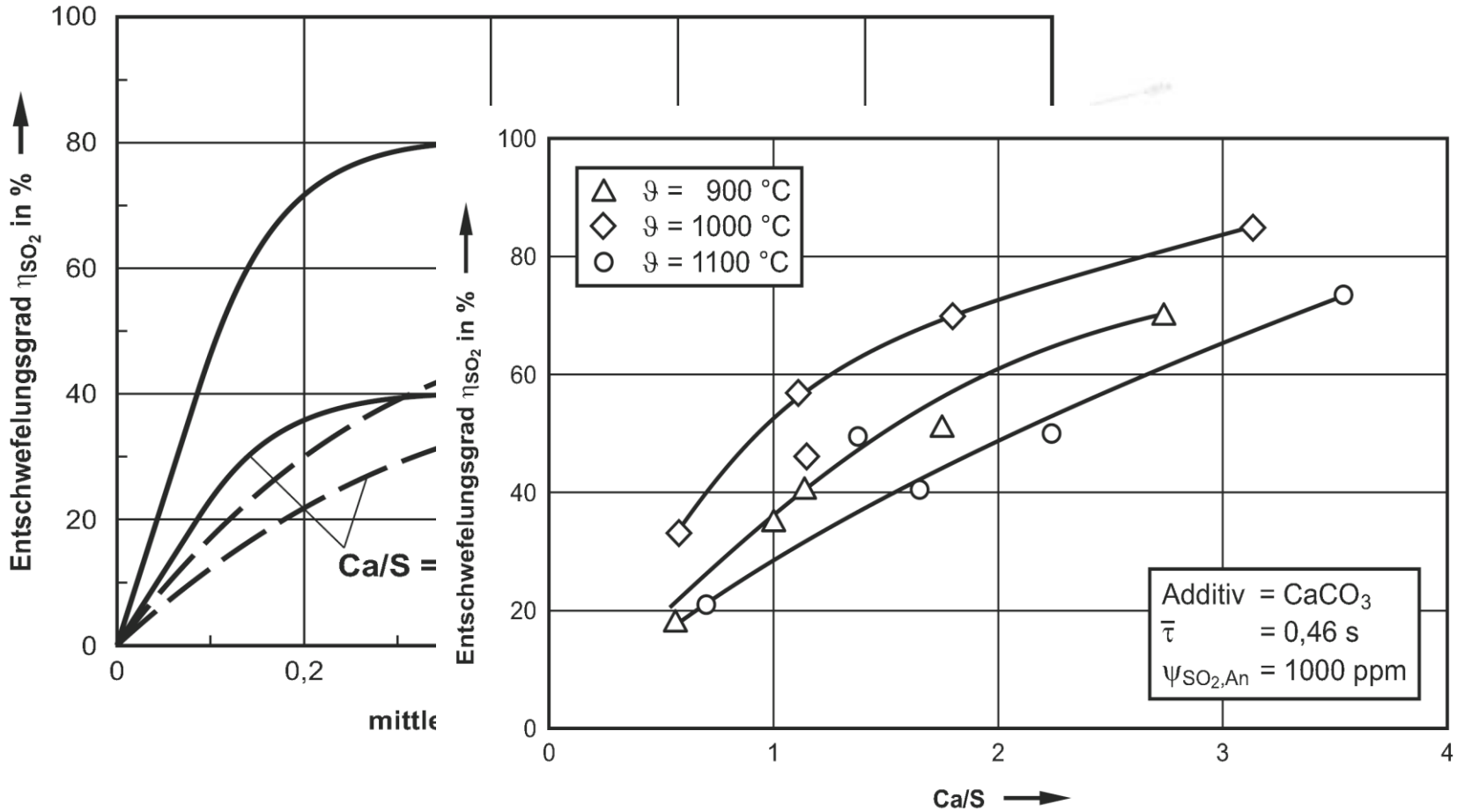
$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$

