

Weitgehende Abgasreinigung mit wirtschaftlicher Verfahrenstechnik

Georg Schuster

1.	Absorption/Adsorption	450
2.	Reaktionsgleichungen, Absorbensverbräuche und Chemie/Mineralogie der Rückstände	451
2.1.	Kosten für Absorbentien und Verwertung der Rückstände	453
2.2.	Basisdaten für eine Kostenrechnung	454
2.3.	TG-Kurve von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reinst – Erhitzen von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reinst	456
3.	Konditionierte Trockensorption mit CaO-haltigen Sorbentien	460
4.	Erfahrungen mit Mischadsorbentien und Konzentraten	460
4.1.	MVA Bonn	461
4.2.	MHKW Nürnberg	463
4.3.	MHKW München-Nord	465
4.4.	MHKW Ulm	467
5.	Adsorptionsraten verschiedener Adsorbentien	469
5.1.	Struktur der Tonminerale	470
5.2.	Möglichkeiten zur Quecksilberbindung	472
6.	Zusammenfassung	473
7.	Literatur	473

Seit 1977 befasst sich die Walhalla Kalk GmbH & Co. KG mit unterschiedlichen Umwelttechniken wie Trinkwasseraufbereitung, Abwasserbehandlung sowie Schlamm- und Reststoffbehandlung, seit 1983/84 auch mit der Reinigung von Abgasen aus Kraftwerken, Ziegeleien, Müllheizkraftwerken und Holzverbrennungsanlagen.

Durch die schrittweise Verschärfung der Genehmigungswerte seitens der Behörden, aber häufig auch auf ausdrücklichen Wunsch der Betreiber nach besonders niedrigen Emissionen, insbesondere für Quecksilber, müssen Abgasreinigungsverfahren und Sorbentien laufend den neuen Bedingungen angepasst werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Europäische Grenzwerte

	Einheit	17. BImSchV 01.12.90 geändert 27.11.98	EU-Richtlinie Draft November 99	EU-Directive (89/369/EWG) New plants 89-06-08	Sonderfall genehmigter Grenzwert
Mittelwert Schadgase		täglich	täglich	Mittelwert > 3 t/h	
CO	mg/m ³ tr.	50	50	100*	50
Staub	mg/m ³ tr.	10	10	30	10
SO _x (als SO ₂)	mg/m ³ tr.	50	50	300	5
NO _x (als NO)	mg/m ³ tr.	200	200	–	70
HCl	mg/m ³ tr.	10	10	50	2
HF	mg/m ³ tr.	1	1	2	0,1
C tot. o. CxHy	mg/m ³ tr.	10	10	20	5
NH ₃	mg/m ³ tr.	–	–	–	5
Schwermetalle Klasse I					
Cd, Tl	mg/m ³ tr.	0,05 (Cd, Tl)	0,05 (Cd, Tl)	–	0,01
Hg	mg/m ³ tr.	0,03 (Hg)*	0,05 (Hg)	0,2 (Cd, Hg)	0,01
Dioxine/Furane	ng/Nm ³	0,1	0,1	–	0,1

*TMW, *SMW

1. Absorption/Adsorption

Die Abgasreinigung erfolgt meist nach der 4. oder 17. BImSchV für die sauren Schadstoffe Chlorid, SO_x und Fluorid durch Absorption, darunter versteht man eine Anlagerung, der eine chemische Reaktion folgt oder durch Adsorption, dabei handelt es sich um eine rein physikalische Anlagerung oder Einlagerung, bei der die Schadstoffe adsorptiv z.B. durch van der Waals'sche Kräfte festgehalten werden. Die Adsorption ist besonders für organische Schadstoffe wie Dioxine, Furane und PAK's, aber auch für metallische Schwermetalle, wie z.B. Hg⁰, wichtig. Als Absorbentien werden die gebrannten Kalkprodukte, aber auch Natriumhydrogencarbonat, Sulfide, Organo- und Polysulfide verwendet. Zu den Adsorbentien zählen unter anderem die Aktivkohlen, Herdofenkokse, Tonminerale, Zeolithe und Kieselgur. Kombiniert man Absorbentien und Adsorbentien, so erhält man die bekannten Mischadsorbentien Dioxorb[®], Sorbalit[®] oder Wülfrasorp[®].

In Vorträgen der letzten Jahre beim VDI in München, in Potsdam und bei der Regensburger Fachtagung 2006 wurde die konditionierte Trockensorption als wirtschaftlichstes Verfahren dargestellt. Vergleicht man in Bild 1 die nasse Abgasreinigung mit der konditionierten Trockensorption, so erkennt man schon optisch, dass letztere die deutlich geringeren Investitions-, Kapital-, Unterhalts- und Personalkosten hat. Dabei sind Kapitaldienst und Instandhaltungskosten die maßgebenden Größen. So sind z.B. die Gummierungen der Wäscher oder der Betrieb von Wäschern mit nachgeschalteter Neutralisation und Abwasserbehandlung besonders aufwändig.

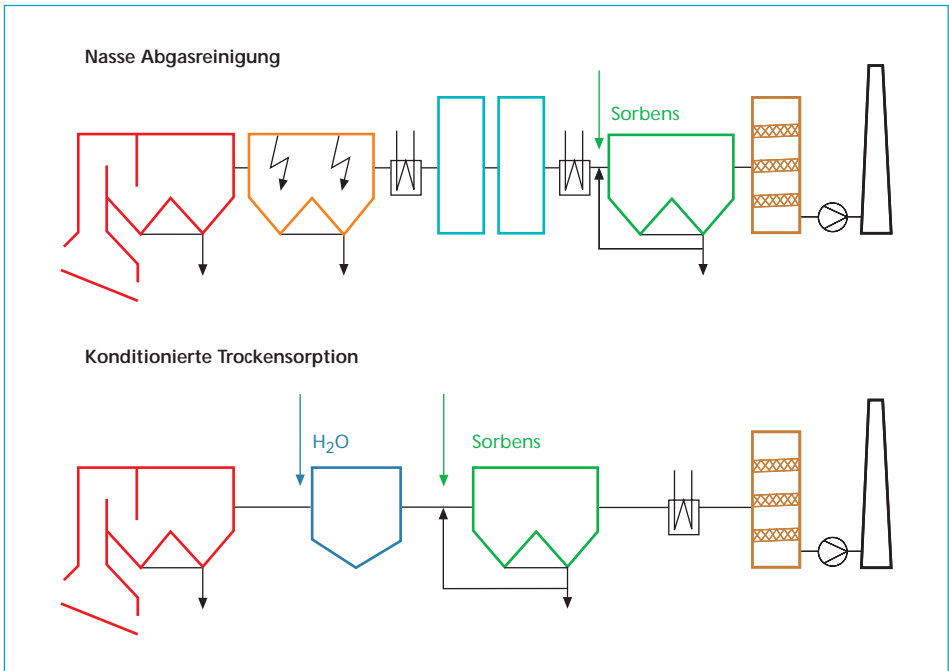


Bild 1: Vergleich nasse Abgasreinigung und konditionierte Trockensorption

2. Reaktionsgleichungen, Absorbensverbräuche und Chemie/Mineralogie der Rückstände

Für die konditionierte Trockensorption wurden die wichtigsten chemischen Reaktionen mit den Schadgasen dargestellt (Bild 2, 3, 4). In die Darstellung wurden auch die Atom- und Molekulargewichte übernommen. Gleichzeitig sind die Reaktionsgleichungen so dargestellt, dass jeweils der spezifische Absorbensverbrauch je 1 kg Schadstoff ersichtlich ist. So sind z.B. für die Abscheidung von 1 kg Chlorid, bei stöchiometrischer Umsetzung, 1,04 kg Kalkhydrat ($Ca(OH)_2$) erforderlich. Daraus entstehen 1,56 kg Calciumchlorid $CaCl_2$ und 0,51 kg Wasserdampf. Die selbe Darstellungsform ist jeweils für die Abscheidung von SO_x und Fluorid (F^-) gewählt worden. Zum Vergleich sind auch die Reaktionen von Natriumhydrogencarbonat angeführt. Diese Verbrauchs- und Rückstandsmengen sind jeweils mit der Schadstoffkonzentration und der Stöchiometrie zu multiplizieren, um die Gesamtmengen zu erhalten. Der Stöchiometriefaktor lässt sich nach Metschke [4] aus der Analyse der Rückstände errechnen:

$$S_r = \frac{(SO_3 \cdot 0,5006 + SO_4 \cdot 0,4172 + Cl \cdot 0,5652 + F \cdot 1,0548 + Ca(OH)_2 \cdot 0,5409 + CO_3 \cdot 0,6779)}{(SO_3 \cdot 0,5006 + SO_4 \cdot 0,4172 + Cl \cdot 0,5652 + F \cdot 1,0548)}$$

