

# Kalkhydrat vs. Natriumbicarbonat

Dipl.-Ing. Lutz-Peter Nethe

Vortrag auf der 4. Fachtagung Trockene Abgasreinigung  
Haus der Technik Essen 13.-14. November 2008

1. Chemische Grundoperationen
2. Darstellung der typischen Anlagenkonfigurationen
  - 2.1 Trockensorption
  - 2.2 Konditionierte Trockensorption
  - 2.3 Sonderfall Sprühsorption
3. Einflussgrößen für die Absorption saurer Abgasbestandteile
  - 3.1 Einfluss der Rauchgasfeuchte und der Rauchgastemperatur bei Kalkhydrat
  - 3.2 Einflussgrößen auf die Chemisorption mit  $\text{NaHCO}_3$  /  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
  - 3.3 Gegenüberstellung der Chemie der beiden Sorptionsverfahren
    - 3.3.1  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verfahren
    - 3.3.2  $\text{NaHCO}_3$ -Verfahren
4. Einsatz der Verfahren unter Berücksichtigung der Energieeffizienz
  - 4.1 Einbindung der Ab- und Adsorption in das Gesamtverfahrensschema einer modernen Rauchgasreinigungsanlage unter Berücksichtigung der Energieeffizienz
  - 4.2 Temperaturprofile bei Nutzung eines SCR-Katalysators
  - 4.3 Temperaturprofile bei Nutzung eines SNCR-Verfahrens
  - 4.4 Auswirkungen auf die Abscheidung anderen Schadstoffe
    - 4.4.1 Adsorption von Dioxinen und Furanen
    - 4.4.2 Adsorption von Quecksilber
5. Angaben zu Rückstandsmengen und Entsorgungswegen
  - 5.1 Konditionierte Trockensorption mit  $\text{Ca(OH)}_2$  – Reaktionen mit  $\text{SO}_x$
  - 5.2 Konditionierte Trockensorption mit  $\text{Ca(OH)}_2$  – Reaktionen mit Chlorid
  - 5.3 Trockensorption mit  $\text{NaHCO}_3$
6. Zusammenfassung
7. Literatur

# Ökologische Auswirkungen der Verwendung von Calciumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat in der Trockensorption

Hatte man zu Beginn der neunziger Jahre noch die Idee, Rauchgasreinigungen durch mehrere nacheinander geschaltete Stufen immer effektiver zu gestalten, geht der Trend heute wieder zu einfachen, aber wirkungsvollen Technologien der Rauchgasreinigung [1].

Im Zuge weiterer Grenzwertverschärfungen und des Entstehens von dezentralen kleineren Verbrennungseinheiten wird nun ein Kosten optimierter und technisch sinnvoller Weg gesucht.

Eine Lösung für dieses Problem ist der maßgeschneiderte Einsatz von Additiven (Absorbentien und Adsorbentien) in unterschiedlichen Stufen und Systemen der Rauchgasreinigung.

Der Einsatz von unterschiedlichsten Stoffen in der Rauchgasreinigung erfolgt in allen Systemen durch Zuführung eines Absorbens und/oder eines Adsorbens und bewirkt eine Kombination von chemisorptiven und adsorptiven Prozessen.

Dabei besteht für jede Stufe in der Rauchgasreinigung die Notwendigkeit, ein speziell auf die jeweiligen Anforderungen und auf die entsprechende Gaszusammensetzung abgestimmtes Ab- oder Adsorbens auszuwählen und einzusetzen oder auch eine Kombination verschiedener Ab- oder Adsorbentien auszuwählen.

## 1. Chemische Grundoperationen

Bei der Chemisorption kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen den abzuscheidenden Gaskomponenten und dem Sorbens. Folgende Gaskomponenten können entfernt werden [2]:

- Schwefelverbindungen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$
- Halogenwasserstoffe wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$
- kohlenstoffhaltige Verbindungen wie Cyanide, organische Säuren, Phenole, Formaldehyd,  $\text{CO}_2$
- Schwermetalle wie Hg

Absorbentien sind notwendig, um eine Reduzierung der sauren Schadstoffbestandteile des Rauchgases durch Chemisorption zu ermöglichen. Sowohl Calciumhydroxid, als auch Natriumhydrogencarbonat sind für einen bestimmten Einsatzfall geeignet, wobei als Kriterien für die Auswahl der Produkte neben der Konzentration der sauren Schadstoffe auch die jeweilige Rauchgastemperatur und damit die jeweilige Reaktivität - Stöchiometrie - eine Rolle spielt.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die wichtigsten Kenndaten der verschiedenen Absorbentien:

	Einheit	CaCO <sub>3</sub>	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	g/mol	100,08	56,08	74,09	84,02
<b>Schüttdichte</b>	kgldm <sup>3</sup>	1,0 - 1,3	0,9 - 1,1	0,3 - 0,5	0,85-1,1
<b>spez. Oberfläche BET</b>	m <sup>2</sup> /g	<1	1 - 3	15 - 45	-
<b>Mittlere Korngröße</b>	µm	12	12	<8	80 -100

Die Wirkungsweise der Chemisorption und auch der Adsorption hängt von der chemischen Zusammensetzung und von verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Sorbentien ab.

### Wichtige Einflussgrößen sind [3]:

- Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung
- spezifische innere Oberfläche,
- Porenvolumen und Porenradienverteilung,
- chemische Eigenschaften,
- Partikeldichte, Schüttdichte,
- prozessrelevante Eigenschaften,
- Änderung der Partikeleigenschaften infolge von Sorptionsvorgängen

Die typischen Einsatzfälle für Calciumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat in der Rauchgasreinigung liegen in Verbrennungsanlagen, insbesondere Abfallverbrennungsanlagen für Hausmüll, Biomasse, Sondermüll und Klärschlamm. In letzter Zeit ist auch bei so genannten EBS (Ersatzbrennstoff)- Anlagen der Einsatz von modernen Rauchgasreinigungsanlagen unter Nutzung von Absorbentien zu verzeichnen.

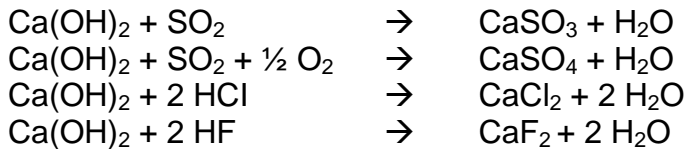
### Die betrachteten Einsatzverfahren sind in 2 Gruppen aufzuteilen:

Verfahren	Absorbentien
<b>Trockene Verfahren</b>	
Trockensorption	Ca(OH) <sub>2</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
<b>Quasitrockene Verfahren</b>	
Konditionierte Trockensorption	Ca(OH) <sub>2</sub>
Sprühsorption	CaO, Ca(OH) <sub>2</sub>

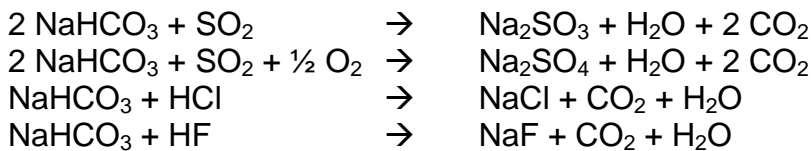
Ein Sonderfall stellt die Sprühsorption dar, in der eine Kombination beider Absorbentien möglich wäre, um nach einer trockenen Dosierung von  $\text{NaHCO}_3$  in der nassen Dosierung im Sprühabsorber  $\text{Ca(OH)}_2$  als Kalkmilch einzusetzen.

Folgende Reaktionen für die Sorptionsvorgänge laufen ab:

#### Reaktionen mit Calciumhydroxid [4]



#### Reaktionen mit Natriumhydrogencarbonat [4]



## 2. Darstellung der typischen Anlagenkonfigurationen

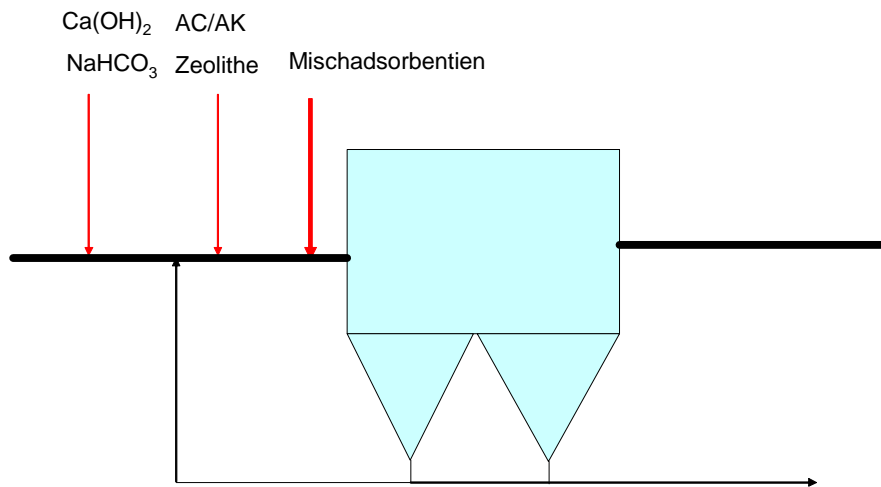
### 2.1 Trockensorption

Ein an erster Stelle der Rauchgasreinigung eingesetzter filternder Abscheider wird durch den Einsatz von Sorbentien zur Abscheidung unterschiedlichster Gasbestandteile zum Trockensorptionsreaktor, wobei hierbei die Temperatur auf maximal 220 °C begrenzt wird. [5]

