

## **Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren**

**5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008**

**Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten**

---

Die Ökonomie von Verbrennungsanlagen für Müll-, Holz- und Ersatzbrennstoffe wird wesentlich von den Bau- und Kapitalkosten und von den Betriebskosten bestimmt (Folie 3). Bau- und Betriebskosten hängen maßgeblich von der Wahl des Verfahrens ab (Folie 4). Bei den Baukosten dominieren die Kosten für Verbrennungsrost, Kessel und Abgasreinigung. So verursacht eine nasse Abgasreinigung mit Wäschern und der zugehörigen Infrastruktur deutlich höhere Baukosten als eine konditionierte Trockensorption. Ein Katalysator für die Entstickung ist drei- bis viermal so teuer wie eine SNCR. Bei den Betriebskosten fallen, optimale Energienutzung vorausgesetzt, die Kosten für die Instandhaltung und das Betriebspersonal sowie die Kosten für die Absorbentien und die Entsorgung der Reststoffe am stärksten ins Gewicht.

In Folie 5 sehen Sie, dass eine Verbrennungsanlage mit einer nassen Abgasreinigung und einem zusätzlichen Katalysator erfahrungsgemäß zwar eine hervorragende Abgasreinigung gewährleistet, aber im Vergleich zu den wenigen Aggregaten für eine konditionierte Trockensorption in der Anschaffung doch wesentlich teurer sein muss. Der Betrieb einer Nasswäsche mit vielen verschleißanfälligen Pumpen, Düsen und Armaturen ist kontroll- und wartungsaufwändig und erfordert dementsprechendes Personal. Dazu kommen der Betrieb einer Abwasserbehandlung inkl. der Abwasserrückführung und ein erheblicher Verbrauch an teurer Natronlauge für die Abscheidung von  $\text{SO}_2$ .

Im Gegensatz dazu entscheiden bei der sogenannten konditionierten Trockensorption die Wahl des Absorptionsmittels und die Entsorgungskosten über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Bei Einsatz von Natriumbicarbonat fallen wesentlich höhere Verbrauchsmengen und der höhere Preis für das Adsorbens ins Gewicht. Andererseits fallen bei Einsatz von Natriumbicarbonat etwa 20 % weniger Rückstände an, weil das durch Chlorid und  $\text{SO}_x$  verdrängte  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre abgegeben wird.

Bei Einsatz von Kalkhydrat wird trotz etwas höherem stöchiometrischem Einsatz deutlich weniger Adsorbens verbraucht. Auch der Einstandspreis für das Kalkhydrat ist deutlich niedriger als für Natriumbicarbonat. Nachteilig sind ein ca. 20 % höherer Reststoffanfall und bei Anlagen mit Katalysator ist ein etwas größerer Wärmetauscher erforderlich als bei Natriumbicarbonat.

Eine Optimierungsmöglichkeit für die konditionierte Trockensorption (Folie 6) ist die Wiederaufheizung der Abgase vor dem Katalysator mit der vor dem Gewebefilter gewonnenen Energie bei verminderter Wassereindüsung. Noch wirtschaftlicher ist eine Entstickung mit SNCR auf  $< 100 \text{ mg NO}_x/\text{Nm}^3$  (Folie 7) und eine Konditionierung mit Verdampfungskühler, PTU-Verfahren oder CDAS-Verfahren (Folie 8). Folie 9 zeigt die Mehrstoffdüse des PTU-Verfahrens der Fa. etc.a, Lich, wie sie im MHKW Ludwigshafen im Einsatz ist. Folie 10 zeigt den CDAS-Reaktor im MKW Schwandorf. Beide Anlagen arbeiten mit Stöchiometrien um oder sogar  $< 1,6$  mit Kalk- bzw. Dioxorb<sup>®</sup>-Produkten.

Außer der ökonomischen Seite, ist zusätzlich die ökologische Seite bei Einsatz der Absorbentien Natriumbicarbonat bzw. Kalkhydrat zu beachten.