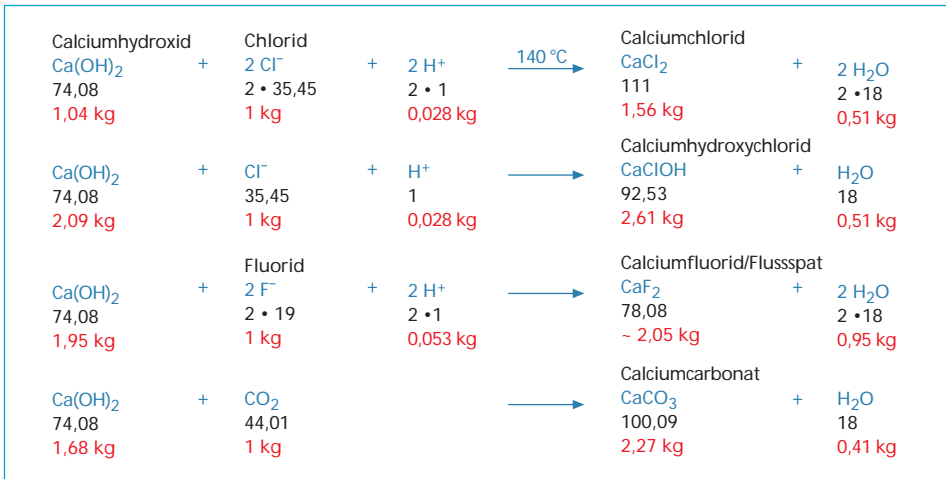


Bild 2: Trockene, konditionierte Abgasreinigung mit Ca(OH)_2 – Reaktionen mit Chlorid

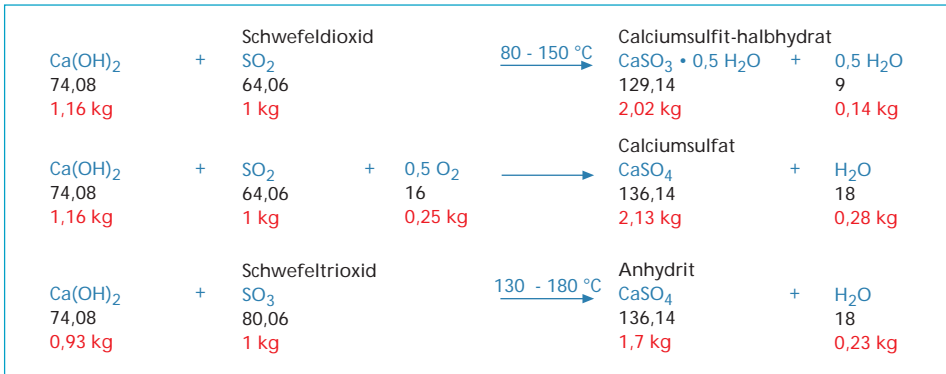


Bild 3: Trockene, konditionierte Abgasreinigung mit Ca(OH)_2 – Reaktionen mit SO_x

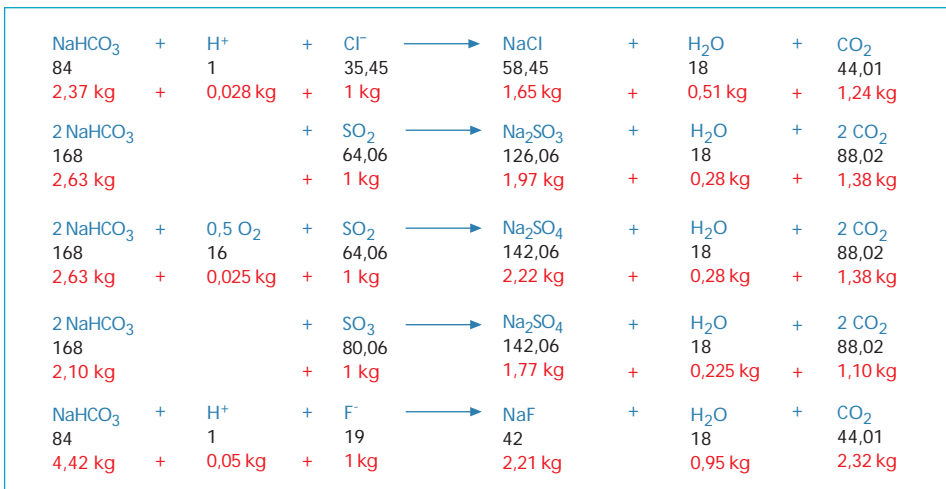


Bild 4: Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat

2.1. Kosten für Absorbentien und Verwertung der Rückstände

Die Kosten für Absorbens und Verwertung der Reaktionsprodukte können anhand der im Folgenden aufgeführten Rechengrundlagen und der wahrscheinlichen mineralogischen Zusammensetzung der Rückstände (Tabelle 2) direkt mit Hilfe einer Excel-Datei (Bild 5) errechnet werden. Die Datei kann unter www.walhalla-kalk.de angefordert werden.

Rechengrundlagen – NormMHKW – 5.000 N_u m³/t Abfall:

$$a = 1.000 \text{ mg Cl}/Nm^3$$

$$b = 300 \text{ mg SO}_2/Nm^3$$

$$c = 10 \text{ mg F}/Nm^3$$

Wirksubstanz: Kalkprodukte 95 % / NaHCO₃ 98 %.

$$P_{Ca(OH)_2}, P_{CaO}, P_{NaHCO_3}$$

= Absorbenspreise in EUR/kg inklusive 100 km Transportkosten.

$$P_V$$

= Verwertungskosten im Beispiel jeweils 0,1 EUR/kg inklusive 100 km Transportkosten.

Atom- und Molekulargewichte

wurden auf die zweite Stelle nach dem Komma gerundet.

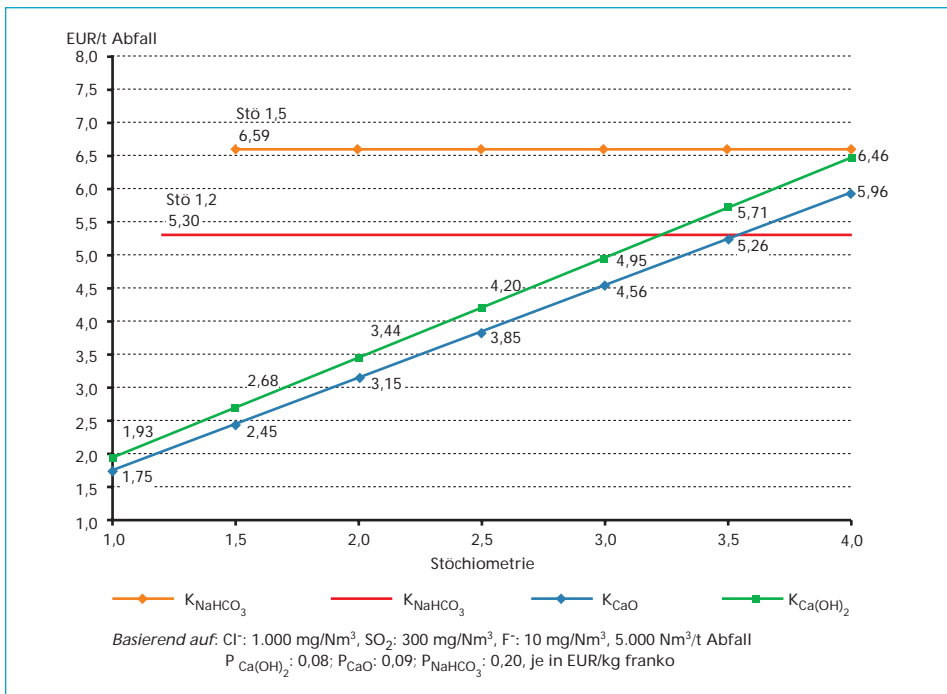


Bild 5: Kosten für Absorbens und Verwertung der Reststoffe je t Abfall bei Einsatz von Kalkhydrat – Weißfeinkalk – NaHCO₃

Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung der Rückstände bei der konditionierten Trockensorption

Bei Einsatz von:	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃	CaO
Aus Cl ⁻ :	80 % CaCl ₂	NaCl	80 % CaCl ₂
	20 % CaClOH		20 % CaClOH
Aus SO _x ⁻ :	1/3 CaSO ₃ · 0,5 H ₂ O	1/3 Na ₂ SO ₃	1/3 CaSO ₃ · 0,5 H ₂ O
	2/3 CaSO ₄	2/3 Na ₂ SO ₄	2/3 CaSO ₄
Aus F ⁻ :	CaF ₂	NaF	CaF ₂
Überstöchiometrischer Anteil:	Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂

2.2. Basisdaten für eine Kostenrechnung

Beim Erhitzen von Rückständen aus der Abgasreinigung mit konditionierter Trockensorption werden von 0 bis 300 °C nur relativ geringe Wasserverluste von etwa 1 bis 3 % gefunden. Im Temperaturbereich 200 bis 300 °C, in welchem das meist postulierte Calciumchloriddihydrat Kristallwasser abgeben müsste, treten nur Kristallwasserverluste von etwa 0,3 bis 0,5 % auf. Im Temperaturbereich bis etwa 300 °C können eigentlich nur kristallwasserhaltige Calciumsulfite, -sulfate und Calciumchloride ihr Kristallwasser abgeben. Bei den Calciumchloriden kommen nur noch Kristallwassergehalte bis 2 H₂O in Frage, da Calciumchloridtetra- und Calciumchloridhexahydrat bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig sein können. Betrachtet man die thermogravimetrische Untersuchung von Calciumchloriddihydrat reinst (Bild 6), so zeigt die Kurve eine beginnende Wasserabgabe bei etwa 130 °C, bis bei etwa 202 °C die gesamte theoretische Kristallwassermenge von 24,5 % abgegeben ist.

Betrachtet man dazu die Masseänderung über die Zeit, so erkennt man, dass bis zur völligen Kristallwasserabgabe mit einer Aufheizzeit von 10 °C pro Minute etwa 23 Minuten benötigt wurden (Bild 7). Das heißt nichts anderes, als dass uns die Thermogravimetrie einen Bereich der Kristallwasserabgabe von etwa 130 bis 202 °C vortäuscht! Der Bereich ergibt sich aus der Aufheizgeschwindigkeit von besagten 10 °C/Minute. Anders ausgedrückt, man muss in der TG-Kurve den Beginn der Kristallwasserabgabe betrachten und dieser beginnt etwa bei 120 bis 130 °C (Bild 6).