Typ	Produkt	Abzuscheidende Schadstoffe
<b>Absorbentien</b>	Kalkhydrat, Natriumhydrogencarbonat	HF, HCl, $\text{SO}_2$
<b>Adsorbentien</b>	Aktivkohle, Aktivkoks, Zeolithe	Organika, Schwermetalle
<b>Mischadsorbens</b>	Kalkhydrat/AC oder AK oder Zeolithe	HF, HCl, $\text{SO}_2$ Organika, Schwermetalle

(AC = Aktivkoks    AK = Aktivkohle)

Absorbentien und Adsorbentien für die Trockensorption



Sorptionsfilter in der Trockensorption

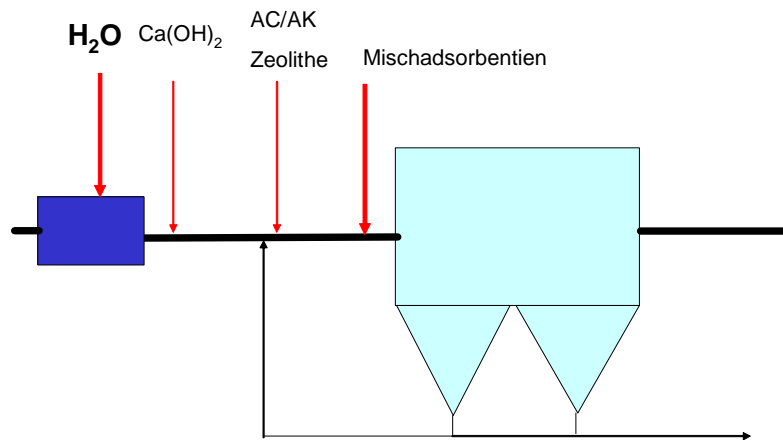
## 2.2 Konditionierte Trockensorption

Wird vor dem Sorptionsfilter ein Konditionierungsmittel wie Wasser oder Wasserdampf in den Rauchgasstrom eingegeben und somit die Rauchgastemperatur signifikant (auf ca. 135 – 150 °C) gesenkt und die Abgasfeuchte signifikant angehoben, erfolgt die Absorption auf dem Wege der konditionierten Trockensorption.

Die Temperatur wird durch die Feuchteregelung in einem definierten Abstand oberhalb der Sättigungslinie von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  geführt, wobei sich in der Regel eine Temperatur von 135 °C bis 150 °C einstellt [6].

Typ	Produkt	Abzuscheidende Schadstoffe
<b>Absorbentien</b>	Kalkhydrat	HF, HCl, $\text{SO}_2$
<b>Adsorbentien</b>	Aktivkohle, Aktivkoks, Zeolithe	Organika, Schwermetalle
<b>Mischadsorbentien</b>	Kalkhydrat/AC oder AK oder Zeolithe	HF, HCl, $\text{SO}_2$ Organika, Schwermetalle

Absorbentien und Adsorbentien für die konditionierte Trockensorption



Konditioniertes Filter der Trockensorption

Im Unterschied zur Trockensorption wird in diesem Verfahren als Absorbens Kalkhydrat eingesetzt, während Natriumhydrogencarbonat hier auf Grund der niedrigen Temperaturen keine Anwendung findet.

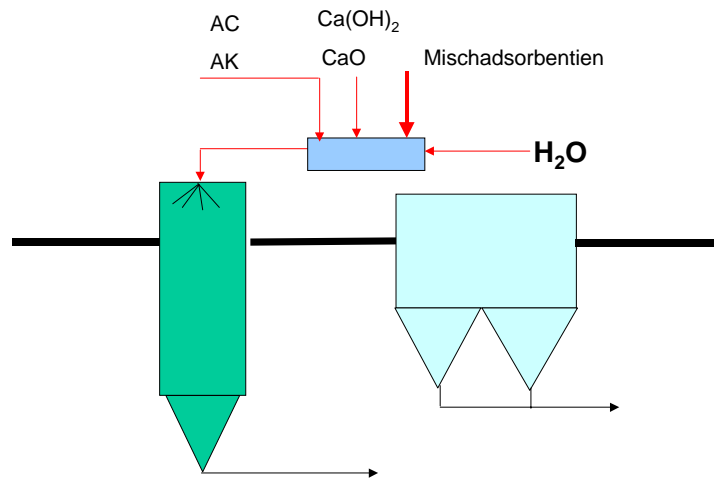
### 2.3 Sonderfall Sprühsorption

In der Sprühsorption wird eine aus Weißfeinkalk oder Kalkhydrat angesetzte Kalkmilch fein verdüst und vollständig verdampft. Während des Verdampfungsprozesses reagiert das Kalkhydrat mit den sauren Bestandteilen des Abgases. Rauchgas und Tropfennebel werden intensiv durchmischt. Die infolge der Wasserverdampfung und der Chemisorption gebildeten Salzpartikel werden in einem filternden Abscheider aus dem Gasstrom abgeschieden, wobei es beim Einsatz eines Gewebefilters zu einer Nachreaktion in der Feststoffschicht auf den Gewebefilterschläuchen kommt [7].

Durch die zusätzliche Eindüsung eines oberflächenaktiven Adsorbens, wie Aktivkohle oder Aktivkoks, kann eine simultane Reduktion weiterer Gas--komponenten erfolgen.

Typ	Produkt	Abzuscheidende Schadstoffe
<b>Absorbentien</b>	Weißfeinkalk/Kalkhydrat	HF, HCl, SO <sub>2</sub>
<b>Adsorbentien</b>	Aktivkohle, Aktivkoks	Organika, Schwermetalle
<b>Mischadsorbens</b>	Kalk/AC oder AK	HF, HCl, SO <sub>2</sub> Organika, Schwermetalle

Absorbentien und Adsorbentien für die Sprühsorption



Sprühabsorber mit filterndem Abscheider

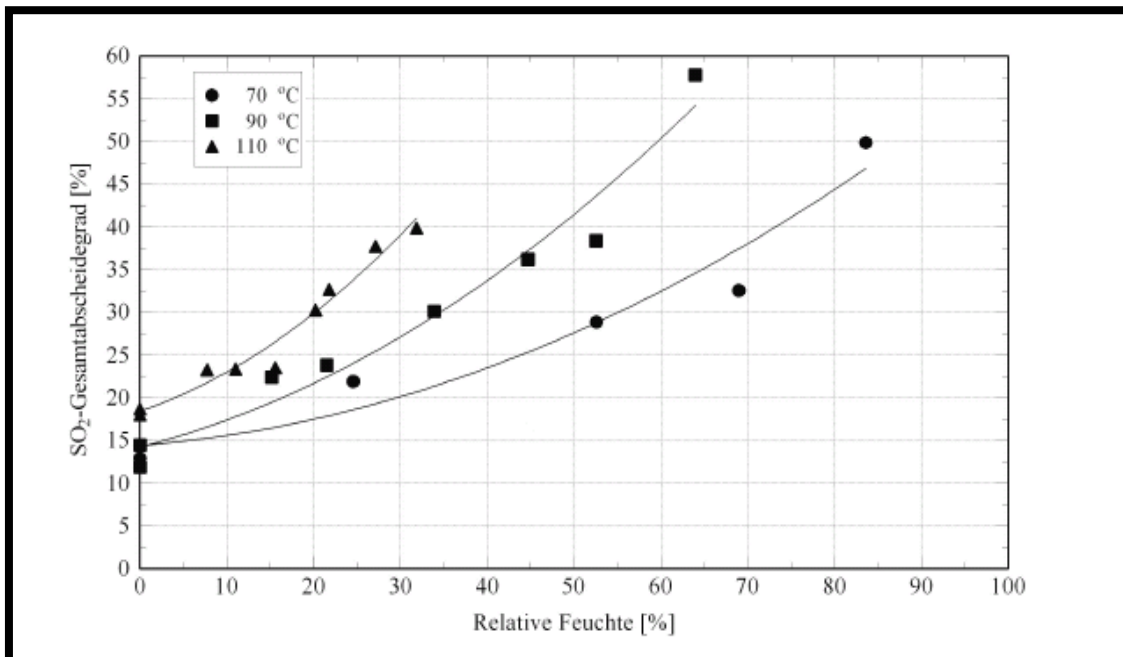
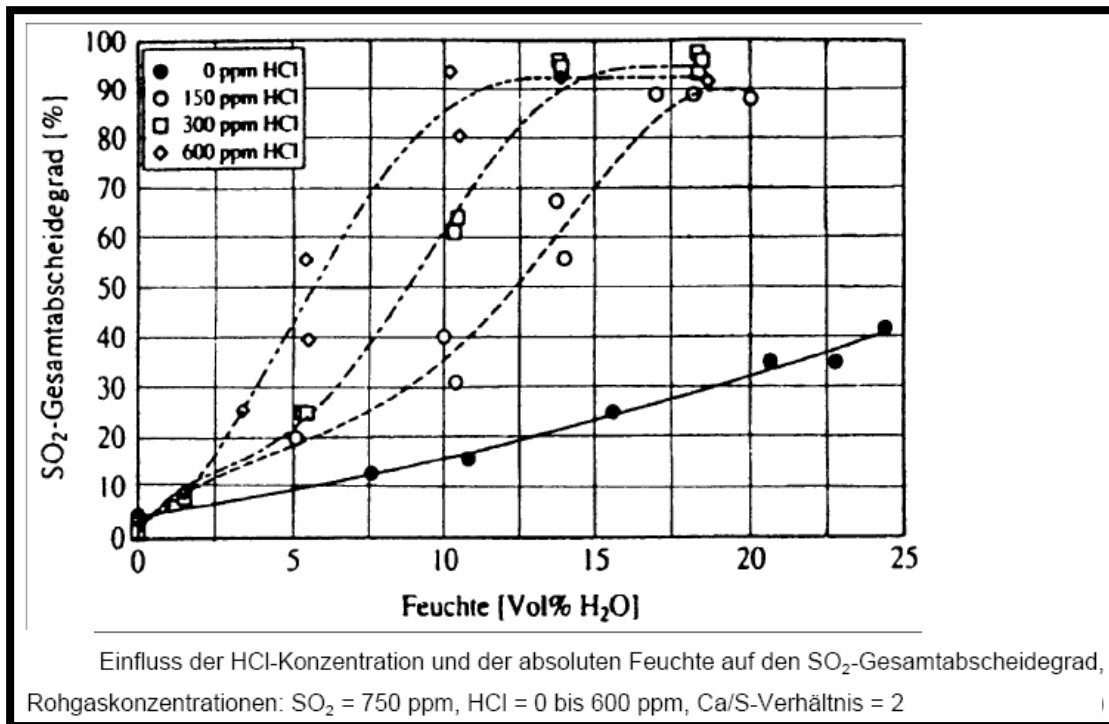
### 3. Einflußgrößen für die Absorption saurer Abgasbestandteile

