

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Gliederung

1. Einführung
2. Absorption/Adsorption
 - 2.1 Absorbentien
 - 2.2 Adsorbentien
 - 2.3 Mischadsorbentien
3. Anlagenvarianten
4. Betriebsergebnisse
5. Zusammenfassung
6. Literatur

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

1. Einführung

Seit den 80iger Jahren ist die Deutsche Kalkindustrie auf dem Umweltsektor aktiv. Walhalla Kalk begann bereits 1977. Die chronologische Entwicklung des Bereiches Umwelt zeigt Abb. 1.

Abb. 1 - Umweltsektoren

Seit:

- 1977 Trinkwasseraufbereitung
- 1978 Abwasserbehandlung (kommunal, industriell)
- 1979 Schlamm- und Reststoffbehandlung

Abgasreinigung bei:

- 1983 Kraftwerken, Ziegeleien
- 1984 Müll- und Holzverbrennungsanlagen
- 1998 Sinteranlagen, Metallschmelzwerken etc.

Gesetzesvorschriften sowie strengere Auflagen der Betreiber bewirkten eine stete Weiterentwicklung unserer Produkte. Abb. 2 zeigt die derzeit gültigen Grenzwerte nach der 17. BImSchV sowie einen Sonderfall für genehmigte Grenzwerte.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 2 - 17. BImSchV

mg/m ³ tr.	<u>17. BImSchV 01.12.90</u> geändert 27.11.98	<u>Sonderfall genehm.</u> <u>Grenzwert</u>
Mittelwert Schadgase	täglich	
CO	50	50
Staub	10	10
SO _x (als SO ₂)	50	5
NO _x (als NO)	200	70
HCl	10	2
HF	1	0,1
C tot. o. C _x H _y	10	5
NH ₃	-	5
Schwermetalle Klasse I		
Cd, Tl	0,05 (Cd, Tl)	0,01
Hg	0,03 (Hg)	0,01
Dioxine/Furane	0,1 ng/Nm ³	0,1 ng/Nm ³

Das Hauptaugenmerk ist hierbei auf SO_x, HCl, Quecksilber und Dioxine/Furane zu richten.

SO_x, HCl und Hg ionisch wird absorptiv, Dioxine/Furane und Hg⁰ hingegen adsorptiv gebunden.

Abb. 3 zeigt den Unterschied.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung



ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Die Abgasreinigung für die 17. BImSchV erfolgt durch:

Abb. 3 - Ab-/Adsorption

	Ist eine Anlagerung plus einer chemischen Reaktion für Cl^- , SO_x , F^- und z. B. HgCl_2 , HgCl .
	Ist eine Anlagerung oder Einlagerung, z. B. mit van der Waals Kräfte, für organische Schadstoffe z. B. Dioxine, Furane und Metalle z. B. Hg^0 oder HgCl .

2. Absorption/Adsorption

Die Absorption ist immer mit einer chemischen Reaktion verbunden, die Adsorption hingegen ist eine physikalische An- bzw. Einlagerung.

Die entsprechenden Sorbentien bezeichnet man daher als Absorbentien oder Adsorbentien.

Diese werden entweder separat oder als gebrauchsfertiges Mischprodukt dosiert.

2.1 Absorbentien

Als Absorbens kommen Kalksteinmehl, Calciumcarbonat, Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Weißfeinkalk (CaO), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) und verschiedene Sulfide zum Einsatz. Der Einsatz von Calciumcarbonat beschränkt sich hierbei in erster Linie auf die Rauchgasreinigung mittels Schüttschichtfilter in Ziegeleien oder keramischen Betrieben für die Fluoridabscheidung und soll hier nicht weiter behandelt werden.

Da sich hinsichtlich wirtschaftlicher Betrachtungen (Investitionskosten und Sorbensverbrauch) die konditionierte Trockensorption mit verschiedenen Anlagenausführungen durchgesetzt hat, werden nachfolgend die Reaktionsgleichungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit den entsprechenden Reaktionsprodukten betrachtet.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Kalkprodukte zeigen zu den Rauchgasinhaltsstoffen verschiedene Affinitäten.

Abb. 4 zeigt, die Affinitätsreihe:

Abb. 4 - Affinitätsreihe

$\text{SO}_3 > \text{HF} \gg \text{HCl} \gg \gg \text{SO}_2 > \text{CO}_2$

Die Affinität von SO_3 und HF zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist so hoch, dass eine nahezu augenblickliche Reaktion zu den entsprechenden Reaktionsprodukten stattfindet. Etwas schwächer ist die Affinität von HCl , noch schwächer ausgeprägt ist die von SO_2 . Die schwächste Affinität zeigt CO_2 , trotzdem darf die Reaktion nicht vernachlässigt werden. In Abb. 5 und 6 sind die entsprechenden Reaktionen zusammengefasst. Untersuchungen [1] zeigten, dass Kalkhydrat mit Chlorid bei Temperaturen $> 135\text{ °C}$ fast ausschließlich wasserfreies CaCl_2 bildet! Diese neue Erkenntnis weist auf einen geringeren Reststoffanfall hin, als bisher in der Literatur errechnet.

Da mit der Röntgendiffraktion auch CaOHCl gefunden wird (aus Fahrweisen mit niedrigerer Temperatur), wurde für die Berechnung der Reststoffmengen und der Kosten mit 80 % CaCl_2 und 20 % Calciumhydroxichlorid gerechnet.

Fluorid reagiert zum Flussspat (Calciumfluorid). Aus der Reaktion mit CO_2 entsteht CaCO_3 (Calciumcarbonat). Bei der Reaktion mit SO_2 wird zu zwei Drittel Calciumsulfithalhydrat und zu einem Drittel Calciumsulfat (Anhydrit) gebildet. Anhydrit entsteht ebenfalls bei der Reaktion mit SO_3 .

