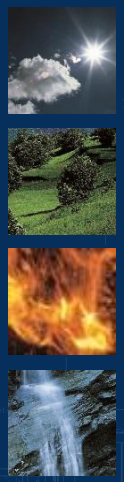


Neue Grenzwerte der BImSchV – WI BREF – Lösungsansätze aus der Praxis

Rudi Karpf

ete.a Ingenieurgesellschaft für Energie und Umweltengineering & Beratung mbH

Fachforum zur Klärschlammverwertung
am 01. Oktober 2019, Hannover

ete.a

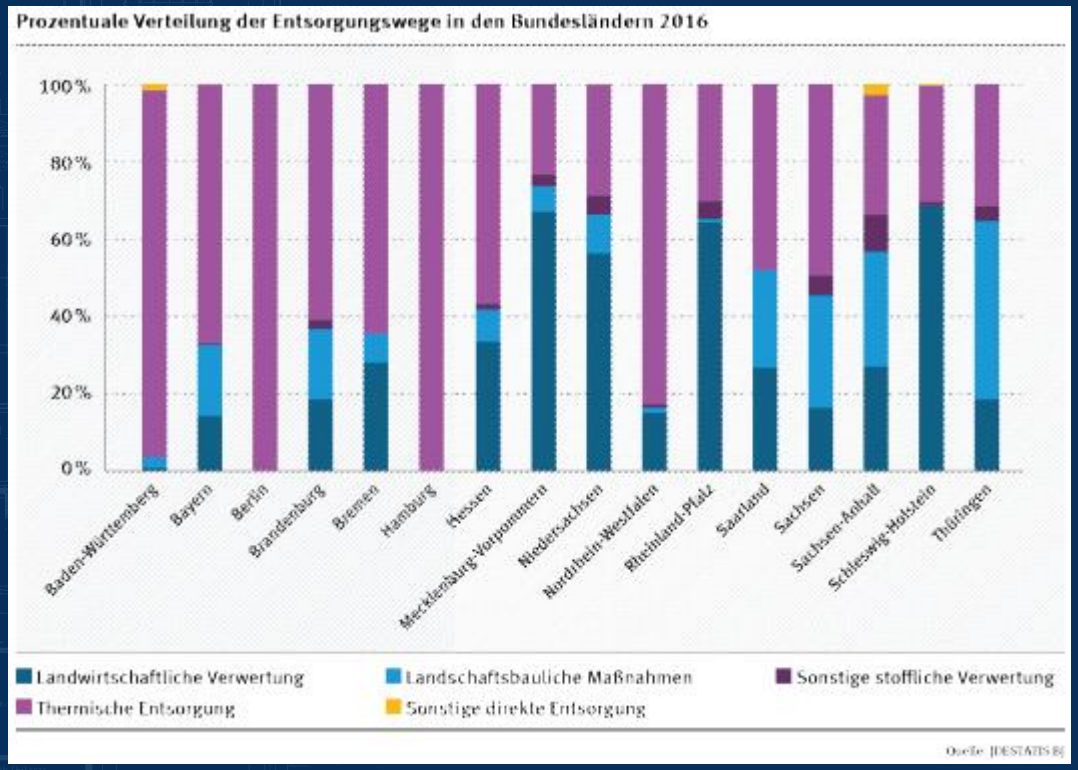
S2E sludge2energy by HUBER & WTE

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.



Genutzte Verbrennungskapazitäten in Deutschland 2016

Anlagen	Genutzte Kapazität [t TM]	Anteil am Klärschlamm-gesamtaufkommen [%]
Kraftwerke gesamt	401.000	23
Klärschlammmonoverbrennungsanlagen	460.410	26
Zementwerke	125.250	7
Abfallverbrennungsanlagen	42.320	3
Klärschlammverbrennung Deutschland gesamt	1.143.000	64,5

114.020 unbekannt

Quelle: [DESTATIS A; SIX; VDZ A; ITAD]

Quelle: Broschüre Umweltbundesamt, Mai 2018

Neue Impulse für die Abfallverbrennung in Europa

Revision BVT-Merkblatt Abfallverbrennung

- Vorlage des Final Draft zum 14. Dezember 2018 durch das Sevilla-Büro

- Artikel 13-Forum zum BVT-Merkblatt Abfallverbrennung am 27. Februar 2019

ete.a

WI BREF

Parameter	Einheit	Grenzwerte 17. BImSchV[1]			BVT für bestehende Anlagen	BVT für neue Anlagen	Überwachungs-frequenz
		TMW	HMW	JMW	TMW	TMW	
Staub	mg/m³, i.N.tr.	5	20	-	<2-5		
HCl	mg/m³, i.N.tr.	10	60	-	<2-8		
HF	mg/m³, i.N.tr.	1	4	-			
NO_x (SCR)	mg/m³, i.N.tr.	150	400	100			[illegible]lich
SO_x als SO_2	mg/m³, i.N.tr.	50	200				kontinuierlich
Hg	mg/m³, i.N.tr.	0,03	[illegible]				kontinuierlich (3)
							Langzeitüberwachung
NH_3	mg/m³, i.N.tr					2-10	kontinuierlich
N_2O					[illegible] nicht angegeben		jährlich (7) (8)
CO					10-50		kontinuierlich
Cd + Tl					0,005-0,02		alle 6 Monate
∑Sb+[illegible]			[illegible],3		0,01-0,3		
∑A[illegible] d+C[illegible]		0,05			-		jährlich
PCDD/[illegible]	[illegible] I-TEQ /m³, i.N.tr.	-			< 0,01-0,06	< 0,01-0,04	Alle 6 Monate
					< 0,01-0,08	< 0,01-0,06	monatlich (5)
PCDD/F + Dioxinähnliche PCBs (*)	ng WHO-TEQ /m³, i.N.tr.	0,1			< 0,01-0,08	< 0,01-0,06	Alle 6 Monate (6)
					< 0,01-0,1	< 0,01-0,08	monatlich (5) (6)
TVOC / $C_{ges.}$	mg/m³, i.N.tr	10	20	-	< 3-10		kontinuierlich

Was jedoch gegenüber dem bestehenden BVT-Dokument von 2006 neu hinzugekommen ist, ist die jährliche Messung von Lachgas (N_2O) bei Wirbelschichtfeuerungen und SNCR-Anlagen mit Harnstoff.