## **Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren**

**5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008**

**Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten**

---

Bau-, Kapital- und Betriebskosten müssen für jeden Standort und die zu verwertende Reststoffart und Reststoffmenge kalkuliert werden. Wird zur Reinigung der Abgase eine konditionierte Trockensorption gewählt, dann können die Kosten für das jeweilige Absorbens und die zugehörigen Verwertungskosten für die Rückstände relativ genau vorausberechnet und kalkuliert werden. Als Bezugsgröße eignet sich eine Kostenbetrachtung in €/t Müll.

Da die chemischen Reaktionen für die Abscheidung der sauren Schadstoffe mit Kalkhydrat bzw. mit Natriumbicarbonat bekannt sind (Folie 11), muss nur noch die chemische/mineralische Zusammensetzung der Rückstände untersucht werden, um eine entsprechende Kostenrechnung durchführen zu können. Die zusätzlich anfallende Flugaschemenge von ca. 20 kg/t Müll fällt unabhängig vom verwendeten Absorbens in jeder Müllverbrennungsanlage in gleicher Menge an. Sie wird meist gemeinsam mit dem Rückstand aus der Abgasreinigung verwertet.

Bei Einsatz von Natriumhydrogencarbonat in der Abgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen fallen im Rückstand ein Gemisch aus Natriumchlorid, Natriumsulfat, Calciumsulfat und wenig Natriumfluorid an. Das CO<sub>2</sub> aus dem Natriumbicarbonat wird also gegen die sauren Schadstoffe ausgetauscht und die schwache Säure CO<sub>2</sub> entweicht gasförmig in die Luft.

Beim Einsatz von Kalkhydrat ist dagegen die chemische/mineralische Zusammensetzung der Rückstände noch nicht endgültig geklärt, aus diesem Grund haben wir eine ganze Reihe von Untersuchungen angestellt bzw. durchführen lassen. Dazu wurden mehrere Rückstände aus der konditionierten Trockensorption analysiert und zusätzlich haben wir qualitative und quantitative Diffraktrometeruntersuchungen dieser Rückstände in Auftrag gegeben. Zum Vergleich wurde ein Rückstand aus einer Sprühabsorption ohne Rezirkulation dem selben Analysenaufwand unterzogen.

Die Phasenanalysen (Folie 12) aus dem Diffraktrometer zeigen Folgendes:

1. Der amorphe Anteil, = nicht kristalliner Anteil, der mit dem Diffraktrometer nicht gefunden werden kann, ist mit ca. 49 - 54 % sehr hoch.
2. Der Anteil an Calciumcarbonat bei Rückständen aus der konditionierten Trockensorption wird mit ca. 11 - 13 % bestimmt.
3. Sogenanntes Calciumhydroxichlorid (CaClOH) wird bei der konditionierten Trockensorption mit etwa 5 - 11 % in den Rückständen gefunden.
4. Calciumsulfat oder Anhydrit wird nur mit etwa 2 % gefunden, d. h., es ist mehrheitlich amorph. Der Anteil an Kalkhydrat wird nur mit etwa 1,5 - 1,8 % gefunden, d. h., auch dieser Anteil ist mehrheitlich amorph. Der Rückstand aus dem Sprühtrockner ohne Rezirkulation enthält noch wesentlich mehr Kalkhydrat.
5. Natriumchlorid wird mit etwa 3,8 - 5,7 % gefunden und Calciumchlorid in Konzentrationen um etwa 2 %, muss also auch größtenteils röntgenamorph vorliegen.
6. Vorgenannte Rückstände enthielten gemäß chemischer Analyse 17,3 - 23,8 % Chlorid. Zu erwähnen ist, dass die Genauigkeitsangabe der Phasenanalyse mit  $\pm x$  % angesichts eines amorphen Anteils, der mehr als die Hälfte der Masse ausmacht, nur eine relative Genauigkeit für den gefundenen kristallinen Anteil darstellen kann. Obwohl nur der kristalline Anteil der Rückstandsproben mit dem Diffraktrometer bestimmt werden kann, gibt sie interessante Hinweise auf die Mineralogie.

## Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren

5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008

Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten

---

Die chemische Analyse der selben Rückstände (Folie 13) ist natürlich genauer, weil hier die gesamte Masse der Rückstände erfasst wird. Die Analyse zeigt im Vergleich zur Phasenanalyse etwas höhere Konzentrationen an Natrium- und Kaliumchlorid im Rückstand und insbesondere mit ca. 9 - 11 % wesentlich höhere Anteile an Calciumsulfat, Anhydrit. Die Anteile an Calciumcarbonat liegen üblicherweise zwischen etwa 18 und 24 %. Der Kalkhydratanteil liegt bei Rückständen aus der konditionierten Trockensorption etwa zwischen 5 und 12 % und kann bei einem Sprühtrockner ohne Rezirkulat bei ca. 32 % liegen.

Das Chlorid, welches nicht an Alkali gebunden ist, wurde dem Calcium zugeordnet und wie nachher noch gezeigt wird, zu 20 % als Calciumhydroxichlorid und zu 80 % als wasserfreies Calciumchlorid berechnet. Es wurden ca. 7 - 9 % Calciumhydroxichlorid und ca. 17 - 21 %  $\text{CaCl}_2$  gefunden.

Folie 14 zeigt die zweite Hälfte der chemischen Analyse. Hier ist besonders auf die geringe Feuchtigkeit von 1,5 - 2,7 % in den Rückständen hinzuweisen. Die hohen  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen zeigen auf, dass mehr als 10 % wasserfreies Calciumsulfat (Anhydrit) enthalten ist. Die nächste Folie zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe S 506 (Folie 15). Da von den Calciumchloriden offenbar nur das Calciumhydroxichlorid kristallisiert und damit in der Phasenanalyse gefunden wird, muss das restliche Chlorid dem  $\text{CaCl}_2$  zugerechnet werden.

Um nun festzustellen, ob das  $\text{CaCl}_2$  wasserfrei oder mit zwei Kristallwasser anfällt, höher hydratisierte Calciumchloride wären bei 140 °C nicht mehr stabil, haben wir im Chemikalienhandel  $\text{CaCl}_2$  mit 2  $\text{H}_2\text{O}$  gekauft und untersucht, bis zu welchen Temperaturen  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  stabil ist.

Dazu muss noch erwähnt werden (Folie 16), dass beim Trocknen von Rückständen aus der Abgasreinigung nur sehr geringe Konzentrationen an Feuchte von ca. 1,5 - 2,7 % gefunden wurden. Diese niedrigen Wasserkonzentrationen sind seit Jahren unverändert in diesem Bereich.

Erhitzt man die Rückstände weiter, z. B. bis 300 °C, dann werden zwischen 105 °C und 300 °C lediglich ca. 1,4 - 2,1 % mehr  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden! Das heißt, für den Anteil an Ca-Hydroxichlorid in den Rückständen steht nur wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen des gekauften  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  zeigte zunächst (Folie 17), dass bei 200,1 °C ein Masseverlust von 25,4 % eingetreten ist. Dieser setzt sich zusammen aus 24,5 % theoretisch enthaltenem Kristallwasser und ca. 1 % Feuchte. Anhand der Kurve ist zu erkennen, dass der Beginn der Kristallwasserabgabe eine Weile verzögert ist. Betrachtet man die Kurve über die Zeit, so sieht man, dass etwa 23 Minuten verbraucht werden, bis das Kristallwasser abgeschieden ist und dass die Abscheidung erst nach etwa 18 Minuten beginnt (Folie 18).