Wird sehr langsam aufgeheizt, z.B. 1°C/min (Bild 8), entstehen zwei Peaks bei 129,3 °C und bei 157,2 °C. Dann nähern sich die Ergebnisse der TG-Kurve und der Trockenversuche an. Als Resümee ist festzustellen, dass thermogravimetrisch ermittelte Entwässerungstemperaturen sehr vorsichtig interpretiert werden müssen.

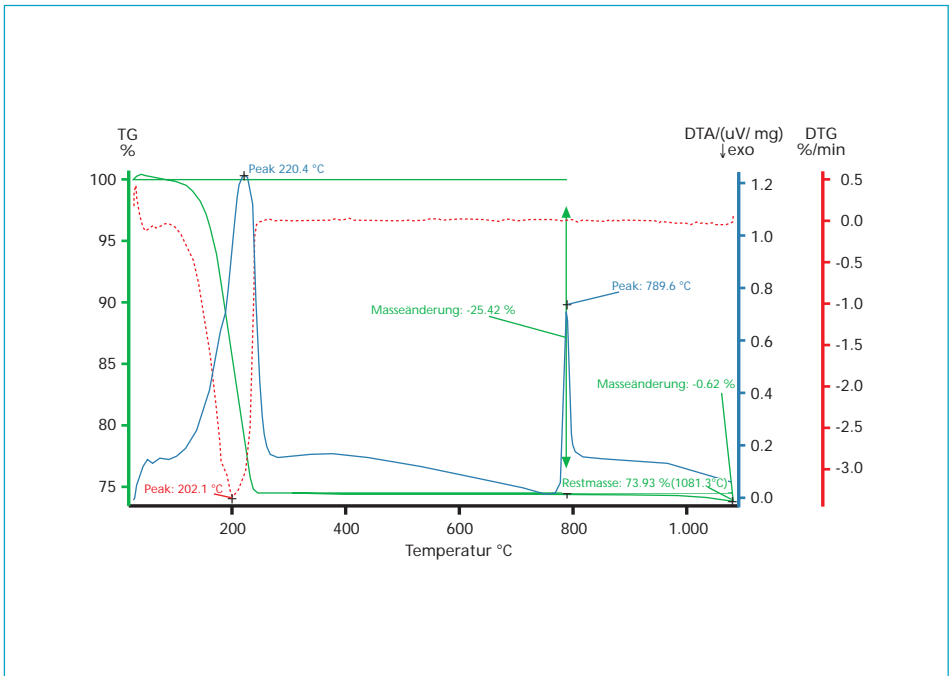


Bild 6: Thermogravimetrische Untersuchung von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reinst

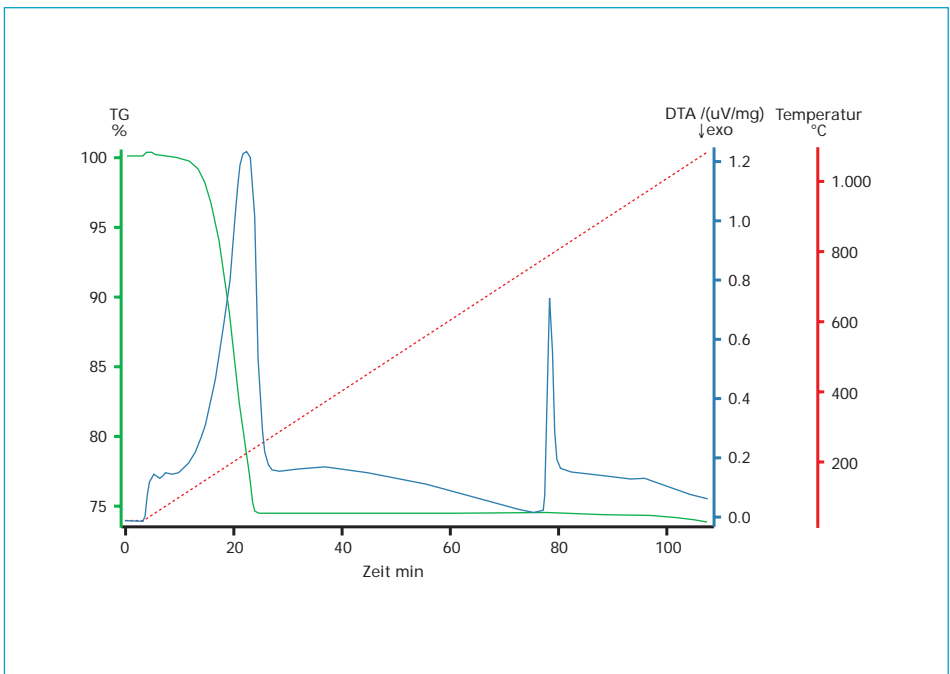
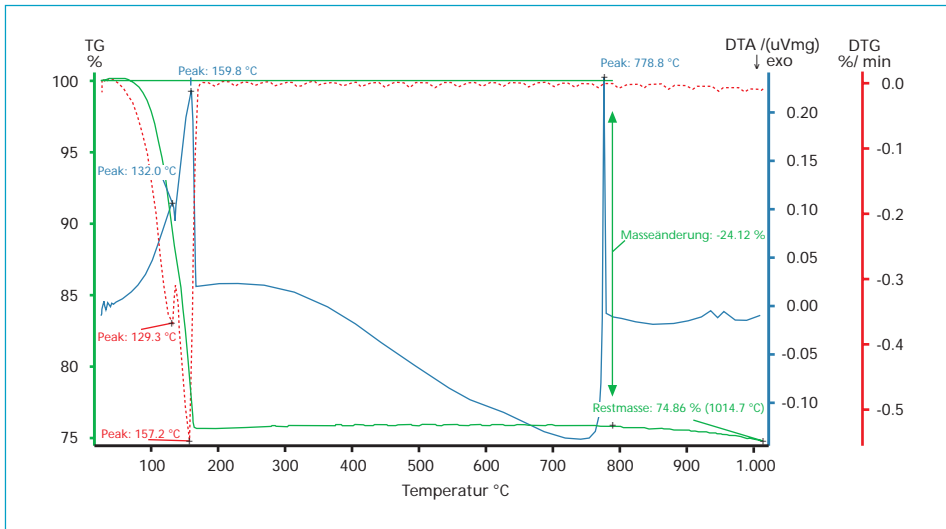


Bild 7: Thermogravimetrische Untersuchung von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reinst

Bild 8: Thermogravimetrische Untersuchung von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reinst

2.3. TG-Kurve von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reinst – Erhitzen von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reinst

Erhitzt man $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reinst im Trockenschrank, so stellt man fest, dass im relevanten Temperaturbereich von etwa 140°C bereits etwa 24,3 %, das ist beinahe die theoretische Kristallwassermenge (24,5 %), abgegeben wird. Das heißt, bei der konditionierten Trockensorption im Temperaturbereich von 140°C entsteht kein $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sondern es entsteht wasserfreies CaCl_2 . Parallel dazu entsteht auch ein geringer Anteil an CaClOH , Calciumhydroxichlorid, welches auch bei der mineralogischen Analyse gefunden wird. Das CaCl_2 ist röntgenamorph und ist in der Analyse von RGR-Rückständen in dem amorphen Anteil von etwa 45 bis etwa 60 % enthalten.

Dies hat zur Folge, dass deutlich weniger Rückstände und damit geringere Entsorgungskosten anfallen, als in bisherigen Kostenrechnungen angenommen.

Die geringe Restfeuchte, die beim Trocknen gefunden wird, ist einer geringen Menge an Calciumsulfat $\cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ oder eventuell einer minimalen Gipsmenge zuzurechnen. Von beiden werden geringe Mengen in der mineralogischen Analyse gefunden. Die Hauptmenge des SO_x wird in Form von CaSO_4 , so genanntem Anhydrit, abgeschieden.

Analysen von Reststoffen aus MHKWs

Aus den chemischen Analysen wurden die Mineralphasen Tabelle 3 a errechnet. Die Phasen der quantitativen röntgenographischen Analysen zeigt Tabelle 3 b. Das Beugungsdiagramm zum Rückstand der Spalte 2 mit den Hauptphasen im oberen und den Nebenphasen im unteren Teil ist in Bild 9 dargestellt.