* die Äquivalenzfaktoren finden entweder nach I-TEQ oder nach WHO-TEQ Anwendung, 17. BImSchV (Seite 21) nach WHO-TEF 2005

ete.a

Verfahrensübersicht

ausgeführter Abgasreinigungsanlagen

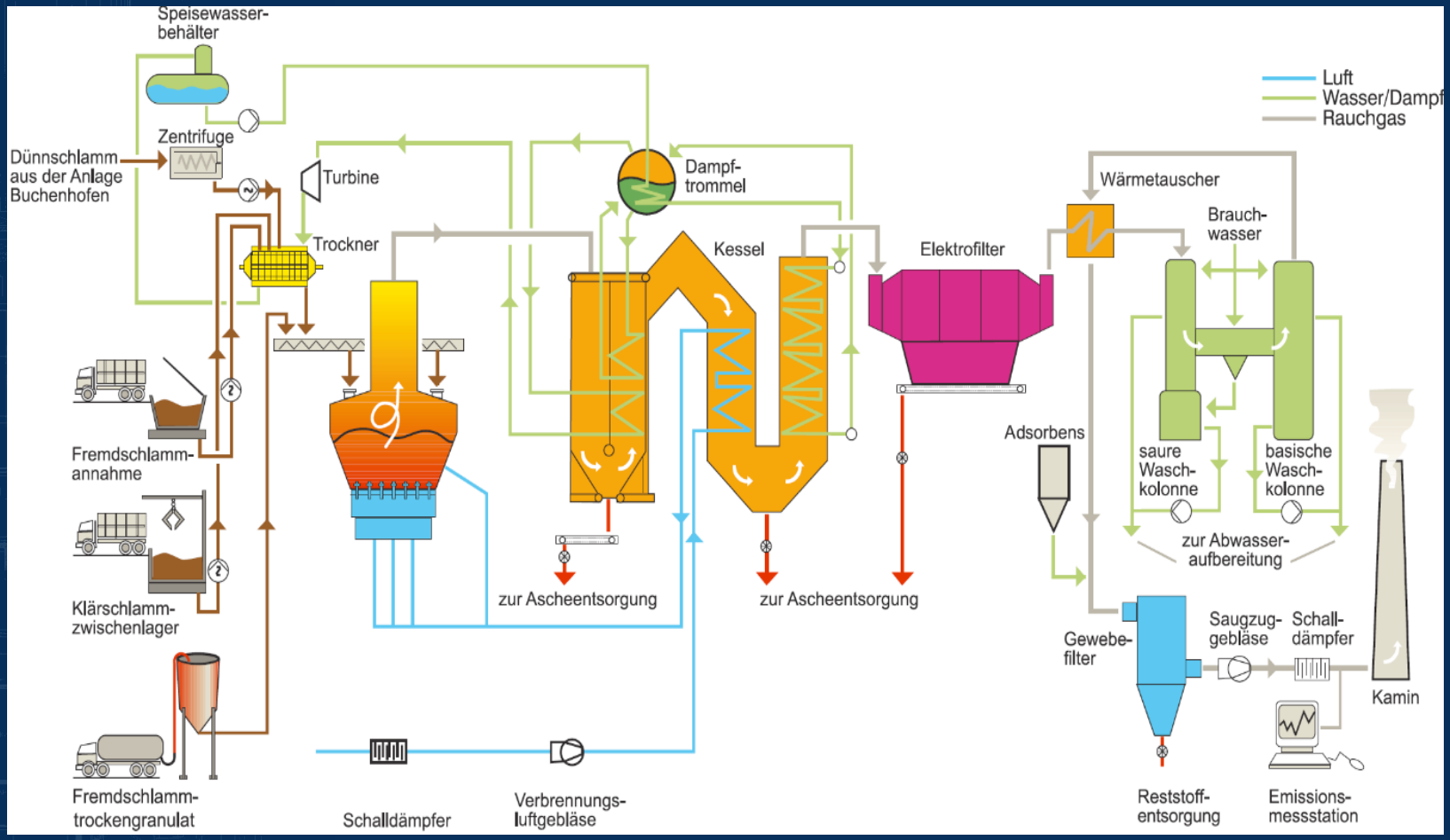
ete.a

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 (NO_x-/NH_3-Abscheidung)

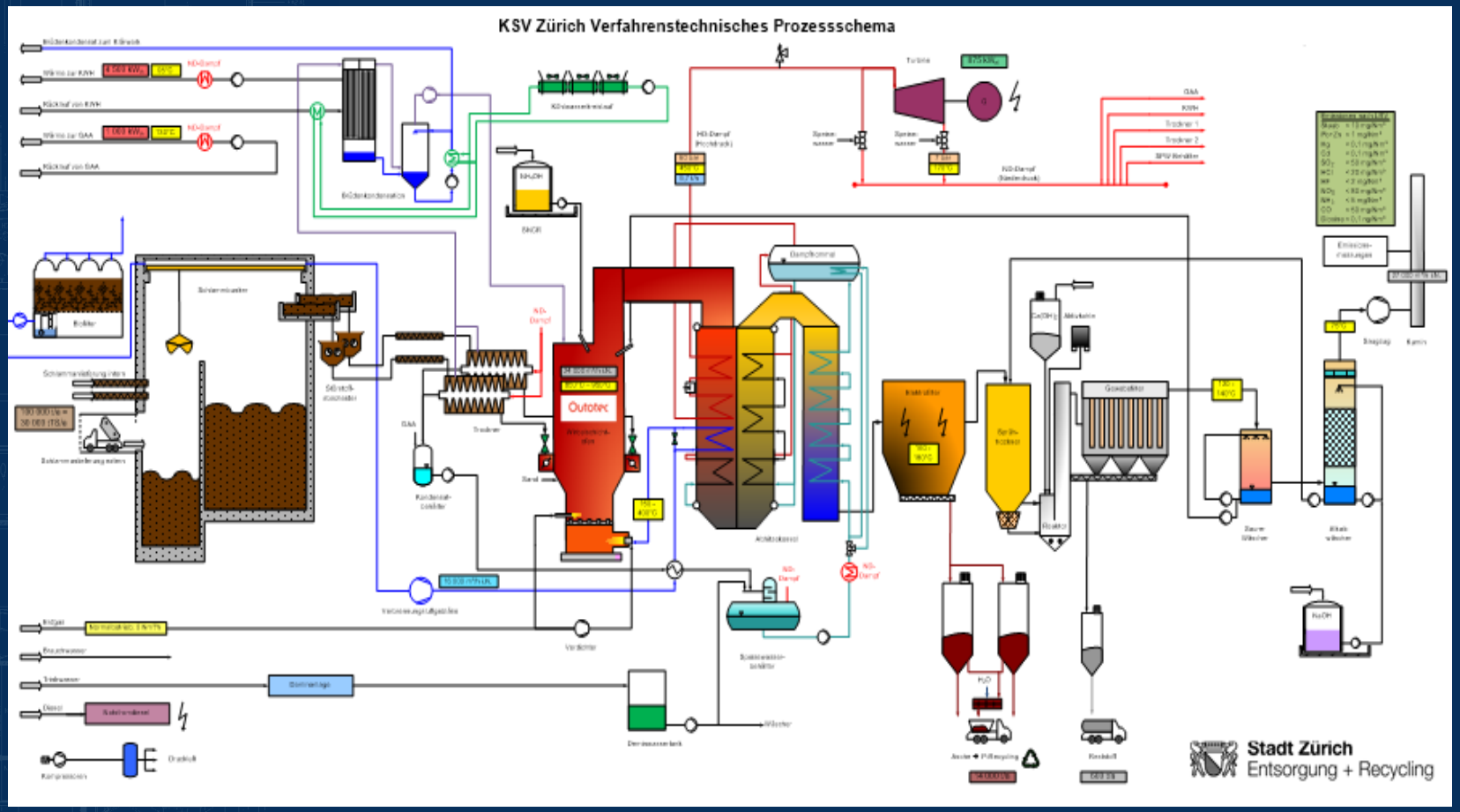
Verfahrensübersicht - KSV Buchenhofen (Wupperverband)
[Nasswäsche + GWF-Feinreinigungsstufe]