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 5 - Trockene, kond. Abgasreinigung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Reaktionen mit Chlorid

Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 74,08 1,04 kg	+	Chlorid 2Cl^- $2 \cdot 35,45$ 1 kg	+	2H^+ $2 \cdot 1$ 0,028 kg	$\xrightarrow{140 \text{ }^\circ\text{C}}$	Calciumchlorid CaCl_2 111 1,56 kg	+	$2 \text{H}_2\text{O}$ 0,51 kg
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 74,08 2,09 kg	+	Cl^- 35,45 1 kg	+	H^+ 1 0,028 kg	\longrightarrow	Calciumhydroxichlorid CaClOH 92,53 2,61 kg	+	H_2O 18 0,51 kg
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 74,08 1,95 kg	+	Fluorid 2F^- $2 \cdot 19$ 1 kg	+	2H^+ $2 \cdot 1$ 0,053 kg	\longrightarrow	Calciumfluorid/Flussspat CaF_2 78,08 ca. 2,05 kg	+	$2 \text{H}_2\text{O}$ $2 \cdot 18$ 0,95 kg
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 74,08 1,68 kg	+	CO_2 44,01 1 kg			\longrightarrow	Calciumcarbonat CaCO_3 100,09 2,27 kg	+	H_2O 18 0,41 kg

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 6 - Trockene, kond. Abgasreinigung mit Ca(OH)_2 - Reaktionen mit SO_x

Ca(OH)_2	+	Schwefeldioxid SO_2		$80 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$	Calciumsulfid-halbhydrat $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O} + 0,5 \text{ H}_2\text{O}$		
74,08		64,06		\longrightarrow	129,14	9	
1,16 kg		1 kg			2,02 kg	0,14 kg	
Ca(OH)_2	+	SO_2	+	$0,5 \text{ O}_2$	\longrightarrow	Calciumsulfat CaSO_4	+ H_2O
74,08		64,06		16		136,14	18
1,16 kg		1 kg		0,25 kg		2,13 kg	0,28 kg
Ca(OH)_2	+	Schwefeltrioxid SO_3		$130 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$	„Anhydrit“ CaSO_4	+ H_2O	
74,08		80,06		\longrightarrow	136,14	18	
0,93 kg		1 kg			1,7 kg	0,23 kg	

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 7 zeigt die Reaktionsgleichungen und die zugehörigen Reststoffe beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat [1]. Es entstehen die Natriumsalze Natriumchlorid, Natriumsulfit, Natriumsulfat und Natriumfluorid. Bei der Reaktion von Natriumhydrogencarbonat mit SO_2 entsteht etwa ein Drittel Natriumsulfit und zwei Drittel Natriumsulfat. Aus den Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, dass Kalkhydrat im Gegensatz zu Natriumhydrogencarbonat mit zwei Chloridionen reagiert. Bei der Reaktion von SO_2 wird nur ein Teil Kalkhydrat, aber zwei Teile Natriumhydrogencarbonat benötigt. Bei der Bildung von Calciumchlorid wird für 1 kg Chlorid nur 1,04 kg Calciumhydroxid, aber 2,37 kg Natriumhydrogencarbonat benötigt. Für die Reaktion mit 1 kg SO_2 werden 1,16 kg Kalkhydrat, aber 2,63 kg Natriumhydrogencarbonat benötigt. Die Einsatzmenge an Natriumhydrogencarbonat ist also wesentlich höher. Zudem ist das Produkt mit etwa 250,00 €/t fast dreimal so teuer.

Vor der Dosierung muss das körnige Produkt in redundant ausgeführten Mühlen gemahlen werden, um die Reaktivität sicherzustellen. Infolge Hygroskopie kann das aufgemahlene Produkt nur eine begrenzte Zeit eingelagert werden.

Abb. 8 zeigt die Kosten für das Absorbens inkl. Verwertung der Reststoffe/t Müll. Basierend auf einen für die Müllverbrennung charakteristischen Abgas mit $1.200 \text{ mg/Nm}^3 \text{ HCl}$ und $300 \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$ bei $5.000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ Müll ergeben sich bei einheitlichen Verwertungskosten von 130,00 €/t Reststoff und den bereits erwähnten Beschaffungskosten von 250,00 €/t NaHCO_3 Kosten von 7,68 €/t Müll (Stöchiometrie 1,2). Bei Verwendung von CaO werden diese Kosten erst bei einer Stöchiometrie von 3,6 erreicht. Transport- und Entsorgungskosten sind hierbei mit 100 km Entfernung gerechnet.

Die Reaktion von Kalkhydrat mit CO_2 und der damit verbundenen Entstehung von Calciumcarbonat ist eine Nebenreaktion. Da beide Absorbentien im Überschuss dosiert werden müssen, gelangt das überschüssige Natriumhydrogencarbonat als Natriumcarbonat (Na_2CO_3) in den Reststoff. Zudem entsteht bei der Reaktion von Natriumhydrogencarbonat mit Chlorid und SO_2 das klimaschädliche CO_2 .

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Beim Kalkbrennen wird CO_2 aus dem CaCO_3 und aus dem Brennstoff freigesetzt. Bei der Herstellung von Natriumhydrogencarbonat wird aber, nur um das CO_2 für die Reaktion von NaCl zu NaHCO_3 herzustellen, ebenfalls Kalk gebrannt. Mit dem gebrannten Kalk wird das Cl^- zu CaCl_2 umgesetzt. Dieses wird in den Vorfluter abgelassen. Der mehrstufige Solvay-Prozess ist sehr energieintensiv [2].

In Abb. 9 sind Verbrauch und Emissionen bei der Herstellung und Verwendung von NaHCO_3 und Ca(OH)_2 gegenübergestellt. Der Verbrauch an NaHCO_3 für die Abscheidung einer Tonne Chlorid ist wesentlich höher als der von Ca(OH)_2 .

Die CO_2 -Emissionen bei der Herstellung und Verwendung der notwendigen Sorbensmenge ist bei NaHCO_3 doppelt so hoch.

Der Energiebedarf bei der Herstellung der eingesetzten Absorbensmenge ist im Vergleich zu Ca(OH)_2 bei NaHCO_3 um den Faktor 4 höher.

Die Stöchiometrien beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat betragen etwa 1,2, bei Einsatz von Kalkhydrat bei der konditionierten Trockensorption ergibt sich eine Stöchiometrie von etwa 1,6 - 2,0. Obwohl Anlagen für den Betrieb mit Natriumhydrogencarbonat etwas einfacher aufgebaut sind, eine Rezirkulation ist meist nicht notwendig, und bedingt durch die CO_2 -Freisetzung bei der Entstehung der Natriumsalze etwa 20 % weniger Reststoffe anfallen, ist aufgrund der geringeren Beschaffungskosten für Kalkhydrat der Einsatz von Kalkprodukten meist wirtschaftlicher.