#### 3.1 Einfluß der Rauchgasfeuchte und der Rauchgastemperatur bei Kalkhydrat

Entscheidend für die quasitrockenen Verfahren der konditionierten Trockensorption und der Sprühsorption ist eine Anhebung der Rauchgasfeuchte bei gleichzeitiger Absenkung der Rauchgastemperatur. Damit erfolgt eine deutliche Erhöhung der Reaktivität von Kalk im niedrigen Temperaturbereich [4]:

- **Die Anwesenheit von flüssigem Wasser steigert die Reaktivität des Kalkhydrats**
- **Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der wässrigen Phase um ein vielfaches schneller als in der Feststoffphase aufgrund der Ionenbildung**

Die folgenden Diagramme zeigen die Effekte von Feuchtigkeit und Temperatur auf die Abscheidung von  $\text{SO}_2$ . [8]



Die relative Rauchgasfeuchte hat auf die SO<sub>2</sub>-Abscheidung einen größeren Einfluss als auf die HCl-Abscheidung; d.h. mit steigender relativer Rauchgasfeuchte nimmt die SO<sub>2</sub>-Abscheidung deutlich zu.

Im Gegensatz zur HCl-Abscheidung verschlechtert sich mit dem Anstieg der Temperatur die SO<sub>2</sub>-Abscheidung aufgrund der sinkenden relativen Rauchgasfeuchte.



### 3.2 Einflussgrößen auf die Chemisorption mit $\text{NaHCO}_3$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Der thermische Zerfall von  $\text{NaHCO}_3$  ist von der Höhe der Abgastemperatur abhängig. Der gewünschte rasche Zerfall des  $\text{NaHCO}_3$  erfolgt bei  $> 150^\circ\text{C}$ . Das ist der Grund für die Nichteinsetzbarkeit von  $\text{NaHCO}_3$  in der quasitrockenen Rauchgasreinigung bei niedrigen Temperaturen.

Dagegen spielt die Feinheit des Sorbens und die gleichmäßige Verteilung im Rauchgasstrom eine große Rolle, weil überwiegend auf Rezirkulation des Filter-Reststoffes verzichtet wird (sehr wichtig auch bei der möglichen Produktabscheidung durch E-Filter). [4]

Je feiner das Sorbens, umso geringer ist die erforderliche Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktionsbereich. Daher ist das Aufmahlen der Hydrogencarbonatkristalle unmittelbar vor dem Einsatz von entscheidender Bedeutung für die Wirkungsweise dieses Verfahrens. Die Mühle unmittelbar vor der Sorbensdosierung erzeugt ein feines Absorbens und trägt durch die Oberflächenaktivierung zur erhöhten Reaktivität bei.

Bei Temperaturen  $> 150^\circ\text{C}$  reicht die Verweilzeit im Abgas und Filterkuchen für einen fast vollständigen Umsatz des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei einer Reaktivität  $> 90\%$  aus.

#### Vorteile des Verfahrens:

- keine Nebenreaktionen,  $\text{CO}_2$  kann nicht gebunden werden
- keine Abgasfeuchte erforderlich, für die Chemisorption wird keine Feuchtigkeit oder kein Wasser benötigt.

#### Reaktionskinetik dargestellt am Einzelpartikel $\text{NaHCO}_3$

$2\text{NaHCO}_3$  zerfällt bei mehr als  $65^\circ\text{C}$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

1. Ausgasung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  zerfällt
2. Entstehung von neuen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Partikeln

Durch die Neubildung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entstehen neue größere Korngrenzen / Reaktionsflächen.

Im Augenblick der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Entstehung ist noch kein geordnetes Kristallgitter vorhanden. Deshalb ist das neu entstehende  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sehr reaktionsfähig. Es kommt zur sofortigen Reaktion mit den anwesenden sauren Schadgasen, vorausgesetzt die Rauchgastemperatur ist größer  $150^\circ\text{C}$ . [4]

### 3.3 Gegenüberstellung der Chemie der beiden Sorptionsverfahren [4]

#### 3.3.1 Ca(OH)<sub>2</sub>-Verfahren

- klassische Feststoff-Reaktion zwischen Ca(OH)<sub>2</sub> und den Schadgasen
- Absorption wird durch **niedrige** Temperaturen und erhöhte Abgasfeuchtigkeit begünstigt,
- Umsatz ist auch von der Verweilzeit des Sorbens im Reaktionsbereich abhängig
- **Aber:** 1 Molekül Ca(OH)<sub>2</sub> kann ein Molekül SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> und 2 Moleküle HCl/HF binden:

**damit entstehen Verbrauchsvorteile**

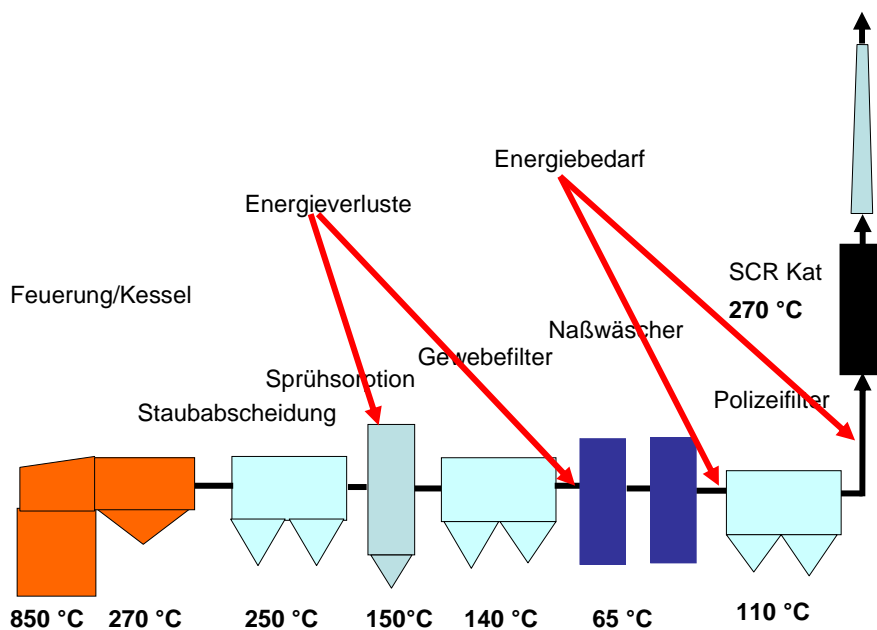
#### 3.3.2 NaHCO<sub>3</sub>-Verfahren

- erhöhte Reaktionsfähigkeit des Sorbens Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch vorausgehenden thermischen Zerfall des NaHCO<sub>3</sub> – „statu-nascendi-Reaktionsfähigkeit“
- für den raschen thermischen Zerfall wird eine möglichst **hohe** Abgastemperatur von < 150°C benötigt
- Nebenreaktionen treten nicht auf. (Recarbonatisierung durch CO<sub>2</sub>)
- **Aber:** Es werden immer 2 Moleküle NaHCO<sub>3</sub> für die Reaktion benötigt:

**damit entstehen Verbrauchsnachteile**

#### 4. Einsatz der Verfahren unter Berücksichtigung der Energieeffizienz

Auf Grund stark gestiegener Energiepreise auf dem Weltmarkt kommt der Energieeffizienz von Verbrennungsanlagen eine große Bedeutung zu. Die größtmögliche Ausnutzung der erzeugten Energie durch die Verbrennung (Dampf- und Stromerzeugung) bei minimalem Eigenbedarf ist die aktuelle Forderung beim Betrieb dieser Anlagen. Erreichbar wird dieses durch ein Temperaturmanagement innerhalb der Komponenten der Rauchgasreinigung. Im Gesamtsystem der Rauchgasreinigung bei mehrstufigen Anlagen sind Energieverlust und Energiebedarf in unterschiedlichen Stufen notwendig, wie die folgende Abbildung zeigt:



Abfallverbrennungsanlage mit mehrstufiger Rauchgasreinigung [5]

Im Zuge der oben gemachten Aussagen zur Energieeffizienz rücken Maßnahmen in den Vordergrund, die ein schwankendes Temperaturprofil verhindern sollen. Eine dieser Maßnahmen ist die Veränderung der Absorbentien und damit deren Einsatz bei unterschiedlichen Temperaturen.

Ausgehend von der Annahme, dass moderne Anlagen der Rauchgasreinigung heute trocken, das heißt abwasserfrei, betrieben werden und damit keine Nasswaschverfahren mehr zum Einsatz kommen, werden im folgenden Kapitel die unterschiedlichen Möglichkeiten des Einsatzes der Absorbentien.