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

ete.a

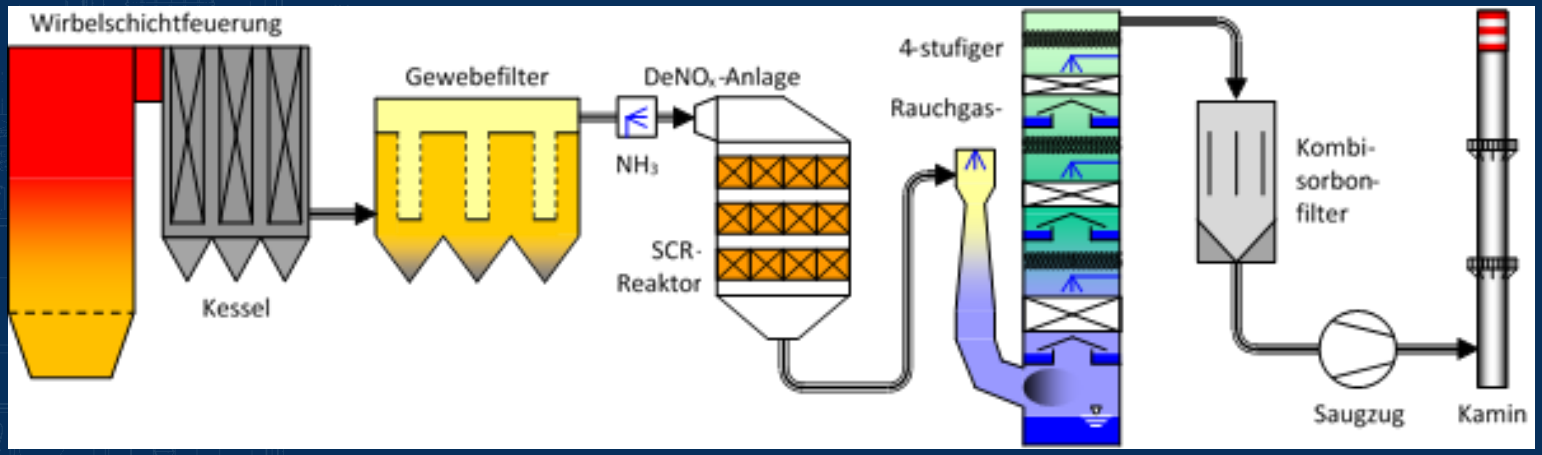
Verfahrensübersicht – KSV Zürich
[Trockensorption + Nasswäsche]



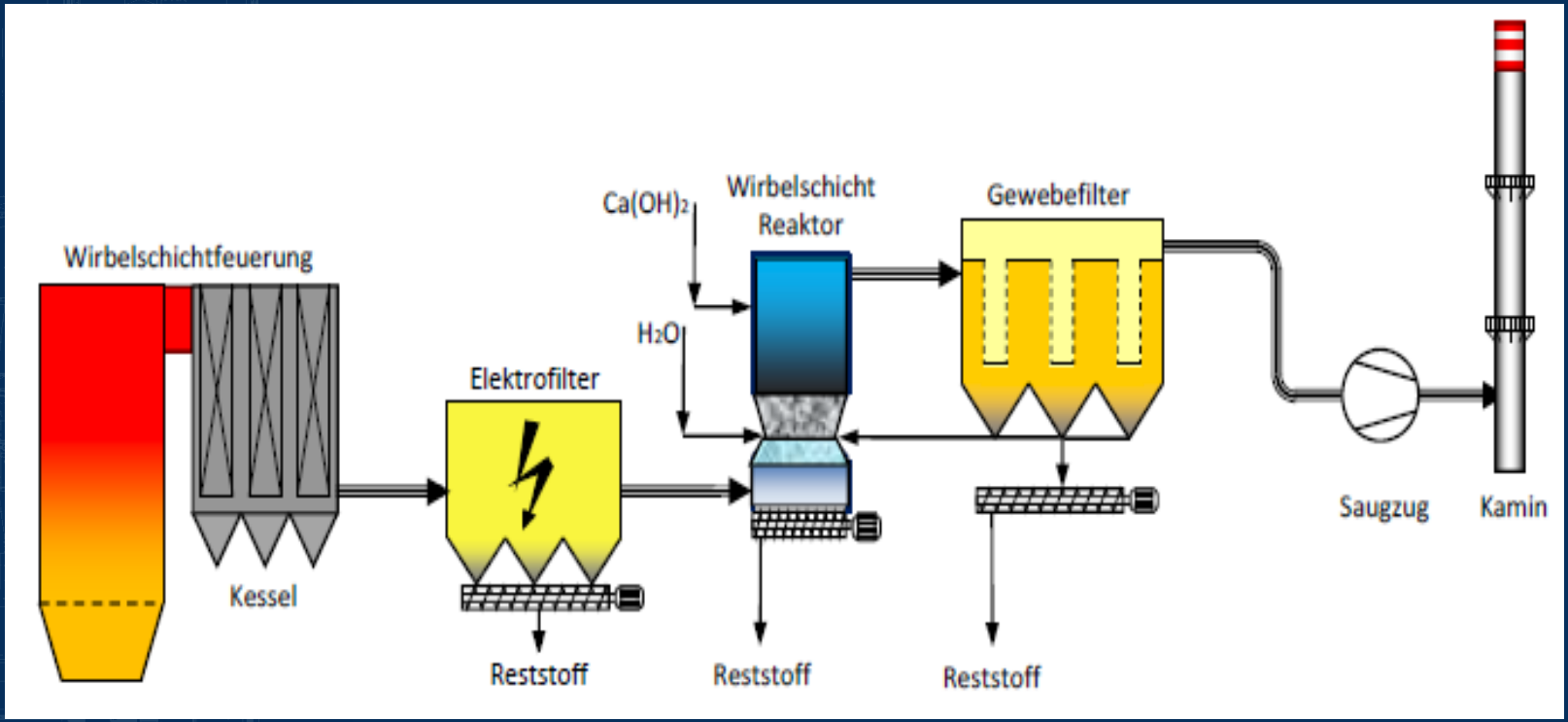
Quelle: Ralf Decker; Erfolgreiche Inbetriebnahme und erste Betriebserfahrungen der KSV Zürich; 7. VDI-Fachkonferenz Klärschlammbehandlung; München, 16. - 17. November 2016

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.