Tabelle 3 a: Aus der chemischen Analyse errechnete Mineralphasen von ARA-Rückständen

Rückstände	Filterstaub aus Sprühtrockner ohne Rezi	Filterstaub aus Rezi kond. Tr.Sorpt. (teilentstaubt) M, RGR	Staub aus Rst. kond. Tr.Sorpt. (teilentstaubt) MHKW	Rzi KI aus Rezi kond. Tr.Sorpt. (teilentstaubt) MHKW Rezi
	%			
NaCl	7,0	6,4	4,5	4,7
KCl	3,5	3,6	3,5	3,3
ZnCl ₂	1,7	2,2	1,2	1,5
rest. Cl zu 20 % an CaClOH	6,8	8,9	7,1	8,2
zu 80 % an CaCl ₂	16,3	21,4	17,0	19,8
CaSO ₄	10,4	11,2	8,8	8,8
CaCO ₃	3,0	18,0	24,8	26,2
Ca(OH) ₂	32,4	10,3	12,2	4,6

Tabelle 3 b: Ergebnisse der Phasenanalysen von MHKW-Rückständen, qualitativ und quantitativ, Ma%

Parameter	aus Sprühtrockner ohne Rezi	Rezi kond. Tr.Sorpt. (teilentstaubt) M, RGR	Rst. kond. Tr.Sorpt. (teilentstaubt) MHKW	Rezi kond. Tr.Sorpt. (teilentstaubt) MHKW Rezi KI
Amorpher Anteil	51,5 ± 5,0	60,7 ± 5,0	48,8 ± 5,0	54,5 ± 5,0
CaCO ₃ Calcite	1,5 ± 0,4	13,3 ± 1,4	9,8 ± 1,0	10,7 ± 1,2
CaCO ₃ Vaterite	–	–	2,1 ± 0,3	1,4 ± 0,3
CaClOH	15,5 ± 1,8	10,9 ± 1,6	8,9 ± 0,8	5,3 ± 0,6
CaSO ₄ x 2 H ₂ O	–	2,0 ± 0,4	–	–
CaSO ₄ x 0,5 H ₂ O	1,8 ± 0,5	–	–	–
CaSO ₄ Anhydrit	2,2 ± 0,4	1,9 ± 0,3	2,0 ± 0,4	2,2 ± 0,4
SiO ₂ Quarz	1,0	0,5	0,4	0,4
Ca(OH) ₂ Portlandite	18,9 ± 2,1	1,8 ± 0,4	1,5 ± 0,3	0,5
NaCl	5,4 ± 0,5	5,7 ± 0,4	4,3 ± 0,4	3,8 ± 0,4
KCl	1,8 ± 0,4	2,2 ± 0,4	2,2 ± 0,3	1,5 ± 0,3
MgO	0,4	1,0	–	–
Pargasite	–	–	15,0 ± 1,4	14,7 ± 1,2
Unbekannter Rest	vorhanden	vorhanden	~ 5 %	~ 5 %
Cl ⁻ aus chem. Analyse	19,8	23,8	18,5	17,3

Paragasit (hier z.B. (Na,K)Ca₂(Mg,Fe)₄Al(Si₆Al₂)O₂₃).

In der chemischen Analyse wurde vereinfachend angenommen, dass Natrium, Kalium und Zink als Chloride vorliegen. Die verbleibende Chloridmenge wurde zu 20 % dem Calciumhydroxichlorid und zu 80 % dem wasserfreiem Calciumchlorid zugerechnet. Anders in der Kostenrechnung, hier wurde der gesamte Chloridgehalt der Proben im Verhältnis 20 % zu 80 % auf die beiden Calciumchloride verteilt.

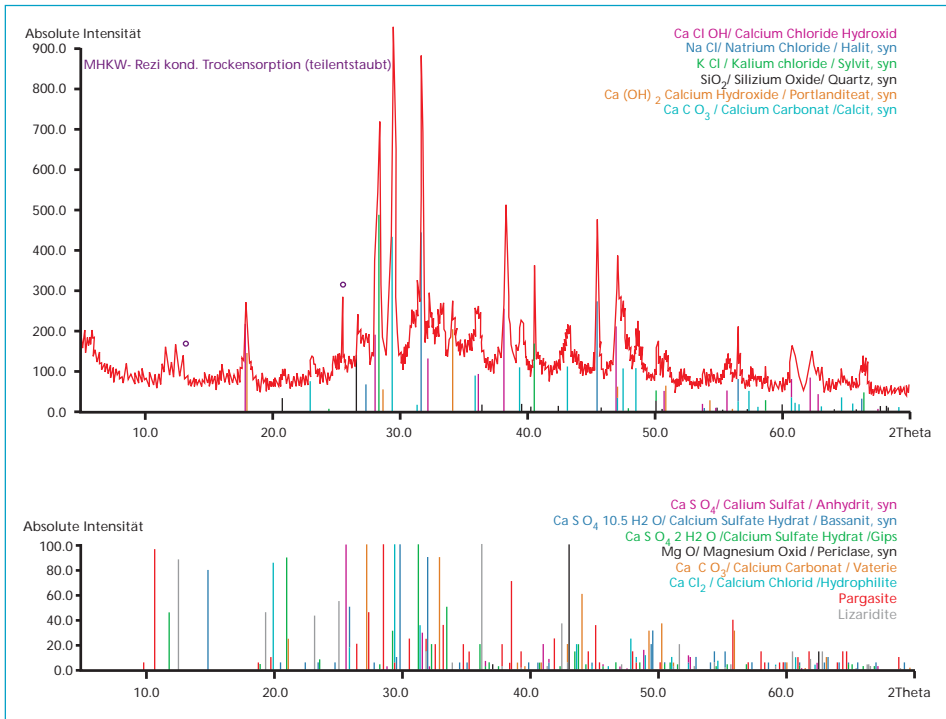


Bild 9: Beugungsdiagramm/Phasenanalyse Probe C 806

Vergleicht man die Röntgenphasenanalyse mit den aus der chemischen Analyse abgeschätzten Phasen, so ist folgendes festzuhalten:

- Der röntgenamorphe Anteil (Partikelgröße < 100 nm) der mit der Phasenanalyse nicht gefunden wird, ist mit etwa 49 – 61 % sehr hoch.
- Der Calciumcarbonatanteil schwankt zwischen 3 und 25 %. Der CO₂- bzw. Carbonatanteil aus organischem Kohlenstoff wurde bestimmt und abgezogen. Den geringsten Anteil an Calciumcarbonat zeigt die Probe aus dem Gewebefilter einer Anlage mit Sprühtrockner ohne Rezi. Die höheren Calciumcarbonatkonzentrationen von Probe 3 und 4 stammen aus einer Probe mit ursprünglich höherer Feuchtigkeit aus der Anfahrphase einer Anlage.
- Das wasserfreie Calciumchlorid CaCl₂ fällt offensichtlich in röntgenamorpher Form an und ist im amorphen Anteil enthalten. Das selbe gilt für einen Großteil des Calciumsulfates = Anhydrit.
- Es wurden 20 % des Chloridanteiles dem Calciumhydroxichlorid zugerechnet.
- Der Kalkhydratanteil schwankt bei den Proben mit Rezirkulationsführung zwischen etwa 5 und etwa 12 % und bei einer Probe ohne Rezirkulatführung liegt er bei etwa 32 %. Kristallines Kalkhydrat, der so genannte Portlandit, wird bei der röntgenographischen Analyse nur teilweise gefunden. Das deutet darauf hin, dass das trockene Kalkhydrat zunächst mit Wasserdampf reagiert.

Aus dem Beugungsdiagramm kann man die enthaltenen Mineralphasen erkennen. Die zugehörige quantitative Analyse kann aufgrund des hohen amorphen Anteiles nur orientierenden Charakter haben. Die prozentuale Verteilung der Phasen mit einer Fehlerangabe von $\pm x\%$ täuscht eine Genauigkeit vor, die nicht gegeben ist.

Die chemische Analyse liefert genauere Werte, obwohl nicht bekannt ist, ob z.B. alles Natrium, Kalium und Zink ausschließlich als das jeweilige Chlorid vorliegt. So wird z.B. häufig auch Zinksulfid gefunden. Auch Mischkristalle, -salze wurden gefunden. Die Errechnung des Calciumcarbonates abzüglich des Carbonates aus kohlenstoffhaltigen Materialien ist ungenau, weil 1 % C etwa 5 % CO_3 entsprechen. Dennoch kann man sich an der chemischen Analyse relativ gut orientieren, insbesondere was noch reaktionsfähige Calciumcarbonate und Calciumhydroxide betrifft.

Für die Verteilung der Calciumchloride, haben zwei verschiedene Institute, in denen wir Röntgendiffraktrometer-Untersuchungen haben durchführen lassen, festgestellt, dass der Anteil an Calciumhydroxichlorid in der Größenordnung von etwa 6 – 15 % liegt. Der Hauptanteil des Chlorides liegt in Form von CaCl_2 in röntgenamorpher Form vor. Für die Kostenrechnung wurde angesetzt, dass etwa 80 % des Chlorides als CaCl_2 und etwa 20 % als CaOHCl anfallen. Das Hydroxichlorid könnte eventuell auch eine Zwischenstufe darstellen, die bei mehrfacher Rezirkulation zu Gunsten von CaCl_2 abnimmt. In machen Untersuchungen wurden auch chloridhaltige Mischsalze, z.B. KCaCl_3 , so genannter Chlorocalcite, nachgewiesen.

Im Müllheizkraftwerk Schwandorf werden seit Jahren systematische chemische Reststoffanalysen durchgeführt. Dabei wird sogar zwischen Sulfit und Sulfat im Reststoff unterschieden. Aufgrund dieser chemischen Analysen wurde für die Berechnung davon ausgegangen, dass etwa ein Drittel des SO_x in Form von Calciumsulfithalbhydrat und etwa zwei Drittel in Form von wasserfreiem Calciumsulfat, sogenanntem Anhydrit, anfällt. Dieser wird auch in den Phasenanalysen gefunden.

Der überstöchiometrische Anteil wird so berechnet wie er tatsächlich anfällt, das heißt, bei Einsatz von Kalkprodukten als Kalkhydrat und bei Einsatz von Natriumbicarbonat als Natriumcarbonat. Für die Berechnung wurde die Wirksubstanz der Kalkprodukte mit 95 %, die von Natriumhydrogencarbonat mit 98 % angesetzt.

