



Diplomarbeit

Optimierung eines halbtrockenen Rauchgasreinigungsverfahrens

erstellt für die Firma

Envirgy

Environment Energy Engineering and Construction GmbH

Vorgelegt von:

Erich Wimmer bakk. tech.

0335178

Betreuer/Gutachter:

Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Josef Draxler

Leoben, 17.07.2008



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.



DANKSAGUNG

Mein Dank gebührt der Firma Envirgy die mir die Möglichkeit geboten hat, diese Diplomarbeit zu schreiben. Im besonderen möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Kurka danken, ohne dessen Mithilfe und Betreuung, diese Diplomarbeit nicht in dieser Form möglich gewesen wäre.



Kurzfassung

Optimierung eines halbtrockenen Rauchgasreinigungsverfahrens

Ziel dieser Arbeit war mögliche Verbesserungspotentiale der in Moskau errichteten Müllverbrennungsanlage MSZ3 und deren Rauchgasreinigung aufzuzeigen. Mittels Literaturrecherchen wurde versucht den aktuellen Stand der Technik im Bereich der halbtrockenen Rauchgasreinigung zu erörtern. Anschließend wurde die Rauchgasreinigungsanlage und deren Stoffströme in IPSEpro nachgerechnet und mit Kostenfaktoren versehen, um Aufschluss über die verschiedenen Betriebskosten zu erhalten. Zusätzlich wurde noch ein Computermodell einer Rauchgasreinigungsanlage mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel erstellt, dieses wurde anschließend aus wirtschaftlicher Sichtweise mit der bestehenden Anlage verglichen. Aufgrund der Daten aus den Computermodellen und den Erfahrungen aus dem Probetrieb wurden eventuelle Optimierungsmöglichkeiten aus verfahrenstechnischer als auch anlagentechnischer Sicht aufgezeigt.



Abstract

Optimisation of an semidry flue gas cleaning

The goal of this research was to find potential optimization prospects for the waste to energy plant MSZ3 in Moscow. In a first step the state of technology was assessed by a literature research. In the next step the mass and energy flow of the flue gas cleaning plant was calculated and multiplied with the expense factors, to get a view of the operating costs. A flue gas cleaning plant, using sodium bicarbonat as absorption medium, was also simulated in IPSEpro to compare their costs. On the base of the data of the computer model and the experiences from the trial operation demerits and optimization potentials were shown.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG.....	9
1.1 Zielsetzung.....	10
2 THEORIETEIL.....	11
2.1 Absorption / Adsorption.....	11
2.1.1 Absorption.....	11
2.1.1.1 Physikalische Absorption.....	12
2.1.1.2 Chemische Absorption	12
2.1.2 Adsorption.....	14
2.2 Übersicht der Entschwefelungsverfahren.....	14
2.3 Die Entwicklung des quasitrockenen Reinigungsverfahrens am Beispiel der Müllverbrennungsanlage Schwandorf.....	15
2.4 Halbtrockene Entschwefelungsverfahren.....	20
2.4.1 Ausführungsformen des „GSA“-Verfahrens.....	26
2.4.2 Das „ZWS“-Verfahren.....	29
2.4.3 Sprühabsorber.....	32
2.4.4 Ausführungsformen von Sprühabsorbern.....	33
2.5 Natriumhydrogencarbonat als Adsorptionsmittel.....	36
2.6 Beschreibung der halbtrockenen Rauchgasreinigungsanlage der Firma Envirgy in Moskau.....	40
2.7 Einflusskomponenten auf die SO ₂ Abscheidung in halbtrockenen Rauchgasreinigungsanlagen.....	49
2.7.1 Gaskomponenten.....	49
2.7.2 Einfluss verschiedener Additive.....	50
3 EINFLUSS VON TEMPERATUR UND KALKMILCHVERBRAUCH AUF DIE ABSCHIEDELEISTUNG.....	52
3.1 Auswertung der während des Probetriebs gesammelten Daten	52
3.1.1 SO ₂ -Abscheidung.....	52



3.1.2 stöchiometrisches Verhältnis.....	59
3.1.3 Anbackungen.....	60
4 ABILDUNG DER RAUCHGASREINIGUNGSANLAGE MSZ3 UND DEREN STOFFSTRÖME.....	64
4.1 Einleitung.....	64
4.2 Beschreibung des Abbildungsprozesses.....	64
4.2.1 Kalkmilchansetzbecken.....	66
4.2.2 Sprühabsorber.....	67
4.2.3 Gewebefilter inkl. Rezirkulationssystem sowie Natriumhydrogencarbonat- und Aktivkohledosierung.....	71
4.2.4 DeNOx inklusive Wärmetauscher.....	74
4.2.5 Berechnung des HCl-Gehaltes im Rauchgas.....	75
4.3 Fehlerdiskussion	75
4.3.1 Globals	75
4.3.2 Kalkmilch ansetzen.....	76
4.3.3 Sprühabsorber bzw. Reststoffmenge.....	78
4.3.4 Quenchwasser.....	79
4.3.5 Zirkulation.....	81
4.4 Abbildung einer trockenen Rauchgasreinigungsanlage mit NaHCO ₃ als Absorptionsmittel in IPSE pro.....	81
4.4.1 Abbildung eines konditionierten trockenen Verfahrens.....	82
4.4.2 Abbildung eines trockenen Verfahrens.....	84
4.5 Wirtschaftliche Betrachtung und Vergleich zwischen trockenem NaHCO ₃ Verfahren und halbtrockenem Verfahren.....	84
4.5.1 Betriebsmittelverbräuche.....	84
4.5.1.1 Absorptionsmedium.....	84
4.5.1.2 Betriebswasser	88
4.5.1.3 HD-Dampf	88
4.5.1.4 Ammoniakwasser	88
4.5.1.5 ND-Dampf.....	88
4.5.1.6 Druckluft	89
4.5.2 Reststoffanfall.....	89
4.5.3 Energieverbrauch.....	92
4.5.3.1 Gebläseleistung.....	92



4.5.3.2 Gebläseleistung des Rezirkulationsgebläses.....	98
4.5.3.3 Benötigte Menge an HD-Dampf für den Wärmetauscher.....	98
4.5.3.4 sonstige Energieverbräuche.....	100
4.5.4 Wirtschaftlicher Vergleich	100
4.5.4.1 Optimaler Betriebsfall des Halbtrockenen Verfahrens aus wirtschaftlicher Sichtweise	100
4.5.4.2 Wirtschaftlicher Vergleich auf Basis der Energie-, Rohstoff und Entsorgungskosten in Moskau.....	104
4.5.4.3 Wirtschaftlicher Vergleich auf Basis der Energie-, Rohstoff und Entsorgungskosten in Österreich.....	106
4.5.4.4 Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit, in Abhängigkeit der Energie-, sowie Entsorgungskosten.....	108
4.5.4.5 Vergleich mit einer „optimierten Anlage“.....	110
5 OPTIMIERUNGSPOTENTIALE DER ANLAGE IN MOSKAU.....	113
5.1 Reststoffzirkulation und Aktivkohledosierung.....	113
5.1.1 Kontrolle der Fördergeschwindigkeit.....	113
5.1.2 Berechnung Taupunkt.....	116
5.1.3 Berechnung Säuretaupunkt.....	117
5.1.4 Alternative Förderkonzepte.....	118
5.1.4.1 Rückfuhr des rezirkuliertem Reststoffes zum Ansetzbecken.....	118
5.1.4.2 Zirkulation mittels Trogkettenförder.....	119
5.1.4.3 Vergleich Trogkettenförder – pneumatische Förderung.....	123
5.2 Kalkmilchansetzen	127
5.2.1 Probleme mit Qualität.....	127
5.2.2 Probleme beim Ansetzen.....	132
6 ZUSAMMENFASSUNG.....	135
7 VERZEICHNISSE.....	138
7.1 Literatur.....	138
7.2 Abkürzungsverzeichnis	140
7.3 Tabellen.....	140
7.4 Abbildungen.....	141

1 Einleitung

Die industrielle Produktion liefert heute die unterschiedlichsten Produkte, sowohl in materieller Form als auch in Form von Energie. Ohne diese Produkte wäre ein Leben in der aktuellen Lebensqualität kaum möglich. Bei der Produktion kommt es jedoch immer wieder zum Anfall von Abfallprodukten und zur Verschmutzung unserer Umwelt. Eine Erzeugung ohne Rücksicht auf die Umwelt führt jedoch zu verheerenden Folgen für Mensch und Natur und wirkt sich wiederum negativ auf die Lebensqualität des Menschen auf.

Einer der Hauptschadstoffe der bei der Verbrennung von Müll bzw. Kohle anfällt, ist Schwefeldioxid. Der hohe Ausstoß an Schwefeldioxid in den 70er Jahren galt als einer der Hauptverursacher für den Sauren Regen, der in gewissen Regionen zu einem drastischen Waldsterben führte. Erst im Jahre 1974 wurde in Deutschland für neue Steinkohlekraftwerke eine Rauchgasentschwefelungsanlage vorgeschrieben. Ab Juni 1983 mussten auch Braunkohlekraftwerke in Deutschland unter Berücksichtigung von Übergangsfristen eine Rauchgasentschwefelungsanlage besitzen. Die ersten Rauchgasreinigungsanlagen erreichten noch vergleichsweise niedrige Abscheidegrade. Jedoch wurden im Laufe der Zeit zahlreiche Verfahren entwickelt, welche nicht nur in der Lage waren die Abscheidegrade ($> 95\%$) deutlich zu erhöhen, es wurden auch zahlreiche Entwicklungen gemacht um sowohl die Anlagenkosten als auch die Betriebskosten zu optimieren. Neben der Abscheidung von SO_2 erfolgt in den Rauchgasreinigungsanlagen auch noch eine Abscheidung der ebenfalls umweltschädlichen Komponenten HCl und HF . Durch das Hinzufügen von Aktivkohle werden die Emissionen von Dioxinen, Furanen und Quecksilber auf ein Minimum reduziert. Die Staubemissionen werden heutzutage durch den Einsatz von Gewebe oder Elektrofiltern ebenfalls minimiert. In einem Katalysator erfolgt anschließend noch die Zersetzung von NO_x sowie eine Oxidation von PCCD/F . Durch zahlreiche Erfindungen konnten die Verfahren immer weiter verbessert werden, was heute zu einer Vielzahl von Reinigungsverfahren führt. Jedoch ist die Auswahl eines geeigneten Verfahrens nicht nur auf den Abscheidegrad zu beschränken. Die Auswahl eines geeigneten Verfahrens ist heute jedoch oft von vielen lokalen Gegebenheiten, wie dem Platzbedarf, Energiekosten, Rohstoffkosten usw. abhängig.



1.1 Zielsetzung

In einem ersten Schritt sollte der Stand der Technik der Rauchgasreinigung, im Speziellen der halbtrockenen Rauchgasentschwefelung, evaluiert werden um mögliche Optimierungspotentiale der Anlage zu finden bzw. um eventuelle zukünftige Entwicklungen abschätzen zu können. In einem 2ten Schritt sollte die Müllverbrennungsanlage MSZ3 in Moskau mit der Software IPSE Pro nachgerechnet werden, um einerseits Schwächen der Software als auch Optimierungspotentiale bei der Anlage zu finden. Des Weiteren sollte das erstellte Computermodell dazu dienen um nach einer Verknüpfung mit Kostenfaktoren einen möglichst kostengünstigen Betriebsfall zu ermitteln. Auch ein wirtschaftlicher Vergleich zwischen einem halbtrockenen Sprühabsorptionverfahren und einem trockenen Absorptionsverfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel, basierend auf den Daten des IPSE Pro Modells und der Daten, die während des Probetriebes gesammelt wurden, war Teil der Diplomarbeit. Anschließend sollten Schwachstellen der Anlage in Moskau aufgezeichnet werden, sowie auf mögliche Verbesserungspotentiale hingewiesen werden. Auf welchen Bereich (anlagentechnisch, verfahrenstechnisch, ...) sich die Verbesserungspotentiale spezialisierten, konnte zu Beginn der Diplomarbeit noch nicht geklärt werden. Diese Entscheidungen konnten erst durch die Erfahrungen während des Probetriebes gefällt werden.



2 Theorieteil

2.1 Absorption / Adsorption

Um die Vorgänge in einer quasitrockenen Rauchgasreinigungsanlage verstehen zu können, ist es wichtig sich mit den Grundlagen von Absorption und Adsorption vertraut zu machen.

2.1.1 Absorption

Unter Absorption versteht man die Aufnahme und Auflösung von Gasen und Dämpfen in Flüssigkeiten. Auf diese Weise lässt sich eine Trennung von Gasgemischen erreichen, worin die Aufgabe dieser Grundoperation besteht. Bei dem Kontakt von Gasgemisch und Lösungsmittel in Absorbern werden möglichst selektiv eine oder mehrere Gaskomponenten, von denen nur geringe Mengen im Ausgangsgemisch vorhanden sind, durch das Lösungsmittel aufgenommen und dadurch vom Gasgemisch abgetrennt. Die zu absorbierende Komponente wird im nicht gebundenen Zustand Absorptiv genannt (in Gasphase), im gebundenen Zustand Absorpt (in der Flüssigkeit).

Der Kontakt zwischen Gas und Waschmittel kann technisch auf drei Arten verwirklicht werden:

- Gas und Waschmittel bilden jeweils zusammenhängende Phasen, die miteinander in Kontakt stehen (z.B.: Oberflächenabsorber, Füllkörperkolonne).
- Das Gas wird im Waschmittel dispergiert, das Waschmittel bildet eine zusammenhängende Phase (z.B. Blasensäule, Bodenkolonne).
- Das Waschmittel wird im Gas dispergiert, das Gas bildet eine zusammenhängende Phase (z.B. Sprühkolonne, Venturiwäscher).

Der Einsatz von Absorbern mit Dispergierung des Gases ist dann angebracht, wenn schwer lösliche Gase vom Waschmittel aufgenommen werden sollen und/oder der flüssigseitige Transportwiderstand sehr groß ist.

Apparate, wo das Waschmittel im Gas dispergiert wird, eignen sich insbesondere für die Absorption von leicht löslichen Gasen bei kurzer Verweilzeit, bei denen der flüssigkeitsseitige Stofftransportwiderstand infolge der guten Löslichkeit praktisch keine Rolle spielt.

Je nach Absorptionssystem spricht man entweder von Physisorption (physikalische Gaswäsche) oder Chemisorption (chemische Gaswäsche). Die physikalische Absorption



wird bei tiefen Temperaturen und erhöhten Druck begünstigt. Bei der chemischen Absorption wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur erhöht.

[1], [2]

2.1.1.1 Physikalische Absorption

Bei der teilweisen Abtrennung einer Gaskomponente aus einem Gasgemisch durch selektive Absorption mit Hilfe eines flüssigen Lösungsmittel wird oft bei Betriebstemperaturen gearbeitet, die größer sind als die kritische Temperatur dieser Gaskomponenten, daher wird diese Gaskomponente als Gas gelöst und kondensiert somit nicht während des Absorptionsvorgangs. Da ihr flüssiger Zustand daher nicht mehr existiert, kann ihr Sattdampfdruck nicht mehr angegeben werden und das Phasengleichgewicht Gasphase – Flüssigphase kann nicht mehr durch z.B. das erweiterte Raoult'sche Gesetz angegeben werden. Deshalb wird die Gaslöslichkeit in diesem Fall über die unendlich verdünnte ideale Lösung bestimmt. Somit kann das Henry'sche Gesetz für ideal verdünnte Lösung verwendet werden:

$$p_i = H_i \cdot x_i, \vartheta = \text{konst.} \quad (2-1)$$

Der Stoffmengenanteil x_i in der Lösung ist proportional dem Partialdruck der Gaskomponente i . Der Proportionalfaktor ist die von der Temperatur, Druck und der jeweiligen Überschusskomponente abhängige Henry-Konstante H_i . Das Henry'sche Gesetz ist wie das Raoult'sche Gesetz ein Grenzgesetz. Das Raoult'sche Gesetz ist bei Drücken $x_i \rightarrow 1$ anzuwenden, während das Henry'sche Gesetz die Grenztangente der Partialdruckkurve bei $x_i \rightarrow 0$ beschreibt. Das Henry'sche Gesetz gilt jedoch nur bei sehr schwer löslichen Gasen, bereits bei kleinen Stoffmengenanteilen sind die Abweichungen erheblich. Man korrigiert deshalb x_i mit dem Grenzaktivitätskoeffizient $\gamma_{i \rightarrow \infty}$ zu

$$p_i = H_i \cdot \gamma_{i \rightarrow \infty} \cdot x_i \quad (2-2)$$

Wie hier ersichtlich ist, wird die Absorption bei erhöhten Druck begünstigt. Die Henry Konstante nimmt bei tieferen Temperaturen ab, womit die begünstigte Absorption bei niedrigeren Temperaturen zu erklären ist.