ete.a

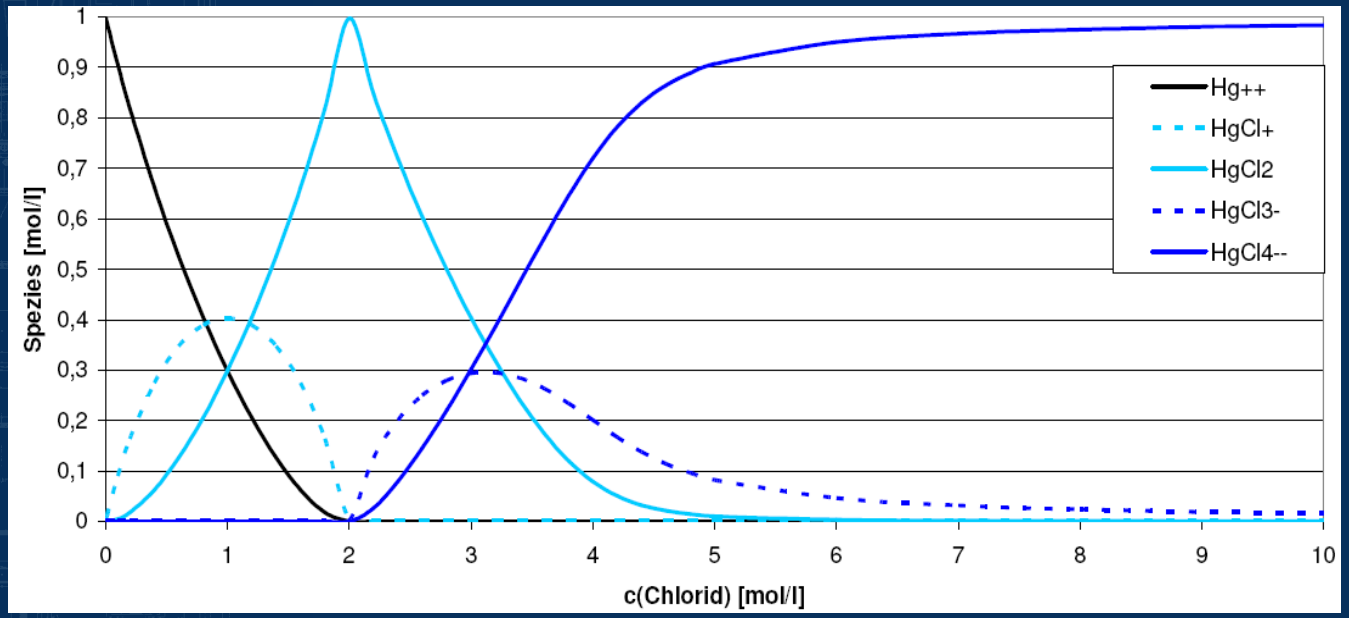
Besonderheiten und Merkmale der eingesetzten Abgasreinigungsverfahren

Quecksilberabscheidung in Nasswäschern

ete.a

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

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

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption

ete.a

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:

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

ete.a

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

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

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

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

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

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

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

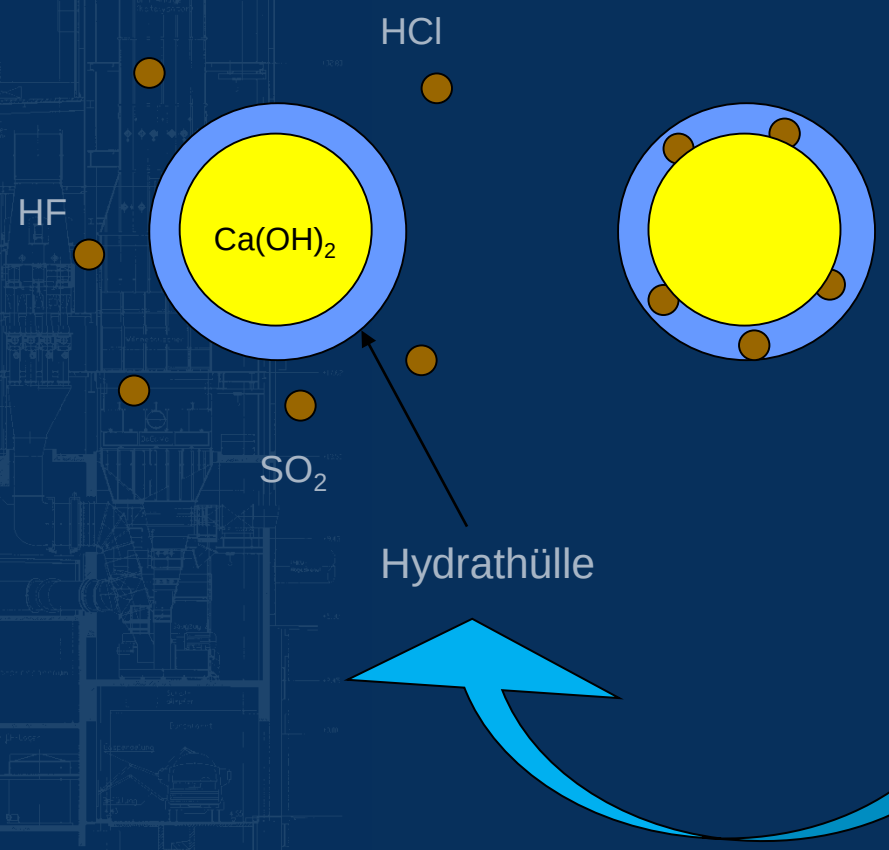
$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,F^-_{(aq)} \rightarrow CaF_{2\,(aq)}$$