#### 4.1 Einbindung der Ab- und Adsorption in das Gesamtverfahrensschema einer modernen Rauchgasreinigungsanlage unter Berücksichtigung der Energieeffizienz

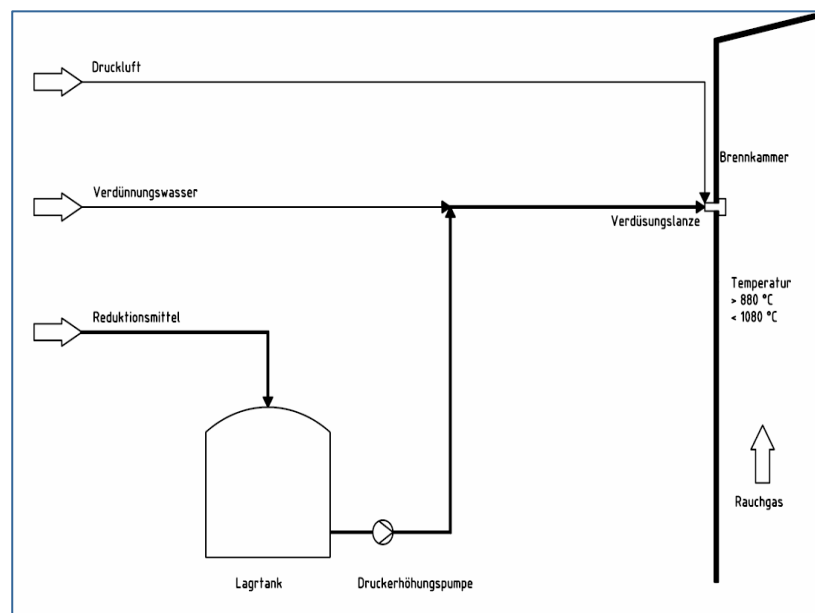
Bei der Betrachtung unterschiedlicher Einsatztemperaturen für die Absorbentien spielt das eingesetzte Verfahren der **Rauchgasentstickung** eine zentrale Rolle.

**SNCR-Verfahren**  
**SCR-Verfahren**

**Betriebstemperaturen**  
800-900 °C  
240-270 °C

Zurzeit laufen Überlegungen und Versuche, einen Katalysator zur NO<sub>x</sub>-Abscheidung als Niedertemperaturkatalysator bei Temperaturen von 170 -190 °C zu betreiben.

Beim SNCR-Verfahren (**S**elective **N**on**C**atalytic **R**eduction) erfolgt die Eindüsung eines Reduktionsmittels (Ammoniakgas, Ammoniakwasser, Harnstofflösungen, dotierte Harnstofflösungen oder sonstige Verbindungen, die Ammoniak abspalten) in den Feuerraum einer Verbrennungsanlage bei Temperaturen von 800 – 900 °C.

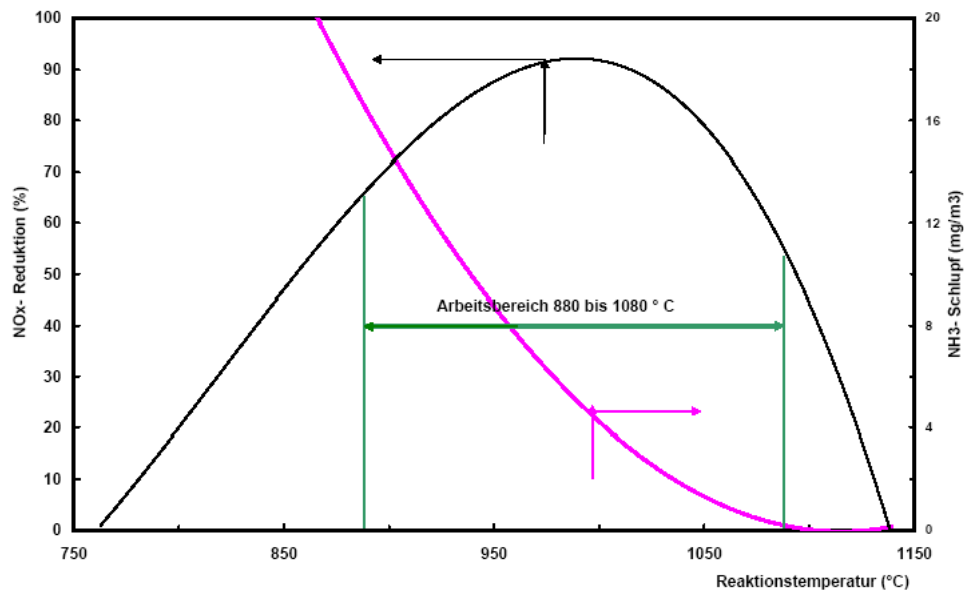


Schematische Darstellung des SNCR-Verfahrens [9]

Da dieses Verfahren auf die nachfolgenden Rauchgasreinigungsschritte keine Auswirkung hat (Ausnahme Ammoniakverlust), besteht auch keine Auswirkung auf die jeweilig eingesetzten Absorbentien. Mit dem Verfahren lässt sich der Grenzwert der 17. BImSchV. von 200 mg/Nm<sup>3</sup> sicher einhalten, Werte unter 100 mg/Nm<sup>3</sup> können bei besonderer Betriebsführung erreicht werden.

Ein Grenzwert von 70 mg/Nm<sup>3</sup>, wie er in den Niederlanden bereits Vorschrift ist und von der EU zurzeit geprüft wird, ist jedoch mit diesem Verfahren oft nicht darstellbar. Dafür ist es notwendig ein SCR-Verfahren (**S**elective **C**atalytic **R**eduction) einzusetzen.

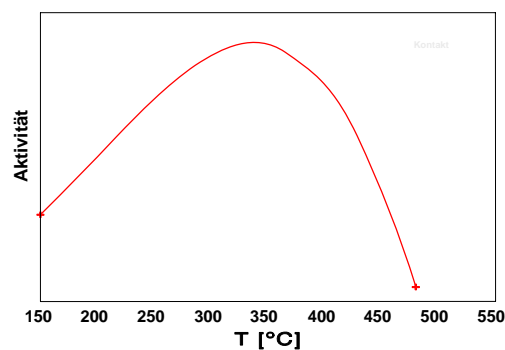
Die neuen gerade diskutierten Grenzwerte in Deutschland von 100 mg/ Nm<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (Abscheidegrade über 90 %) für Neuanlagen sind auch nur mit erheblichem Aufwand mittels SNCR erreichbar und gehen auf Kosten eines nicht unbedeutenden Ammoniakverlustes bis hin zur Grenzwertüberschreitung für Ammoniakverlust. Das kann zu einer Ammoniakanreicherung im Reststoff führen, der dann nicht mehr ohne zusätzliche Vorbehandlung im Bergversatz eingebracht werden kann.



NO<sub>x</sub>-Reaktionstemperatur und Ammoniakverlust in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur [9]

Die SCR-Anlage wird am Ende der Rauchgasreinigung platziert. Eine Wiederaufheizung der Rauchgase auf die Reaktionstemperatur der Katalysatoren ist unbedingt nötig.

Das folgende Diagramm zeigt die Reaktionstemperaturen für SCR-Katalysatoren. [10]

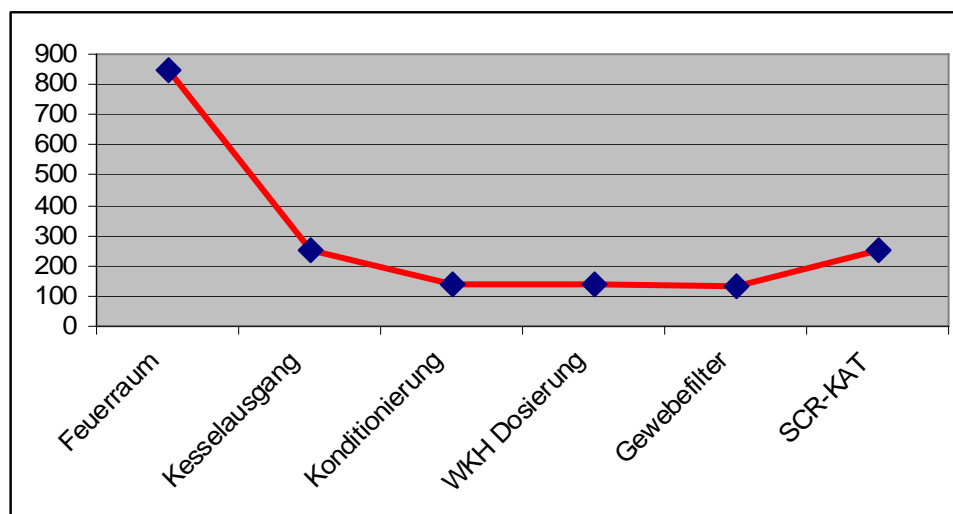


Die höchste Aktivität liegt bei Einsatztemperaturen über 300 °C. Das bedeutet einen erheblichen Energieeinsatz zur Aufheizung der bereits vorher abgekühlten Rauchgase. Entscheidend für den Energieeinsatz ist deshalb, von welchem Temperaturniveau bei der Wiederaufheizung der Rauchgase ausgegangen wird. Je höher das Grundniveau, desto geringer der Energieeinsatz. Bei Einsatz von Niedertemperaturkatalysatoren kann auf eine Aufheizung eventuell sogar ganz verzichtet werden. Das bedeutet aber eine Absorption saurer Gasbestandteile im hohen Temperaturbereich und damit einen Vorteil für den Einsatz von Natriumhydrogencarbonat, den die folgenden Temperaturprofile zeigen.