[1], [2]

2.1.1.2 Chemische Absorption

Geht das Lösungsmittel mit der aus der Gaskomponente herauszulösenden Komponente eine chemische Verbindung ein, so liegt eine Chemisorption vor. Zwischen dem selektiv gebundenen Gas und dem Lösungsmittel liegen nun chemische Bindungskräfte vor. Das Phasengleichgewicht Gas – Flüssigkeit wird zum chemischen Gleichgewicht.



Die maximale Aufnahmefähigkeit der Konzentration des Lösungsmittels ist durch den thermodynamisch maximalen Reaktionsumsatz bei eingestellten Gleichgewicht festgelegt. Die Gleichgewichtskonstante ist abhängig von Druck und Temperatur, gemäß den Van't Hoff'schen Beziehungen. Die Chemisorption wird wie die Physisorption bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken begünstigt. Gegenüber der Physisorption hat die Chemisorption jedoch folgende Vorteile:

- eine größere Selektivität
- größeres Aufnahmevermögen und eine höhere Absorptionsgeschwindigkeit

Der Nachteil der Chemisorption ist jedoch, dass das Lösungsmittel schwieriger zu regenerieren ist.

Bei der physikalischen Absorption steigt der Partialdruck p_i , der absorbierten Komponente i etwa proportional mit dem Stoffmengenanteil x_i in der Lösung an. Bei der chemischen Absorption ist p_i bei kleinen x_i zunächst sehr klein, was zu einer guten Aufnahmefähigkeit des Lösungsmittel für das Absorpt führt (vorausgesetzt chemische Absorption mit Dissoziation). Mit steigendem x_i steigt der p_i jedoch stark an.

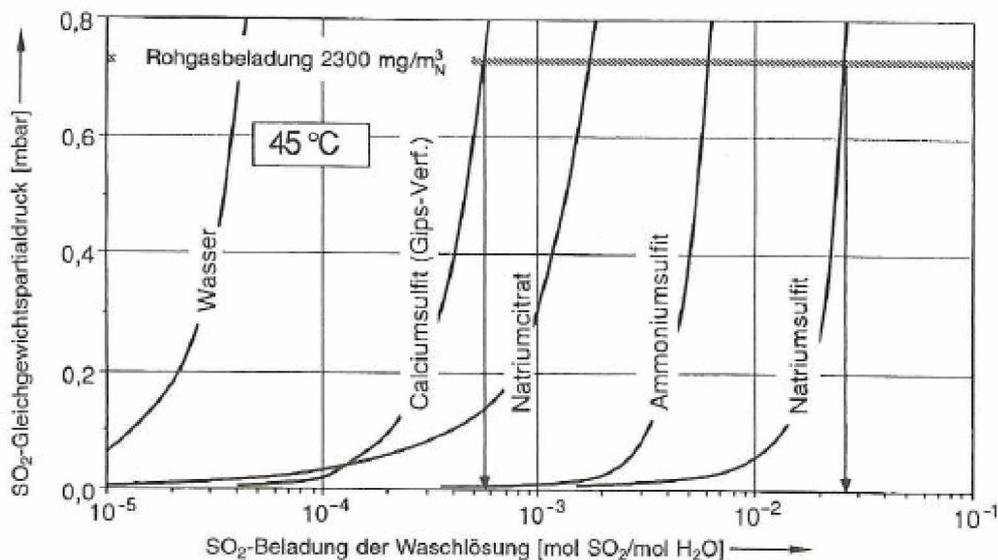


Abbildung 1: Absorptionsisothermen für das System Schwefeldioxid / Waschlösung

Die maximal erreichbaren Beladungen ergeben sich aus den Schnittpunkt der Absorptionsisothermen und der Rohgasbeladung.

[1]

2.1.2 Adsorption

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung und Bindung von bestimmten Komponenten aus Gas- bzw. Flüssigkeitsgemischen an der Oberfläche poröser grenzflächenaktiver Feststoffe.

Erfolgt die Bindung durch physikalische Kräfte (elektrostatische Anziehungskräfte, Van-der-Waals-Kräfte) so spricht man von physikalischer Adsorption (Physisorption). Diese physikalischen Kräfte haben jedoch nur eine verringerte Reichweite, weshalb Adsorbens und Adsorptiv hier nur eine lockere Bindung eingehen, die leicht wieder zu lösen ist.

Bei der chemischen Adsorption (Chemisorption) wirken Valenzkräfte zwischen Adsorbens und Adsorpt. Diese Bindungen benötigen einen um einiges höheren Trennaufwand beim Regenerieren, wenn dies überhaupt möglich ist.

Die Adsorption wird in der Umwelttechnik oft zur selektiven Abtrennung von Schadstoffen aus Gasgemischen verwendet. In diesem Fall spricht man von einem „trockenem“ Rauchgasreinigungsverfahren.

Die Adsorption in der Gasphase wird durch erhöhten Druck und niedrigere Temperatur begünstigt. Des weiteren steigt die Adsorbierbarkeit mit der steigenden Siedetemperatur des Adsorptivs.

Adsorbentien sind Feststoffe mit großen massen- bzw. volumenspezifischen Oberflächen. Diese große spezifische Oberfläche kommt als innere Oberfläche eines von außen zugänglichen Makro- und Mikroporensystem zustande. Die Selektivität eines Adsorbens kommt durch drei Effekte zustande, dem Gleichgewichtseffekt, dem sterischen Effekt sowie dem kinetischen Effekt. Beim Gleichgewichtseffekt wird eine Komponente wesentlich stärker an das Adsorbens gebunden als eine andere. Beim sterischen Effekt werden durch die Poren des Adsorbens nur Moleküle durchgelassen, welche kleiner als der Porendurchmesser sind (Siebeffekt). Beim Kinetischen Effekt diffundieren bewegliche Moleküle schneller in das Adsorbens als weniger bewegliche.

[1]

2.2 Übersicht der Entschwefelungsverfahren

Bei der Entschwefelung von Rauchgasen kann man grob zwischen folgenden Verfahren unterscheiden:

- nasse Rauchgasreinigung
- trockene Rauchgasreinigung



- halbtrockene (quasitrockene) Rauchgasreinigung

Während bei nassen Entschwefelungsverfahren das Absorptionsmedium in flüssiger Form eingedüst wird und auch das Reaktionsprodukt in flüssiger Form anfällt, wird bei trockenen Verfahren das Absorptionsmedium in trockener Form in den Verbrennungsraum oder den Rauchgaskanal eingebracht. Bei trockenen Verfahren fällt auch das Reaktionsprodukt in trockener Form an. In der Industrie wurden inzwischen mehrere Versionen der nassen Rauchgasreinigung entwickelt, inklusive einer Vielzahl von Wäschervariationen. Die SO₂-Abscheidung ist bei diesen nassen Verfahren meist sehr hoch, man erhält Abscheidungsleistungen von 90% oder höher. Auch die trockenen Verfahren, die auf Kalkstein basieren, können relative hohe Abscheideleistungen erreichen. Jedoch haben trockenen Verfahren eine um 50 % geringere Effizienz, was sowohl auf der geringeren Reaktivität des trockenen Kalksteins als auch auf der kurzen Kontaktzeit zwischen Absorbens und Rauchgas beruht. Diese Mängel des trockenen Verfahrens versuchen halbtrockene Verfahren bzw. quasitrockene Verfahren zu beheben, in dem sie das Absorbens in feuchter Form bzw. als Suspension eindüsen, was die Reaktivität erhöht, jedoch fällt hier das Reaktionsprodukt nicht wie bei der nassen Rauchgasreinigung als Suspension an, sondern als festes Produkt an. Entscheidend hierbei ist jedoch, dass das gesamte Wasser der eingesprühten Suspension verdampft. [3]

2.3 Die Entwicklung des quasitrockenen Reinigungsverfahren am Beispiel der Müllverbrennungsanlage Schwandorf

Dieses Kapitel soll einerseits Aufschluss über die Entwicklung der quasitrockenen Rauchgasreinigung geben, andererseits soll es auch die chemischen Vorgänge die der quasitrockenen Rauchgasreinigung zugrunde liegen erklären.

Die meisten, der in den vergangenen Jahren errichteten quasitrockenen Rauchgasreinigungsverfahren erreichen nicht die selbigen spezifischen Verbräuche, wie die optimierte CDAS (Conditioned Dry Absorption System) Anlage aus dem MKW Schwandorf. Es sollen die Maßnahmen und die chemisch physikalischen Zusammenhänge erläutert werden, die für den geringen Kalkverbrauch von ca. 15 kg Kalk pro Tonne Müll verantwortlich sind.

Nasse und halbtrockene Verfahren beherrschen bei der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen und von Kraftwerken vor allem wegen ihrer hohen Effizienz den Markt. Trockene Rauchgasreinigungsanlagen sind eher ungewöhnlich. Da es im Jahre 1985 im Kraftwerk Schwandorf aber zu massiven Problemen mit der Wassereindüsung kam, wurde aus der quasitrockenen Rauchgasreinigung, ein trockenes Verfahren das mit mehreren Optimierungsschritten bis in das Jahr 1992 lief. Als jedoch klar wurde, dass mit diesem Verfahren nicht die Werte der 17. BImSchV eingehalten werden konnten, wurde



entschieden eine halbtrockene CDAS-Anlage zu installieren. Jedoch flossen zahlreiche Erfahrungen, die in den vorangegangenen Jahren mit der halbtrockenen sowie später mit der trockenen Rauchgasreinigungsanlage gesammelt wurden, in die Entwicklung ein. [5]

Die Effizienz der Abscheidung

Für ein Großteil der halbtrockenen Verfahren werden Calciumoxide oder Calciumhydroxide als Absorptionsmittel verwendet. Der Ca-Nutzungsgrad würde in diesem Fall folgenderweise aussehen:

$$Ca-Nutzungsgrad = \frac{\sum n[Ca_j X_k] * \frac{M[Ca]}{M[Ca_j X_k]}}{n[Ca]_{gesamt}} \quad (2-3)$$

X = F⁻, Cl⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻

Diese Definition beschreibt jedoch nicht die Effizienz, da ein Teil der Calciumhaltigen Komponenten des Rauchgases aus dem Kessel entspringen, des weiteren können die gemessenen Kalziumcarbonate im schlussendlichen Produkt nicht als erwünschte Produkte bezeichnet werden.

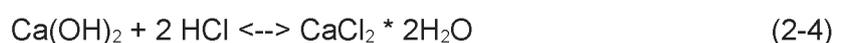
Abgesehen von der CO₂ Thematik, wird in diesem Fall CO₂ nicht als Schadstoff gesehen, dennoch kann die Menge an gebildetem CaCO₃ als Referenzwert für die Vollständigkeit der Abscheidung dienen. [5]

Chemische Abläufe

Über die Zeit wurde festgestellt, dass sowohl der Partialdruck des Wasserdampfs, der Cl⁻-Gehalt im Kuchenfilter als auch die Temperatur positive Eigenschaften auf die Abscheidung von CO₂ hatten.

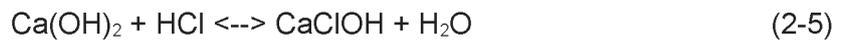
In der Patentschrift DE 4233224 wird der chemischen Sorption von SO₂ und SO₃ zu schwefeliger Säure großer Bedeutung zu geschrieben. Die gleiche Patentschrift bezeichnet den Dampfdruck von CaCl₂ * 2 H₂O als wichtiges Kriterium für den optimalen Temperaturbereich der Reaktion. Zu diesem Zeitpunkt war jedoch noch nicht bekannt, dass CaCl₂ * 2 H₂O bis jetzt noch nicht in der Resten der Halbtrockenen Rauchgasreinigung gefunden werden konnte.

Im Jahre 1992 wurde festgestellt, dass während des Betrieb ein Anstieg der Cl⁻Konzentration auch zu einer verstärkten SO₂ Abscheidung führte. Eine plausible Erklärung dafür schien in der hygroskopischen Eigenschaft des CaCl₂ zu liegen, die einen Hydrat Mantel um den Kern zu bilden schien, der sich als vorteilhaft für die Reaktionskinetik zu erweisen schien. Entsprechend der Literatur war eine der wichtigsten Reaktionen:



Dieser Schritt war und wird auch teilweise heute noch als wichtigster Schritt bei der HCl-Abscheidung bezeichnet. Es wurde jedoch schnell klar, dass diese Formel nicht richtig sein konnte, denn dann müssten pro 70 kg Chloride 36kg Kristallwasser entsorgt werden, was sich als falsch erwies. So konnte bewiesen werden, dass diese Formel falsch war.

1995 wurde festgestellt dass die Absorption des HCl hauptsächlich über folgende Reaktion stattfand:



Durch diese Reaktionsmechanismen konnte man sich die positive Effekte des partiellen Wasserdampfdrucks sowie die positiven Effekte von HCl bzw. Cl⁻ auf die Abscheidung von SO₂ erklären. Bei Test (durchgeführt von Lawrence and Bu) in einem Temperaturbereich von 680 bis 900 C°, wurde festgestellt, dass die Abscheidung von SO₂ durch CaO, durch das Hinzumischen von HCl deutlich erhöht werden konnte [6]. Bei diesen Temperaturen ist jedoch kaum eine Bildung eines Hydratmantels möglich. Erst im Jahre 2005 konnte nachgewiesen werden, dass die Absorptionsvorgänge entsprechend oben genannter Reaktion abliefen [7].

Eine weitere Bestätigung dafür dass sich bei der Cl-Abscheidung CaClOH bildet, konnte im Jahre 2002 von F. Bodenan und Ph. Deniard erbracht werden. Sie stellten bei mineralogischen Untersuchungen von Reststoffen aus verschiedenen Rauchgasreinigungsanlagen, 17 – 53 % CaClOH im Reststoff fest. [8]

Im Jahre 2004 wurden weitere Tests in der Müllverbrennungsanlagen Schwandorf durchgeführt. Es wurden Proben in Teebeutelartigen Säckchen in den Rohgaskanal gehängt, dabei wurde festgestellt, dass am Anfang der Reaktion hauptsächlich nur Calciumcarbonat gebildet wurde, was an der ungefähr 100 mal höheren Konzentration an CO₂ im Rauchgas lag. Große Mengen an CaCO₃ konnte auch bei den Untersuchungen von F. Bodenan und Ph. Deniard festgestellt werden (10-29%) [8]. Anschließend reagierte das Carbonat mit dem SO₂ und dem HCl entsprechend der nachstehenden Abbildung. [5]



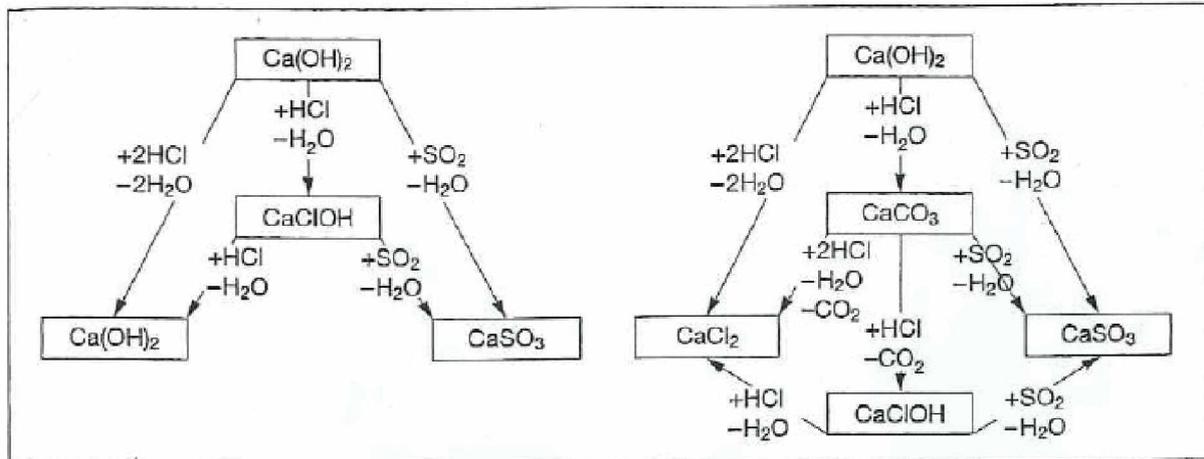


Abbildung 2: Reaktionsmechanismen des Ca(OH)_2 mit SO_2 , HCl und CO_2 bei der halbtrockenen Rauchgasreinigung

Die CDAS Anlage in Schwandorf

Die Anlage der Firma Lurgi, wurde im Jahre 1992 durch die CDAS – Anlage ersetzt. Die ursprünglich geplante Betriebstemperatur von $135\text{ }^\circ\text{C}$ konnte jedoch, durch zahlreiche Probleme im Betrieb, nicht eingehalten werden.