$CaO + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2$



Quelle: Lehrmann, F.: Innovatherm GmbH. Lünen, 2009

Einsatz des Trocken-Additiv-Verfahren (TAV)



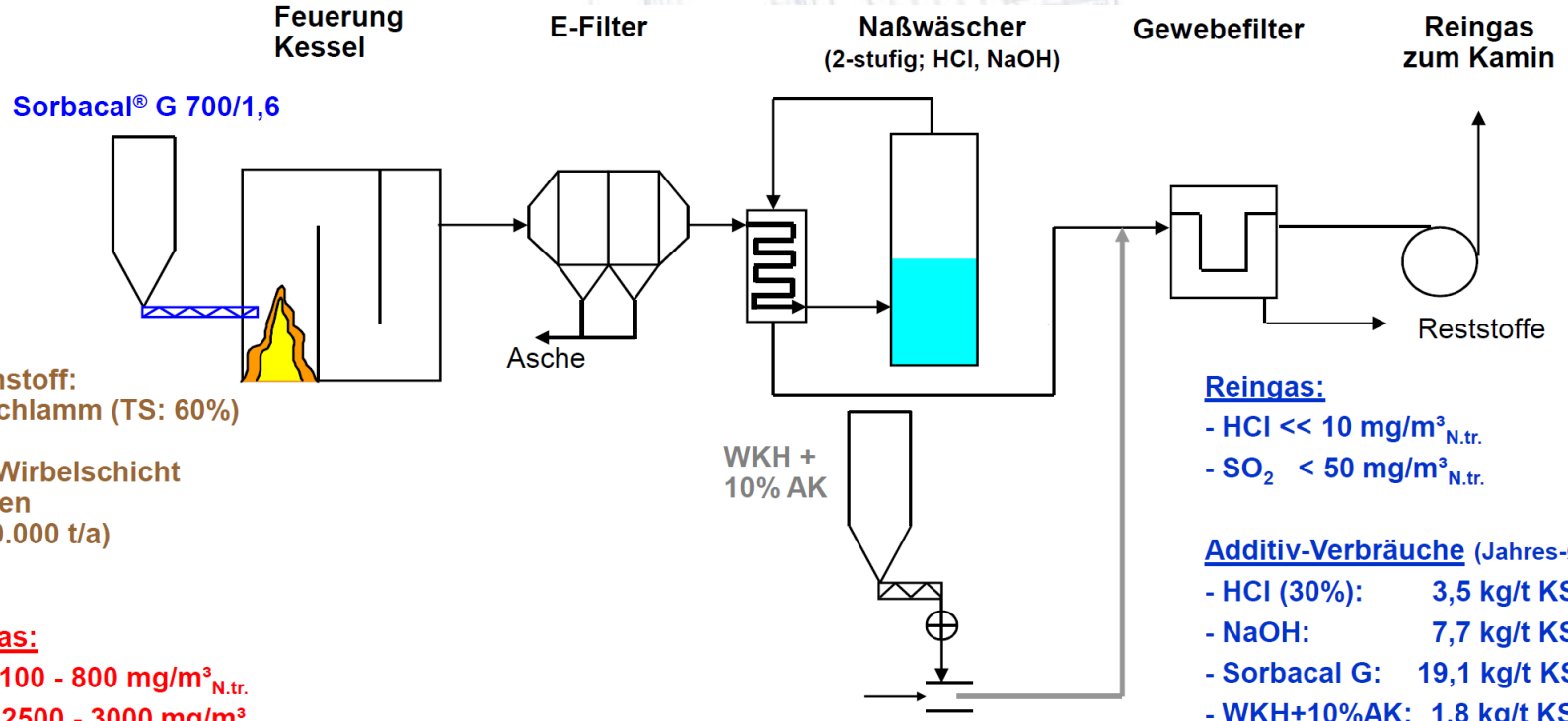
Quelle: Reinhard Scholz, Michael Beckmann, Frank Schulenburg; Abfallbehandlung in thermischen Verfahren, Springer Vieweg Verlag 2001