Aus diesem Grund wurden weitere thermogravimetrische Analysen in Auftrag gegeben mit einer Aufheizgeschwindigkeit von lediglich 1° K/min. Die Kurve (Folie 19) zeigt, dass bei der ersten Kurve eine sogenannte Rechtsverschiebung stattgefunden hat, die 200,1 °C als falsche Temperatur für die Abgabe des gesamten Kristallwassers angibt. Diese Rechtsverschiebung ist für verschiedene Produkte durchaus bekannt, allerdings nicht in der Größenordnung wie Kurve 1 und Kurve 3 zeigen. Letztere zeigt, dass bei ca. 129,3 °C bereits ein Großteil des Kristallwassers von

## Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren

5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008

Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten

---

$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  reinst abgegeben wird und bei ca. 157,2 °C 24,1 %, also fast die theoretische Kristallwassermenge von 24,5 %, abgegeben wird.

Dieser Temperaturbereich kommt schon wesentlich näher an die Temperaturbereiche, die bei der Ermittlung der kritischen Temperatur für das System  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$  im Trockenschrank gefunden werden. Die Tabelle (Folie 20) zeigt, dass bei Erhitzen auf 110 °C in zwei Stunden nur 12,8 % des Kristallwassers abgegeben werden und erst nach 19 Stunden bei 110 °C die gesamte Kristallwassermenge abgegeben worden ist. Wird auf höhere Temperaturen erhitzt, so sieht man, dass beim Erhitzen auf 130 °C nach zwei Stunden bereits 21,8 % des Kristallwassers und bereits nach vier Stunden die gesamte Kristallwassermenge abgegeben worden ist. Bei 140 °C sind die 24,5 % Kristallwasser bereits innerhalb der üblichen Analysenzeit abgegeben. Da die Rückstände in Form einer Filterhilfsschicht in der Regel sechs und mehr Stunden bei Temperaturen von ca. 140 °C im Gewebefilter verweilen, ehe sie abgepulst und ausgetragen werden, kann aus der thermogravimetrischen Analyse und den vielen Trocknungsversuchen geschlossen werden, dass das Calciumchlorid bei ca. 140 °C im Gewebefilter zumindest zunächst als  $\text{CaCl}_2$  ohne Kristallwasser anfällt. Erst auf dem Weg in das Reststoffsilo, bei Luftzutritt und starker Abkühlung, kann es etwas Feuchte aufnehmen. Wie wir aus der Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Trocknungsmittel im Labor wissen, erfolgt die Wasseraufnahme aber sehr langsam. Außerdem sind die  $\text{CaCl}_2$ -Partikel von vielen anderen Partikeln wie  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc. umgeben. Das heißt, Feuchte kommt nicht so leicht an das  $\text{CaCl}_2$  heran. Dennoch wird das Calciumchlorid in den Rückständen, zumindest an der Oberfläche der Schüttschicht, im Reststoffsilo etwas Kristallwasser aufnehmen. Mehrjährige Analysen von Reststoffen zeigen Restfeuchtegehalte von lediglich 2 - 4 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Selbst bei Erhitzen auf 300 °C wird nicht mehr gefunden - läge das  $\text{CaCl}_2$  als Dihydrat vor, müsste hier wesentlich mehr  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben werden, da es sein gesamtes Kristallwasser verlieren würde.

Dass die Feuchteaufnahme sehr langsam ist, bestätigen auch die Aussagen von Betriebsleitern, dass es mehrere Tage dauert, bevor beim Abfahren die Filterhilfsschicht des Gewebefilters in Folge von Wasseraufnahme zu schwitzen und zu fließen beginnt.

Anhand dieser Untersuchungen wurden folgende Rechengrundlagen für den Kostenblock Absorbens + Verwertung der Reststoffe je Tonne Müll festgelegt (Folie 21). Für ein Normheizkraftwerk mit 5.000  $\text{Nm}^3$  Abgas/t Müll, 1.500 mg Chlorid/ $\text{Nm}^3$ , 400 mg  $\text{SO}_2/\text{Nm}^3$  und 10 mg Fluorid/ $\text{Nm}^3$  werden die Kosten für Absorbens und Verwertung der Reststoffe berechnet. Berücksichtigt wird eine Wirksubstanz der Kalkprodukte von 95 % und Natriumhydrogencarbonat von 98 %. Die Preise für Absorbens und die Verwertungspreise werden jeweils inklusive ca. 100 km Transportentfernung angesetzt. Die Verwertungskosten mit jeweils 0,13 €/kg Rückstand. Für die Reaktionsprodukte wird gerechnet bei den Kalkprodukten mit 80 % wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  und 20 %  $\text{CaClOH}$ , Calciumhydroxichlorid, aus  $\text{SO}_x$ : 1/3  $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$  und 2/3  $\text{CaSO}_4$ , Anhydrit, aus Fluorid fällt Calcium  $\text{CaF}_2$  an und der überstöchiometrische Anteil als Kalkhydrat (Folie 22).