Im Verlauf der Zeit wurden zahlreiche Verbesserungsmaßnahmen getroffen. So wurde zum Beispiel die Entfernung zwischen der Wassereindüsung und der Kalkmilcheindüsung so groß wie möglich gestaltet, um möglichst viel Wasser zu verdampfen, bevor das Rauchgas auf das Absorbens trifft. Des Weiteren wurden die Sprühdüsen immer wieder neu designed, im Vergleich zu anderen Verfahren wurde darauf geachtet, dass sich die Sprühfelder nicht überlappen. Die Rezirkulation des Reststoffes ist abhängig von der Cl^- Konzentration im Reststoff. Des weiteren wurde die Anlage strömungstechnisch optimiert. Der Zustand der 2-Stoff-Düsen wird regelmäßig überprüft und bei minimalen Abnutzungserscheinungen werden sie ausgetauscht. Des weiteren wurde die große Bedeutung des Filterkuchens an den Gewebefiltern erkannt, so konnten selbst bei kurzzeitigen Ausfällen der Eindüsung, bei ausreichen dickem Kuchen, die Emissionswerte eingehalten werden. Des weiteren schützt der Kuchen die Fasern des Gewebefilters und verhindert einen Durchgang feinsten Teilchen. Aufgrund der Wichtigkeit des Filterkuchens für den Abscheidungsprozesses ist es verwunderlich wie wenig Bedeutung dem Filterkuchen zugemessen wird. Normalerweise wird der Filter ab einem gewissen Druckverlust abgereinigt. Der Druckverlust steigt jedoch mit dem Volumenstrom überproportional an, so hat man bei steigendem Volumenstrom einen immer dünner werdenden Filterkuchen zu Verfügung. Bei der CDAS Anlage wird immer jene Reihe abgereinigt welche den dicksten Filterkuchen hat, diese Bemerkung erscheint nicht unwichtig für den Erfolg des Verfahrens, denn es gibt selbst heute noch zahlreiche Filter, die die Filterkuchen per Zufall abreinigen. Um Spitzen abzufangen wurde eine zusätzliche Eindüsung von Kalkhydrat in den Kessel eingebaut, bei Werten von über

700 mg/Nm³ bzw. HCl über 1500 mg/Nm³ wurde diese aktiviert und führte zu einer Reduktion der Schadstoffspitzen im Rohgas. [5]

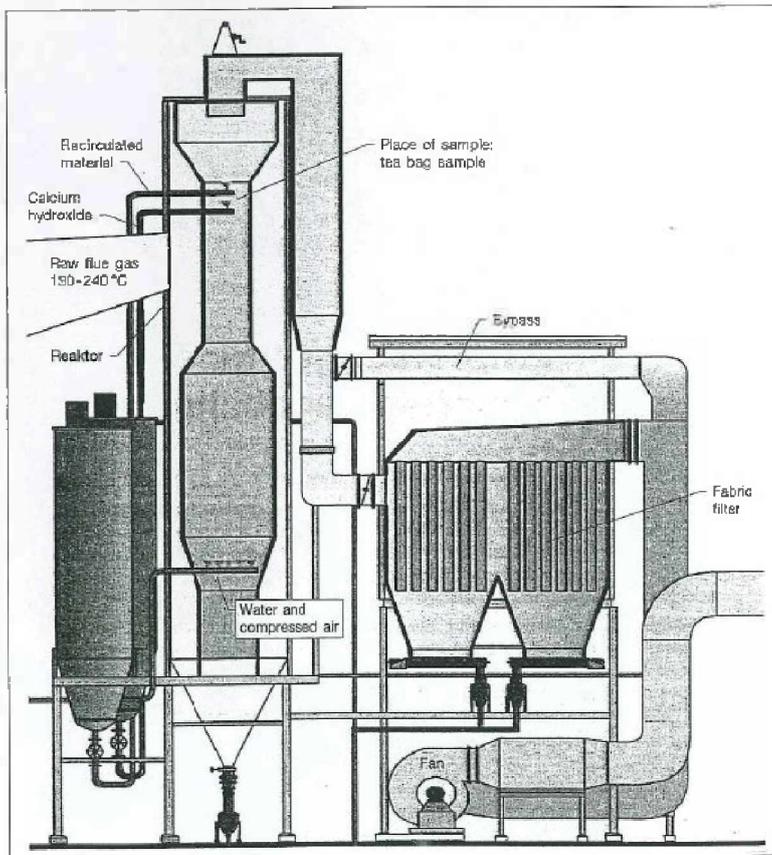


Abbildung 3: Abbildung der CDAS Anlage in Schwandorf

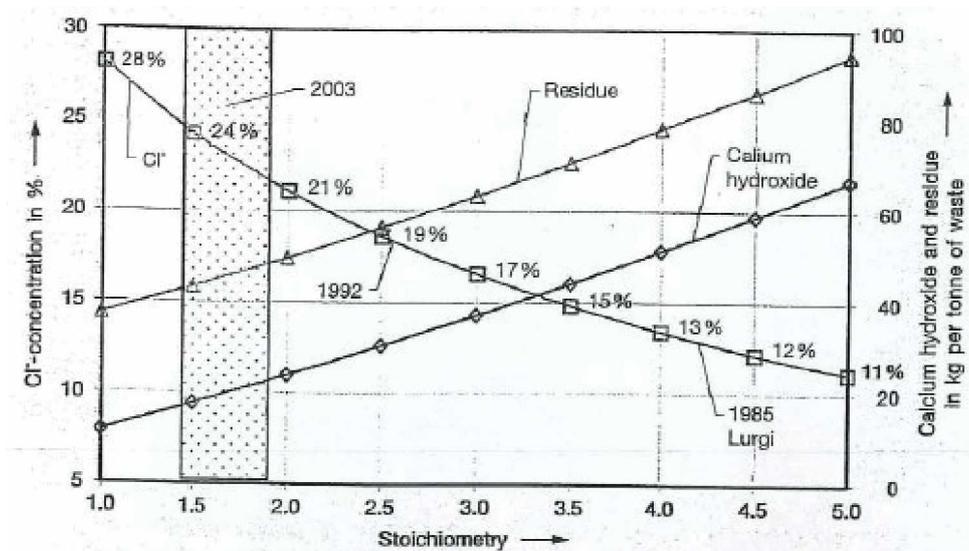


Abbildung 4: Entwicklung des stöchiometrischen Verhältnisses, Absorptionsmittelverbrauchs und des Cl-Anteils im Reststoff

2.4 Halbtrockene Entschwefelungsverfahren

Bei der Halbtrockenen Rauchgasreinigung kann man grob zwischen folgenden Verfahren unterscheiden:

- Das „GSA“-Verfahren
- Das „ZWS“-Verfahren
- Sprühabsorption

Von diesen Verfahren gibt es noch zahlreiche Variationen, auf die jedoch erst in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird.

Das „GSA“-Verfahren

Das GSA -Verfahren (Gas Suspension Absorption) ist ein halbtrockener Prozess zur Abscheidung von SO_x , HCl , und HF .

Aufgrund des hohen Rückführungsverhältnisses und der damit verbundenen hohen Feststoffbeladung im Reaktor (ca. 1 kg/m^3), kann man dieses Verfahren recht gut mit einem Wirbelschichtprozess vergleichen [4]. Ein Vorteil dieses wirbelschichtähnlichen Verfahrens ist die große Austauschfläche der rezirkulierten Partikeln in denen die SO_2 -Absorption stattfinden kann [3].

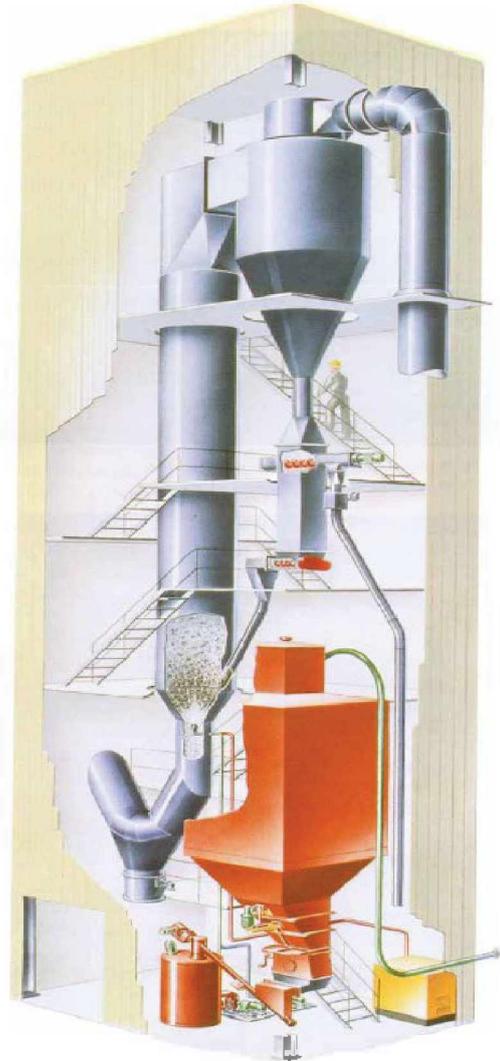


Abbildung 5: Das „GSA“-System

Kernstück dieses Prozesses ist ein Reaktor, der zuerst aus einem sog. Venturiteil besteht und der anschließend übergeht in einen zylindrischen Teil. In diesem Teil findet die Abscheidung statt. Die wesentlichen Teile im Reaktor sind die Kalkmilcheindüsung und die darüber stattfindende Rezirkulation des rückgeführten Reaktionsproduktes. Aufgrund dieser hohen Rückführung ist ein Ca/S -Verhältnis von 1,4 ausreichend, um einen Abscheidegrad von über 90% zu erreichen. Es kann somit die benötigte Menge an Kalk reduziert werden. Diese relative große Rückführung des Feststoffes ist eine der Hauptmerkmale dieses Prozesses. Der einfache Aufbau ohne jegliche bewegliche Teile macht das GSA-Verfahren äußerst pflegeleicht, die einzigen Teile die routinemäßig überwacht werden müssen sind die

Sprühdüsen, es können mit diesem Verfahren somit Anlagenverfügbarkeiten von nahezu 100% erreicht werden [3]. Die Charakteristika bei diesem Verfahren hinsichtlich Wärmeübergang und Stoffaustausch sind besser als die bei einem herkömmlichen halbtrockenen Rauchgasreinigungsverfahren, bei dem Kalkmilch in Form eines Sprühabsorbers von oben in den Rauchgaskanal eingesprüht wird [3].

Als weiterer Vorteil werden die geringeren Baukosten, sowie die geringeren Betriebskosten, aufgrund des niedrigeren Energie- sowie Absorptionsmittelverbrauchs, gegenüber anderen halbtrockenen Verfahren erwähnt [9]. Das GSA-Verfahren erreicht auch hohe Abscheidegrade bei HF(100%), HCl (99%) und Schwermetallen (98%).

Tabelle 1: Kostenvergleich verschiedener Verfahren in Bezug auf Kohle mit einem Schwefelanteil von 2,6 %

Verfahren	Kapitalkosten (1990 \$ / kW)
Nasse Rauchgasreinigung mit anschließender Oxidation	216
GSA	149
Konventioneller Sprühabsorber	172

Anderen Quellen zufolge wird als Nachteil des GSA-Verfahrens jedoch der hohe Gesamtdruckverlust im Vergleich zur Sprühabsorption erwähnt, wodurch ein erhöhter elektrischer Eigenbedarf für das elektrische Rauchgasgebläse entsteht. [4]

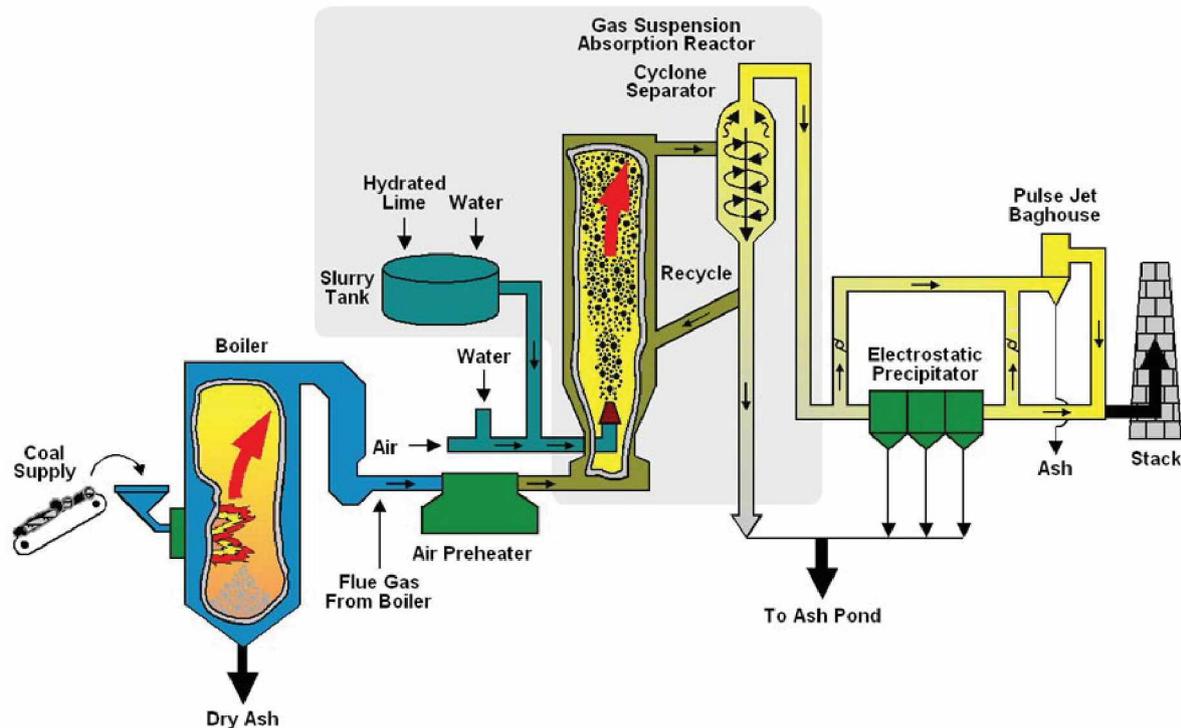


Abbildung 6: Prinzipskizze GSA-Verfahren

Dem Reaktor ist ein Zyklon nachgeschaltet (bei größeren Rauchgasmengen, auch 2 Zyclone), welcher so ausgeführt sein sollte, dass eine ausreichende Abscheideleistung erreicht wird, um die oben genannte Rückführrate zu erreichen. Ein CaO-Partikel wird ca. 100 mal in den Reaktor zurückgeführt. Am Ende des Rauchgasweges ist ein E-Filter bzw. ein Schlauchfilter. Dadurch, dass nur ungefähr 1 % des Feststoffes zum Staubabscheidesystem (Elektro- oder Schlauchfilter) gelangen, lassen sich hier Investment- und Betriebskosten sparen. Die Reaktionen und die Produktzusammensetzung sind mit jenen des Sprühabsorbers vergleichbar. [4]

Die Prozesssteuerung gliedert sich in 3 Regelkreise:

- Volumenstrommessung -Rückführungsmenge
- SO₂ – Messung - Kalkmilchzugabe
- Rauchgastemperaturmessung – Regelung der Wasserzugabe beim Ansetzen der Kalkmilch

Mit diesem Verfahren sind folgende Kraftwerke ausgerüstet:

- Kiruna, Schweden, 135 MW
- Hamilton, Ohio, USA, 80 MW

Aufbau des Reststoffes:

Analysen der Produkte des Reststoffes beweisen die Theorie, dass ein Teilchen bei jeder Rezirkulation zurück in den Reaktor von einer neuen Schicht aus Kalkmilch umhüllt wird, dies führt zu einem hüllenartigen Aufbau des Teilchens in dessen Zentrum oft ein Flugascheteilchen anzufinden ist.