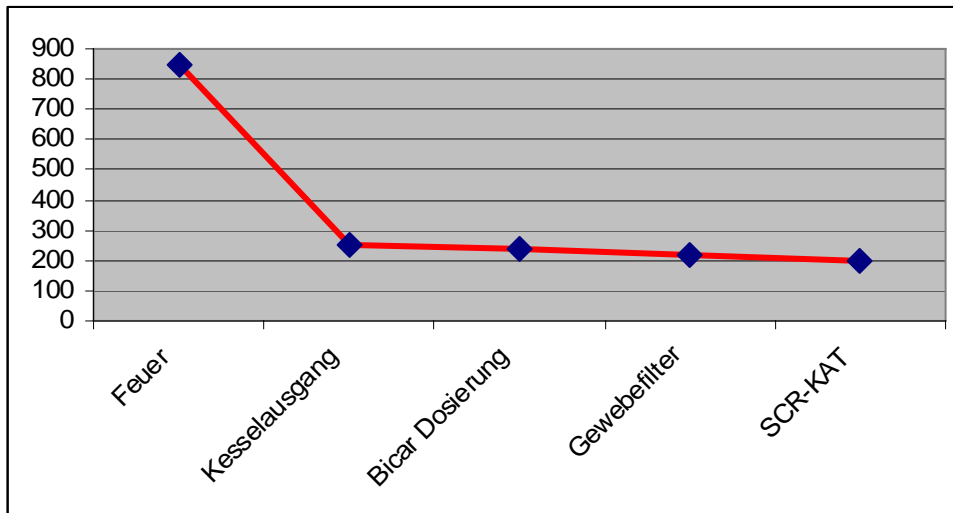
Bei Einsatz von Natriumbicarbonat im Verfahren der Rauchgasentstickung mit dem SCR-Katalysator kann auf die Wiederaufheizung komplett verzichtet werden, bei der konditionierten Trockensorption muss jedoch von 135 °C auf die Katalysatortemperatur von ca. 270 °C aufgeheizt werden, bei der Sprühsorption immer noch von 155 °C auf 270 °C.

Sinnvoll und entsprechend energieeffizient ist jedoch der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat bei einer Temperatur von 200 -220 °C nur bei einem Niedrigtemperaturkatalysator. Um die höchste Reaktivität eines Katalysators bei 270 °C auszunutzen müsste allerdings ebenfalls eine Aufheizung erfolgen. Niedrigtemperaturkatalysatoren sind zwar zurzeit in der Versuchsphase, haben sich aber großtechnisch im Dauerbetrieb bisher nicht bewährt.

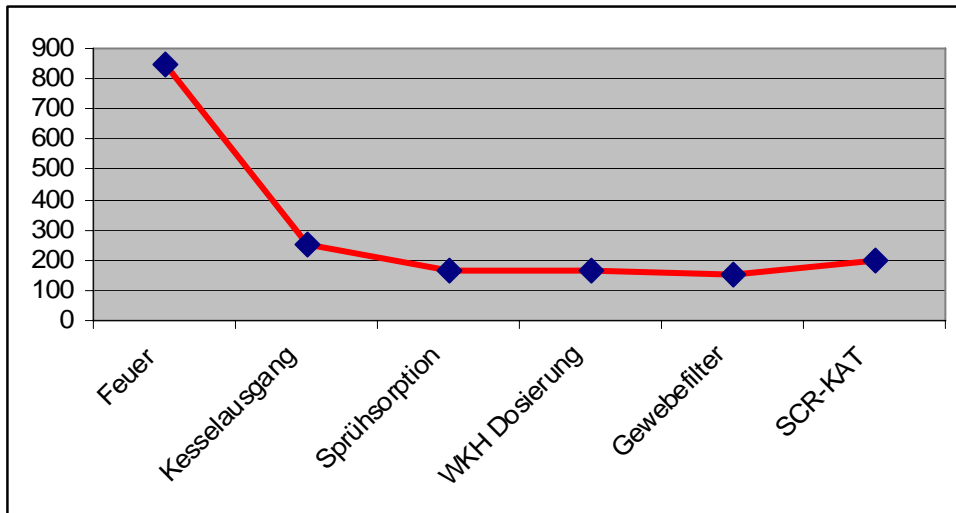
#### 4.2 Temperaturprofile bei Nutzung eines SCR-Katalysators



*Konditionierte Trockensorption mit SCR-Anlage und Kalkdosierung*



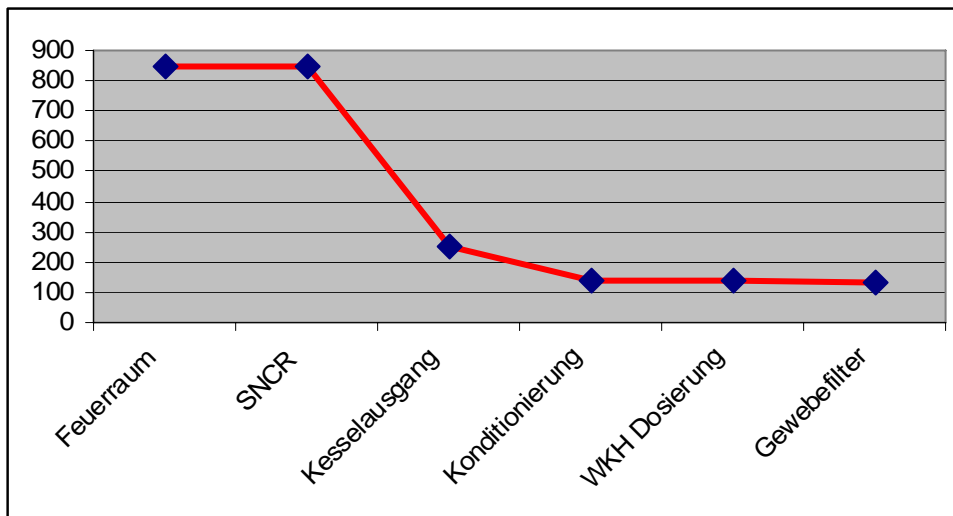
*Trockensorption mit SCR-Anlage und Natriumhydrogencarbonatdosierung*



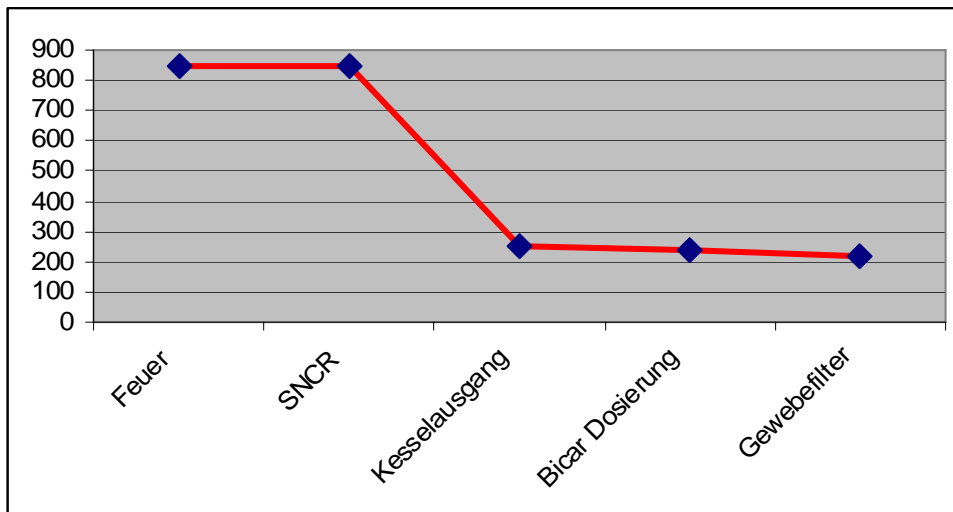
*Sprühsorption mit SCR-Anlage und Kalkdosierung*

Beim Einsatz des SNCR-Verfahrens ist bei allen Systemen keine Wiederaufheizung notwendig. Zu klären ist, in wie weit bei der konditionierten Trockensorption mit Kalk mehr Energie ausgekoppelt werden kann, als beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat im hohen Temperaturbereich.

### 4.3 Temperaturprofile bei Nutzung eines SNCR-Verfahrens



*Konditionierte Trockensorption mit SNCR-Anlage und Kalkdosierung*



*Trockensorption mit SNCR-Anlage und Natriumhydrogencarbonatdosierung*



#### 4.4 Auswirkungen auf die Abscheidung anderen Schadstoffe

Bei der Adsorption wird die abzuscheidende Komponente, das Sorptiv, an aktiven Zentren eines in der Regel porösen Feststoffes, des Sorbens, angelagert [11].

Dabei kann es sich sowohl um eine rein physikalische Anlagerung auf Grund von Van-der-Waals-Kräften an der Oberfläche als auch um eine Anlagerung mit gleichzeitiger chemischer Reaktion handeln. Folgende Gaskomponenten können entfernt werden [3]:

- Kohlenwasserstoffe,
- Schwefelverbindungen,
- Schwermetalle wie Hg,
- organische Schadstoffe wie PCDD/PCDF.

Diese Adsorptionsprozesse laufen nicht an den eingesetzten Adsorbentien Kalkhydrat und Natriumhydrogencarbonat ab, sondern werden immer gezielt durch den Einsatz zusätzlicher Adsorbentien hervorgerufen. Dabei werden diese Adsorbentien entweder separat zu den Adsorbentien in den Rauchgasstrom eingedüst oder in vorgefertigten Mischungen bereitgestellt. Diese Mischungen sind aber nur beim Einsatz von Kalkhydrat relevant, da Natriumbicarbonat erst direkt vor dem Einsatz aufgemahlen werden muss.