## **Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren**

**5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008**

**Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten**

---

Mit 20 % CaClOH ist dessen Anteil in Rückständen mehr als ausreichend gewürdigt. Für NaHCO<sub>3</sub> wird folgende Rückstandszusammensetzung angenommen: Natriumchlorid, aus SO<sub>x</sub> entsteht ca. 1/3 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und 2/3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie Natriumfluorid aus der Reaktion mit Fluorid. Der überstöchiometrische Anteil besteht aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. Soda.

Die Kosten setzen sich gemäß Folie 23 zusammen aus dem Verbrauch an Absorbens für die Abscheidung von Cl<sup>-</sup>, SO<sub>2</sub> und Fluorid in kg/t Müll • Stöchiometrie • Preis Absorbens + entstandener Rückstand aus Zeile 1 • Verwertungspreis + dem überstöchiometrischen Anteil, der sich errechnet aus Stöchiometrie - 1 • Verbrauch Absorbens aus Zeile 1 • Molekulargewicht des überstöchiometrischen Anteiles : Molekulargewicht des Absorbens • Verwertungskosten.

Gibt man die genannten Daten in eine Excel-Datei (Folie 24) ein, kann man direkt aus der Grafik ablesen, dass die Kosten für Absorbens und Verwertung der Reststoffe bei Einsatz von Kalkhydrat und einer Stöchiometrie zwischen 1,5 und 2,0 zwischen 4,73 - 6,05 €/t Müll kostet. Bei Einsatz von Natriumbicarbonat liegen die Kosten bei einer Stöchiometrie von 1,2 - 1,5 bei 8,87 - 11,02 €/t Müll. Damit ergibt sich eine eindeutige Wirtschaftlichkeit für die konditionierte Trockensorption mit Kalkhydrat und nichtkatalytischer Entstickung.

Bei Anlagen mit Katalysator ergibt sich nach Berechnungen von Herrn Papa, Leiter des Müllheizkraftwerkes Coburg, bei Wiederaufheizung vor dem Katalysator von 140 auf 210 °C eine spezifische Aufheizleistung im Abgas/t Müll und Stunde von 0,21 MW. Bei Wiederaufheizung von 180 auf 210 °C beim Betrieb mit Natriumbicarbonat errechnet sich dementsprechend eine spezifische Aufheizleistung im Abgas/t Müll und Stunde von 0,09 MW. Umgerechnet entspräche dies einer verminderten Stromerzeugungsleistung von ca. 54 KWh/t Müll bzw. 24 KWh/t Müll. Daraus errechnen sich wiederum verminderte Stromerzeugungserlöse/t Müll von ca. 2,16 €/t Müll bei Einsatz von Kalkhydrat und ca. 0,96 €/t Müll bei Einsatz von Natriumbicarbonat. Diese Mindererlöse sind allerdings mehr theoretischer Natur, weil über z. B. Wärmeverschiebesysteme und Wärmetauscher die Energie von Δ 70 °C bzw. Δ 30 °C für die Wiederaufheizung fast vollständig zurückgewonnen und genutzt werden kann. Das heißt, dass auch bei Einsatz von Kalkhydrat fast keine Energieverluste durch die erforderliche Wiederaufheizung der Rauchgase gegenüber dem Einsatz von Natriumbicarbonat eingerechnet werden muss (s. Anhang).