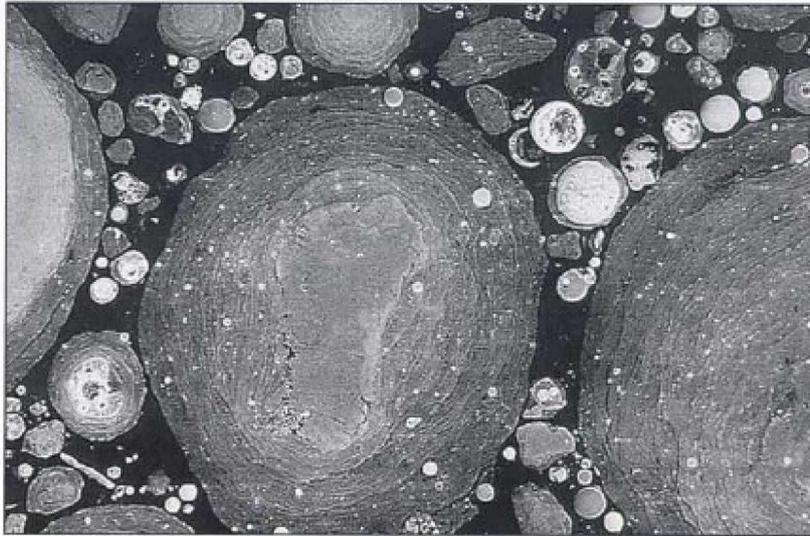


Abbildung 7: Aufnahme eines Partikels das aus dem rezirkulierten Strom des Rauchgases des GSA-Prozesses entnommen wurde. 1000fache Vergrößerung

Wichtige Parameter des GSA-Verfahrens:**Die Abhängigkeit des Abscheidegrades vom Ca/S-Verhältnis**

Wertet man Daten aus Literatur und Herstellerdaten aus, so erhält man die Abhängigkeit des Abscheidegrades vom Ca/S-Verhältnis.

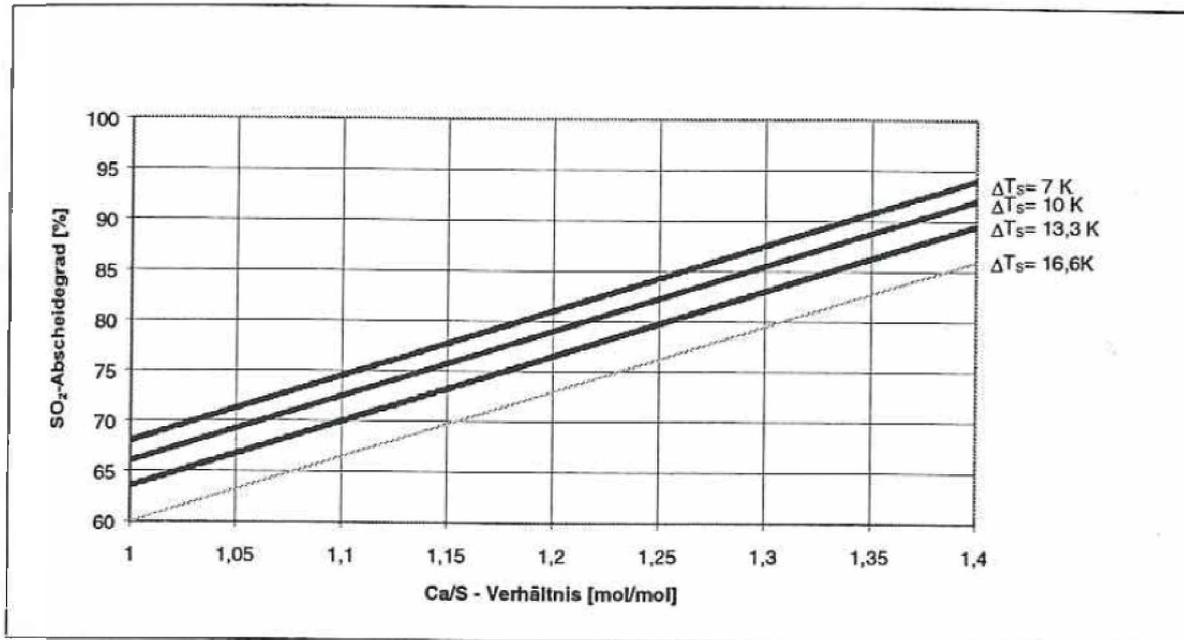


Abbildung 8: SO₂-Abscheidegrade in Abhängigkeit des Ca/S-Verhältnisses in Abhängigkeit für verschiedene Temperaturdifferenzen

Wenn man sich Abbildung 8 betrachtet erkennt man, dass bereits bei einem relativ niedrigen Ca/S – Verhältnis von 1,3 ein relativ hoher Abscheidegrad von 90% erreicht werden kann, jedoch ist hierzu ein geringe Temperaturdifferenz zwischen Rauchgastemperatur und Sättigungstemperatur notwendig. Inwieweit solch geringe Temperaturdifferenzen jedoch technisch machbar sind (besonders für Müllverbrennungsanlagen), ist jedoch fraglich. Auffallend ist auch dass bei Ca/S-Werten von > 1,4 ein Sättigungseffekt auftritt [4].

Die Einstellung einer optimalen Reaktortemperatur

Bei Betrachtung der Reaktortemperatur ist der Abstand zur Sättigungstemperatur entscheidend (wie bei allen Halbtrockenverfahren)[4]. Für den Betrieb ist weiters noch zu bemerken, dass bei einem AST¹ von kleiner 10 C°, die Wahrscheinlichkeit von Anbackungen im Reaktor zunimmt, dies ist dann entsprechend zu überwachen [4]. Ein konventioneller Sprühabsorber kann normalerweise nicht bei einem AST von kleiner als 10 C° problemlos arbeiten ohne durch die hohe Feuchte im Feststoff verursachte Probleme unterbrochen zu werden. Durch den verbesserten Wärme- und Stoffaustausch in einem GSA-Reaktor hat der Feststoff jedoch selbst bei einem AST von 4 C° einem Feuchtegehalt von kleiner als 1% im Produkt. Mehrere Tests haben bewiesen dass eine GSA-Anlage selbst bei solch niedrigen AST-Werten unterbrechungsfrei laufen können, wenn der Chlorid-Gehalt im System niedrig ist.[3],[11]

¹AST (approach to saturation temperature) ist jene Temperaturdifferenz zwischen dem aus dem Reaktor ausströmenden Gas und seiner adiabatischen Sättigungstemperatur

Es ist hierbei jedoch kritisch zu hinterfragen inwiefern ein AST-Wert von 4 C° realistisch für einen störungsfreien Betrieb ist, da sich in diesem Fall die Aussagen von [3] und [4] voneinander abweichen.

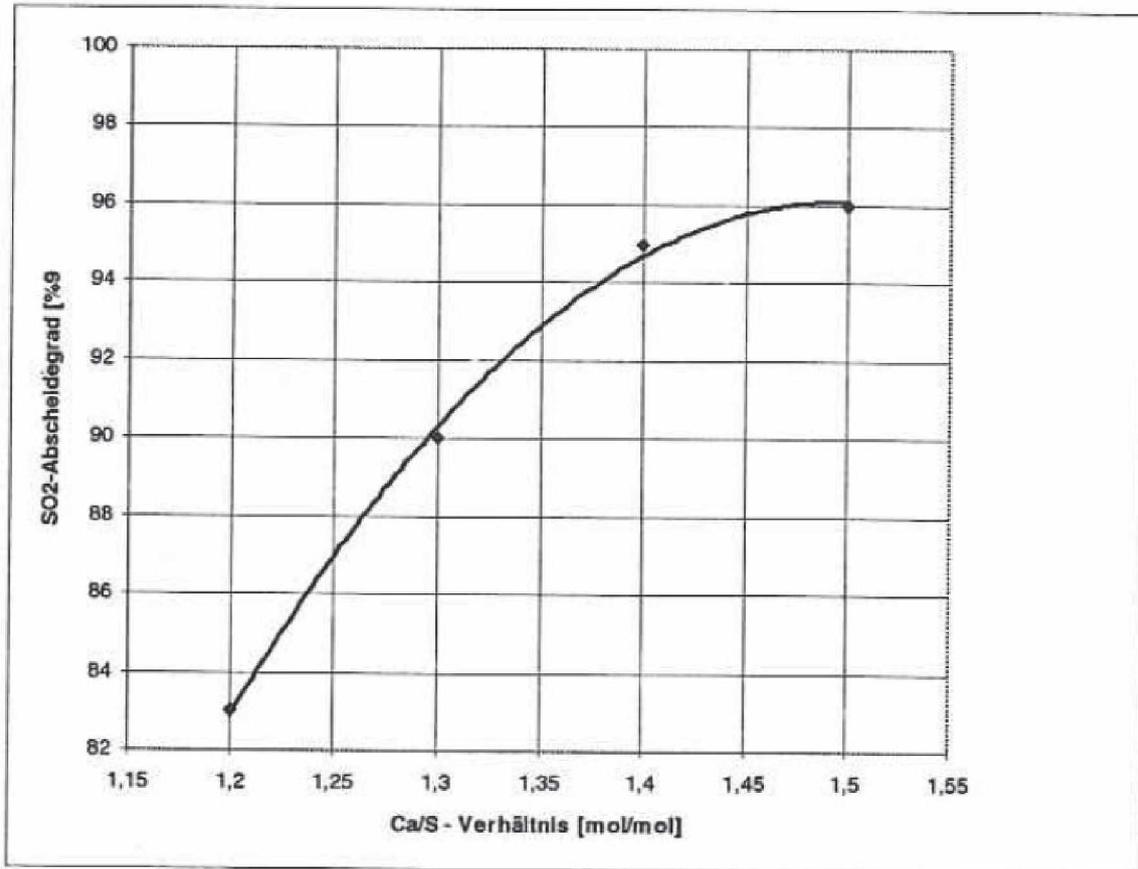


Abbildung 9: SO₂-Abscheidegrade in Abhängigkeit des Ca/S-Verhältnisses in Abhängigkeit für verschiedene Temperaturdifferenzen

Die Rückführung der Feststoffe

Die Rückführrate wird im Reaktor so eingestellt, dass sich eine Feststoffbeladung von 0,7 – 0,8 kg/Nm³ einstellt

Erhöhung der Abscheiderate durch Zuführen von Calciumchlorid

Tests haben bewiesen, dass die Beimengung von kleinen Mengen CaCl₂ in der rezirkulierenden Strom, zu einer starken Erhöhung der SO₂-Entfernung führen.[3]

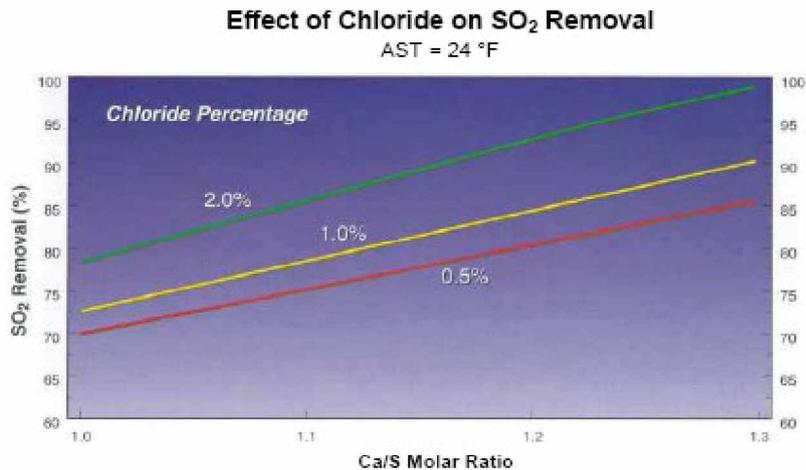


Abbildung 10: Einfluss des CaCl₂-Gehalts auf den die SO₂-Entfernung

2.4.1 Ausführungsformen des „GSA“-Verfahrens

Die Firma „FLS miljo, Inc.“, ist Technologieinhaber des „GSA“-Verfahrens. Sie zeigt als Vorteil des GSA-Verfahrens die kompakte Bauweise, sowie die vergleichsweise geringen Baukosten der Anlage auf, was auf die Einfachheit der Anlage, sowie die sehr unkomplizierte Eindüsung der Anlage zurückzuführen ist. [9] .

Eine Standard F.L.Smidth – Rauchgasreinigungsanlage besteht aus folgenden Teilen:

- Eindüsesystem
- Reaktor
- Zyklon
- Rezirkulations Box
- Staubfilter
- Kalkmilch System
- Aktivkohle System
- Nebenprodukt System

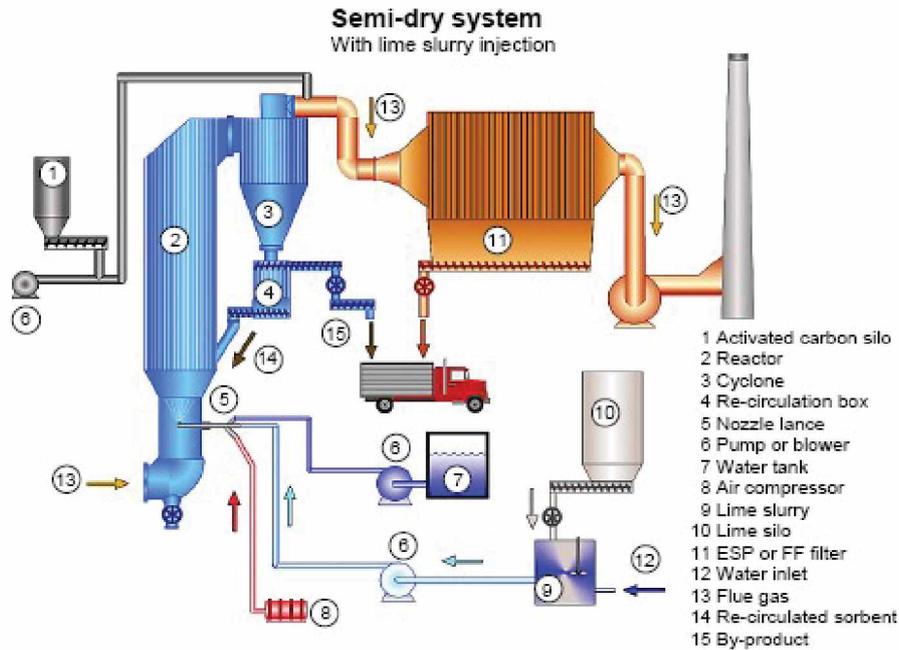


Abbildung 11: F.L.Smidth – Rauchgasreinigungsanlage

Eindüsesystem

Am unteren Teil des Reaktors, welcher ähnlich einem Venturi-Rohr gestaltet ist, wird Wasser und Kalkmilch mittels Druckluft eingedüst. Zur Eindüsung wird eine 2-Stoff-Düse verwendet. Diese Düsen werden eigens von F.L.Smidth entwickelt.

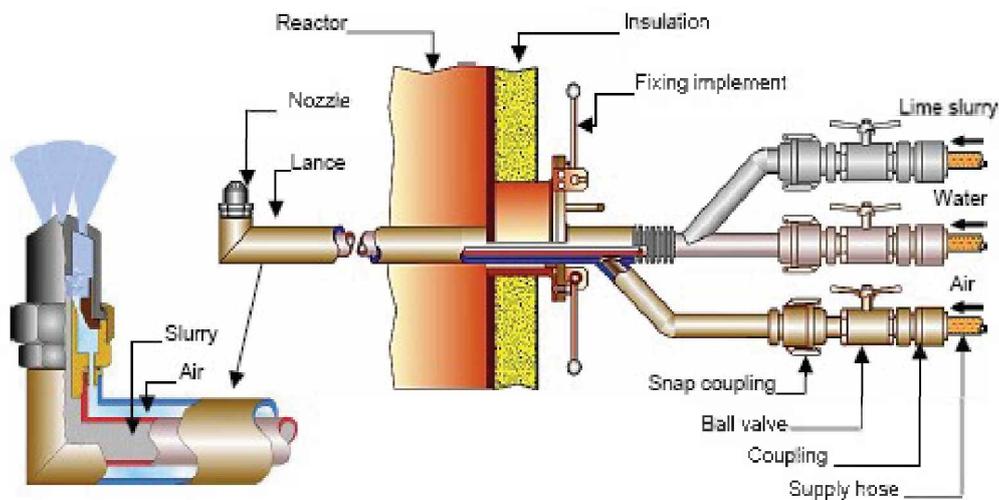


Abbildung 12: F.L.Smidth – Eindüsevorrichtung



Rezirkulations Box

Der Zweck der Rezirkulations Box ist einerseits die Pufferung der Reaktionsprodukte, andererseits um Spitzentemperaturen abzdämpfen.