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

ete.a

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption

Abscheidemechanismus



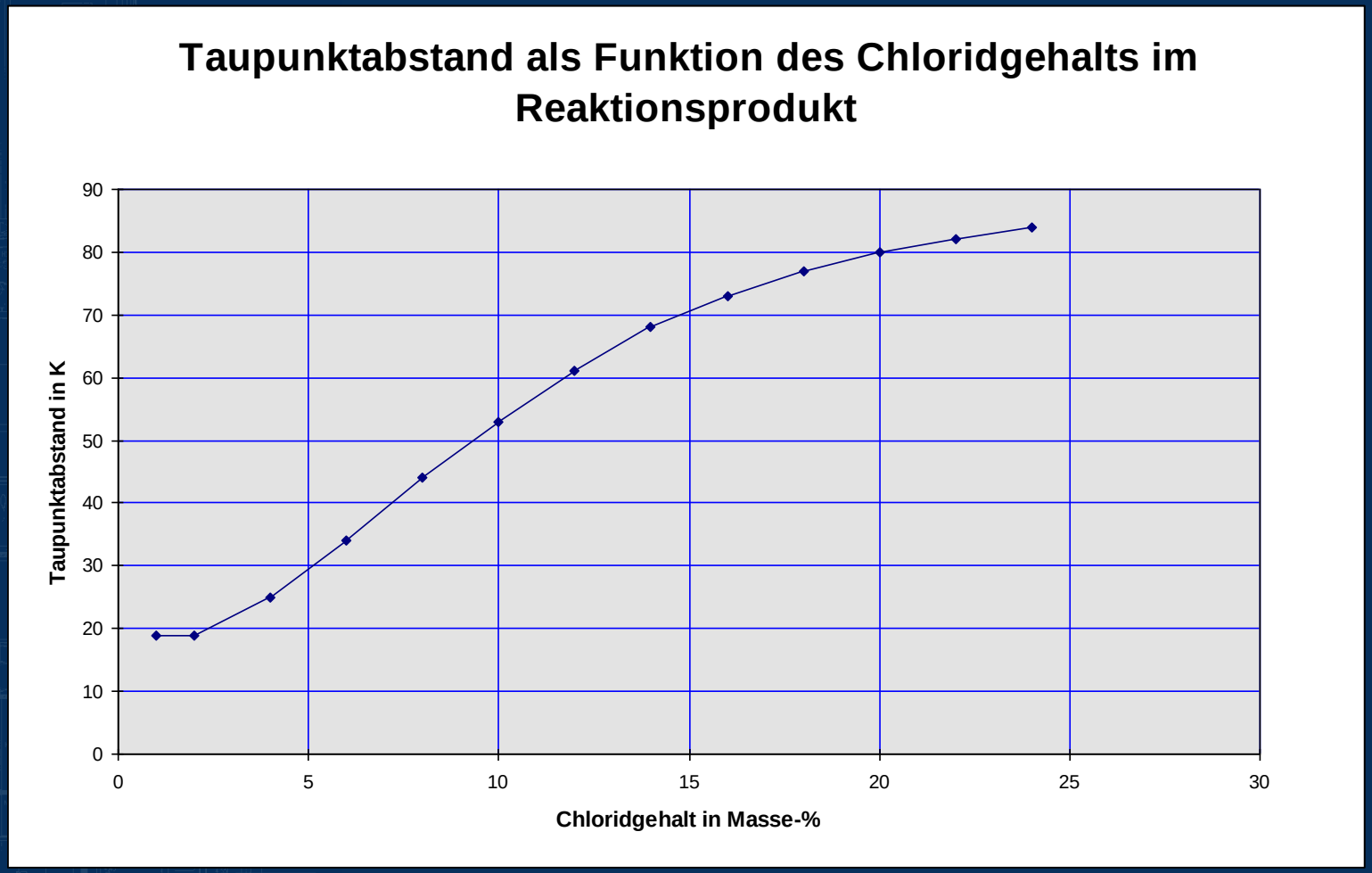
$CaSO_3 \times ½\ H_2O + ½\ H_2O$

$CaF_2 + 2H_2O$

$CaCO_3 + H_2O$

$CaCl_2 \times 2H_2O$

Voraussetzungen für den Einsatz der konditionierten Trockensorption



ete.a

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.

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

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

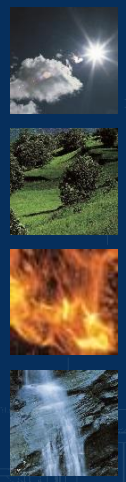
$H_2SO_{4\ (g)} \rightarrow H_2SO_{4\ (l)}$ (Kondensation bzw. Kapillarkondensation)

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

Decarbonisierung (endotherm)

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Dehydratisierung (endotherm)

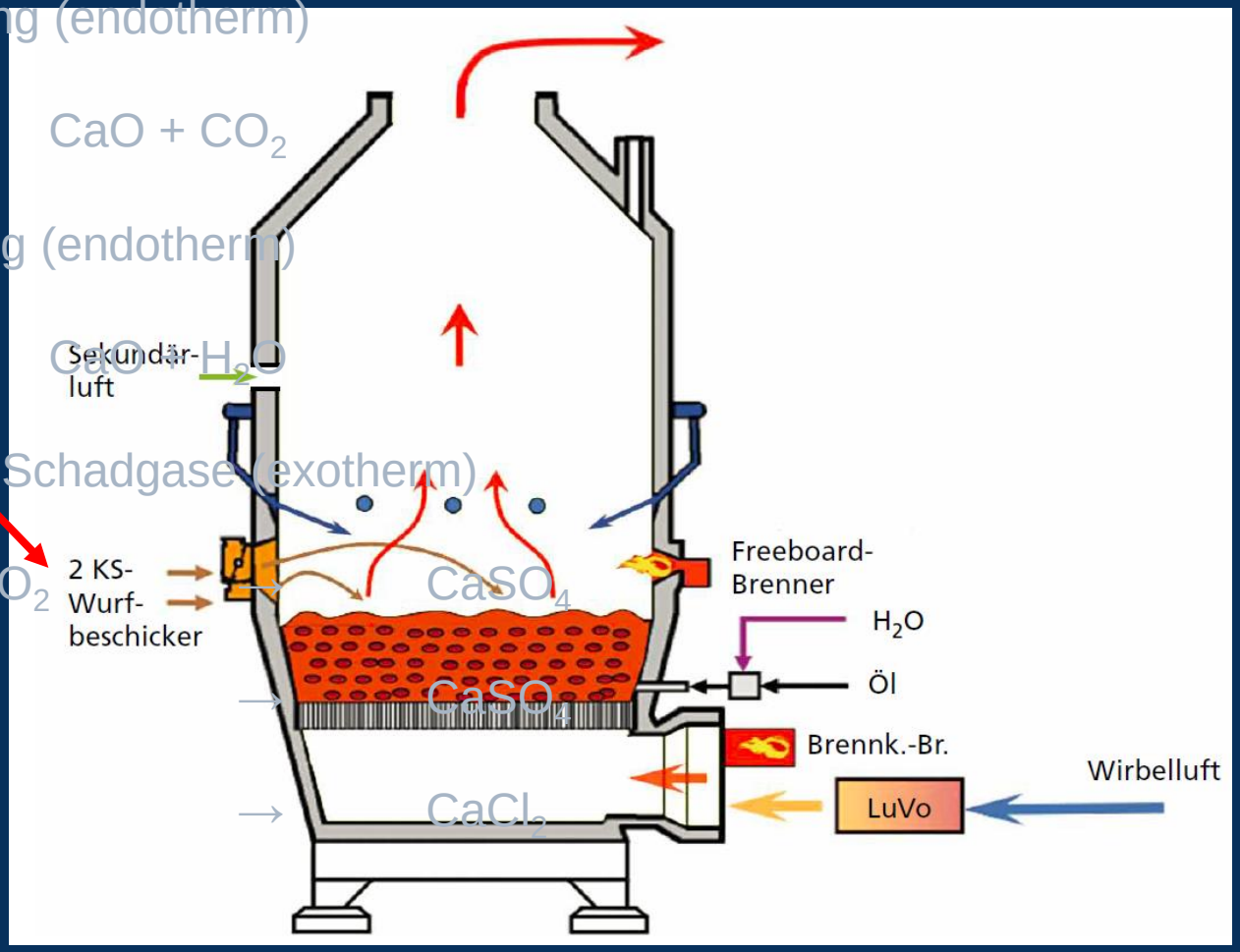
$Ca(OH)_2/CaCO_3 \rightarrow CaO + H_2O$

Einbindung der Schadgase (exotherm)