### **Ökologische Betrachtung:**

Für die ökologische Betrachtung der Produkte Kalkhydrat und Natriumbicarbonat sind die ökologischen Auswirkungen bei der Herstellung und bei der Verwendung auf Wasser, Luft und Boden zu betrachten, inklusive der Energieverbräuche und sich daraus ergebender Belastungen, z. B. CO<sub>2</sub>-Emissionen. Letzte wurden berechnet mit dem CO<sub>2</sub>-Faktor (CO<sub>2</sub> / Nettostromerzeugung) in kg CO<sub>2</sub>/KWh = 0,770427. Dies entspricht einem Mittellastmix der öffentlichen Elektrizitätserzeugung Deutschlands 1998.

Die Herstellung von Kalkhydrat umfasst im Wesentlichen folgende Schritte: Bohren, Sprengen, Brechen, Klassieren, Brennen, Mahlen und Löschen sowie dazwischen der jeweilige mechanische oder elektrische Aufwand für die Förderung.

## Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren

5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008

Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten

---

Wesentlich aufwändiger ist die Herstellung von Natriumhydrogencarbonat: In einem mehrstufigen Prozess wird es nach dem sogenannten Solvay-Verfahren aus Kochsalz, NaCl, hergestellt. Das für die Umsetzung erforderliche CO<sub>2</sub> und die für die Ammoniakrückgewinnung erforderliche Kalkmilch werden in einem werkseigenen Kalkofen hergestellt. Da die direkte Reaktion zwischen Natriumchlorid und CO<sub>2</sub> nicht möglich ist, muss der Umweg über Ammoniumhydrogencarbonat gegangen werden. Der dazu erforderliche Ammoniak wird über mehrere Verfahrensschritte zurückgewonnen und größtenteils im Kreislauf gehalten. Eine ausführliche Verfahrensbeschreibung findet sich in Winnacker/Küchler, chemische Technologie, 4. Auflage. Die dort angegebenen ökologischen Belastungen bei der Herstellung je einer Tonne Soda wurden für nachfolgende Folien umgerechnet auf Natriumbicarbonat.

Die ökologischen Daten für die Herstellung und Verwendung von Kalkhydrat wurden aus Scholz et. al. entnommen.

Vergleicht man die Emissionen (Folie 25) bei der Herstellung jeweils einer Tonne Natriumbicarbonat bzw. Kalkhydrat, so fällt auf, dass bei der Herstellung von Natriumbicarbonat etwa die 2,5-fache Energiemenge je Tonne Produkt erforderlich ist. Weiterhin sind CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Herstellung bzw. durch CO<sub>2</sub>-Verluste beim Solvay-Verfahren vorhanden. Die CO<sub>2</sub>-Menge bei der Herstellung ist für Kalkhydrat natürlich wesentlich höher, da hier das CO<sub>2</sub> aus dem Calciumcarbonat für die Herstellung von CaO bzw. später Kalkhydrat ausgetrieben wird. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus Brennstoff und Energie sind aufgrund des hohen Energiebedarfes für das Solvay-Verfahren bei der Herstellung von Natriumbicarbonat 2,5 x so hoch wie bei der Herstellung von Kalkhydrat. Weiterhin fallen beim Solvay-Verfahren große Mengen an calciumchlorid- und natriumchloridhaltigem Abwasser an, das zwar neutral abgeleitet wird, aber dennoch eine riesige Salzfracht für den Vorfluter bedeutet. Das Chlorid aus dem Kochsalz wird letztendlich in den Vorfluter geleitet und gegen CO<sub>2</sub> ausgetauscht, um Natriumbicarbonat herzustellen.