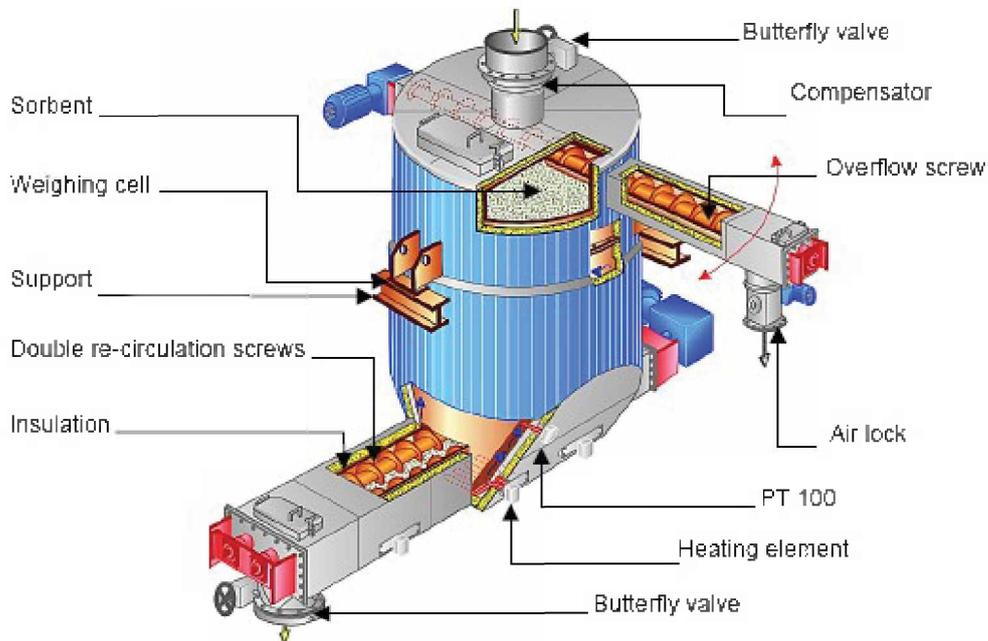


Abbildung 13: F.L.Smith – Rezirkulationsbox

Die Rezirkulations Box besteht aus einer Metallbox, sowie 3 Schneckenfördereinrichtungen. Die Fördereinrichtung am oberen Teil dient dazu Flugasche und die Reaktionsprodukte der chemischen Reaktionen aus dem System auszuführen, während die Fördereinrichtungen am unteren Teil der Box dazu dienen das Sorbens wieder zurück ins System zu befördern. Die 2 Fördereinrichtungen am Boden der Box werden über Frequenzumrichter gesteuert, während die Fördereinrichtung am Kopf der Box mit einer konstanten Geschwindigkeit betrieben wird. [10]

Aktivkohlesystem

Um Quecksilber, Dioxine und andere organische Stoffe aus dem Rauchgas zu entfernen wird Aktivkohle in den Rauchgasstrom vor dem Gewebefilter eingedüst. Diese Schadstoffe adsorbieren anschließend an der Oberfläche der Aktivkohle und werden im Gewebefilter abgeschieden. [10]

2.4.2 Das „ZWS“-Verfahren

Das „ZWS“-Verfahren wird laut einigen Quellen als trockenes, anderen Quellen zufolge wieder als halbtrockenes Verfahren eingestuft.

Das „ZWS“-Verfahren (zirkulierende Wirbelschicht) ermöglicht mit einfachster Anlagentechnik Abscheidegrade größer 90%. Im Gegensatz zum GSA-Verfahren ist bei diesem Verfahren eine Feststoffbeladung von 2 bis 5 kg/m³ im Reaktor vorgesehen. Kernstück dieses Verfahrens ist ein Wirbelschichtabsorber, in dem die Schadgase SO₂, SO₃, HCl und HF aus dem Rauchgas abgeschieden werden. Das Prinzipschaltbild des Verfahrens ist im nächsten Bild dargestellt.

Als Absorptionsmittel dient bei diesem Verfahren meist Kalkhydrat, dies wird aus einem Tagessilo im unteren Teil des Absorbers eingeblasen. Das Rauchgas tritt ebenfalls im unteren Teil des Absorbers ein, die Absorption erfolgt im Gleichstrom. Über Düsen wird Wasser eingedüst wodurch die ideale Reaktionstemperatur eingestellt wird.

Das Reaktionsprodukt ist im Wesentlichen aus Flugasche, CaSO₃, CaSO₄ und CaCO₃ zusammengesetzt. In Anschluss an den Absorber wird ein Elektro- oder eine Schlauchfilter nachgeschaltet, dort wird das Produkt aus dem Rauchgas abgeschieden. Ein Großteil dieses Feststoffes wird wieder in den Absorber zurückgeführt, nur ein kleiner Teil wird aus dem Prozess ausgeschleust und dem Reststoffsilo zugeführt.[4]

Circoclean-Verfahren

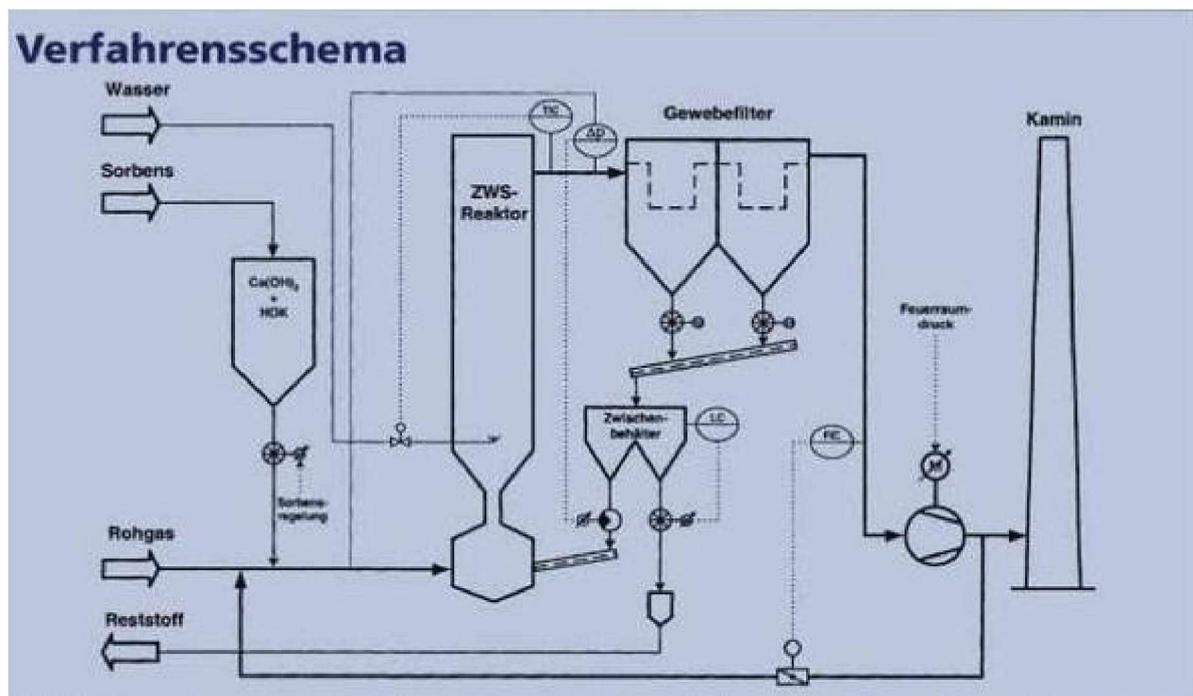


Abbildung 14: Verfahrensschema des Circoclean-Verfahrens nach Lurgi

Eine Ausführungsform dieses „ZWS“-Verfahren ist das von Lurgi entwickelte Circoclean-Verfahren. Beim Circoclean-Verfahren ist der ZWS-Reaktor ohne vorherige Abscheidung der Flugasche unmittelbar nach dem Abhitzeessel einer Abfallverbrennungsanlage angeordnet. Für die Abscheidung der wesentlichen Schadstoffe HCl, SO₂, SO₃ und HF wird Calciumhydroxid Ca(OH)₂ als Sorbens eingesetzt. Für die Adsorption von PCDD/F und Schwermetallen, insbesondere Quecksilber und seine Verbindungen, wird dem Sorbens ein gewisser Anteil eines weiteren Additivs zugesetzt. Die Art und Menge des Additivs (A-Kohle, HOK, Zeolith, etc.) richtet sich sowohl nach dem Gehalt und der Bindungsform der Schadstoffe als auch nach der Betriebstemperatur und anderen Randbedingungen. Die Anlage arbeitet im Temperaturbereich von rund 140 °C. Das Rohgas tritt von unten über einen als Venturi-Düse ausgebildeten Bereich in den ZWS-Reaktor ein.

Das vorgereinigte Rauchgas verlässt den Reaktor über den Kopf unter Mitnahme des Feststoffanteiles (bestehend aus dem unreaktierten Ca(OH)₂, Additiv, Flugasche und den gebildeten Reaktionsprodukten) und tritt in den nachgeschalteten Gewebefilter ein. Dieser dient sowohl als Staubabscheider als auch als Endreinigungsstufe, in der die noch im Rauchgas verbliebenen Schadstoffreste mit der auf den Gewebefilterschläuchen gebildeten Filterkuchenschicht reagieren.

Zur besseren Ausnutzung des eingesetzten Sorbens wird das im Gewebefilter abgeschiedene Material erneut dem Reaktor zugeführt. Zur Abkühlung des Rauchgases auf 140 °C und zur Befeuchtung des Ca(OH)₂-Additiv Gemisches wird Wasser in den Reaktor eingedüst. Diese Befeuchtung begünstigt insbesondere die Reaktion zwischen dem im Rauchgas enthaltenen SO₂ / HCl und dem zugefügten Ca(OH)₂. [12]

Zur erstmaligen Erprobung des Circoclean-Verfahrens wurde von Lurgi in der Müllverbrennungsanlage Nordweststadt der Frankfurter Entsorgungs- und Servicegesellschaft eine Pilotanlage mehrere Monate betrieben. Diese Pilotanlage zeichnete sich durch folgende Eigenschaften aus:

- einfache, robuste Konstruktion ohne bewegte Teile, geringer Platzbedarf
- alle Grenzwerte der 17. BImSchV unter allen Betriebszuständen sicher eingehalten
- geringer Sorbensverbrauch durch intensive Sorbensrezirkulation und intensiven Stoffaustausch, geringe Reststoffproduktion
- hohe Teillastfähigkeit erlaubt den Betrieb mehrerer Verbrennungslinien an einer Rauchgasreinigungsanlage
- geringe Investitionskosten, da nur ein Anlagenaggregat nötig, niedrige Betriebskosten und hohe Betriebssicherheit



- Reaktionsprodukt trotz relativ hohem Chloridgehalt trocken und rieselfähig, dadurch keine Anbackungsprobleme
- keine Beeinträchtigung der PCDD/F- und Schwermetallabscheidung durch Wassereindüsung
- Entkoppelung der Kalkeinbringung von der Wasserzufuhr (keine Kalkmilch) erlaubt weitgehend freie Wahl der Rauchgaseintrittstemperatur, dadurch höherer elektrischer Wirkungsgrad der Gesamtanlage möglich

Ein ähnliches Konzept wurde von der Firma AEE unter dem Namen Turbosorp entwickelt.

Powder-particle spouted bed

An der Gunma Universität in Japan wurde die Technologie des „Powder particle spouted bed“ entwickelt, hierbei wird im Reaktor Quarzsand von der Größe einiger hundert Mikrometer mittels heißem Rauchgas fluidisiert. Dem Reaktor wird kontinuierlich Kalkmilch zugeführt.

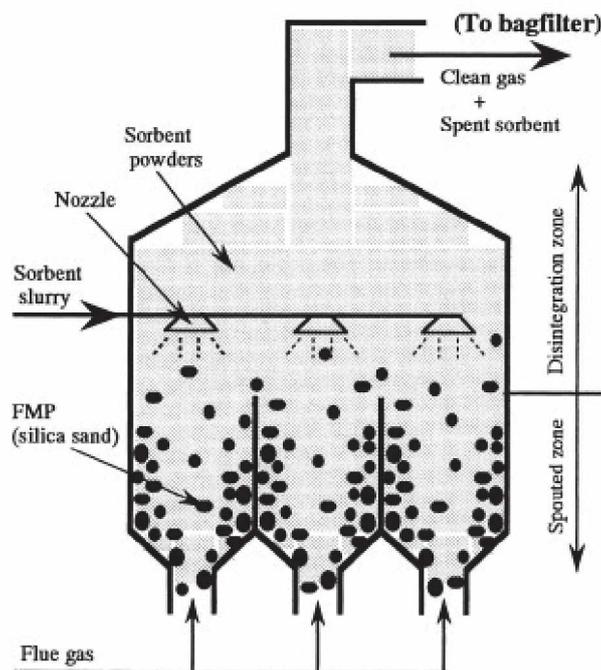


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Powder-particle-spouted bed

Ziel war es eine Technologie zu entwickeln, welche die gleiche Abscheideleistungen wie ein nasses Verfahren erreicht, jedoch bei niedrigeren Betriebskosten. Durch das Vorhandensein von Quarzsand im Reaktor kommt es zu einer Adhäsion des feinen Sorbens und dem Quarzsand. Dadurch werden längere Verweilzeiten erreicht und es können größere Abscheideleistungen erreicht werden. Jedoch befindet sich diese Technologie noch im Entwicklungsstadium, weshalb es hierzu nur Versuchsanlagen gibt. Es konnten jedoch bei Versuchsanlagen eine Entfernung von 95% des SO_2 , bei einem stöchiometrischen Verhältnis

von 1,2, erreicht werden. Die Höhe des Wirbelschichtbettes wurde mit rund 100 mm eingestellt. Als idealer Temperaturbereich wurde eine Temperatur von 420 K festgestellt. Die Abscheidung von SO_2 ist wie bei allen halbtrockenen Verfahren stark von der Temperatur abhängig. Um eine Agglomeration im Festbett zu verhindern sollte jedoch mindestens eine Temperatur gewählt werden, welche um $15\text{ }^\circ\text{C}$ über dem Sättigungspunkt liegt. [13]

2.4.3 Sprühabsorber

Beim Sprühabsorptionsverfahren wird das Absorptionsmittel $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in das Rauchgas eingedüst, als Reaktionsprodukt entsteht ein trockenes rieselfähiges Produkt. Das Sprühabsorptionsverfahren arbeitet abwasserfrei.

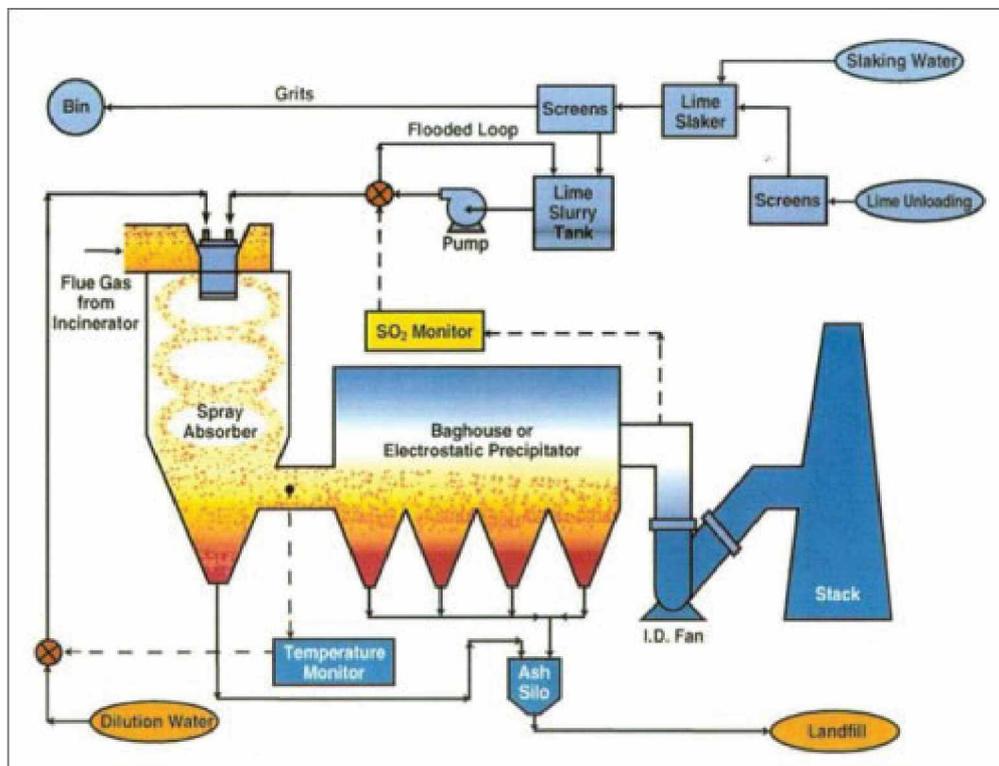


Abbildung 16: Prinzipschaltbild des Sprühabsorptionsverfahrens der Firma Termokimik

Im Sprühabsorber wird die Suspension die meist aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und rezirkuliertem Reststoff entsteht, in feinste Tröpfchen zerstäubt, durch diese intensive Vermischung wird der gewünschte Stoff- und Wärmeaustausch erreicht. Für die Zerstäubung sind sowohl Fliehkraft als auch Druckluftzerstäuber in Verwendung, die am Kopf des Absorbers angebracht sind und sich die Wirkung der Scherkräfte zunutze machen. Nach der Vermischung reagiert das im Rauchgas enthaltene SO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und dem im Rauchgas enthaltenem Sauerstoff zu einem Gemisch aus Calciumsulfat und Calciumsulfid. [4]

Das feststoffbeladene Teilchen wird anschließend im Reaktor fast vollständig getrocknet. Nach dem Reaktor gelangt das Teilchen in einen Staubfilter, der in der Regel als Schlauchfilter ausgeführt ist, wo das Teilchen abgeschieden wird. Neben der Abscheidung der Staubteilchen kommt es im Filterbelag meist noch zu einer Nachreaktion des nicht abgeschiedenen SO_2 mit dem nicht reagierten Kalkhydrat. Die Wiederaufheizung des gereinigten Rauchgases richtet sich danach, wie groß der Abstand der Reingastemperatur von der Sättigungstemperatur ist. Anschließend wird das Rauchgas über ein Gebläse zum Kamin geführt. Dieser Absorptionsbetrieb bei Unterdruck erlaubt mögliche Wartungsarbeiten ohne Abfahren der Anlage.