Die chemischen Gleichungen und die Berechnungen zeigen, dass deutlich mehr Natriumbicarbonat zur Abscheidung der Schadstoffe benötigt wird als Kalkprodukt. Umgekehrt fällt beim Einsatz von Kalkhydrat etwas mehr Reststoff an. Dennoch sind die Adsorbens- und Reststoffverwertungskosten, z.B. bei einer Stöchiometrie von 1,6 bis 2,0 für Kalkhydrat und 1,2 für Natriumhydrogencarbonat, bei Einsatz von Kalkhydrat nur etwa halb so hoch wie bei Natriumhydrogencarbonat.

3. Konditionierte Trockensorption mit CaO-haltigen Sorbentien

Die Wirtschaftlichkeit kann durch Einsatz CaO-haltiger Mischprodukte bei der konditionierten Trockensorption noch gesteigert werden. In zweijährigen Versuchen am MHKW Schwandorf wurde festgestellt, dass die verfahrenstechnisch und wirtschaftlich günstigste Fahrweise mit einem Mischprodukt erreicht wird, welches Kalkhydrat und 70 % CaO enthält. Damit können nochmals bis zu 20 % der Absorbenskosten eingespart werden.

Erwartungsgemäß ist die Abgasfeuchte sehr viel höher als die im Vergleich dazu relativ geringe einzudüsende Kalkmenge. Es entstehen hochreaktive, dampfgelöschte Kalkhydrate, die sofort weiterreagieren. Bei den Versuchen mit CaO-haltigen Mischprodukten konnten bei unveränderter Betriebsweise gleich gute Reingaswerte eingehalten werden. Der stöchiometrische Verbrauch konnte auf etwa 1,6 reduziert werden und es wurde etwa 18 % weniger Adsorbens verbraucht.

4. Erfahrungen mit Mischadsorbentien und Konzentraten

Kombiniert man Adsorbentien wie Aktivkohlen, Tonminerale und Sulfide mit Absorbentien wie Kalkprodukten oder Natriumhydrogencarbonat, so entstehen hochreaktive Mischadsorbentien, die entweder bei Anlagen mit konditionierter Trockensorption alle Schadstoffe in einer einzigen Stufe abscheiden können oder nach anderen Abgasreinigungssystemen in sogenannten Polizeifiltern die Endreinigung der Abgase übernehmen. Solche Mischadsorbentien werden von verschiedenen Herstellern unter den Produktnamen Dioxorb®, Sorbalit® oder Wülfrasorp® hergestellt:

Dioxorb®

Kalkprodukt + sulfidisch dotiertes Tonmineral

Kalkprodukt + sulfidisch dotiertes Tonmineral + Aktivkohle

Kalkprodukt, sulfidisch dotiert + Aktivkohle

Sulfidisch dotiertes Tonmineral ohne/mit Aktivkohle

Sorbalit®

Kalkhydrat + Herdofenkoks oder Aktivkohle

Kalkhydrat + Trassmehl + Herdofenkoks

Wülfrasorp®

Kalkhydrat + Aktivkohle oder Herdofenkoks

Kalkhydrat + CaCO_3 + Aktivkohle

Fertigmischungen gewährleisten eine gleichbleibende und homogene Rezeptur des Mischadsorbenses. Solche Mischungen haben den großen Vorteil, dass in jeder Kammer und an jedem Schlauch das selbe Produkte vorliegt und nicht wie

bei getrennter Dosierung auf eine gute Vermischung auf dem Weg zu den Filterschläuchen gehofft werden muss. Es können keine Strähnen aus Einzelprodukten auftreten und auch bei kurzzeitiger Erhöhung der Dosiermenge gelangt immer das selbe Produkt auf die gerade abgereinigten Schläuche. Zur Herstellung solcher Produkte steht in Regensburg eine aufwändige Mischanlage mit sechzehn Großkomponenten- und vier Kleinkomponentensilos zur Verfügung.

Die Komponenten werden jeweils über Waagen nacheinander in den Mischer eingewogen, homogen vermischt und chargenweise direkt in das Transportfahrzeug verladen. Maßgebend für eine gute Abscheideleistung ist nicht nur ein homogenes Adsorbens, sondern insbesondere eine ausreichend dicke Filterhilfsschicht auf den Filterschläuchen. Diese muss das schadstoffhaltige Abgas passieren, ehe es auf die Reingasseite gelangen kann. Die Filterhilfsschicht wird durch ein Precoating von mindestens $1,5 \text{ kg Adsorbens/m}^2$ Filterfläche, entsprechend etwa 2 mm Dicke, und eine Fahrweise mit ausreichender Rezirkulation des Gebrauchtadsorbenses erreicht. Die Filterhilfsschicht kann über eine Differenzdrucksteuerung, die z.B. von 16 auf 12 mbar abpult, geregelt werden.

Besonders wichtig ist ein großzügiges Precoating nach einer Revision, damit genügend reaktives Adsorbens für das angestrebte Δp und damit für die Stärke der Filterhilfsschicht sorgt.

4.1. MVA Bonn

Bei der MVA Bonn besteht die Abgasreinigung aus SNCR – Sprühtrockner – Elektrofilter – Wäscher und nachgeschaltetem Gewebefilter (Bild 10 und 11).



Bild 10: MVA Bonn

Mit kohlenstofffreiem Adsorbens, bestehend aus sulfidisch dotierten Tonmineralen, welches auf Wunsch des Betreibers über die Jahre immer weiter optimiert worden ist, konnten die gesetzlichen Grenzwerte zunächst eingehalten, dann auf durchschnittlich etwa $9 \mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$ bzw. durchschnittlich $6 \mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$ reduziert und in den letzten drei Jahren auf durchschnittlich etwa $3,5 \mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$ verbessert werden. In 2006 konnten die durchschnittlichen Restemissionen durch Zusatz von wenigen Prozenten Aktivkohle noch einmal auf durchschnittlich $2,4 \mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$ optimiert werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: MVA Bonn – Emissionsmittelwerte HCl und SO_2 , PCDD/F und Hg

Parameter	Einheit	1996	1999	2002	2005	Emissionsgrenzwert TMW
HCl	mg/m^3	0,02	0,26	0,39	0,3	10
SO_2	mg/m^3	3,51	12,2	7,82	8,3	30
Hg	mg/m^3	0,0130	0,0103	0,0033	0,0035	0,03
PCDD/F	ng/m^3	0,002	0,005	0,0001	0,0006	0,05



Bild 12: MVA Bonn

4.2. MHKW Nürnberg

Mit einer mobilen Versuchsanlage konnten am MHKW Nürnberg, einer von Roll-Anlage mit nachgeschaltetem Gewebefilter, ursprüngliche Quecksilberrestemissionen von etwa $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf Reingaskonzentration deutlich $< 5 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ reduziert werden (Bild 12, 13 und Tabelle 5).

Tabelle 5: Messergebnisse der Versuche 2004/2005 – MHKW Nürnberg

Parameter	Einheit	Rohgas	Reingas
PCDD/F	ng/Nm^3	2 – 8	0,002 – 0,003
Hg	mg/Nm^3	0,2 – 0,5	0,002 – 0,009
Hg	mg/Nm^3	0,2 – 0,5	0,001 – 0,002*

~ 50.000 Nm^3/h , T: 120 °C im GWF

Walhalla-Dioxorb®: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + sulf. dotierte Tonminerale bzw. * $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + sulf. dotierte Tonminerale + 5 % Aktivkohle