Die entstehenden Calciumsalze sind schwerlöslich, die Natriumsalze leicht löslich.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 7 - Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat

NaHCO ₃	+	H ⁺	+	Cl ⁻	→	NaCl	+	H ₂ O	+	CO ₂
84		1		35,45		58,45		18		44,01
2,37 kg	+	0,028 kg	+	1 kg		1,65 kg	+	0,51 kg	+	1,24 kg
2 NaHCO ₃			+	SO ₂	→	Na ₂ SO ₃	+	H ₂ O	+	2 CO ₂
168				64,06		126,06		18		88,02
2,63 kg			+	1 kg		1,97 kg	+	0,28 kg	+	1,38 kg
2 NaHCO ₃	+	½ O ₂	+	SO ₂	→	Na ₂ SO ₄	+	H ₂ O	+	2 CO ₂
168		16		64,06		142,06		18		88,02
2,63 kg	+	0,025 kg	+	1 kg		2,22 kg	+	0,28 kg	+	1,38 kg
2 NaHCO ₃			+	SO ₃	→	Na ₂ SO ₄	+	H ₂ O	+	2 CO ₂
168				80,06		142,06		18		88,02
2,10 kg			+	1 kg		1,77 kg	+	0,225 kg	+	1,10 kg
NaHCO ₃	+	H ⁺	+	F ⁻	→	NaF	+	H ₂ O	+	CO ₂
84		1		19		42		18		44,01
4,42 kg	+	0,05 kg	+	1 kg		2,21 kg	+	0,95 kg	+	2,32 kg

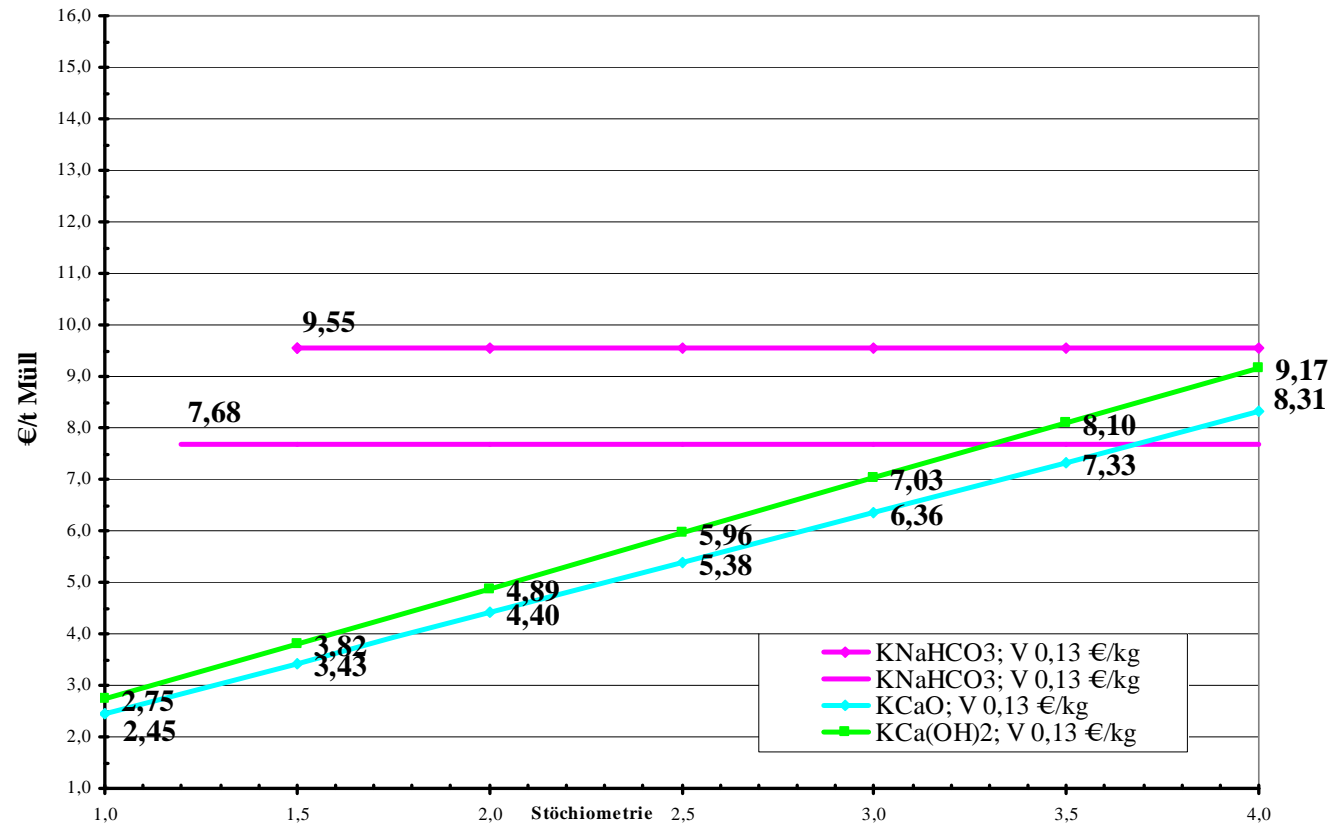
Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 8 - Kosten für Absorbens + Verwertung der Reststoffe je t Müll - Kalkhydrat / Weißfeinkalk / Natriumhydrogencarbonat



Basierend auf: Cl: 1.200 mg/Nm³, SO₂: 300 mg/Nm³, F: 10 mg/Nm³, 5.000 Nm³/t Müll

P_{Ca(OH)2}: 0,09, P_{CaO}: 0,095, P_{NaHCO3}: 0,25, je in €/kg franko

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 9

Na-Bicarbonat (NaHCO_3) und Kalkhydrat (Ca(OH)_2) bei der Trockensorption - Verbrauch und Emissionen bei der Herstellung und Verwendung

Absorbens	NaHCO ₃	Ca(OH) ₂	
	bei Stöchiometrie	1,2	1,6
Zur Abscheidung einer <u>Tonne Chlorid</u> wird benötigt	2,84 t	1,68 t	2,09 t
CO ₂ -Emissionen bei der Herstellung	2,365 t	1,46 t	1,82 t
CO ₂ -Emissionen bei der Verwendung	1,366 t	- 0,199 t *	- 0,248 t *
Chlorid-Emissionen bei der Herstellung mehrheitlich als CaCl ₂ in den Vorfluter	2,6 t	-	-
Energiebedarf bei der Herstellung	21,3 • 10 ⁹ J	5,0 • 10 ⁹ J	6,4 • 10 ⁹ J

* eingebundenes CO₂ als Nebenreaktion

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Kalkprodukte werden kontinuierlich weiterentwickelt, um die Einsatzmenge und dadurch auch die Reststoffmenge zu minimieren. Hierbei sind z. B. oberflächenreiche Kalkhydrate zu nennen. Diese werden in einem speziellen Löschverfahren mit Zusatzstoffen hergestellt. Dadurch nimmt das Porenvolumen bzw. innere Oberfläche zu. Diese Kalkhydrate besitzen eine BET-Oberfläche bis zu $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei handelsüblichen Kalkhydraten variiert diese zwischen 18 und $23 \text{ m}^2/\text{g}$.