Einsatz des Trocken-Additiv-Verfahren (TAV)

Klärschlammverbrennung Großwilfersdorf (Österreich)
Quelle: Outotec, Glatzer, 2015

Dosierung von Kalkhydrat/Kalkstein in die Wirbelschicht bei hohen SO_2-Konzentrationen

Einsatz des Trocken-Additiv-Verfahren (TAV) in den Niederlande



Brennstoff:
Klärschlamm (TS: 60%)

Stat. Wirbelschicht
4 Linien
(à 100.000 t/a)

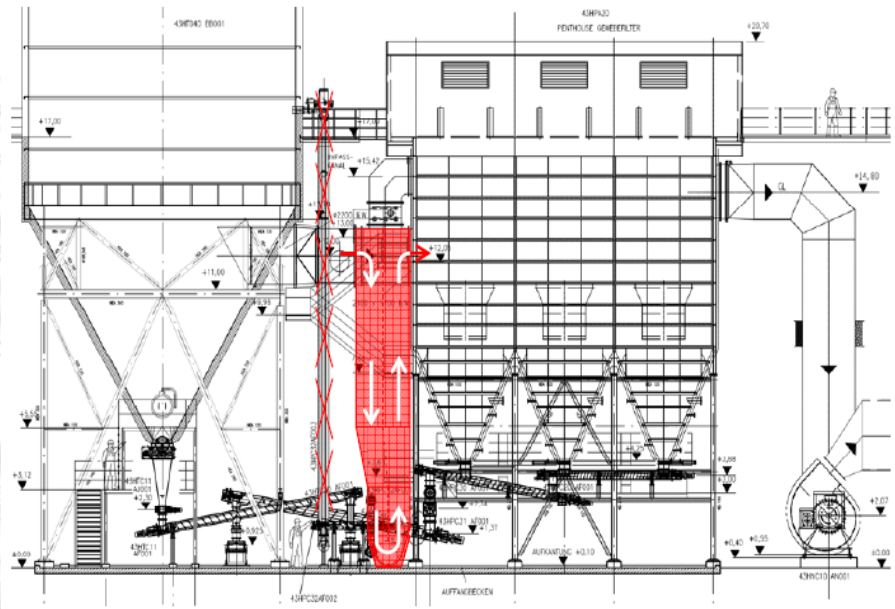
Rohgas:
- HCl 100 - 800 mg/m³$_{N.tr.}$
- SO_2 2500 - 3000 mg/m³$_{N.tr.}$

Reingas:
- HCl << 10 mg/m³$_{N.tr.}$
- SO_2 < 50 mg/m³$_{N.tr.}$

Additiv-Verbräuche (Jahres-Ø):
- HCl (30%): 3,5 kg/t KS
- NaOH: 7,7 kg/t KS
- Sorbacal G: 19,1 kg/t KS
- WKH+10%AK: 1,8 kg/t KS