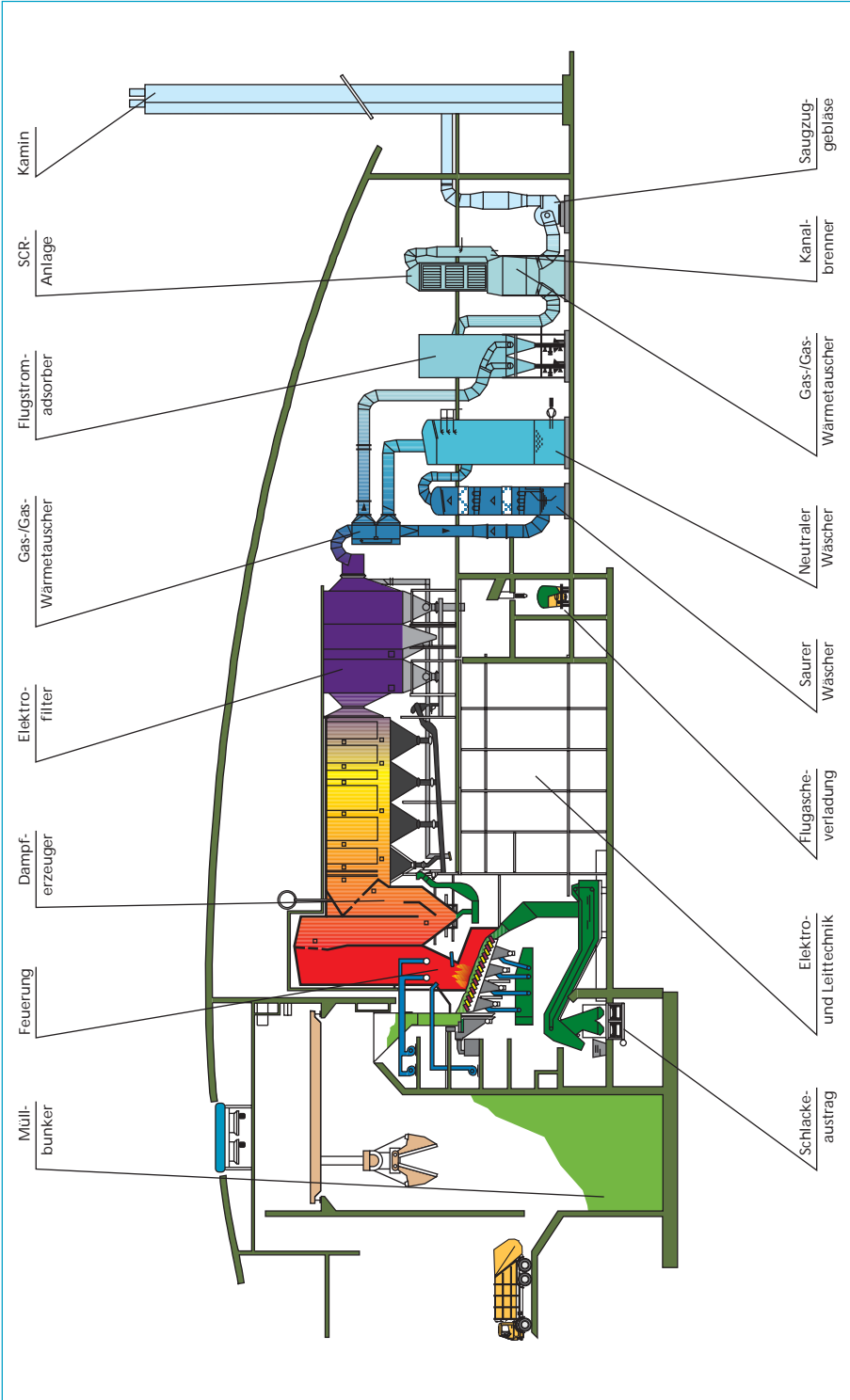


Bild 13: MHKW Nürnberg

4.3. MHKW München-Nord

Im MHKW München-Nord werden zwei Blöcke mit je zwei Linien betrieben (Bild 14, 15 und Tabelle 6). Die Abgasreinigung besteht aus Sprühtrockner – Elektrofilter – Wäscher – Katalysator und Gewebefilter. Auch hier liegen die Quecksilberreingasemissionen als die am schwierigsten einzuhaltenden Parameter, deutlich $< 5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Die Dioxine und Furane sind bei dem mit Klärschlamm beaufschlagtem Block etwas höher als bei dem Block, der nur mit Abfall betrieben wird.



Bild 14: MHKW München-Nord

Tabelle 6: Ergebnisse diskontinuierlicher Emissionsmessungen in 2005 im Vergleich zu den Grenzwerten der 17. BImSchV

	Einheit	Mittelwerte				Grenzwerte der 17. BImSchV
		Block 1 Linie 11	Block 1 Linie 12	Block 3 Linie 31	Block 3 Linie 32	
Hg	mg/m ³	0,002	0,003	< 0,0002	< 0,0001	0,05
Dioxine/Furane	TE ng/m ³	< 0,0017	0,0027	0,0237	0,0240	0,1
Messdatum		Juli 2005	Juli 2005	Mai 2005	Mai 2005	–

Block 1: Abfall

Block 3: Abfall und Klärschlamm

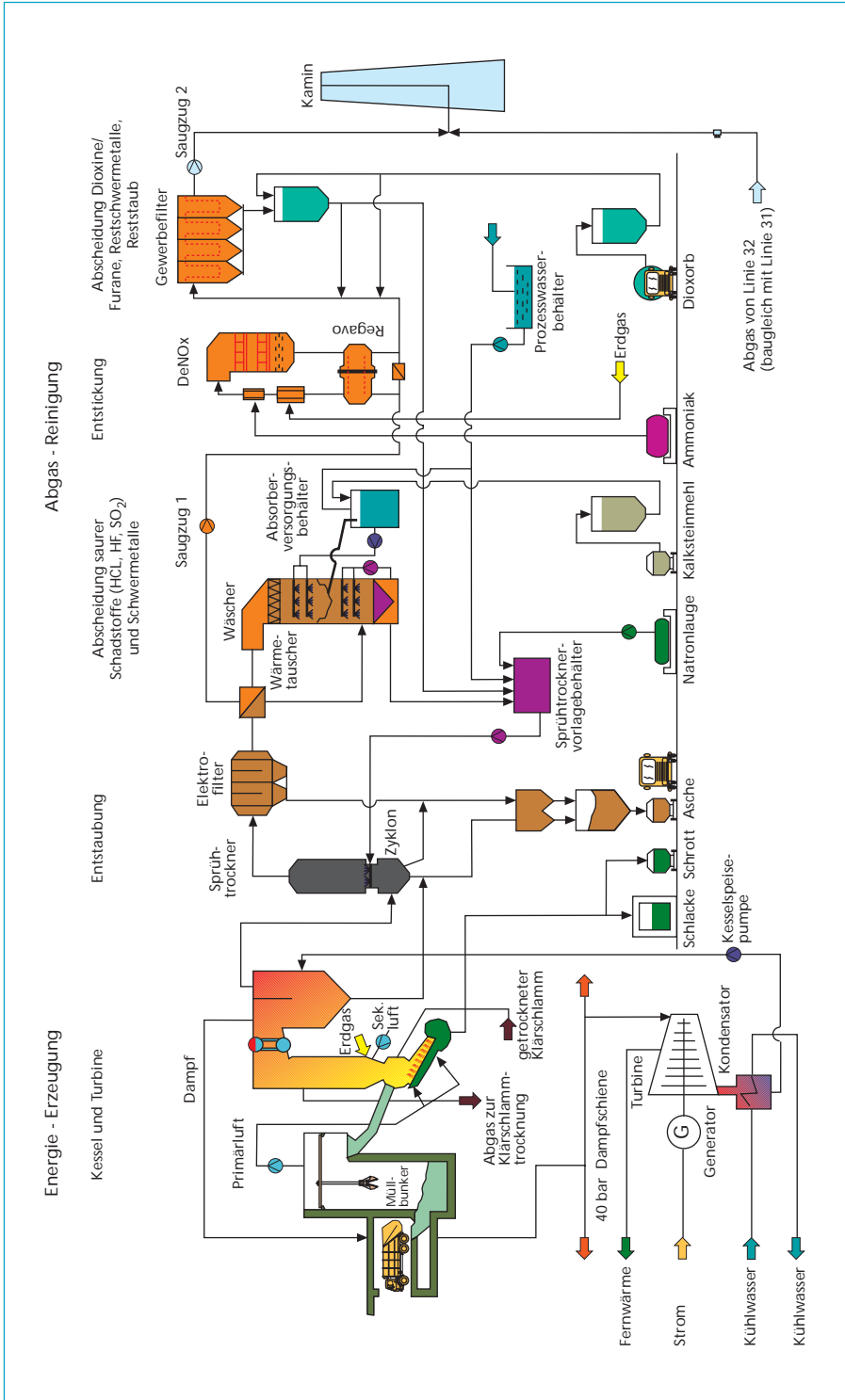


Bild 15: MHKW München-Nord

4.4. MHKW Ulm

Eine besondere Herausforderung stellten die Genehmigungswerte des Müllheizkraftwerkes Ulm dar (Bild 16, 17 und Tabelle 7). Auch hier handelt es sich um eine Anlage mit Wäschern und nachgeschaltetem Gewebefilter. Nach schrittweisem Herantasten wurden durch Versuche mit einem Adsorbens aus Kalkhydrat, sulfidisch dotierten Tonmineralen und 10 % Aktivkohle die deutlich reduzierten Genehmigungswerte von $< 2 \text{ mg HCl}$, $< 5 \text{ mg SO}_x$ und $\ll 10 \text{ } \mu\text{g Hg/Nm}^3$ sicher und inzwischen seit beinahe drei Jahren deutlich unterschritten. Die Quecksilberreingaskonzentrationen liegen sogar nur um etwa $1 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$.



Bild 16: MHKW Ulm

Tabelle 7: Messergebnisse – MHKW Ulm

Kont. Messungen	Einheit	gesetzl. Grenzwert nach 17. BImSchV	genehm. Grenzwert	Emissionswert 2003	
				mg (μg)/Nm ³	in % des GW
Staub	mg/Nm ³	10	10	< 0,50	< 5,0
HCl	mg/Nm ³	10	2	0,88	43,8
NH ₃	mg/Nm ³	–	5	1,57	31,3
CO	mg/Nm ³	50	50	20,68	41,4
SO ₂	mg/Nm ³	50	5	3,27	65,3
NO _x	mg/Nm ³	200	70	67,83	96,9
Hg	$\mu\text{g/Nm}^3$	50	10	0,95	9,5
Cges	mg/Nm ³	10	5	0,14	2,7
Einzelmessung	Einheit			Emissionswert 2003	
HF	mg/Nm ³	1	0,1	< 0,010	
$\Sigma \text{ Cd + Ti}$	$\mu\text{g/Nm}^3$	50	10	< 0,003	
$\Sigma \text{ Schwermetalle}$	mg/Nm ³	0,5	0,1	0,0225	
Dioxine/Furane	ng TE/Nm ³	0,1	0,1	0,0003	