Durch die Verwendung oberflächenreicher Hydrate lassen sich günstige Stöchiometrien auch bei niedrigen Cl-Konzentrationen erreichen (Holzverbrennung). Der höhere Preis ist meist nur bei bestimmten Abgasen gerechtfertigt.

Wichtig ist eine ausreichend hohe Rezirkulationsrate, um die Verbrauchsmengen zu optimieren.

Walhalla Kalk entwickelte für eine verbesserte SO_2 -Abscheidung calciumoxidhaltige Absorbentien [1]. Der CaO-haltige Anteil in der Mischung reagiert mit der Feuchte im Rauchgas zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die in situ entstehenden dampfgelöschten Hydrate sind sehr reaktiv. Wie bereits erwähnt, werden für 1 kg SO_2 $1,16 \text{ kg}$ Kalkhydrat benötigt. Der Verbrauch von CaO hingegen beträgt nur $0,88 \text{ kg}$. Ähnliche Werte ergeben sich bei der Chloridabscheidung. In einer optimierten Mischung mit etwa 30% CaO ergibt sich somit eine Einsparung an Absorbens von ca. 20% .

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

2.2 Adsorbentien

Spezifische Tonmineralgemische werden von Walhalla Kalk gezielt für die Abscheidung von Dioxinen/Furanen sowie ionischem und elementarem Quecksilber eingesetzt. In Abb. 10 sind die Eigenschaften verschiedener Adsorbentien

(Tonminerale/Aktivkohle/Herdfenkoks) gegenübergestellt [1]. Man erkennt den Hauptvorteil der Tonminerale. Glimm- und Selbstentzündungstemperatur entfallen, da Tonminerale nicht brennbar sind. „Hotspots“ sind somit kein Thema. Zudem entfällt die aufwändige Lagerungstechnik mit z. B. ΔCO - und ΔT -Messung. Da diese natürlich vorkommenden Tonminerale nur eine geringe adsorptive Wirkung auf Quecksilber aufweisen, werden diese sulfidisch geimpft, um Quecksilber ionisch sowie elementar bis weit unter den Grenzwert abzuscheiden. Abb. 11 zeigt exemplarisch den Aufbau des Montmorillonits [1]. Man erkennt den schichtartigen Aufbau dieser Alumosilikate. Der Abstand zwischen zwei identischen Schichten beträgt bei den Tonmineralen 10 - 20 Å, so dass dadurch Dioxine/Furane adsorbiert werden können.

Abb. 12 zeigt entsprechende Adsorptionsraten verschiedener Adsorbentien für Dioxine/Furane nach einer Standardmethode [1]. Obwohl hier Aktivkohle das beste Ergebnis zeigte, sind die Adsorptionsraten für Tonminerale unabhängig von der BET-Oberfläche nur unwesentlich geringer.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 10 - Eigenschaften von Adsorbentien

Hierzu sind in erster Linie Aktivkohle, Herdofenkoks, Tonminerale und Zeolithe zu nennen.

		Tonminerale	HOK	A-Kohle
Dichte	g/cm ³	2,6	1,8	2
Schüttdichte	g/cm ³	0,6 - 0,8	0,45	0,5
Spez. Oberfläche (BET)	m ² /g	50 - 400	250 - 300	500 - 750
Härte (Mohs)		1 - 2	-	-
Gesamtporenvolumen	cm ³ /g	0,2 - 0,55	0,62	0,55 - 0,75
Mikroporen	cm ³ /g	0,02 - 0,04	0,08	0,16
Ionenaustauschkapazität	mval/100 g	20 - 100	-	-
Jodzahl	mg/g	-	-	500 - 800
Brenn- und Explosionsdaten:				
Mittlerer Durchmesser	µm	20	22	22
Glimmtemperatur	°C	-	440	> 450
Selbstentz.temp.	°C	-	190 - 250	220 - 280
Untere Ex-Grenze (20 °C) (200 °C)	g/m ³	nicht relevant	60 25	125 30
Max. Ex-Druck (20 °C) (200 °C)	bar	nicht relevant	7,5 4,7	7,8 4,8
Mind.entz.energie (20 °C) (200 °C)	KJ	nicht relevant	0,1 - 1 0,01 - 0,05	5 - 10 0,1 - 1

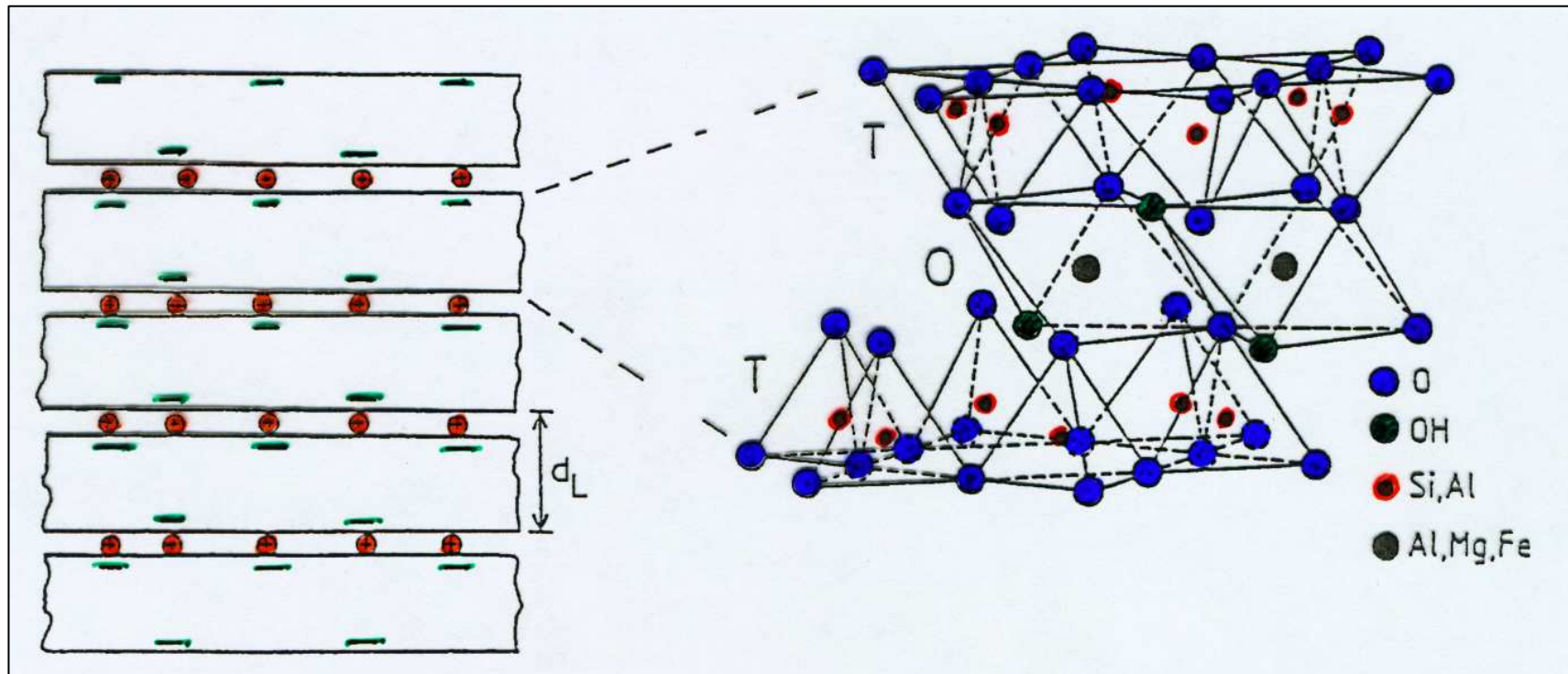
Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 11 - Montmorillonit



Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 12 - Adsorptionsraten verschiedener Adsorbentien für PCDD/F

Nummer	Adsorbens	Adsorptionsrate [%]	BET [m ² /g]
1	Zeolith 1	89,2	40
2	Zeolith 2	92,4	40
67	Zeolith SC 3	80,2	-
6	Aktivkohle	99,8	940
8	Herdofenkoks	99,5	300
3	Tonmineral	94,2	50
16	Tonmineral	98,2	40
30	Tonmineral	99,2	94
18	Tonmineral	85,2	80
62	Tonmineral	99,4	50

Standardmethode: 1,5 g, 200 °C, 3 l/min, 1 h, PCDD/F-Standard 41,94 ng

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

2. 3 Mischadsorbentien

Die Dioxorb[®]-Produkte von Walhalla Kalk enthalten neben dem Kalkprodukt verschiedene sulfidische Dotierungen für die Quecksilberabscheidung. Üblicherweise sind Tonmineralgemisch und Kalkprodukt sulfidisch dotiert. Werden besonders niedrige Schadstoffkonzentrationen angestrebt, wird das Gemisch durch eine geringe Aktivkohlemenge ergänzt. Je nach Anlagentyp enthält das Mischprodukt einen hohen Kalkanteil (konditionierte Trockensorption) oder nur einen geringen Kalkanteil, z. B. hinter Wäscher (Polizeifilter). Der Kalkproduktanteil kann teilweise aus CaO und Ca(OH)₂ bestehen. Diese Variante wird, wie bereits erwähnt, für die verbesserte SO₂-Abscheidung, aber auch für eine Fahrweise nahe dem Taupunkt verwendet, da CaO entsprechend Feuchtigkeit binden kann.

Andere Mischadsorbentien enthalten Herdofenkoks, Aktivkohle oder Trassmehl. Dabei muss etwa doppelt so viel Herdofenkoks wie Aktivkohle eingesetzt werden.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

3. Anlagenvarianten

Für den Einsatz von Kalkprodukten bei der konditionierten Trockensorption gibt es verschiedene Anlagenvarianten. In Abb. 13 ist die nasse Abgasreinigung im Vergleich zur konditionierten Trockensorption schematisch dargestellt [1]. Bei der nassen Abgasreinigung sind die sauren Rauchgasbestandteile wie HCl und SO₂ bereits im Wäscher abgeschieden. Der Gewebefilter hinter Wäscher wird als Polzeifilter genutzt. Er dient nur noch zur sicheren Unterschreitung der Grenzwerte für die sauren Rauchgasbestandteile sowie zur Abscheidung von Dioxinen/Furanen und Quecksilber. Hier kommen Dioxorb[®]-Mischprodukte mit einem nur noch geringen Kalkanteil zum Einsatz. Zur besseren Ausnutzung des Sorbenses wird es mehrmals rezirkuliert.

Die konditionierte Trockensorption ist technisch einfach aufgebaut. Vor dem Gewebefilter befindet sich z. B. ein CDAS-Reaktor (Conditioned Dry Absorption System) oder ein Verdampfungskühler, in dem das Abgas befeuchtet wird. Im oder nach dem Reaktor erfolgt die Zugabe des Sorbenses und des sogenannten Rezirkulates. Für SO₂- und Cl-Spitzen sollte eine Möglichkeit vorgesehen werden, Kalksorbens vorübergehend auch direkt über dem Rost einblasen zu können.

Als Anlagenvariante kann der Reaktor im Kugelrotor-Umlaufverfahren (KUV) ausgebildet sein. Hierbei wird das Rezirkulat mittels einer rotierenden Walze gefördert. Der Vorteil dieser Variante ist, dass die weitere Reaktion des Rezirkulates mit den Schadstoffen im Rauchgas durch Bildung einer neuen Oberfläche begünstigt ist [3]. Das KUV ist ein zuverlässiges Verfahren, das mit üblichen Rezirkulationsraten auskommt.

Für die Entstickung kann nach bisherigem Kenntnisstand die SNCR für Werte sicher < 100 mg/Nm³ NO_x eingesetzt werden. Die Investitionskosten für eine SCR sind 3- bis 4-mal so hoch wie für eine SNCR.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

In Abb. 14 sieht man die Ausbildung des Reaktors in der Verfahrensvariante Rückstromwirbler. Rauchgasrezirkulat und Sorbens werden hierbei am Boden des Reaktors zugegeben. Die Konditionierung erfolgt unmittelbar vor dem Reaktor. Durch die Verfahrensvariante bildet sich im Reaktor eine Wirbelschicht aus, so dass die Reaktionszeit entsprechend verlängert wird.

Eine ähnliche Variante stellt das sogenannte NID (New Integrated Desulphurisation), Abb. 15, dar. Bei dieser Anlagenvariante ist der Reaktor und der Gewebefilter zu einer Einheit verschmolzen. Als Sorbens wird Weißfeinkalk (CaO) eingesetzt, da diese Anlagen mit einem Kalktrockenlöscher ausgerüstet sind. Im nachgeschalteten Befeuchtungsmischer wird das entstandene Kalkhydrat mit Rezirkulat vermischt. Nach Wasserzugabe, so dass das Reaktionsgemisch etwa 3 - 5 % Feuchtigkeit enthält, gelangt das Gemisch wiederum in den Reaktor.

Sowohl das Verfahren Rückstromwirbler, als auch das NID-Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Betriebssicherheit aus, da durch die sehr hohen Rezirkulatmengen auch Emissionsspitzen gut beherrschbar sind. Natürlich müssen die Förderorgane für die Bewältigung dieser großen Mengen entsprechend ausgelegt sein. Die großen Rezirkulatmengen sind aufgrund der direkten Berührung von Wasser mit dem Rezirkulat notwendig. Da die Feuchtigkeit mit etwa 5 % begrenzt ist, muss die Rezirkulatmenge, die im Umlauf ist, entsprechend hoch sein.