$CaO + SO_2 + ½O_2 \rightarrow CaSO_4$

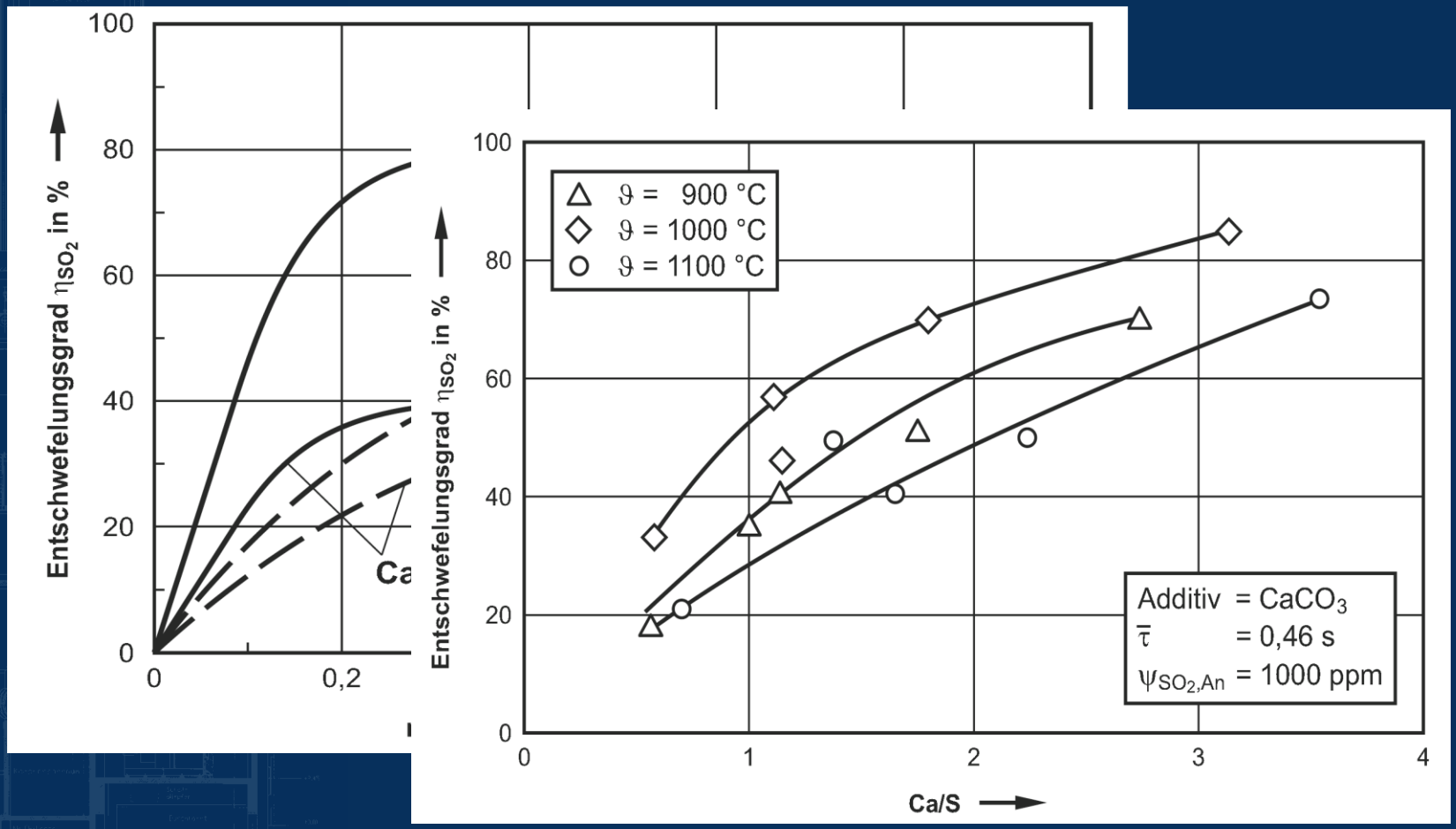
$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$

$CaO + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2$



Quelle Graphik: 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

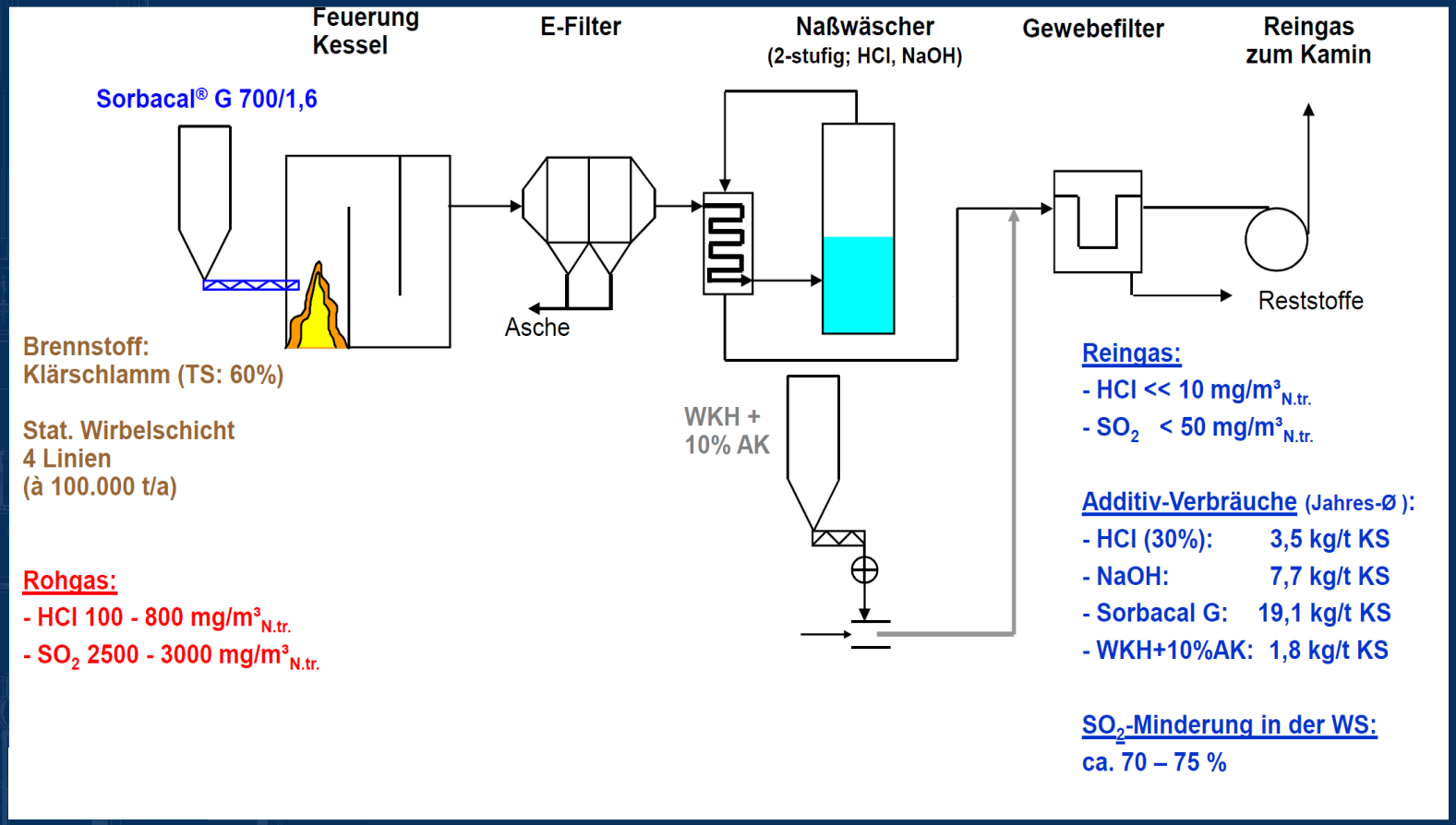
Einsatz des Trocken-Additiv-Verfahren (TAV)

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

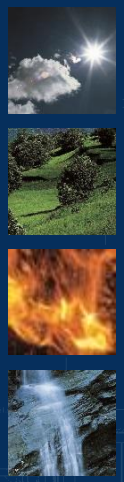
Dosierung von Kalkhydrat/Kalkstein in die Wirbelschicht bei hohen SO_2-Konzentrationen

ete.a

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



Quelle: Rheinkalk



Quelle: LEAG AG

Besonderheiten bei der Mitverbrennung

ete.a

Besonderheiten bei der Mitverbrennung

Mitverbrennung in Kohlekraftwerken

- Staub ⬆
- SO_2 ⬆

Ist in der Regel vernachlässigbar

- Hg ⬆
  - Der Grenzwert liegt bei 1 µg/m³ (Steinkohle)
  - Minderungsmöglichkeiten z.B.
    - Bromierte A-Kohle-Dosierung vor E-Filter
    - Dosierung von $CaBr_2$-Lösung (Vosteen), Steinkohle