SO_2-Minderung in der WS:
ca. 70 – 75 %

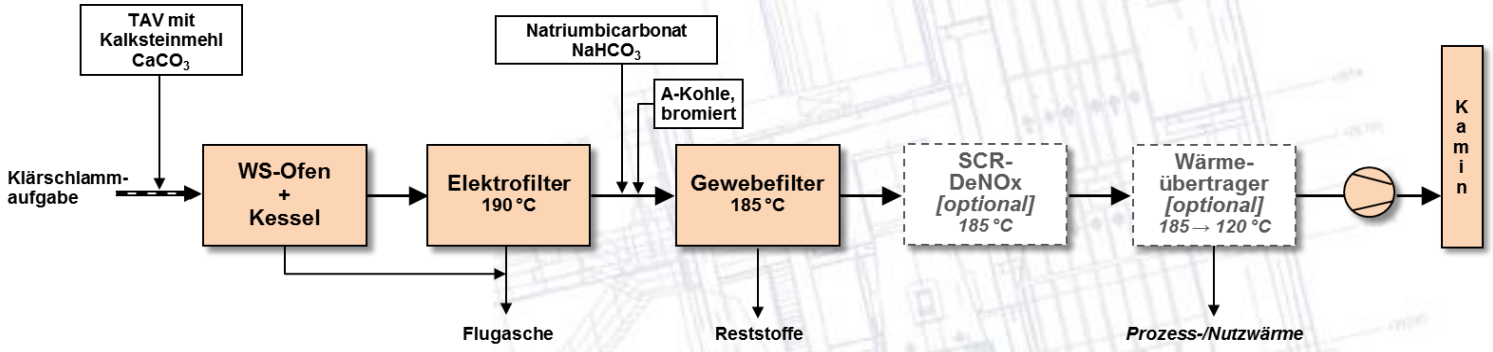
Quelle: Rheinkalk



Geeignete Abgasreinigungsverfahren

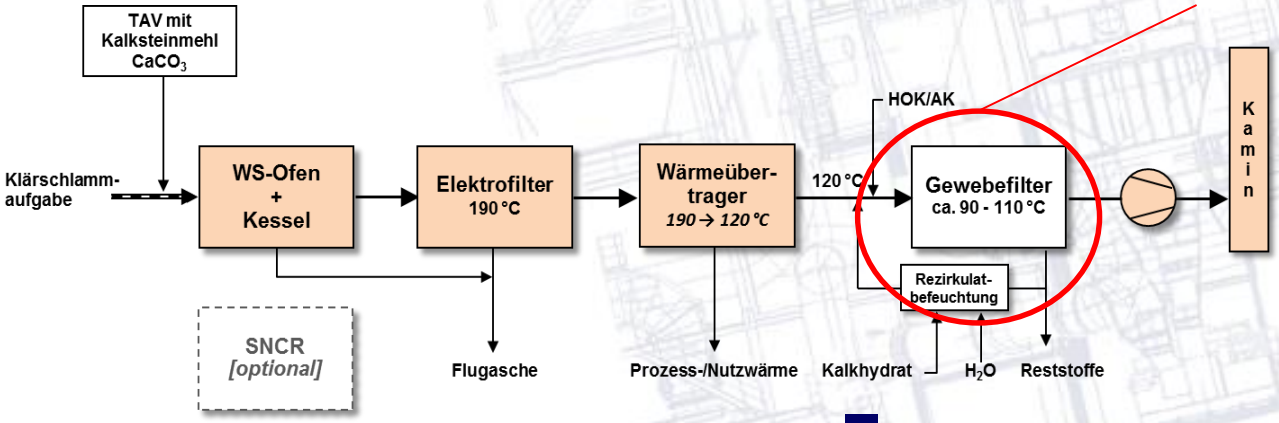
Geeignete Abgasreinigungsverfahren

TAV + Trockensorption mit Natriumbicarbonat



TAV + konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat

Deutlich tiefere Temperatur als in MVA erforderlich!