Als weitere Variante können kombinierte Verfahren zum Einsatz kommen [3, 4] (Abb. 16). Hierbei sind die Vorteile der Sprühsorption mit der konditionierten Trockensorption verbunden. In der Sprühsorptionsstufe wird bereits ein Großteil der HCl- und SO₂-Fracht abgeschieden. Die Feinreinigung geschieht in der nachfolgenden, trockenen Rauchgasreinigung. Der Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, dass HCl- und SO₂-Spitzen in der Sprühsorption gekappt werden. Die SO₂- und HCl-Konzentrationen werden dadurch gleichmäßig und der Filter in der Trockensorptionsstufe kann mit nahezu konstanter Zugabemenge gefahren werden. Dies wirkt sich positiv auf die Beaufschlagung der einzelnen Filterelemente, auf die Schichtdicke und den Kalkverbrauch aus. Eine Vergleichmäßigung der Schadstoffkonzentrationen ist, wie erwähnt, auch erreichbar, indem man Absorbens bei Auftreten von Schadstoffspitzen direkt in den Kessel einbläst.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

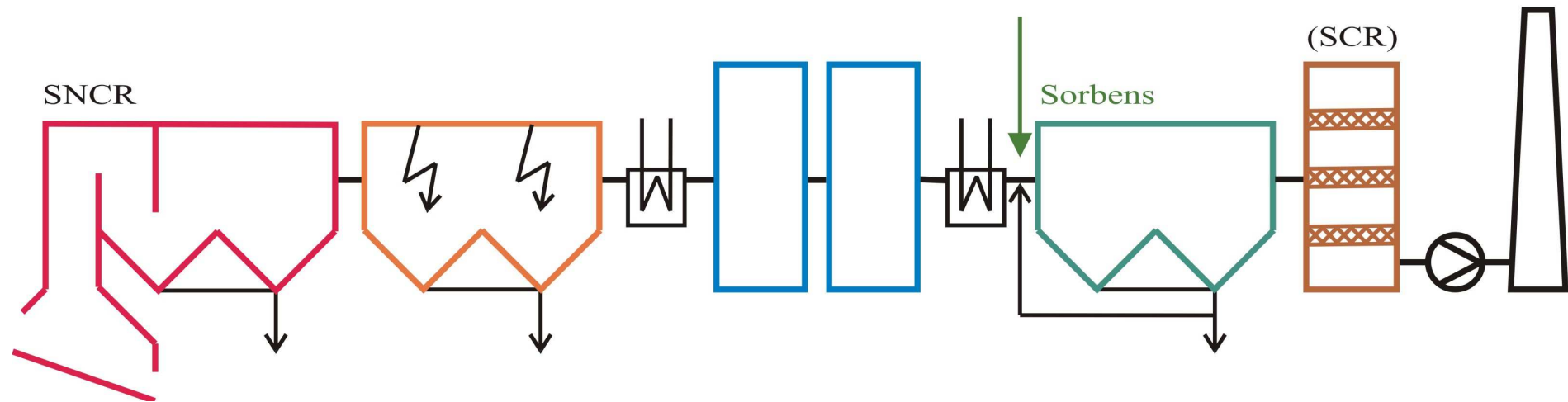
ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

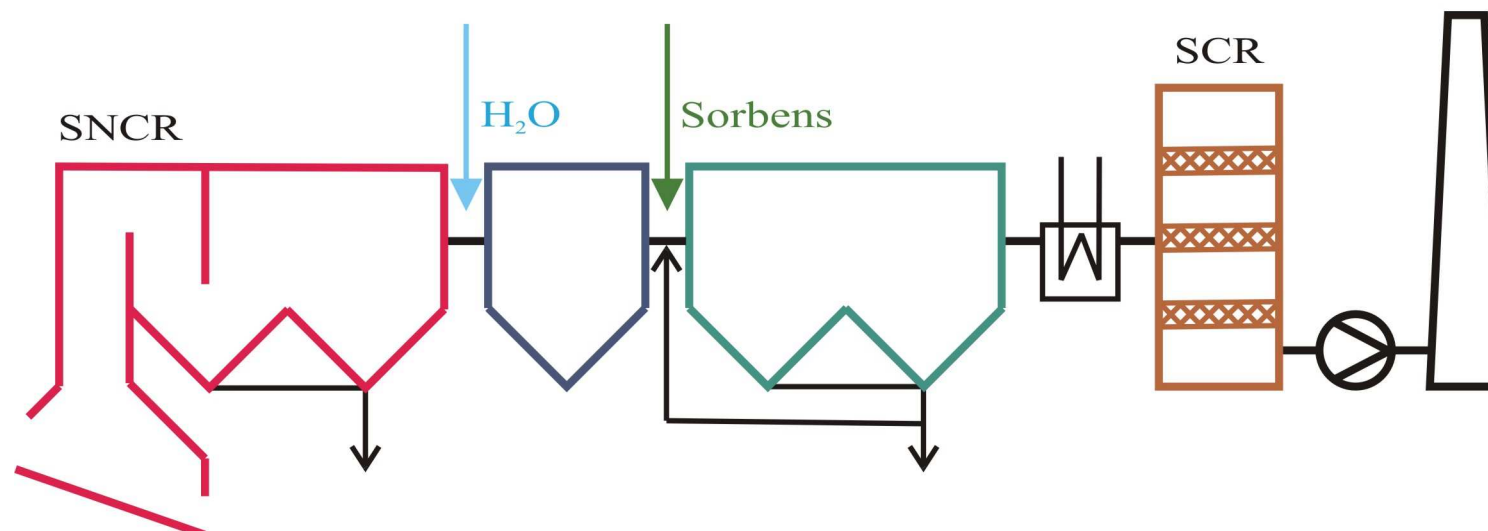
Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 13 - Vergleich nasse Abgasreinigung - konditionierte Trockensorption