Je nach Schadstoffmolekülgröße werden unterschiedliche Porenradien benötigt, um eine Adsorption zu ermöglichen. In der Regel werden möglichst hohe Oberflächen angestrebt. Hohe spezifische Oberflächen sind aber mit kleinen Poren, den Mikroporen, gekoppelt. Sollen sehr große Moleküle adsorbiert werden, müssen zusätzlich zu den Mikroporen auch Meso- und Makroporen vorhanden sein. Daher ist nicht nur die spezifische Oberfläche, sondern auch die Porenstruktur für den Adsorptionsprozess von großer Bedeutung und damit für die Auswahl entsprechender Adsorbentien [12].

Die Adsorbentien lassen sich in brennbare und nichtbrennbare Adsorbentien unterscheiden, wobei die Gruppe der brennbaren Adsorbentien die größte Bedeutung in der Rauchgasreinigung hat.

#### 4.4.1 Adsorption von Dioxinen und Furanen

Für die Adsorption von Dioxinen und Furanen (PCDD/PCDF) spielen das Adsorbens und auch die Rauchgastemperatur nur eine untergeordnete Rolle, da sich Dioxine und Furane sehr gut adsorbieren lassen, unter Umständen bereits am Filterstaub. Daher sind alle Verfahren mit Adsorbentien gut geeignet.

Dem Einsatz von Kohlenstoffen sind bei hohen Rauchgastemperaturen aus Sicherheitsgründen jedoch Grenzen gesetzt. Da im Zuge der Installation von einfachen Rauchgasreinigungssystemen ohne Wärmenutzung Rauchgastemperaturen von mehr als 200 °C erreicht werden, müssen nichtbrennbare Adsorbentien eingesetzt werden, wie z.B. Zeolithe und Bentonite. [13]

Aus der heutigen Sicht wird bei Einsatz von kohlenstoffhaltigen Sorbentien eine obere Rauchgastemperatur von ca. 180 °C angegeben. Denn auch schon bei Temperaturen weit unterhalb der so genannten Selbstentzündungstemperatur kann bei ausreichender Menge und/oder Verweilzeit ein Brand oder ein Glimmnest bzw. eine unzulässige Temperatur, z. B. mit entsprechenden Anbackungen und Verstopfungen im System, entstehen. Aus diesem Grund wird für eine Früherkennung einer exothermischen Exkursion bereits eine Temperatur von 200 °C festgelegt. [14]

Diese kritische Temperatur ist aber die bevorzugte Einsatztemperatur von Natriumhydrogencarbonat. Da die Adsorption exotherm abläuft, ist bei Einsatztemperatur von 200 °C die Selbstentzündungstemperatur von Kohlenstoff, die bei 240 – 260 °C liegt schnell erreicht.

Somit wären Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat bei hohen Temperaturen nicht geeignet, um die ökotoxischen Schadstoffe, wie Dioxine und Furane abzuscheiden.

Abhilfe können hier nichtbrennbare Adsorbentien wie Bentonit oder Zeolithe schaffen, die zwar hinreichende Abscheidkapazitäten für die Dioxine und Furane haben, aber für die Abscheidung von Quecksilber nicht geeignet sind.

	<b>Bentonite</b> - feinteilig	<b>Zeolithe</b> - feinteilig
<b>Spez. Oberfläche</b>	50 - 400 m <sup>2</sup> /g	4 - 90 m <sup>2</sup> /g
<b>Porenvolumen</b>	0,2 - 0,4 cm <sup>3</sup> /g	0,06 - 0,09 cm <sup>3</sup> /g
<b>Mikroporenvolumen</b>	0,1 - 0,15 cm <sup>3</sup> /g	

Typisch für Zeolithe ist das Vorhandensein von regelmäßig angeordneten Hohlräumen, die in Form von Käfigen und/oder Kanälen verschiedener Größe auftreten können. Je nach Größe der Poren- bzw. Kanalöffnungen können nur Moleküle ganz bestimmter Dimensionen in den Hohlräumen adsorbiert und desorbiert werden [13]. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Bentoniten vor, die als Schichtsilikate ebenfalls nur bestimmte Moleküle festgelegter Größe festhalten können. Sie haben daher großtechnisch zurzeit keine Bedeutung.

#### 4.4.2 Adsorption von Quecksilber

In der trockenen und quasitrockenen Rauchgasreinigung muss ein Adsorbens in den Rauchgasstrom oder in einen Stoffaustauschapparat eingedüst werden, das die Fähigkeit besitzt, Quecksilber und dessen Verbindungen effektiv durch Adsorption und/oder Absorption zu fixieren.

Für eine verbesserte Abscheideeffizienz können beispielsweise folgende Produkte eingesetzt werden. [14]

- Aktivkohle
- Aktivkoks
- Mischprodukte (Absorbentien und Adsorbentien)
- Anorganische Verbindungen mit großen äußeren und inneren Oberflächen
- Flugaschen mit Restkohlenstoff
- Schwefel elementar, pulverförmig oder als Suspension
- Molekularsiebe

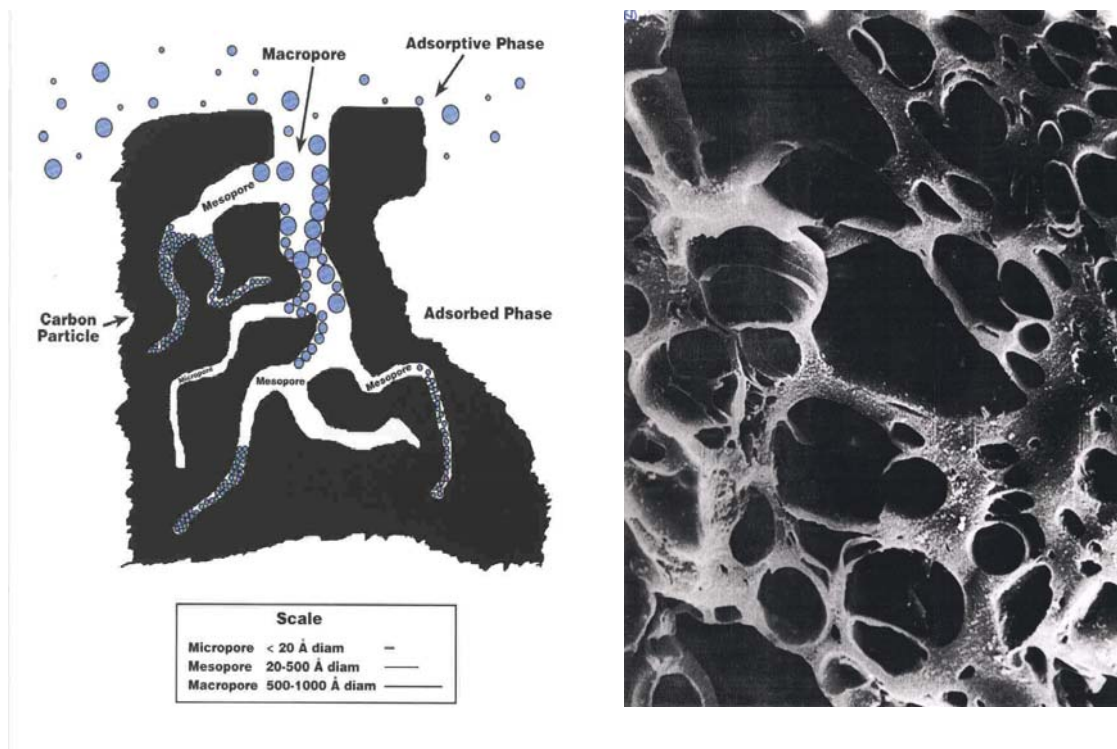
Die Optimierung der Abscheidung von Quecksilber und dessen Verbindungen setzt neben der genauen Kenntnis der vorliegenden Quecksilberspezies, auch deren Verhalten im Rauchgaspfad und in den eingesetzten Abscheidetechnologien voraus. Dabei müssen auch die vorliegenden möglichen Reaktionspartner und deren Konzentrationen berücksichtigt werden. Während das überwiegend beständige  $\text{HgCl}_2$  (Quecksilber(II)-chlorid) wegen seiner guten Wasserlöslichkeit in Nasswäschern abgetrennt werden kann, lässt sich das wasserunlösliche  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Quecksilber(I)-chlorid) sowie das metallische Quecksilber ( $\text{Hg}^\circ$ ) nur durch chemisorptive Prozesse entfernen. [15]

Die folgende Tabelle zeigt die chemischen und physikalischen Daten der Quecksilberverbindungen [16]:

	<b>Quecksilber</b>	<b>Quecksilber(I)-chlorid</b>	<b>Quecksilber(II)-chlorid</b>
<b>Formel</b>	$\text{Hg}^\circ$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{HgCl}_2$
<b>Molare Masse</b>	200,59	472,09	271,5
<b>Festpunkt (°C)</b>	-38,84	543	277
<b>Siedepunkt (°C)</b>	356,58	-----	304
<b>Dichte (g/cm<sup>3</sup> 20 °C)</b>	13,55	7,15	5,44 (25°C)
<b>Dampfdruck /mbar)</b>			
bei 30 °C	0,00373	$1 \times 10^{-7}$	0,0003
bei 50 °C	0,01396	$3 \times 10^{-6}$	0,00025
<b>Sättig. Konz. (g/m<sup>3</sup>)</b>			
bei 20 °C	0,013	$1 \times 10^{-7}$	0,0011
bei 30 °C	0,030	$2 \times 10^{-6}$	0,0032
bei 50 °C	0,13	$5 \times 10^{-5}$	0,025
<b>Wasserlöslichkeit</b>	schwer löslich	2 mg/l	74.000 mg/l

Zur Reinigung der Rauchgase von Quecksilber als Hauptabscheidung im Flugstromverfahren wird pulverförmige Aktivkohle in den Abgasstrom eingedüst.