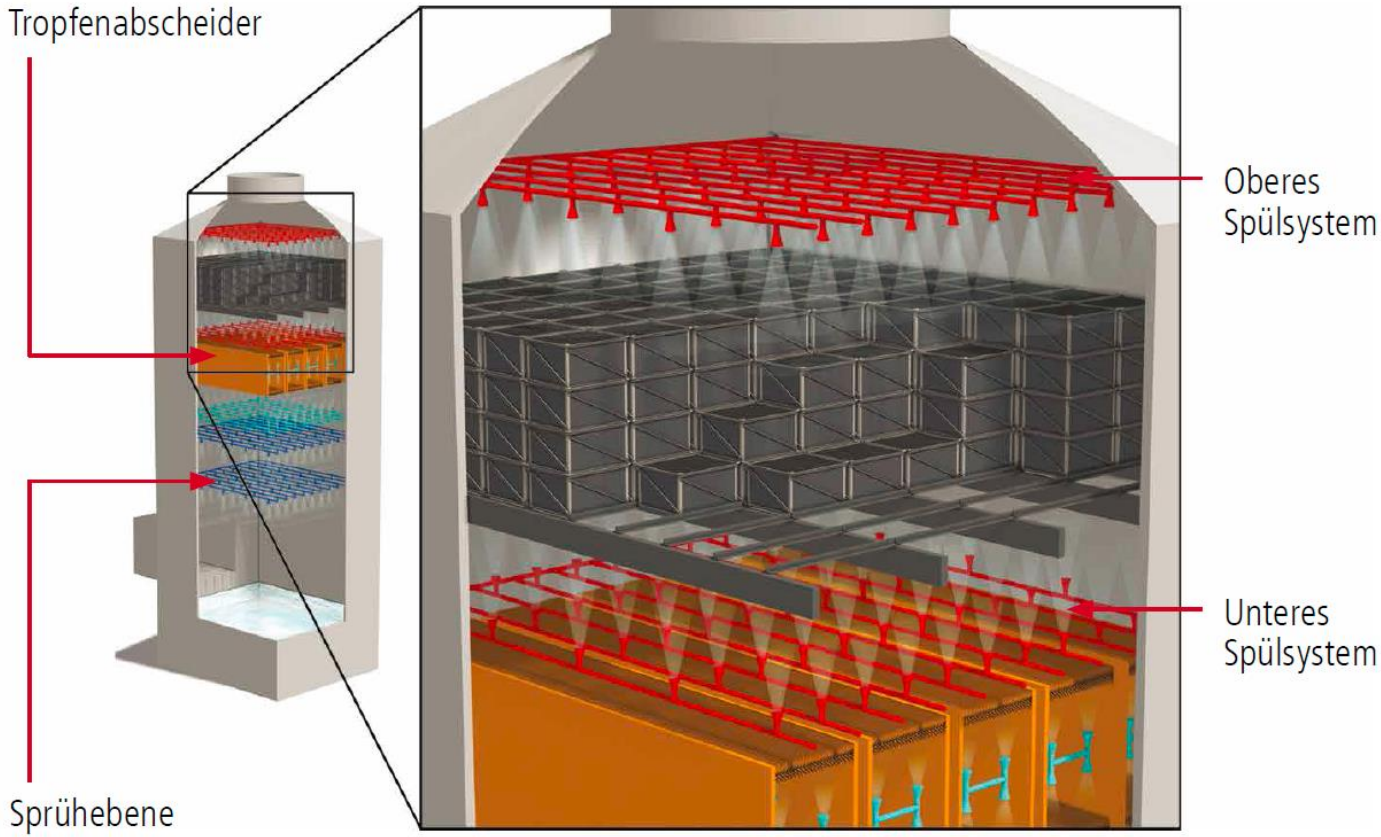
Geeignete Abgasreinigungsverfahren

Für die | Nass-
Waschs
Darüber tufe zur
Hg-Abs

Neuere nere
Hg-Abs

- mit d er oder
- der Ir

realisier



Zusammenfassung

- Für die Planungen der durch die novellierte Klärschlammverordnung möglichen neu zu errichtenden Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen stehen verschiedene Verfahrenskonzepte zur Verfügung.

- Abgesehen von einer unabdingbaren Flugascheabscheidung zum Phosphor-Recycling (E-Filter) existiert eine Bandbreite von Nass-Waschverfahren in Kombination einer möglichen integrierten Entquickungsstufe, bis hin zu reinen Trockensorptionsanlagen mit energetisch optimierter Entstickung.

- Welches Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen eingesetzt werden sollen, muss im Einzelfall für jeden Standort und dessen Randbedingungen ermittelt und geprüft werden.

Vielen Dank und herzLICHe Grüße aus dem Herzen der Natur!!

ete.a

Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH

Fürstliches Hofgut Kolnhausen 12

35423 Lich

☏ +49 6404-658164

🖷 +49 6404-658165

✉ info@ete-a.de

www.ete-a.de