Nasse Abgasreinigung



Konditionierte Trockensorption



Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

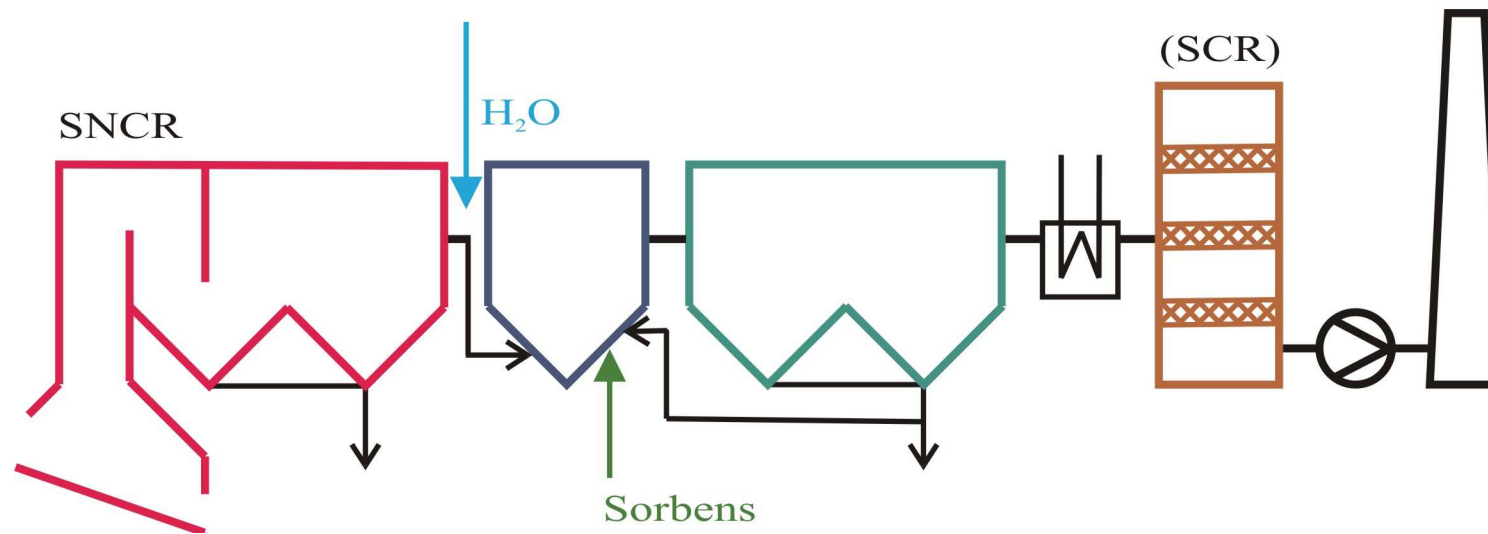
ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 14

Rückstromwirbler



Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

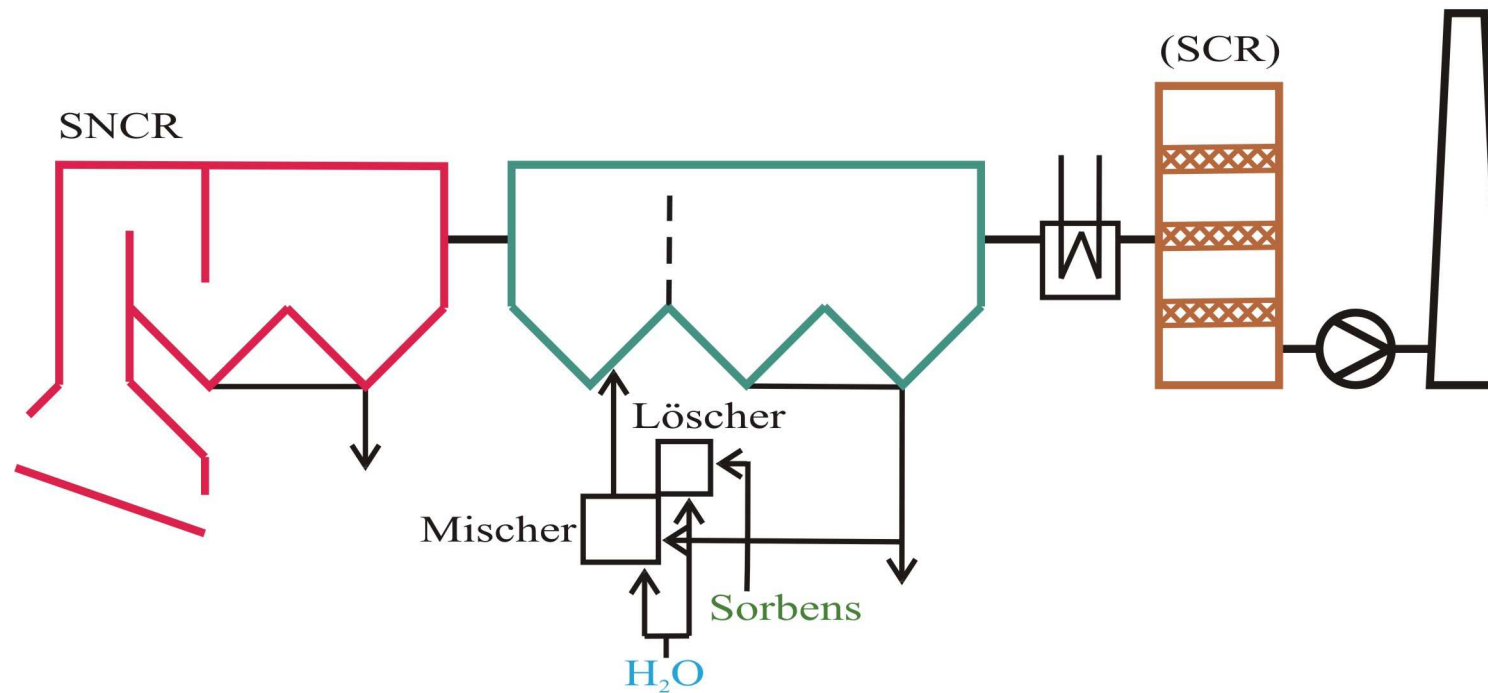
ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 15