Die Adsorptionseigenschaften basieren dabei auf der hochporösen Struktur der Aktivkohlepartikel. Die Wandungen der Poren erzeugen eine große aktive innere Oberfläche, an die die zu adsorbierenden Moleküle angelagert werden. Die Porengrößen sind daher entscheidend dafür, welche Arten von Molekülen in die innere Porenstruktur aufgenommen und adsorbiert werden. [13]



Die verschiedenen Porengrößen werden in 3 Kategorien unterteilt:

- Mikroporen (Durchmesser kleiner 2 nm)
- Mesoporen (Durchmesser zwischen 2 und 50 nm)
- Makroporen (Durchmesser größer als 50 nm)

Die Beladung mit Quecksilber an Aktivkohle bei der Adsorption kann gesteigert werden, indem angesäuerte, dotierte oder imprägnierte Aktivkohlen verwendet werden.

Die Dotierung kann bei Rauchgasen von Verbrennungsanlagen durch die Inhaltsstoffe  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  von selbst erfolgen. Durch das Rauchgas  $\text{SO}_2$  bildet sich in den Poren des Adsorbens zusammen mit der Feuchtigkeit des Rauchgases Schwefelsäure, die mit dem Quecksilber Quecksilbersulfate bildet, die nur noch einen geringen Dampfdruck aufweisen und daher gut adsorbiert werden können.

Eine Eigendotierung von Aktivkohle kann jedoch nur unter Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  und langer Verweilzeit (d. H. mehrfache Rezirkulation) im Rauchgas erfolgen. Wird durch den Einsatz von Natriumhydrogencarbonat  $\text{SO}_2$  bereits fast vollständig aus dem Rauchgas entfernt und eine Rezirkulation des Adsorbens nicht realisiert wird muß zur Quecksilberabscheidung eine mit Schwefel vordotierte Aktivkohle eingesetzt werden, die deutlich teurer als vergleichbare undotierte Aktivkohle ist.

Zu berücksichtigen ist ferner der hohe Dampfdruck von Quecksilber und die damit zusammenhängende Einsatztemperatur von Adsorbentien zur Quecksilberabscheidung.

Die Abscheidung von Quecksilber erfolgt daher bevorzugt in einem niedrigen Temperaturbereich. Ein Einsatz von z. B. kohlenstoffhaltigen Adsorbentien bei  $200^\circ\text{C}$  im Flugstromverfahren der Trockensorption ist somit abgesehen von sicherheitstechnischen Bedenken wegen der Brennbarkeit von Kohlenstoff auch **technisch nicht sinnvoll**. Der relativ hohe Dampfdruck von Quecksilber führt ab einer Temperatur von oberhalb  $175^\circ\text{C}$  zu einer Verschiebung des Adsorptions/Desorptions-Gleichgewichtes hin zur Desorption und damit einer erneuten Freisetzung von insbesondere metallischem Quecksilber.

**Für Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat müssen daher**

**eine Temperaturabsenkung und eine zusätzliche Dosierung einer Kohlenstoffkomponente**

**erfolgen. Damit wäre aber der Vorteil der Energieeffizienz in der Reihenschaltung bis zum Katalysator ohne Aufheizung zu Nichte gemacht.**

Die Abscheidung von Quecksilber stellt daher für das Rauchgasreinigungsverfahren mit Natriumhydrogencarbonat eine deutliche Schwachstelle dar. Um eine hinreichende Abscheidung von Quecksilber zu realisieren, muss die Rauchgastemperatur deutlich unter  $180^\circ\text{C}$  gesenkt werden. Eine andere Möglichkeit zum Einsatz kohlenstoffhaltiger Adsorbentien besteht nicht.

**Im Vergleich dazu lassen sich bei der konditionierten Trockensorption im Temperaturbereich bis  $145^\circ\text{C}$  sowohl**

**Standardaktivkohlen als auch Mischprodukte aus Kalk und Aktivkohle**

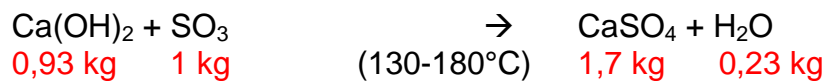
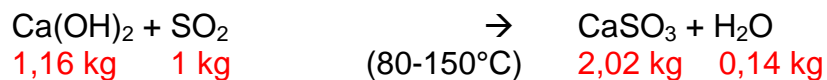
**einsetzen, welches ein ökonomischer Vorteil ist, da diese Produkte deutlich preiswerter am Markt verfügbar sind. Die Verschiebung zur Desorption findet bei diesen Temperaturen nicht statt.**

Die benötigten Einsatzmengen von kohlenstoffhaltigen Sorbentien liegen bei  $100\text{ mg}/\text{Nm}^3$  Abgas.

## 5. Angaben zu Rückstandsmengen und Entsorgungswegen [17]

Bei der Berechnung der Einsatz- und Rückstandsmengen werden die Atom- und Molekulargewichte berücksichtigt. Die Mengen sind bezogen auf jeweils 1 kg Schadstoff. Daraus lassen sich die benötigten Absorbensmengen und die anfallenden Reststoffe sehr genau bestimmen.

### 5.1 Konditionierte Trockensorption mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Reaktionen mit $\text{SO}_x$



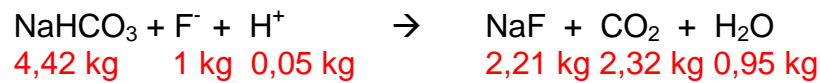
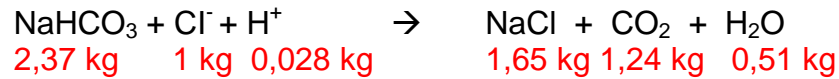
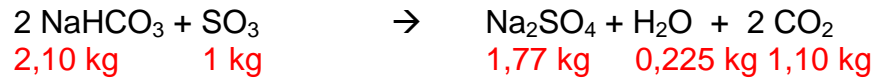
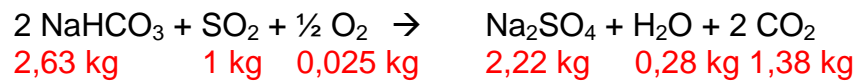
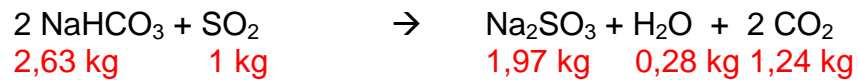
Deutlich ist zu erkennen, dass es bei der Absorption des  $\text{SO}_2$  fast zu einer Verdoppelung der Einsatzmenge hin zum Reststoff kommt.

### 5.2 Konditionierte Trockensorption mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Reaktionen mit Chlorid



Für die Abscheidung von Chlorid ist ebenfalls mit einer Verdopplung der Reststoffmenge in Bezug auf die Einsatzmenge zu rechnen, während bei der Abscheidung von HF die Reststoffmenge nahezu gleich der Einsatzmenge ist.

### 5.3 Trockensorption mit NaHCO<sub>3</sub>



Erkennbar ist, dass bei nahezu Stöchiometrie 1 die Reststoffmenge zwar geringer als die Einsatzmenge ist, aber durch die doppelte Einsatzmenge gegenüber Kalkhydrat ist dies kein Vorteil, zumal der Einsatzpreis des Natriumhydrogencarbonates deutlich über dem von Kalkhydrat liegt.

Bei einer Kostenbetrachtung wird von folgenden Grunddaten ausgegangen:

#### Beispiel Müllverbrennungsanlage

Rauchgasmenge für 1 t Müll	5000 Nm <sup>3</sup> /h
Rohgas SO <sub>2</sub>	300 mg/Nm <sup>3</sup>
Rohgas HCl	1000 mg/Nm <sup>3</sup>
Rohgas HF	10 mg/Nm <sup>3</sup>

Rauchgasreinigung auf die Werte der 17. BImSchV.

Diese Werte sind der Praxis entnommen, wie sich am Beispiel der MVA Augsburg zeigt [18]

Stickstoff	56-77 %
Sauerstoff	7-14 %
Kohlendioxid	6-12 %
Wasser	10-18 %

Komponente	Gehalt im Rohgas	Grenzwert 17. BImSchV	Jahresmittel 1999 AVA Augsburg
Chlorwasserstoff (HCl)	900 - 2.000 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>	2,7 mg/m <sup>3</sup>
Fluorwasserstoff (HF)	9 - 18 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	< 0,2 mg/m <sup>3</sup>
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	100 - 300 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>	1,4 mg/m <sup>3</sup>
Stickoxide (No <sub>x</sub> )	150 - 500 mg/m <sup>3</sup>	0,2 g/m <sup>3</sup>	0,07 g/m <sup>3</sup>
Staub	800 - 15.000 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>	1,1 mg/m <sup>3</sup>
Dioxine/Furane	1 - 15 ng/m <sup>3</sup>	0,1 ng/m <sup>3</sup>	0,0033 ng/m <sup>3</sup>