Ein Teilstrom des im Filter anfallenden Produktes wird mit dem gelöschten Kalk vermischt und erneut in den Entschwefelungsprozess eingebracht. Dadurch wird eine bessere Ausnutzung des Absorptionsmittels erreicht und somit der Kalkverbrauch reduziert. Außerdem wird eine einfachere und vollständigere Trocknung aufgrund des Feststoffgehaltes erzielt. Das anschließende Produkt besteht hauptsächlich aus Calciumsulfit und Flugasche und kann als Stabilisat einer Deponie zugeführt werden oder zum Verfüllen von Ton-, Kohle- oder Kalkgruben verwendet werden.

2.4.4 Ausführungsformen von Sprühabsorbern

Bei den Ausführungsformen wurde ein besonderes Augenmerk auf die Ausführung des Rezirkulationssystems, die Ausführungsform des Absorbers, sowie die Art der Kalkmilcheindüsung, geworfen.

Rezirkulationssystem

Bei vielen Sprühabsorbern erfolgt die Rezirkulation mittels einer pneumatischen Förderleitung, bei der der zu rezirkulierende Reststoff meist mittels Förderluft vor den Gewebefilter transportiert wird und dort wieder eingedüst wird. Eine andere Variante bietet die Firma LAB an, hierbei erfolgt die Rezirkulation hauptsächlich über mechanische Becherwerke, sowie Schnecken. [22]



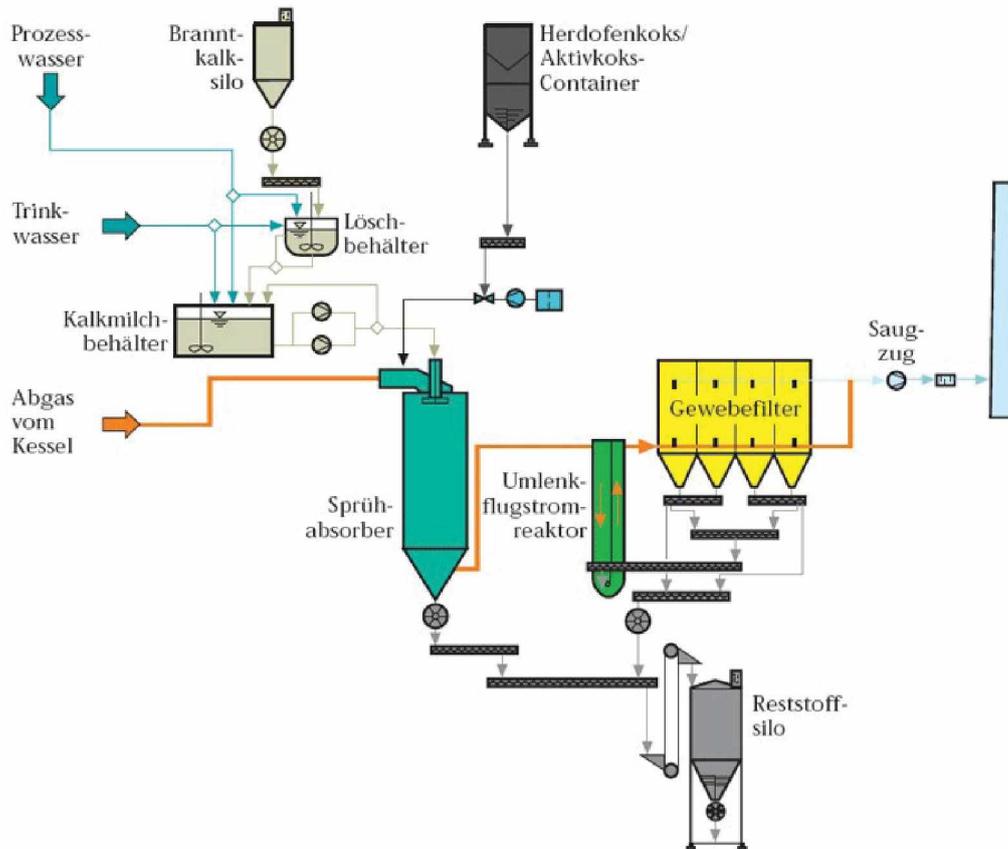


Abbildung 17: Prinzipschaltbild des Sprühabsorptionsverfahrens der Firma LAB

Eine weitere Möglichkeit den Reststoff zu zirkulieren, wurde in einem Projekt der Firma Xcelenergy verwirklicht. Auffällig bei diesem Verfahren ist, dass der Reststoff nicht direkt eingedüst wird, sondern zuerst im Kalkmilchansetzbecken mit neuem Kalk gelöst wird.

Verschiedene Formen der Eindüsung

Laut dem Buch „Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik“ gibt es folgende Arten der Versprüher.

Tabelle 2: Formen der Eindüsung

feststehende Versprüher ohne Drallgebung	mit Drallgebung	rotierende Versprüher	Ultraschallindizierte Versprüher
Brausen	Kreiselkraftdüsen	SEGENER.Rad	HARTMANN-Pfeifen
Lochbodensprüher	Druckgasspiralen	Sprühscheiben	Schwingungsflächensprüher
Dampfdrucksprüher		Sprühkörbe	Stehwellensprüher
Druckgassprüher			



Versprühen kann auf hydrodynamischen Druck durch Verdüsung von Pumpen oder Kompressordruck, sowie auf mechanischem oder thermischen Wege geschehen.

Ultraschall-Versprüher erzeugen feinste Tropfen, sind jedoch für große Produktionsraten ungeeignet.

Dampfdrucksprüher benutzen ein thermisches Sprühverfahren. Das Versprühen geschieht durch teilweises Verdampfen der aus einer einfachen Düsenbohrung austretenden überhitzten Flüssigkeit. Das Verdampfen von 1% der Flüssigkeit reicht zum vollständigen Versprühen aus.

Druckgassprüher (Zweikomponentendüsen) verdüsen die Flüssigkeit mittels Druckluft oder Gasen. Es entstehen kleine Tropfen die sich über ein breites Größenspektrum verteilen (staubreicher Sprühstrahl), diese Düsen sind besonders gut geeignet beim Erzielen extrem großer spezifischer Flüssigkeitsoberflächen. Druckgasspiraldüsen erteilen dem Sprühstrahl noch einen zusätzlichen Drall. Der spezifische Arbeitsaufwand ist bei Druckluftsprühern > 1 Wh/kg Flüssigkeit.

Kreiselkraftdüsen verdüsen unter Flüssigkeitsdruck (Flüssigkeitsdruckdüsen, Einkomponentendüsen). Die in die Düse eintretende Flüssigkeit wird in Rotation versetzt und kann in Abhängigkeit von der Düsenbauart als Flach-, Hohl- oder Vollsprühkegel austreten. Flüssigkeitsdruckdüsen erzeugen Tropfen mit schmalen Größenspektrum (staubfreier Sprühstrahl). Spezifischer Arbeitsbedarf 0,3-0,8 Wh/kg Flüssigkeit.

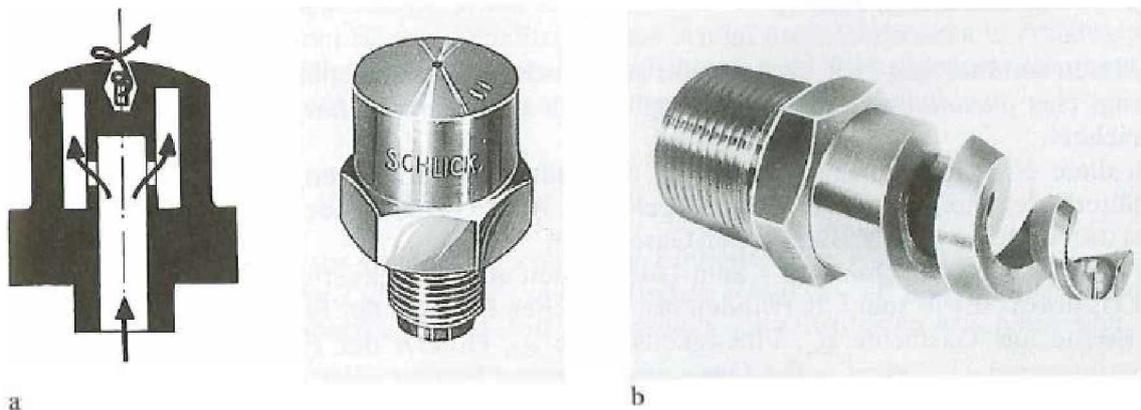


Bild 6.3 Kreiselkraft-Hochleistungsdüsen

a) Hersteller: *Gustav Schlick GmbH und Co., Coburg*

Mündungshohrung 1,1 mm; Arbeitsdruck 200...5000 kPa; Wasserdurchsatzleistung 0,02...0,1 m³/h; Tropfengröße 10...80 µm

b) Hersteller: *BETE Fog Nozzle, Inc., Greenfield MA/USA, und Envicon-GmbH, Dinstaken*

Spiraldüse TF/Mündungshohrung 2...60 mm; Arbeitsdruck 50...3000 kPa; Wasserdurchsatzleistung 0,1...800 m³/h; Sprühwinkel (Voll- oder Hohlkegel) 50...120°; Tropfengrößenbereich 2...100 µm

Abbildung 18: Kreiselkraftdüsen

SEGNER-Räder nutzen die Rotationskraft des austretenden Flüssigkeitsstrahls als Antrieb für die Umdrehung eines horizontal gelagerten, senkrecht zu seiner Achse gelagerten Verteilerrohrs.

Sprühscheiben oder Sprühkörbe – auch „Rotationszerstäuber“ genannt, benötigen im Vergleich zu Düsen einen größeren technischen Aufwand, bei höherem Energiebedarf. Auf der anderen Seite sind sie unempfindlicher gegenüber Feststoffteilchen oder Suspensionen. Die Flüssigkeit läuft drucklos der Scheibe- oder Korbmitte zu und sprüht als Hohlkegel vom Scheibenrand ab. Die Feinheit des Sprühnebels und die Durchsatzleistung lassen sich in weiten Bereichen unabhängig voneinander regeln. Spezifischer Arbeitsbedarf 0,8-1,3 Wh/kg Flüssigkeit.

Die beiden am meisten vertretenen Bauformen, bei der Zerstäubung von Kalkmilch, sind sowohl die Sprühscheiben oder Sprühkörbe, als auch die Zweistoffdüsen. Was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass diese die größten Spezifischen Oberflächen erreichen. Jedoch sind auch andere Ausführungsformen wie in Abbildung 20 dargestellt üblich, der „Atomizer“ stellte eine spezielle Ausführungsform des SEGNER-Rads dar.



Abbildung 19: Aufnahme des „Atomizers“, der Firma Hamon Research Cotrell, der zur Zerstäubung der Kalkmilch verwendet wird

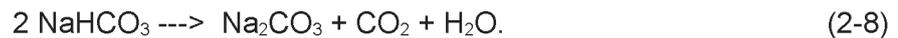
[23]

2.5 Natriumhydrogencarbonat als Adsorptionsmittel

In manchen Fällen ist die trockene Absorption mittels Natriumhydrogencarbonat eine kostengünstige Alternative zur Rauchgasentschwefelung. Obwohl Natriumhydrogencarbonat teurer ist als z.B.: Kalkhydrat, können diese Mehrkosten unter Umständen durch Einsparungen bei der Wiederaufheizung des Rauchgases und durch die einfachere Anlagenkonstruktion kompensiert werden. Natriumhydrogencarbonat reagiert, auf folgende Art mit dem SO₂ des Rauchgases:



Bzw. nach:



Bei Temperaturen unter 450° F (232 C°) ist Reaktion (2-8) die dominante Reaktion. Steigt die Temperatur jedoch über 450° F wird laut Keener und Davis die Reaktion (2-7) immer mehr zu der dominanten Reaktion. Dies resultiert jedoch in einer geringeren Effizienz der SO₂ Abscheidung [18]. Bei der Umwandlung von NaHCO₃ zu Na₂CO₃ ändert sich laut W. Schulteß die Porosität, was zu einer erhöhten Oberfläche führt, daraus wiederum resultiert eine höhere Adsorption von Schadstoffen [19]. Der ideale Temperaturbereich für eine möglichst große SO₂-Abscheidung ist laut den Changfa Wu im Temperaturbereich von 127 – 150 C° [20].

Von Michael J. Pilat und James M. Wilder wurden mehrere Tests mit Natriumhydrogencarbonat als Adsorptionsmittel in einer Pilot-Anlage mit einem Elektrofilter im Anschluss gemacht, um die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Adsorption festzustellen :

- **Zirkulation von nicht vollständig reagiertem Natriumhydrogencarbonat**

Bei der Zirkulation von Natriumhydrogencarbonat wurde festgestellt, dass die Zirkulation von am Elektrofilter abgeschiedenen Reststoffen nur sehr geringen Einfluss auf die SO₂-Abscheidung hatte. Dies konnte dadurch erklärt werden, dass sich eine Passivierungsschicht bzw. auch eine Schicht von Flugasche um das noch unreaktierte Natriumhydrogencarbonat bildet. Diese Schicht erschwerte die Diffusion der Schadstoffe in das Innere des Natriumhydrogencarbonats. [16]

Bei Tests, durchgeführt von X.L. Jiang in einer zirkulierenden Wirbelschicht konnte jedoch eine erhöhte Abscheidung bei zirkulierenden Reststoffen festgestellt werden. So konnte eine SO₂-Abscheidung von über 90 % bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 erreicht werden. Diese könnte auf die größere Verweilzeit sowie die niedrigere Temperatur zurückzuführen (300 °F bzw. 149 °C) sein. [17]

- **Einfluss der Korngröße**

Bei kleinerer Korngröße konnte eine größere Abscheideleistung beobachtet werden, dies ist auf die mit sinkender Korngröße, steigende spezifische Oberfläche



zurückzuführen. Ähnliche Effekte konnten auch bei Gewebefiltern sowie bei dem mathematischen Modell von Changfa Wu festgestellt werden ([16],[20]).

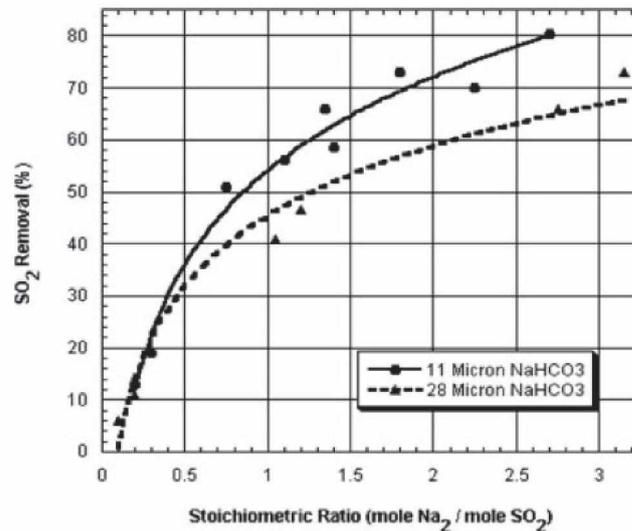


Abbildung 20: Vergleich der Abscheiderate zwischen Natriumhydrogencarbonat der Korngröße 11µm und 28µm, bei einer Rauchgastemperatur von 400-410°F, sowie einer SO₂-Eingangskonzentration von 310 – 330 ppm, und einer Verweilzeit von 5s

- **Einfluss der Verweilzeit**

Bei der Auftragung der Abscheiderate über die Verweilzeit ergibt sich eine logarithmische Kurve. Am Anfang kommt es zu einer schnellen Reaktion des Natriumhydrogencarbonates, die Kurve wird jedoch im Laufe der Zeit immer flacher.