NID-Verfahren



Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

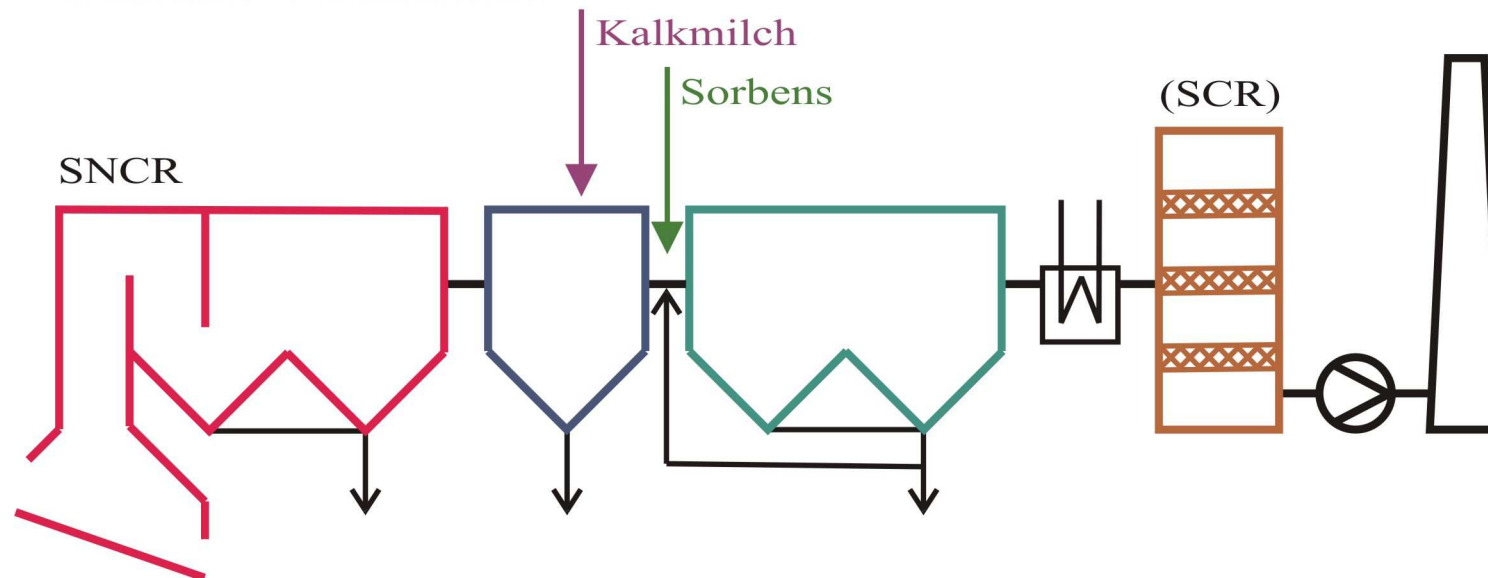
ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 16

Kombi-Verfahren



Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

4. Betriebsergebnisse

Abb. 17 zeigt zusammengefasst entsprechende Betriebsergebnisse der einzelnen Verfahrensvarianten sowie die zugehörigen Stöchiometriefaktoren [1, 4]. HCl und SO₂-Konzentrationen im Rohgas sind auf hohem Niveau beherrschbar. Konzentrationsspitzen werden sicher abgefangen. Die Dioxin/Furan- und Quecksilberkonzentrationen sind weit unter den Grenzwerten.

Als Sorbens kommen Dioxorb[®]-Mischprodukte mit Tonmineralen und Aktivkohle sowie Systeme mit getrennter Dosierung von Absorbens und Adsorbens zum Einsatz. Man sollte jedoch berücksichtigen, dass beim Einsatz von bereits vorgemischten Sorbentien eine gleichmäßigere Beauschlagung des Filters gegeben ist. Zudem entfällt das zusätzlich zu erstellende Silo bzw. das umständliche Handling des Adsorbenses in Big-Bags.

Wird Aktivkohle oder Herdofenkoks als Adsorbens eingesetzt, muss bei Lagerung und Dosierung auf die Atex-Richtlinien geachtet werden. Das ist bei Dioxorb[®] AK (10)-Produkten nicht der Fall. Diese sind weder explosibel noch brennbar bis 180 °C.

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

Abb. 17 - Betriebsergebnisse

	HCl [mg/m ³]		SO ₂ [mg/m ³]		Dioxine/Furane [ng/m ³]		Quecksilber [mg/m ³]		Sorbens	Stöchio- metriefaktor
	Rohgas	Reingas	Rohgas	Reingas	Rohgas	Reingas	Rohgas	Reingas		
Polzeifilter	-	< 0,5	-	< 4	3 - 10	0,006	< 1	0,002	Dioxorb [®] mit Tonminerale und AK	-
Verdampfungskühler	ca. 1.100	< 5	ca. 300	ca. 7	ca. 3	< 0,004	ca. 0,2	< 0,001	Dioxorb [®] aus CaO/Ca(OH) ₂ + AK	ca. 1,7
CDAS-Reaktor	800 - 5.000 (Ø 1.400)	ca. 2	150 - 2.000 (Ø 300)	< 0,05	-	< 0,004	-	< 0,002	Dioxorb [®] aus CaO/Ca(OH) ₂ mit AK	ca. 1,6
NID-Verfahren	ca. 300	ca. 5	ca. 500	< 5	-	-	-	-	Weißfeinkalk + HOK	ca. 2,0
Rückstromwirbler	ca. 2.000	< 10	ca. 550	ca. 5	-	-	-	17. BImSchV (< 0,016)	Kalkhydrat + HOK	ca. 1,8
Kombi-Verfahren mit KUV	ca. 1.500 (500 - 4.000)	ca. 7	ca. 400 (100 - 1.500)	< 2	-	< 0,1	-	ca. 0,002	Kalkmilch aus Weißfeinkalk + Kalkhydrat + AK	ca. 1,6

Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung

ATZ, Sulzbach-Rosenberg

5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen

Dipl.-Ing. (FH), Frank Hernitschek, Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, D-Regensburg

5. Zusammenfassung

Für die Abgasreinigung stellen Kalkprodukte ein sehr universelles Absorbens dar. Mit der stetigen Verschärfung gesetzlicher Vorschriften und den Bedürfnissen von Anlagenbetreibern wurden Kalkprodukte modifiziert und den jeweiligen Voraussetzungen angepasst. Als wirtschaftlichster Einsatz von Kalkprodukten hat sich die konditionierte Trockensorption bewährt.

Außer den gängigen Adsorbentien für die Abreinigung von Dioxinen/Furanen und Quecksilber, wie Aktivkohle und Herdofenkoks, haben sich die von Walhalla Kalk entwickelten Tonmineralgemische mit Aktivkohle etabliert. Durch die Nichtbrennbarkeit dieser Materialien hat sich hinsichtlich Lager- und Dosiertechnik der Anlagenbau vereinfacht.

Mehrere Anlagenvarianten der konditionierten Trockensorption bieten die sichere Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte für alle Brennstoffe und unterstützen die Betriebssicherheit und Wirtschaftlichkeit dieser einfach aufgebauten Rauchgasreinigungstechnik.

6. Literatur

[1] Schuster, G.:

Mischadsorbentien mit mineralischen Zusätzen, VDI, München, 2006.

[2] Schuster, G.:

Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren, Potsdamer Fachtagung, 2008.

[3] Margraf, R.:

Trockene und quasitrockene Abgasreinigung hinter Feuerungsanlage für Müll und andere Brennstoffe, Haus der Technik, Essen, 2005.

[4] Wradatsch R.:

Entwicklung und Betriebserfahrungen mit der konditionierten Trockensorption des MHKW's Ludwigshafen, Haus der Technik, Essen, 2007.