Mit Hilfe dieser Daten kann man die ökologische Belastung, die bei Abscheidung von 1.000 kg Chlorid mit Natriumbicarbonat bzw. Kalkhydrat entsteht, berechnen (Folie 26). Bei einem stöchiometrischen Verbrauch von 1,2 bei Natriumbicarbonat bzw. 1,6 bei Kalkhydrat wird die 1,7-fache Menge Natriumbicarbonat gegenüber Kalkhydrat benötigt. Demzufolge ergibt sich ein enormer Energiebedarf bei der Herstellung von 19,9 - 22,8 GJ gegenüber 5,0 GJ bei der Herstellung von Kalkhydrat. Die CO<sub>2</sub>-Mengen aus Kalkbrennprozess, CO<sub>2</sub>-Verlusten und CO<sub>2</sub> aus dem Brennstoff- bzw. Energieverbrauch sind aufgrund des hohen Verbrauchs an Natriumbicarbonat hier bereits höher als die CO<sub>2</sub>-Mengen aus dem Kalkbrennprozess und der dazu erforderlichen Energie. Auch die Abwassermengen erhöhen sich entsprechend dem Verbrauch.

Bei der Reaktion mit Cl<sup>-</sup> entsteht aus dem Natriumbicarbonat wiederum Natriumchlorid als fester Rückstand und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Soda) aus dem überstöchiometrischen Natriumbicarbonat. Das bei der Herstellung von Natriumhydrogencarbonat aus Natriumchlorid eingebrachte CO<sub>2</sub> entweicht bei der Abgasreinigung in die Atmosphäre.

## **Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren**

**5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008**

**Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten**

---

Aus Kalkhydrat entsteht festes Calciumchlorid und aus dem überstöchiometrischen Anteil Kalkhydrat und Calciumcarbonat.

Die selbe Berechnung für die Abscheidung von 1.000 kg SO<sub>2</sub> fällt aufgrund des noch höheren Verbrauches an Natriumbicarbonat gegenüber der Abscheidung von Chlorid auch noch ungünstiger für Natriumbicarbonat aus (Folie 27).

Zur Vereinfachung wurden in Folie 28 Absorbensverbräuche und Reststoffmengen für das beschriebene Abgas in kg/t Müll errechnet. Diese Mengen wurden in Folie 29 aufgeteilt für den jeweiligen Absorbensmittelverbrauch für die Chlorid- und SO<sub>2</sub>-Abscheidung. Für die ökologische Betrachtung wurden jeweils die Energiebedarfe, die CO<sub>2</sub>-Emissionen und die Menge der Reststoffe und Emissionen getrennt für Chlorid und SO<sub>2</sub> berechnet und addiert. Auf diese Weise kann man detailliert die ökologischen Belastungen der Luft, des Wassers und des Bodens (durch zu deponierende Rückstände) betrachten.

### **Zusammenfassung:**

Die konditionierte Trockensorption ist sowohl von den Bau- als auch von den Betriebskosten her das wirtschaftlichste Verfahren zur Abgasreinigung, das derzeit zur Verfügung steht.

Die Betriebskosten der konditionierten Trockensorption werden, da günstige bis optimale Nutzung der Energie vorausgesetzt werden kann, von den Instandhaltungskosten und den Kosten für Absorbens und Reststoffwertung bestimmt.

Beim ökonomischen Vergleich der beiden Absorbentien sehen Sie in Folie 24, dass die Kosten für Absorbens und Verwertung der Reststoffe bei einer Stöchiometrie von 1,5 - 2 für Kalkhydrat im Bereich von 4,73 - 6,05 €/t Müll liegen. Bei Einsatz von Natriumbicarbonat und Stöchiometrien von 1,2 - 1,5 liegen diese Kosten bei 8,87 - 11,02 €/tMüll. Damit ist der Einsatz von Kalkhydrat bei der konditionierten Trockensorption eindeutig wirtschaftlicher.