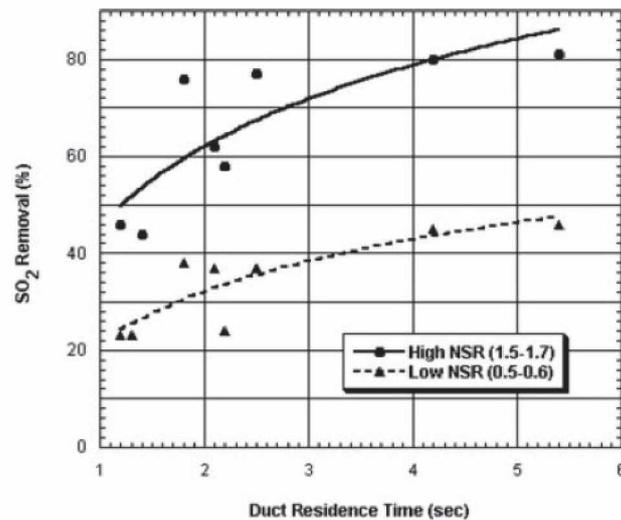


Abbildung 21: Abscheiderate von Natriumhydrogencarbonat, bei einer Rauchgastemperatur von 400-410°F, sowie einer SO₂-Eingangskonzentration von 350 – 380 ppm, bei einem NaHCO₃-SO₂-Verhältnis von 0,5-0,6 bzw. 1,5-1,7

Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Abscheidung wurde von Michael J. Pilat und James M. Wilder nicht untersucht. Dennoch spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. So führt laut Changfa Wu eine höhere Temperatur zwar zu einer schnelleren Reaktionszeit, jedoch erreicht man bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Abscheideleistung. So ist z.B.: ersichtlich, dass bei einer Rauchgastemperatur von 177 C°, eine weitaus geringere Verweilzeit notwendig ist, jedoch lassen sich hierbei bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 mol NaHCO₃/ mol SO₂ lediglich eine Abscheidung von ~45 % erreichen, während sich bei niedrigeren Temperaturen und ausreichenden Verweilzeiten Abscheideraten von über 60 % möglich sind. [20]

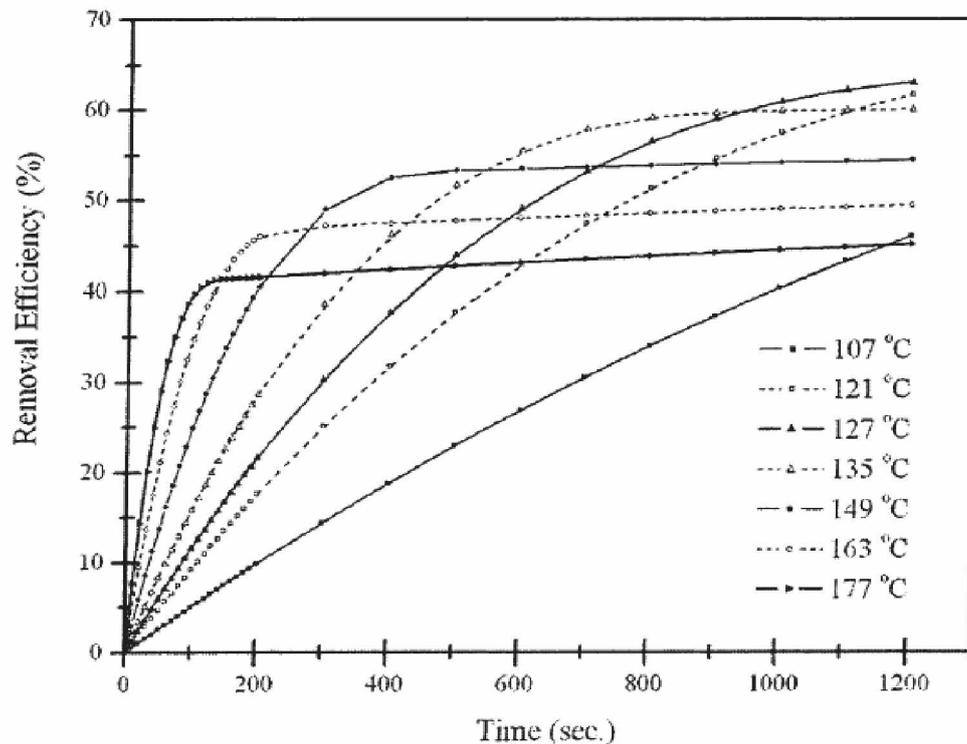


Abbildung 22: Abscheiderate von Natriumhydrogencarbonat in Abhängigkeit von der Verweilzeit, bei verschiedenen Rauchgastemperaturen, beruhend auf dem Modell von Changfa Wu (stöchiometrisches Verhältnis = 1, Partikelgröße 20µm)

Durch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat als Adsorptionsmittel ist mit einer Reduzierung der benötigten Aktivkohle zu rechnen, da Natriumhydrogencarbonat bei der Reaktion zu Natriumcarbonat, durch die Ausgasung von H_2O und CO_2 , eine poröse Oberfläche mit zahlreichen Mikro- und Makroporen bildet, die zu einer vermehrten Adsorption von sich im Rauchgas befindlichen Schadstoffen führt. So ist laut dem Patent WO2007/098867 beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat mit einer Einsparung an Aktivkohle von 30-100 % zu rechnen. [21]

2.6 Beschreibung der halbtrockenen Rauchgasreinigungsanlage der Firma Envirgy in Moskau

Die neu errichtete Müllverbrennungsanlage MSZ3 in Moskau, ersetzt die alte im Jahre 1983 errichtete Anlage. Die neue Anlage hat eine Kapazität von 330.000 Mg/a. Die Anlage besteht aus 2 Linien, jede der 2 Linien ist in der Lage 22,5 Tonnen Müll in der Stunde zu verbrennen. Der Moskauer Hausmüll besitzt einen Brennwert von ungefähr 7000 kJ/kg, es können somit an die 110 Mg Dampf in der Stunde erzeugt werden. Dieser Dampf wird einerseits dazu verwendet elektrische Energie zu erzeugen, auf der anderen Seite werden auch ca. 40.000 Haushalte mit Fernwärme versorgt.



Die Rauchgasreinigungsanlage in Moskau besteht aus einer halbtrockenen Rauchgasreinigungsanlage sowie einer DeNOx-Anlage im Anschluss. Die halbtrockene Rauchgasreinigungsanlage besteht im folgenden aus folgenden Anlagenteilen:

- Lager-, Aufbereitung und Dosierstation für Kalk, Aktivkohle und Natriumhydrogencarbonat
- Sprühabsorber
- Gewebefilter
- Transport und Lagereinrichtungen für Asche und Staub

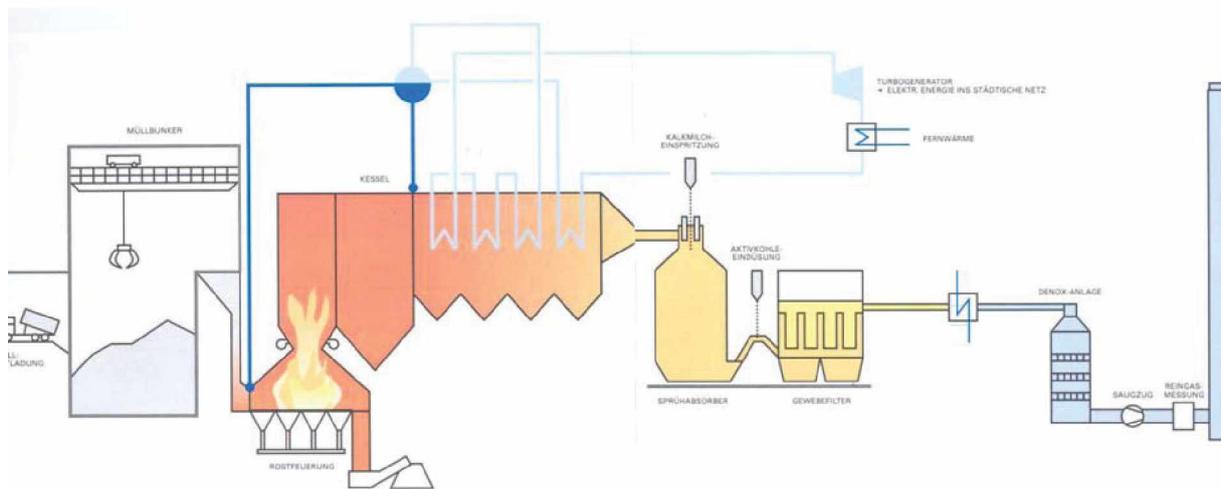


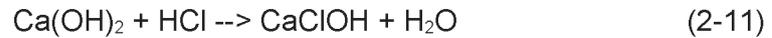
Abbildung 23: Müllverbrennungsanlage MSZ3 in Moskau

Als Absorptionsmittel werden Kalkhydrat, Natriumhydrogencarbonat und Aktivkohle eingesetzt. Um den Verbrauch an Kalkhydrat zu vermindern, wird ein Teil des am Gewebefilter abgeschiedenen Staubs sowie Teile des reagierten und unreaktierten Kalkhydrats rezirkuliert. Zur Abscheidung von flüchtigen Schwermetallen (Quecksilber) und toxischer organischer Komponenten (PCCD/F) wird Aktivkohle in den Rezirkulationsstrom zudosiert. Des Weiteren ist eine eigene Transportleitung zur Einbringung von Natriumhydrogencarbonat vor dem Gewebefilter vorhanden. Das Natriumhydrogencarbonat wird verwendet um Schadstoffspitzen abzdämpfen.

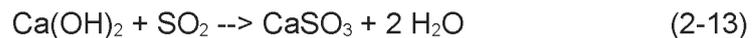
Im Sprühabsorber wird die Kalkmilch zerstäubt, der Wasseranteil sowie das Quenchwasser, das benötigt wird um den Absorber auf die optimale Reaktionstemperatur abzukühlen, verdampfen, sodass nur mehr ein trockener Rückstand bleibt. Bei den Rückständen handelt es sich hauptsächlich um ein Gemisch aus Kalziumsulfat, Kalziumsulfid, Kalk, Kalziumcarbonat, Salze aus den abgeschiedenen Säuren, Flugasche, sowie den abgeschiedenen Stäuben, welche Schwermetalle, sowie organische Schadstoffe und unverbrauchte Adsorptionsmittel enthalten können.

Die chemischen Hauptreaktionen im Absorber laufen nach folgender vereinfachten Summenformel ab:

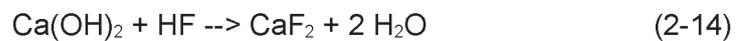
Die Abscheidung von HCl:



Die Abscheidung von SO₂:



Die Abscheidung von HF:



Des Weiteren werden organische Schadstoffe sowie gasförmige Schwermetalle an der Aktivkohle absorbiert.

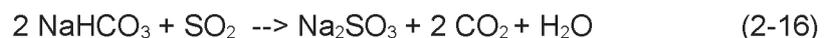
Natriumhydrogencarbonat reagiert, wie schon erwähnt, auf folgende Art mit den sauren Schadstoffen des Rauchgases:

Bei Temperaturen größer als 65 C° läuft folgende Reaktion ab:

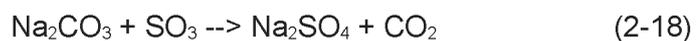


Das nun entstandene Natriumcarbonat reagiert nun auf folgende Weise mit den sauren Schadstoffen des Rauchgases:

Die Abscheidung von SO₂:



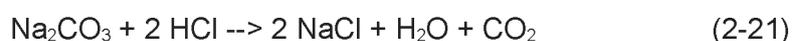
bzw.



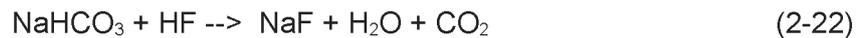
Die Abscheidung von HCl:



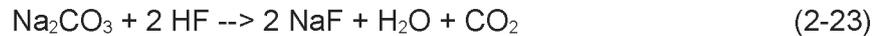
bzw.



Die Abscheidung von HF:



bzw.



Kalkdosierung

Das Kalksystem besteht aus:

- dem Kalksilo
- den 2 Ansetzbecken

Im Ansetzbecken wird Kalk aus dem Kalksilo ausgetragen und dort mit Wasser angesetzt. Die Steuerung des Ansetzvorganges erfolgt über eine Niveaumessung im Ansetzbecken, beim Unterschreiten eines bestimmten Niveaustandes erfolgt ein neuer Ansetzvorgang und wird bis zur Erreichung eines gewissen Niveaus durchgeführt. Die Menge an Kalkmilch die für die Absorption benötigt wird, wird über die Dosierpumpen der Kalkmilch eingestellt. Die Menge der Kalkmilch wird in Abhängigkeit der Schadstofffrachten und der Reingaskonzentration errechnet.

Aktivkohledosierung

Das Aktivkohlesystem besteht aus:

- dem Aktivkohlesilo
- 2 Trockendosiervorrichtungen

Die Aktivkohle wird mittels Dosierförderer aus dem Silo ausgetragen und wird dann pneumatisch vor dem Gewebefilter der jeweiligen Linie eingebracht.

Natriumhydrogencarbonat

Das Natriumhydrogencarbonatsystem besteht aus:

- Einer Big-Bag-Station
- Einer Mühle
- 2 Trockendosiervorrichtung

Natriumhydrogencarbonat wird nur eingesetzt, wenn unerwartet hohe Konzentrationen an sauren Rauchgasbestandteilen wie HCl, HF oder SO₂ auftreten. Bevor



Natriumhydrogencarbonat jedoch zudosiert wird, muss es über eine Mühle zerkleinert werden. Natriumhydrogencarbonat wird mittels einer pneumatischen Transportleitung mit Luft vor dem Gewebefilter eingedüst.

Sprühabsorber

Der Sprühabsorber besteht im Wesentlichen aus:

- der Verteilstation für Zerstäubungsdampf, Kalkmilch und Wasser
- dem Sprühabsorberkopf mit Zerstäubungslanzen
- dem Sprühabsorbergehäuse
- dem Staubaustrag

Die heißen, noch mit Schadstoffen beladenen Abgase treten am Kopf des Absorbers über eine Spiralkammer ein und durchströmen den Absorber von oben nach unten. Durch die Spiralkammer werden Turbulenzen erzeugt. In dieser turbulenten Zone werden Kalkmilch und Frischwasser versprüht. Die Menge an Frischwasser wird durch die Austrittstemperatur nach dem Absorber geregelt. Die Regelung der Kalkmilchmenge erfolgt in Abhängigkeit von der Rauchgaskonzentration.



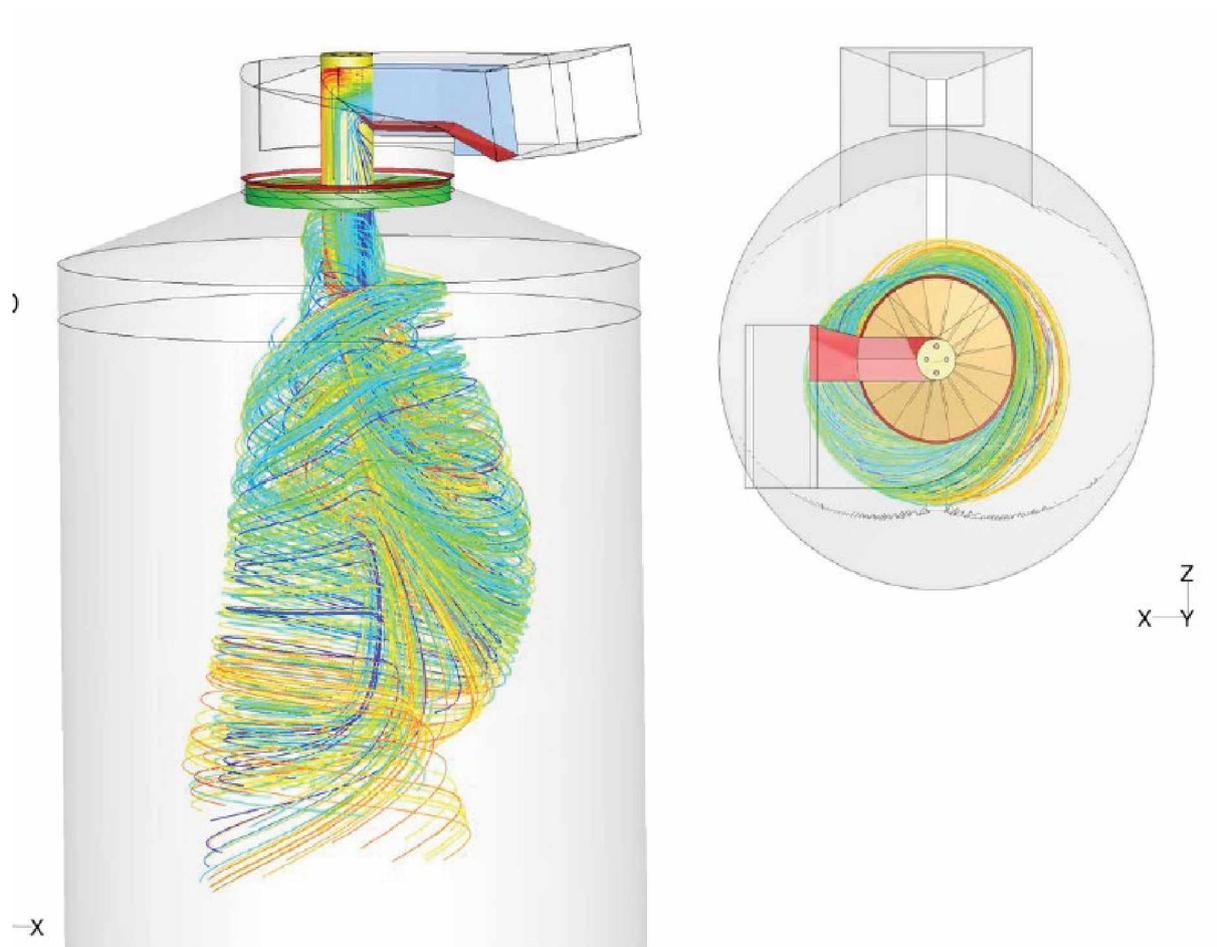


Abbildung 24: Funktionsprinzip des Sprühabsorbers

Das Sprühabsorbergehäuse ist so ausgelegt, dass ausreichend Zeit für eine Trocknung sowie ausreichend Zeit für eine Absorption vorhanden ist.