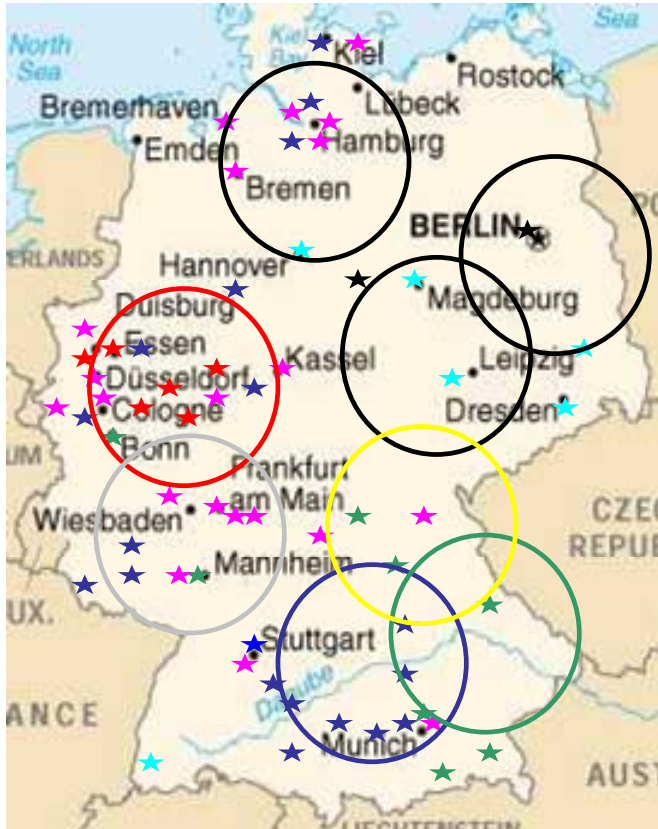
### Marktübliche Absorbenspreise inkl. Transport 100 km

Ca(OH) <sub>2</sub>	80 €/t
CaO	90 €/t
NaHCO <sub>3</sub>	200 €/t

Auf dem folgenden Bild ist die regionale Streuung der Kalkwerke in Deutschland ersichtlich. Ein Lieferradius von ca. 100 km ist durchaus realistisch. Einzelne Werke liefern zwar auch auf größere Distanzen, das gleicht sich aber mit kürzeren Distanzen aus dem Nahbereich wieder aus.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird auch für Natriumhydrogencarbonat ein Lieferradius von 100 km angenommen, obwohl es nur eine Produktion in Deutschland in Rheinberg am Niederrhein gibt.





Müllverbrennungsanlagen in Deutschland  
Lieferradien der Kalkproduzenten

- ★ Schäfer
- ★ Otterbein
- ★ Märker
- ★ Rheinkalk
- ★ Walhalla
- ★ Fels

**Verwertungskosten inkl. Transport 100 km**

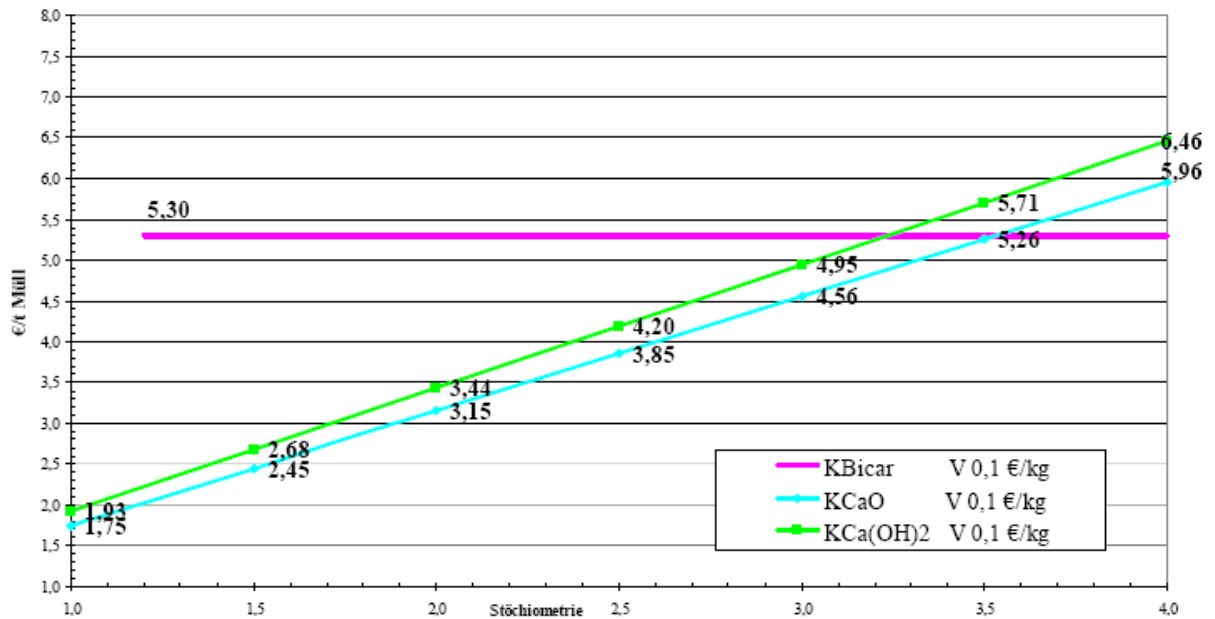
Bergversatz in deutscher Untertagedeponie 100 €/t

Eine andere Variante der Reststoffentsorgung trockener Rauchgasreinigungsprodukte aus der thermischen Abfallentsorgung existiert in Deutschland zurzeit nicht. Diese preiswerte Methode ist als Verwertung im Bergversatz anerkannt.

In anderen europäischen Ländern ohne Kapazitäten zur Verwertung im Bergversatz ist eine Sondermülldeponierung der Reststoffe notwendig mit erheblichen Kosten. Hier kann eine Aufbereitung der Reststoffe aus dem Natriumhydrogencarbonatverfahren sinnvoll sein, sofern eine zusätzliche Eindüsung eines Adsorptionsmittels nicht erfolgt (Frankreich, Belgien, Italien).

Aus diesen Daten und der Wirksubstanz von Kalkhydrat von 95 % und Natriumhydrogencarbonat von 98 % kann folgendes Diagramm abgeleitet werden.

### Kosten für Adsorbens und Verwertung der Reststoffe je t Müll Kalkhydrat / Weißfeinkalk / Natriumhydrogencarbonat [18]



Die chemischen Gleichungen und Berechnungen zeigen, dass deutlich mehr Natriumhydrogencarbonat zur Abscheidung der Schadstoffe benötigt wird als Kalkhydrat. Umgekehrt fällt bei Einsatz von Kalkhydrat mehr Reststoff an.

Dennoch sind die Adsorbens- und Reststoffkosten bei einer angenommenen Stöchiometrie für  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  von 1,6 und für  $\text{NaHCO}_3$  von 1,2 mit 2,83 €/t Müll bei Einsatz von Kalkhydrat wesentlich günstiger als bei Einsatz von Natriumhydrogencarbonat mit 5,30 €/t Müll. [25]

## 6. Zusammenfassung

Je höher der stöchiometrische Faktor für den Einsatz von Kalkhydrat und je schlechter die Wirksubstanz von Kalkhydrat ist, desto eher wird der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat interessant.

**Aber:**

**Bei guter Qualität von Kalkhydrat, guter Auslegung der Rauchgasreinigungsanlage nach der konditionierten Trockensorption und damit der Möglichkeit des Einsatzes kohlenstoffhaltiger Sorbentien (Aktivkoks, Aktivkohle, Mischsorbentien) zur simultanen Abscheidung aller ökotoxischer Schadstoffe besteht für den Einsatz von Natriumhydrogencarbonat sowohl technisch als auch ökonomisch keine Notwendigkeit.**

## 7. Literatur:

- [1] Nethe, L. - P., Zwick, R.  
Renaissance alter Rauchgasreinigungstechnologien durch den Einsatz neu entwickelter Additive  
VDI Bildungswerk 43-59-08 München 1996
- [2] VDI 3928: Abgasreinigung durch Chemisorption  
VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd.6.1992
- [3] Peukert, W.  
Grundlagen der Trockensorption  
VDI Bildungswerk 41-33-02 Düsseldorf 1998
- [4] Schulteß, W.  
Grundlagen der trockenen und quasitrockenen Sorption – Chemie, Reaktionskinetik und Stöchiometrie  
Haus der Technik, Essen 16.11.2006
- [5] Nethe, L. - P.  
Der Einsatz von Sorbentien im gesamten System von Abgasreinigungsanlagen  
ZKG International, Bauverlag 6/2005 S. 43-54
- [6] ABB Umwelttechnik GmbH, Report (1993) 28
- [7] Deutsche Babcock Anlagen AG, Firmenschrift
- [8] Naffin, B.; Werner, U  
Abscheidung saurer Schadgase in durchströmten befeuchteten Kalkfilterschichten  
ZKG International, Bauverlag 9/1996 S. 494-508
- [9] Pachaly, R.  
SNCR Technologie für Abfall- und Reststoffverbrennungsanlagen  
4. Potsdamer Fachtagung 22.- 23. Febr. 2007
- [10] Benende, V.  
Selektive katalytische Reduktion - Technologie der NOx Reduktion  
Haus der Technik, Essen 16.11.2006

- [11] VDI 3674: Abgasreinigung durch Adsorption  
VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd.6, 1996
- [12] Nethe, L. - P., Rüsse, W.  
Quecksilberabscheidung im Flugstromverfahren  
Umwelt/Technologie/Aktuell, GIT Verlag Darmstadt, 3/94, S. 281/283
- [13] Nethe, L. - P., Schmitz, S.  
Aktivkohle, Zeolithe und Mischadsorbentien in der Rauchgasreinigung,  
VDI Bildungswerk 43-59-13 München 2001
- [14] Esser-Schmittmann, W. ; Semmler, Ralf  
Leitfaden zum sicheren Umgang mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien in  
der Abgasreinigung  
Januar 2006
- [15] Muster, U.; Pichler, G.; Marr R.; Draxler, J  
Verfahren zur Abtrennung von gasförmigen Quecksilberverbindungen  
VDI Berichte Nr. 1241, 1996
- [16] Produktinformationen Donau Carbon  
Frankfurt am Main, 2002
- [17] Schuster, G.  
Effektive und wirtschaftliche Abgasreinigung  
Regensburger Fachtagung 13./14. 6. 2006
- [18] Müllverbrennung: Die thermische Behandlung von Abfällen  
Fachinformation des StMLU Bayern 1/2001