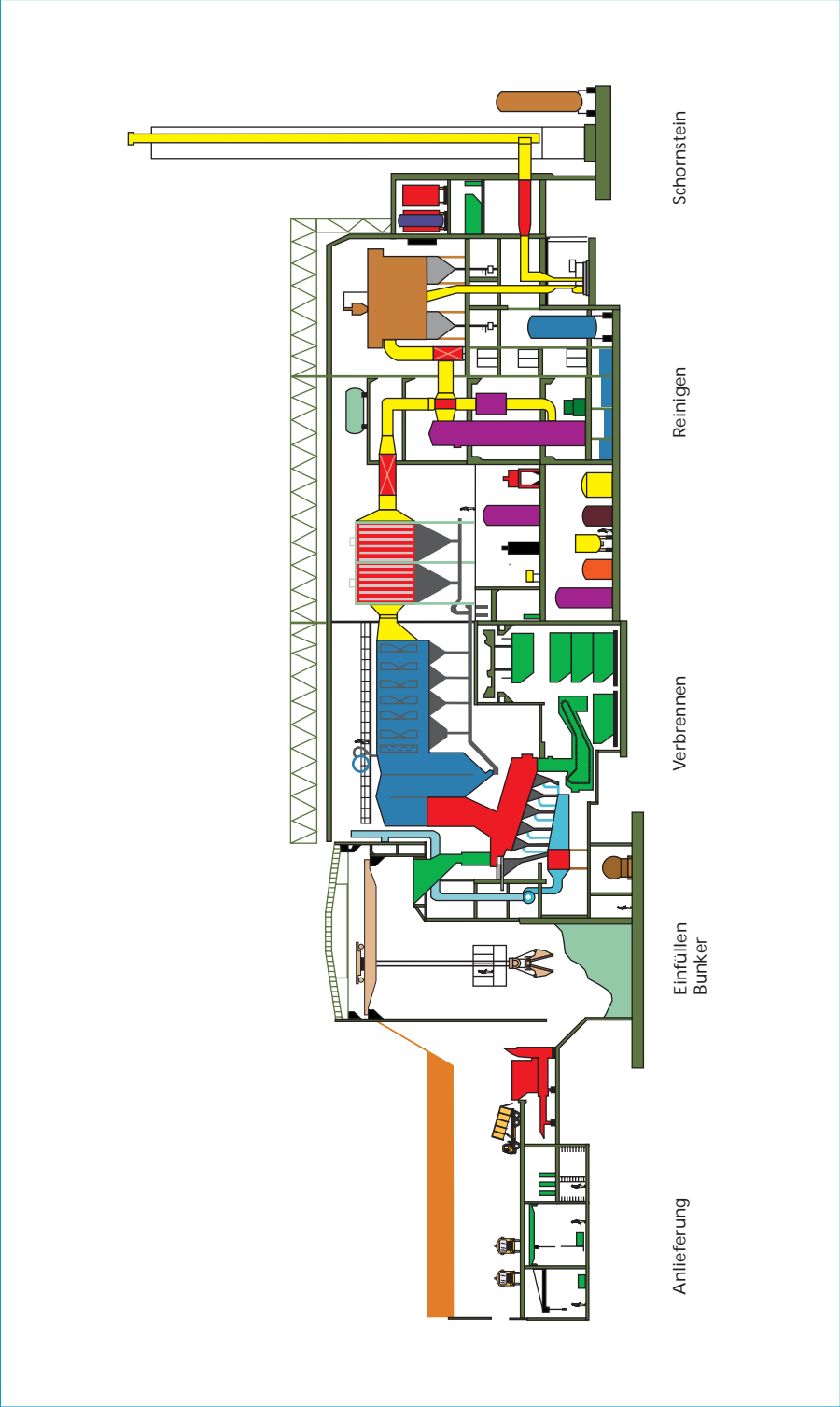


Bild 17: MHKW Ulm

In aller Regel sind die Grenzwerte für die organischen Verunreinigungen mit weniger Aufwand einzuhalten als die heutzutage meist gewünschten äußerst niedrigen Quecksilberrestkonzentrationen. Unabhängig von den Grenzwerten der 17. BImSchV werden in den letzten Jahren von den Betreibern oft Grenzwerte < 10 oder $< 6 \mu\text{g Hg/Nm}^3$ gefordert. Demzufolge wurden oder werden die Mischadsorbentien den neuen Anforderungen angepasst.

5. Adsorptionsraten verschiedener Adsorbentien

Zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit verschiedener Adsorbentien wurden die Adsorptionsraten verschiedener Kohlen, Zeolithe und Tonminerale untersucht. Es wurde eine einheitliche, mit dem Messinstitut abgesprochene Standardmethode für die Untersuchung angewendet, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Dazu wurden mit einer Standardmethode 1,5 g Adsorbens bei 200 °C, um Kondensationseffekte auszuschließen, gegen einen PCDD/F-Standard gemessen. Die von der jeweiligen Materialprobe adsorbierte Dioxin/Furanmenge wird als prozentuale Adsorptionsrate ausgedrückt. Tabelle 8 zeigt, dass erwartungsgemäß Aktivkohle und Herdofenkoks am besten adsorbieren.

Tabelle 8: 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

Gefolgt werden sie von den Tonmineralen, bei denen die besten Vorkommen ebenfalls etwa 98,2 bis 99,4 % der Dioxine und Furane adsorbieren. Etwas enttäuschend haben im Vergleich die Zeolithe abgeschnitten. Weitere Eigenschaften der Adsorbentien sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die größte spezifische Oberfläche und das größte Porenvolumen zeigt die Aktivkohle. Der Vorteil der Tonminerale besteht in ihrer Unbrennbarkeit; wobei nachweislich auch Tonminerale mit geringen Anteilen an Aktivkohle bei Temperaturen von 130 bis 200 °C nicht zum Glimmen oder Brennen neigen.

Bekanntlich adsorbieren die kohlenstoffhaltigen Adsorbentien Schadstoffe in den Poren ihrer Kristallgitter. Deshalb kann bei den Kohlen ihre Adsorptionsfähigkeit auch an der spezifischen Oberfläche, gemessen nach BET, oder an der Jodzahl eingeordnet werden. Im Gegensatz dazu besitzen die Tonminerale ein sogenanntes Schichtengitter. Die Schadstoffe werden zwischen die Schichten stabil eingelagert.

Tabelle 9: Eigenschaften von Adsorbentien

	Einheit	Tonminerale	Herdofenkoks	Aktivkohle
Dichte	g/cm ³	2,6	1,8	2
Schüttdichte	g/cm ³	0,6 – 0,8	0,45	0,5
Spezifische 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
Selbstentzündungstemperatur	°C	–	190 – 250	220 – 280
Untere Explosionsgrenze (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.entzündungsenergie (20 °C) (200 °C)	KJ	nicht relevant	0,1 – 1 0,01 – 0,05	5 – 10 0,1 – 1

5.1. Struktur der Tonminerale

Tonminerale gibt es als so genannte Zweischicht-, Dreischicht- oder Vierschicht-Tonminerale; in der Regel werden Dreischicht-Minerale eingesetzt. Die Struktur der Dreischicht-Minerale zeigen die Bilder 18 und 19. Jede einzelne Schicht des Dreischicht-Mineral setzt sich aus je einer Tetraeder-(SiO₄)-, einer Oktaeder-(AlO₄)- und wiederum einer Tetraeder-(SiO₄)-Schicht zusammen. Dabei liegen die Siliciumionen in einer Tetraederschicht jeweils in den Mittelpunkten der Tetraeder. An den vier Eckpunkten liegen die Sauerstoffatome. Die Aluminiumionen liegen in einer Oktaederschicht. Die Oktaeder um die Aluminiumionen werden von Sauerstoff- und Hydroxidionen gebildet. Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffionen zu Schichten verknüpft und zwar so, dass die freien Spitzen der Tetraeder in eine Richtung weisen. In der Ebene (Bild 19) sind die Tetraeder zu einem Netzwerk aus Sechser-Ringen verbunden, wie im Bauplan der silikatischen Tonminerale schön zu sehen ist. Die Sauerstoffionen der Tetraeder-Spitzen gehören gleichzeitig den Sauerstoffoktaedern an.

Alle Sauerstoffionen der Oktaederschicht, die nicht gleichzeitig zu einem SiO₄-Tetraeder gehören, haben ein Proton gebunden, es liegen also Hydroxidionen (OH⁻) in der Struktur vor. Die Dreischichtminerale bestehen aus zwei Tetraederschichten, die über die Kationen einer Oktaederzwichenschicht elektrostatisch vernetzt sind. Der Basisabstand zur nächsten identischen Schicht beträgt etwa 10 bis 20 Å.