Mitverbrennung in Zementwerken

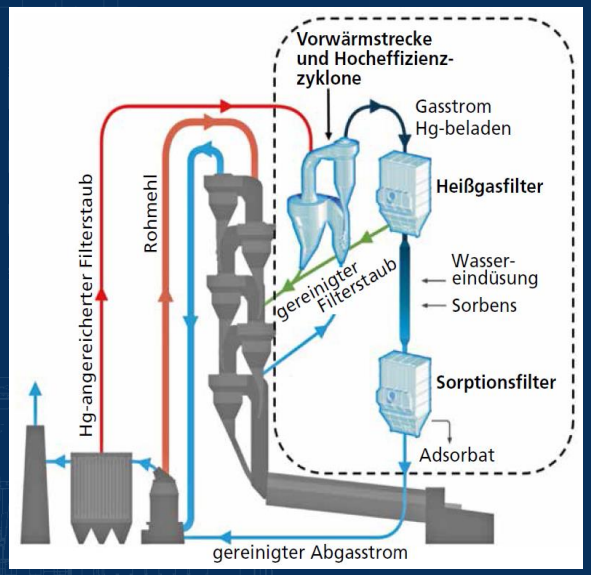
- Einsatz von Klärschlamm ist durch den Phosphorgehalt begrenzt
- Staub ⬆
- SO_2 ⬆

Ist in der Regel vernachlässigbar

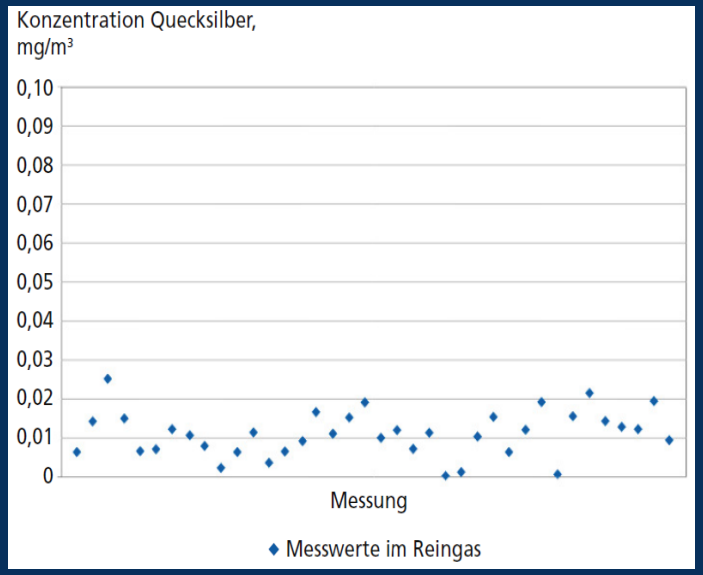
- Hg ⬆
  - Der Grenzwert liegt zukünftig bei < 10 µg/m³
  - Minderungsmöglichkeiten z.B.
    - Nachschaltung eines A-Kohlefilters
    - Dosierung von A-Kohle vor dem Staubfilter (Aufkonzentration!!)

ete.a

Besonderheiten bei der Mitverbrennung



Quelle: Kern, S.; Reinhold, H.; Salzer, F.: Breaking the Mercury Cycle for Emission Abatement with the xMercury – Splitted Preheater System Zement-Kalk-Gips 09/2015

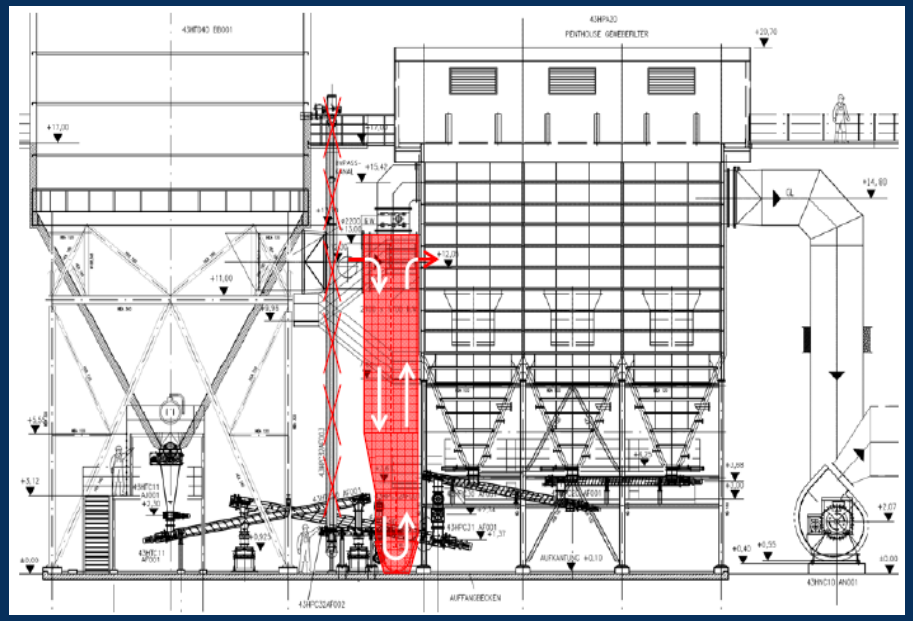


Quelle: Mittelwerte (Jahr 2017) der Konzentration von Quecksilber (Hg) im Reingas von 38 Drehofenanlagen [VDZ Umweltdaten der deutschen Zementindustrie; Düsseldorf, August 2018]

Mitverbrennung in Abfallverbrennungsanlagen

- Staub ⬆
- Hg ⬆
  - Der Grenzwert liegt zukünftig bei < 10 µg/m³
- SO_2 ⬆
  - Verschlechterung der SO_2-Abscheidung bei einem Stoffmengenverhältnis (HCl/SO_2) von <1,5 bei kond. TS-Verfahren mit $Ca(OH)_2$
  - Minderungsmöglichkeiten z.B.
    - Rezi-Befeuchtung; NaOH-Dosierung