Die ökologische Betrachtung geht aufgrund des aufwändigen Herstellungsverfahrens von Natriumbicarbonat und der großen Einsatzmengen für die Abscheidung von Chlorid und SO<sub>2</sub> eindeutig zu Gunsten von Kalkhydrat aus. Der vielstufige Herstellungsprozess erfordert die 3- bis 4-fache Energiemenge gegenüber der Herstellung der für die Abgasreinigung erforderlichen Kalkhydratmenge. Es müssen große Mengen chloridhaltigen Abwassers abgegeben werden, die die Salzfracht des Vorfluters erhöhen. Und es wird insbesondere aus Kalkbrennprozess, CO<sub>2</sub>-Verlusten und vor allen Dingen CO<sub>2</sub> aus Brennstoff- und Energieverbrauch die mehrfache CO<sub>2</sub>-Menge bei Verwendung von Natriumbicarbonat an die Erdatmosphäre abgegeben gegenüber der vergleichsweise geringeren Menge bei Einsatz von Kalkhydrat.

## **Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren**

**5. Potsdamer Fachtagung, 21./22.02.2008**

**Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten**

---

Ein ökologischer Vergleich am Beispiel der Abscheidung von 1.000 kg Chlorid (Folie 26) bei Stöchiometrien von 1,2 bzw. 1,6 ergibt folgendes Bild: Es werden 2.844 kg Natriumbicarbonat gegenüber 1.672 kg Kalkhydrat verbraucht. Der Energiebedarf bei der Herstellung von Natriumbicarbonat ist mehr als 4 x so hoch. Bei der Herstellung von Natriumbicarbonat entstehen ca. 2.366 kg CO<sub>2</sub> und 2.594 kg Calciumchlorid/Natriumchlorid in Form von 31 m<sup>3</sup> salzhaltigem Abwasser. Dem gegenüber stehen vergleichsmäßig bescheidene 1.455 kg CO<sub>2</sub> aus der Kalkherstellung.

Noch ungünstiger für Natriumbicarbonat gestaltet sich die Abscheidung von 1.000 kg SO<sub>2</sub>, Folie 27.

Insgesamt werden gemäß Folie 28 für das beschriebene Beispiel 17 kg Kalkhydrat oder 28,2 kg NaHCO<sub>3</sub>/t Müll verbraucht. Daraus fallen ca. 24,6 kg kalkhaltige Rückstände oder 20,2 kg natriumhaltige Rückstände plus 14,8 kg CO<sub>2</sub> aus dem Natriumbicarbonat an.

Beim ökologischen Vergleich schneidet Natriumbicarbonat geradezu vernichtend ab. Im obigen Beispiel werden, um 1.000 kg Chlorid aus einem Abgas abzuscheiden, bei der Herstellung von Natriumbicarbonat 2.594 kg Chlorid in den Vorfluter eingeleitet und bei Herstellung und Verwendung als Absorbens insgesamt 3.732 kg CO<sub>2</sub> in die Luft abgegeben! Demgegenüber stehen lediglich 1.455 kg CO<sub>2</sub> bei Einsatz von Kalkhydrat. Bei den festen Rückständen fallen, wie beschrieben, bei Einsatz von Kalkhydrat etwa 20 % mehr an.

Zusammenfassend kann ich nur feststellen, der Einsatz von Natriumbicarbonat zur Abgasreinigung schadet der Umwelt viel mehr als er nutzt.

Komplettiert wird die Abgasreinigung durch den zusätzlichen Einsatz von Adsorbentien wie Herdofenkoks, Aktivkohle oder Dioxorb<sup>®</sup>-Konzentraten. Vorteilhaft können auch gebrauchsfertige Mischprodukte, z. B. unserer Dioxorb<sup>®</sup>-Reihe, eingesetzt werden. Da gleiche Mengen an Adsorbentien eingesetzt werden, ist ihr Einsatz ökonomisch und ökologisch gleich zu bewerten, unabhängig davon, ob Natriumbicarbonat oder Kalkhydrat eingesetzt wird.

### **Literatur:**

Winnacker/Küchler: Chemische Technologie, Band 2 - anorg. Technologie I, 4. Auflage, 1982

Scholz R.; Jeschar, R.; Jennes, R.: Umweltgesichtspunkte bei der Herstellung und Anwendung von Kalkprodukten, Teil 2; ZKG Intern. Nr. 6/1995; Seite 297 - 311