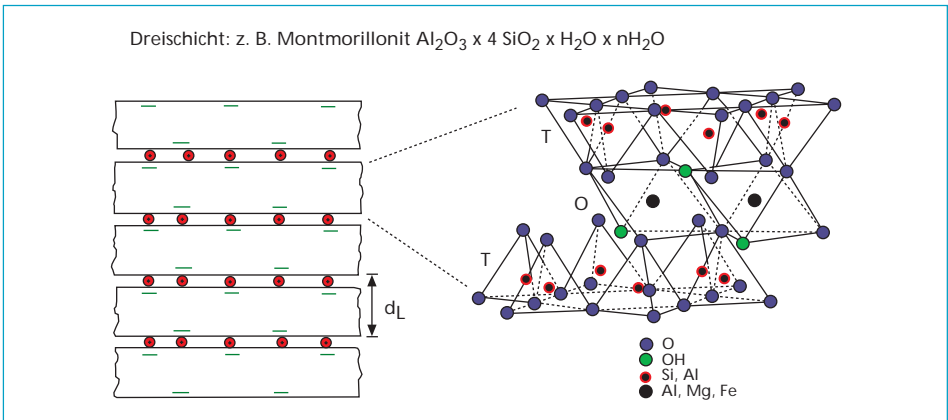


Bild 18: Struktur der Dreischichtminerale

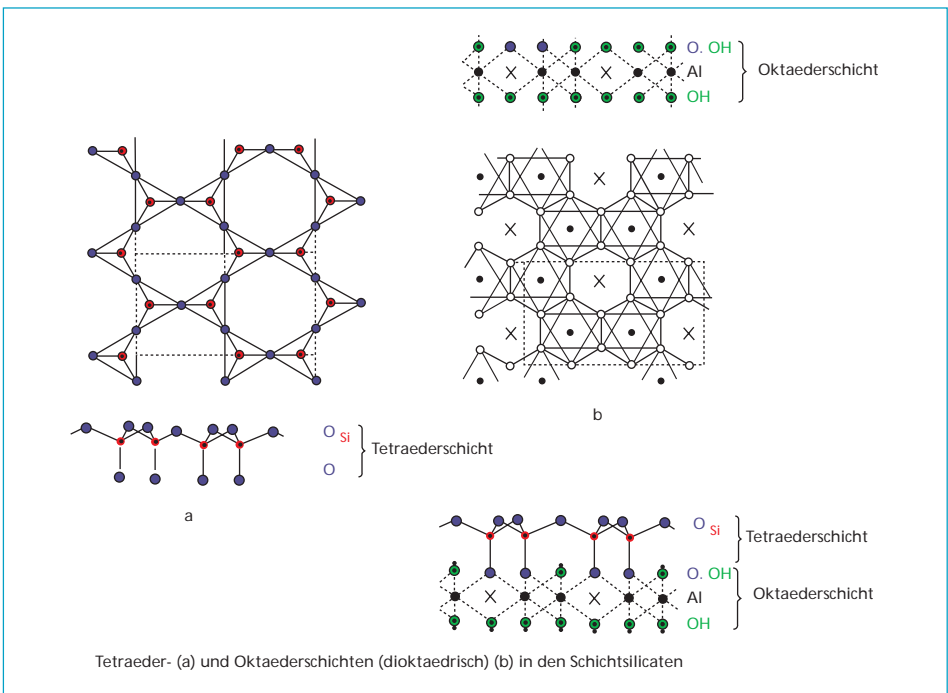


Bild 19: Bauplan der silicatischen Tonminerale

Die Schichtabstände von Tonmineralen und ihr Adsorptionsverhalten können durch Chemikalien, z.B. durch die Behandlung mit Säuren oder durch Umsetzung mit quaternären Ammoniumverbindungen verändert werden [2].

Tonminerale gehören überwiegend zu den Phyllosilikaten und nur in einigen Fällen zu den Bandsilikaten. Die kleinen, plättchenförmigen Tonteilchen haben häufig einen Durchmesser $< 2 \text{ nm}$ [1].

Bild 20 gibt die Struktur und die Zählweise der Dioxine und Furane, die den Namen des Dioxins oder Furans nach den Stellungen der Chlor- bzw. Bromatome angibt, wieder. Die Molekülgrößen der Dioxine und Furane liegen im Bereich von etwa 10 bis 15 Å, sie passen also sehr gut in die Schichten der Tonminerale.

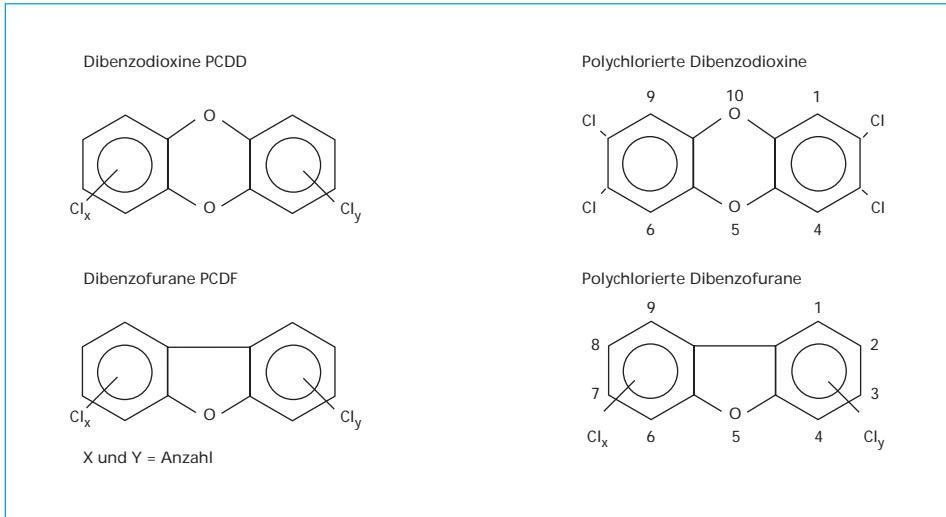


Bild 20: Struktur und Zählweise der Dioxine/Furane

5.2. Möglichkeiten zur Quecksilberbindung

Am Schwierigsten abzuscheiden ist das leicht flüchtige Quecksilber, da es in verschiedenen Modifikationen auftritt [5, 3]. Neben der Adsorption an Aktivkohlen, Herdofenkoks oder Tonminerale ist natürlich auch die chemische Bindung möglich und wichtig. Tabelle 10 zeigt verschiedene Möglichkeiten. Es werden bis zu drei verschiedene Sulfide und Aktivkohle eingesetzt, um sehr niedrige Hg-Restkonzentrationen erzielen zu können [6].

Tabelle 10: Möglichkeiten zur Hg-Bindung bei $T < 200\text{ °C}$

Adsorptiv	mit Aktivkohle, Herdofenkoks, Tonmineralen	
Mit Sulfiden	$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$\rightarrow \text{HgS}$
Mit TMT 15	$3 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{Na}_3$	$\rightarrow \text{Hg}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2 + 6 \text{Na}^+$
Mit Dithiocarbamat	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{R-SNa}$	$\rightarrow (\text{R-S})_2\text{Hg} + 2 \text{Na}^+$
Mit Jod	$\text{Hg}^0 + \text{J}_2$	$\rightarrow \text{HgJ}_2$
Mit Kaliumjodid	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{KJ}$	$\rightarrow \text{HgJ}_2 + 2 \text{K}^+$
Mit SO_2	$\text{Hg}^0 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{HgSO}_4$
Mit H_2SO_4	$\text{Hg}^0 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{H}_2$

6. Zusammenfassung

Zur Minimierung der Schadstoffe aus Verbrennungsanlagen haben sich Gewebefilter mit Filterhilfsschicht seit Jahren bewährt. Die Rezirkulation von Adsorbentien führt zu verringertem Verbrauch und niedrigeren Kosten. Die Filterschläuche haben Standzeiten von 10 ± 3 Jahren erreicht. Die Abpulssysteme sind optimiert worden – teilweise wird sogar mit Niederdrucksystemen abgepulst. Damit steht eine einfache, preiswerte Verfahrenstechnik für die weitgehende Abgasreinigung zur Verfügung. Über Adsorbens und Filterhilfsschicht können die gewünschten Reingaswerte eingestellt werden.

Als Empfehlung dazu ist festzuhalten:

Ein gut ausgelegter Gewebefilter mit Additividosierung und Rezirkulation ist ein äußerst flexibler Reaktor. Er muss nur als solcher akzeptiert und betrieben werden. Als wichtigste Parameter für ein Gewebefilter müssen bei der Auslegung folgende Punkte berücksichtigt werden: Gleichmäßige Verteilung des Mischadsorbens auf alle Filterkammern, das Adsorbens, das Schlauchmaterial, eine ausreichend dicke Filterhilfsschicht aus Adsorbens, ein richtig eingestellter Differenzdruck, Temperatur, Feuchte und Rezirkulatmenge.

Die konditionierte Trockensorption mit vorgeschalteter, teilweiser Staubabscheidung setzt sich als besonders wirtschaftliches Verfahren bei Neubauten zunehmend durch. Das gilt insbesondere auch für das europäische Ausland. Die Rückstände sind Untertagedeponien zugeordnet. Dabei müssen in Frankreich Rückstände aus der Trockensorption mit Natriumbicarbonat vor der Verbringung stabilisiert werden [7].

Es werden auch seitens der Anlagenbetreiber zunehmend, besonders für Quecksilber, deutlich niedrigere Restemissionen gefordert als bisher vom Gesetzgeber vorgegeben. Dieser Trend wird ebenfalls teilweise vom europäischen Ausland übernommen.

7. Literatur

- [1] Jasmund K., Lagaly G.: Tonminerale und Tone. Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1993
- [2] Kohler E. Dr., Ehrlicher U., Ustrich E.: Mineralogische Untersuchungen an Abdichtungsmaterialien. Müll und Abfall, Beiheft Nr. 24, 1986, S. 69-79
- [3] Mesek K.-P., Riemann K.-A.: Möglichkeiten der Abscheidung von Quecksilber nach einer thermischen Abfallbehandlung. WLB Wasser, Luft und Boden, Juni 1997, S. 66-69
- [4] Metschke J. Dr.: Grundlagen der trockenen und quasi-trockenen Rauchgasreinigungsverfahren. Regensburger Fachtagung, 13./14.06.2006
- [5] Paur H.-R., Braun H., Büchele H.: Messung und Abscheidung von Quecksilber bei der thermischen Abfallbehandlung. BWK/TÜ/Umwelt-Special, Oktober 1995, S. 47-51
- [6] Schuster G.: Abscheidung von Dioxinen, Furanen und Quecksilber mit kohlenstofffreien Adsorbentien. VDI-Seminar 43-50-12, München, 14./15.09.2000
- [7] Schwartz P.: Erfahrungen mit Natriumbicarbonat und Kalkhydrat bei der Abgasreinigung einer Sondermüllverbrennungsanlage. Regensburger Fachtagung, 13./14.06.2006