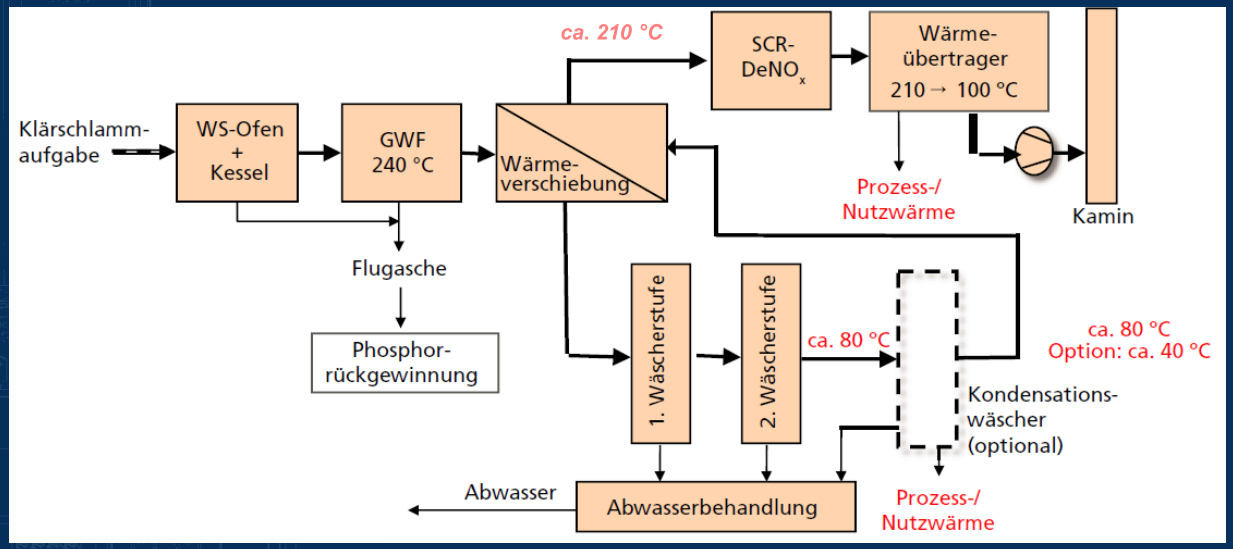
ete.a



Geeignete Abgasreinigungsverfahren

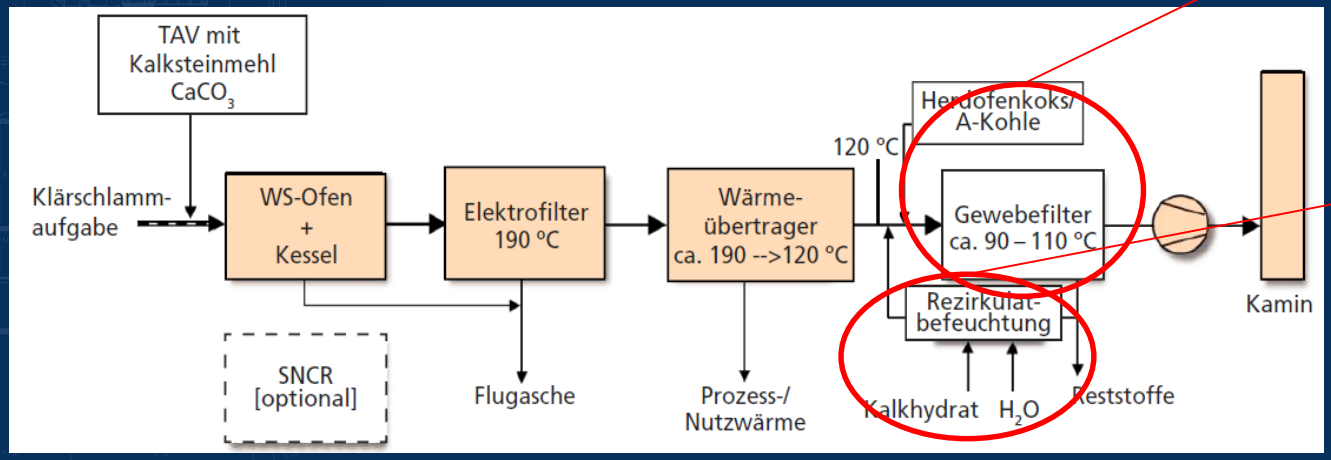
Geeignete Abgasreinigungsverfahren

nasse Abgasreinigung inkl. katalytische NOx-Minderung und maximaler Energienutzung



TAV + konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat

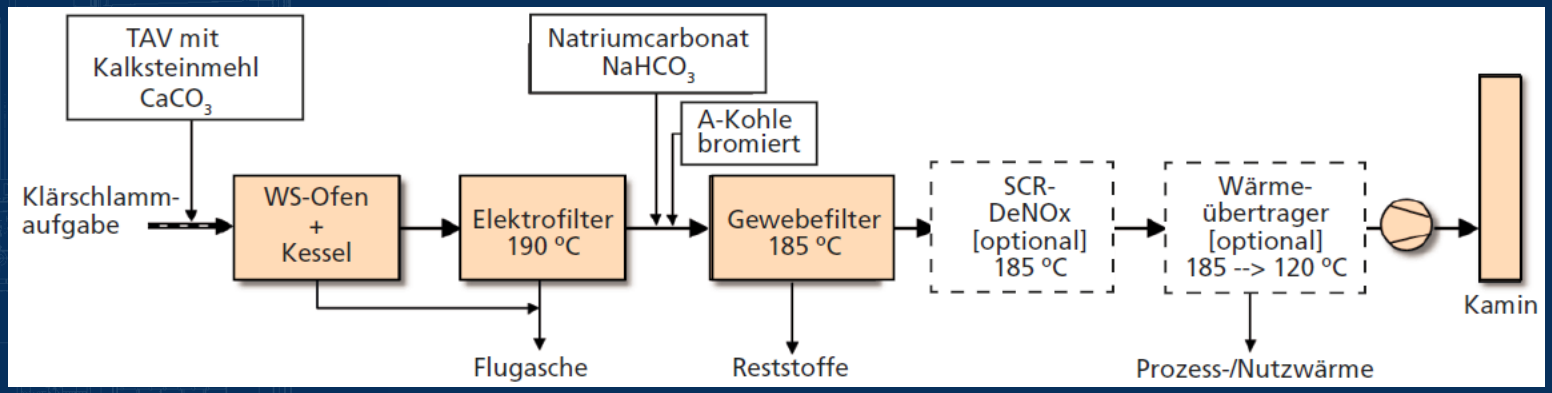
Deutlich tiefere Temperatur als in MVA erforderlich!



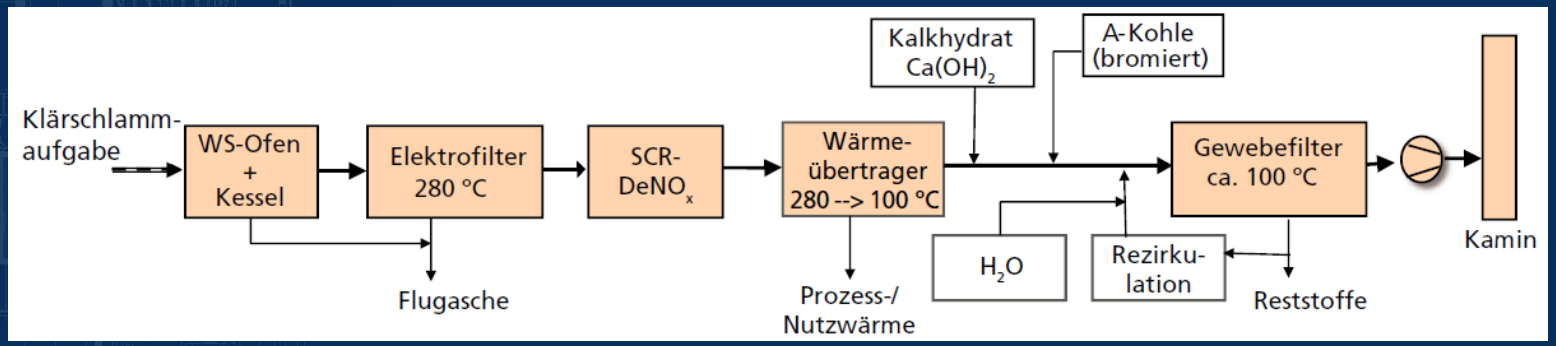
Es ist nicht ausreichend die Abgastemperatur nahe des Wassertau-punktes einzustellen, sondern es ist eine direkte Befeuchtung des Kalkhydrates erforderlich!

Geeignete Abgasreinigungsverfahren

TAV + Trockensorption mit Natriumbicarbonat



SCR-DeNOx + konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat



Fazit

ete.a

Fazit

- 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!

ete.a