Gewebefilter

Der Gewebefilter besteht aus:

- der Rohgaskammer
- dem Reingasboden mit Filterkörben und Filterschläuchen, die in die Rohgaskammer hineinragen
- der Reingaskammer
- der pneumatischen Abreiniguvorrichtung

Das mit Staub beladene Abgas strömt in den Rohgasraum des Gewebefilters. An den Filterflächen bildet sich ein Filterkuchen aus Staub der periodisch durch Druckluftimpulse von der Reingasseite abgereinigt wird. Am Filterkuchen erfolgt noch eine Nachreaktion des

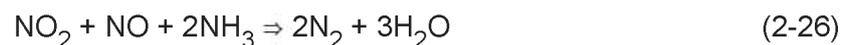
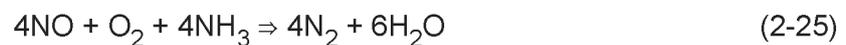
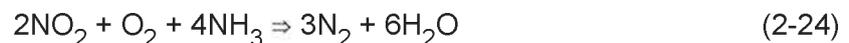
unverbrauchten Absorptionsmittels mit den sauren Komponenten des Rauchgases. Der im Trog anfallende Staub wird mit einer Transportschnecke aus dem Gewebefilter ausgetragen. Ein Teil des Staubs wird zu den Reststoffsilos transportiert, ein Teil wird über den Rezirkulationsbehälter und einen Dosierförderer in den Vorlagebehälter der pneumatischen Förderung zu Rezirkulation gefördert. Die Rauchgastemperatur vor dem Gewebefilter wird durch Eindüsung von Wasser auf einer konstanten Temperatur gehalten.

Katalytische Rauchgasreinigung

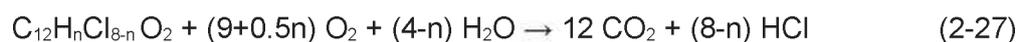
Die SCR (selective catalytic reduction) besteht aus:

- einem HD-Wärmetauscher zur Wiederaufheizung
- der Lager und Dosierstation für Ammoniak in wässriger Lösung
- der Ammoniakwassereindüsung mit Mischeinrichtung
- der Katalysatorbox

In einem HD-Wärmetauscher werden die in die katalytische Anlage eintretenden Abgase mittels HD-Dampf erwärmt. Im Anschluss an den Wärmetauscher erfolgt die Eindüsung von Ammoniakwasser. Das auf Reaktionstemperatur aufgeheizte Abgas durchströmt anschließend den Katalysator. Am Katalysator finden folgende Reaktionen statt:



Die Reaktion läuft in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur zwischen ca. 150°C und 450° C ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich bei erhöhter Temperatur. Die erforderliche Mindesttemperatur ist abhängig vom SO₃-Gehalt des Rauchgases. Die Leistung des Katalysators ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung sowie der physikalischen Struktur des Katalysators. Darüber hinaus werden am Katalysator organische Verbindungen oxidiert, dadurch erfolgt eine wesentliche Minderung der Emissionen von PCCD/Fs :



Des weiteren haben noch der Sauerstoffgehalt, sowie die Strömungsgeschwindigkeit und die Verweilzeit Einfluss auf die Zersetzung von NO_x. Andere Rauchgasbestandteile wie



Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, und Wasserdampf haben eine eher untergeordnete Rolle bei den Reaktionen am Katalysator.

Die zu dosierende Menge von Ammoniakwasser wird in Abhängigkeit der Rauchgasmenge, der Roh- und der Reingaskonzentration von NO_x errechnet.

Die Hauptreaktionen am Katalysator basieren auf folgenden reaktionskinetischen Grundlagen:

- Adsorption eines Ammoniakmoleküls an einem Vanadinsäuremolekül
- Bildung eines Ammonium- meta – Vanadat- Komplexes
- Reaktion des Ammonium- meta – Vanadat- Komplexes mit einem Stickoxidmolekül
- Desorption der Reaktionsprodukte (Stickstoff und Wasserdampf)
- Oxidation des Katalysators in seinen aktiven Ausgangszustand mit Hilfe des Sauerstoffes im Abgas.

Neben der Zersetzung von NO_x finden am Katalysator noch andere Reaktionen statt, die wesentlichste ist die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid.



Die Höhe der Konversionsrate der SO_2/SO_3 Konversion ist abhängig von der physikalischen und der chemischen Struktur des Katalysators. Weiteren Einfluss haben noch Verweilzeit, Temperatur, Sauerstoffgehalt sowie der Schwefeldioxidgehalt des Rauchgases.

Der Katalysator besteht im Wesentlichen aus Vanadiumpentoxid V_2O_5 und Wolframtrioxid WO_3 sowie der Trägermasse Titandioxid. Während des Betriebs erliegt der Katalysator jedoch gewissen Alterungserscheinungen (Deaktivierung), man unterscheidet zwischen reversiblen und irreversiblen Katalysatordeaktivierungen

Reversible Deaktivierung

Kondensation von Ammoniumsalzen

Bei der Unterschreitung der minimalen Betriebstemperatur kommt es zur Bildung von Ammonsulfaten. Aus diesem Grund muss entweder bei gegebener Rauchgastemperatur die SO_3 -Konzentration begrenzt werden oder es wird bei gegebenen SO_3 Konzentration die Betriebstemperatur nach unten begrenzt. Abhängig vom Gleichgewicht des Systems kommt es zur Bildung unterschiedlicher Ammoniumsalze. Liegt Ammoniak und Schwefeltrioxid in

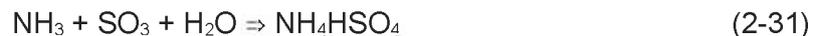


einem äquimolaren bzw. überstöchiometrischen Verhältnis vor, kommt es zur Bildung von Ammoniumsulfat:



Dieses Reaktionsprodukt ist jedoch staubförmig und beeinträchtigt die Wirkung des Katalysators nur in geringem Ausmaß.

Liegt jedoch ein unterstöchiometrisches Verhältnis vor, kommt es zur Bildung von Ammoniumhydrogensulfat, diese legen sich als klebrige Reaktionsprodukte am Katalysator an.



Nach einer entsprechenden Temperaturerhöhung dampfen diese Beläge jedoch wieder ab

Kondensation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen

Speziell in der Startphase kann es durch die Tatsache, dass der Katalysator noch nicht auf Rauchgastemperatur ist, zur Kondensation von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen kommen. Bei ansteigender Temperatur verdampfen diese jedoch, es ist jedoch darauf zu achten, dass sich diese Beläge nicht entzünden, da es sonst zu einer Beschädigung des Katalysators kommt.

Irreversible Deaktivierung

Staubablagerung

Feiner Staub bzw. Ruß lagert sich langsam in der Porenstruktur des Katalysators ab, dies führt zu einer Verringerung der Oberfläche des Katalysators.

Sinterung der katalytischen Oberfläche

Der Katalysator unterliegt im Betrieb aufgrund der Temperatureinflüssen einer Sinterung. Bei dieser Sinterung wird der TiO_2 Träger von der Oberflächenreichen Kristallform Anatas in Rutil umgewandelt. Die Umwandlung nimmt mit steigender Temperatur zu, von Bedeutung ist diese Deaktivierung jedoch erst bei einer Dauerbetriebstemperatur von über 450 C° oder aber durch lokale Oxidationsvorgänge.

Erdalkali – Verbindungen

Erdalkaliverbindungen können die Poren mechanisch blockieren, dadurch wird die katalytische Oberfläche des Katalysators reduziert. Als eines der Hauptprobleme erweist sich



hierbei die Gipsbildung im Einströmbereich des Katalysator durch die Anwesenheit von Kalzium und Flugstaub.

Alkali – Verbindungen

Wenn Alkali – Verbindungen wie Natrium und Kalium in wässriger Lösung vorliegen, dies kann während des Stillstandes bzw. im An- oder Abfahrbetriebs der Anlage geschehen, führt dies zu einer chemischen Deaktivierung des Katalysators. Durch den Einsatz einer Vorwärmeeinrichtung kann dieses Problem jedoch gelöst werden.

2.7 Einflusskomponenten auf die SO₂ Abscheidung in halbtrockenen Rauchgasreinigungsanlagen

2.7.1 Gaskomponenten

Einfluss von Cl

Eine vermehrte Anwesenheit von Cl (z.B.: HCl, CaCl₂) im Rauchgas hat einen durchaus positiven Einfluss auf die Abscheidung von SO₂. Die Gründe hierfür wurden jedoch schon in den vorherigen Kapiteln ausführlich erörtert, weshalb in diesem Punkt nicht mehr näher darauf eingegangen wird.

Einfluss von O₂

Von K. Kato wurden mehrere Test in einer Laboranlage, welche mit Ca(OH)₂ als Absorptionsmittel arbeitete, mit wechselnden O₂-Gehalten gemacht. Anschließend wurde deren Einfluss auf die SO₂-Abscheidung gemessen und ausgewertet, es konnten jedoch keinerlei Einflüsse auf die SO₂-Abscheidung festgestellt werden.

Einfluss von CO₂

Der Einfluss von CO₂ ist abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen dem aus dem Reaktor ausströmenden Gas und seiner adiabatischen Sättigungstemperatur. Je höher die Temperaturdifferenz, desto größer ist der Einfluss des CO₂. Ist bei kleinen Temperaturdifferenz der CO₂-Gehalt kaum von Bedeutung kommt es bei höheren Temperaturen, aufgrund der schneller ablaufenden Reaktion ($\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$) vermehrt zur Bildung von CaCO₃ und die Abscheidung von SO₂ verringert sich. Es kommt somit bei höheren Temperaturen nicht nur zu einer Verringerung der SO₂-Abscheidung sondern auch zu einer vermehrten Bildung von CaCO₃ und somit zu einem vermehrten Anfall von Reststoffen.

[15]



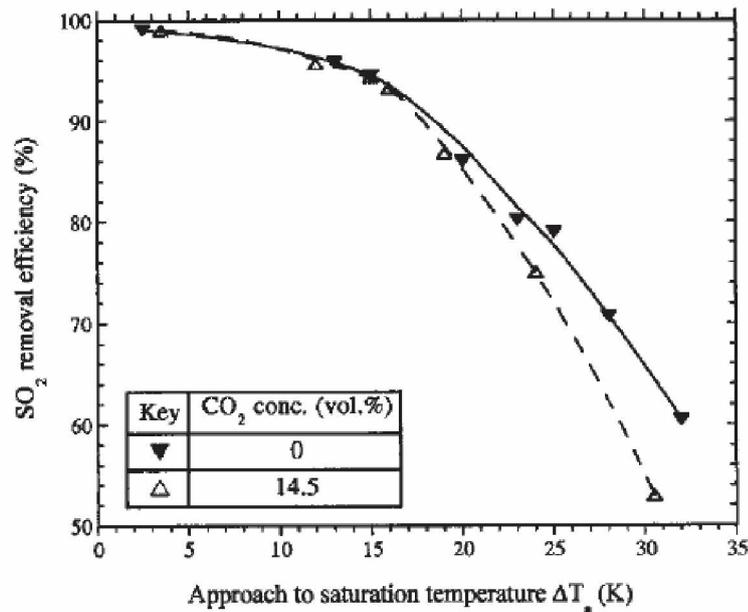


Abbildung 25: Einfluss der Anwesenheit von CO₂ auf die Abscheidung von SO₂ in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zur adiabatischen Sättigungstemperatur bei einem stöchiometrischen Ca:S-Verhältnis von 1:1,2

2.7.2 Einfluss verschiedener Additive

Um die Einflüsse verschiedener Additive, sowohl im Brennstoff als auch bei Eindüsung mit dem Absorptionsmittel, zu untersuchen, wurden an der National Chung-Hsing Universität in Taiwan mehrere Tests im Labormaßstab durchgeführt. Die Laboranlage bestand aus einer Verbrennungskammer, in der die Zusammensetzung eines Rauchgases simuliert wird, sowie einem Sprühabsorber und einem nachgeschaltetem Gewebefilter. Für die Tests wurden Absorptionsmittel folgende Additive beigemischt: SiO₂, CaCl₂ sowie NaHCO₃. Für die Versuche wurde eine Kalkmilchkonzentration von 73g Ca(OH)₂/1,2 l H₂O gewählt. Zusätzlich wurden jeweils 11g des jeweiligen Additives beigemischt.

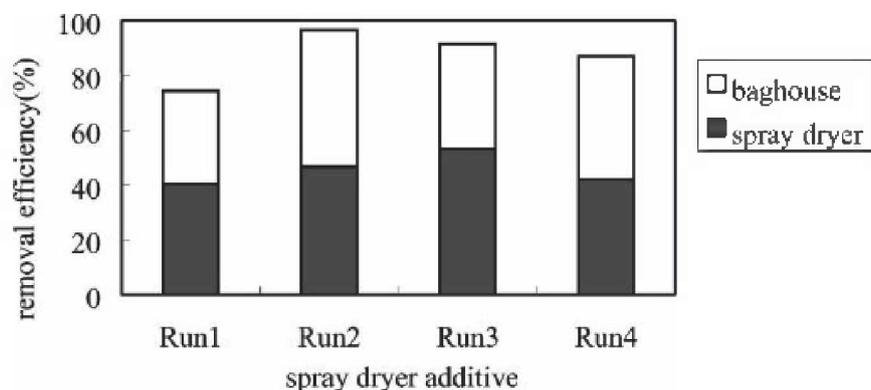


Abbildung 26: Effect der Additive auf die Effizienz der Entfernung von SO₂: Run1: Ca(OH)₂; Run2: Ca(OH)₂ + SiO₂; Run3: Ca(OH)₂ + CaCl₂; Ca(OH)₂ + NaHCO₃;

Aus Abbildung 26 ist klar ersichtlich, dass sich durch das Beimengen von Additiven die Abscheideleistung deutlich erhöht. Als Erklärung der Autoren wurde angegeben, dass die Additive einen größeren Teil an Wasser zurückhalten können und somit die Reaktivität von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit SO_2 erhöhen. Anderen Quellen zufolge erhöht sich mit dem Anteil an CaCl_2 sowohl die Vollständigkeit der ablaufenden Reaktion als auch die Reaktionsgeschwindigkeit, was dadurch erklärbar wäre, dass sich durch die Anwesenheit von CaCl_2 , CaClOH bildet, welches einen positiven Effekt auf die Abscheidung von SO_2 hat. Es ist auch zu beachten, dass bei der Eindüsung von CaCl_2 , auch eine zusätzliche Anzahl an Ca^{+} - Ionen zu Verfügung gestellt werden. Die positiven Eigenschaften des NaHCO_3 sind wahrscheinlich einfach auf dessen Reaktionen mit den sauren Bestandteilen des Rauchgases zurückzuführen.

In einer 2ten Testreihe wurden dem Brennstoff NaCl sowie PVC als Additive zugefügt.

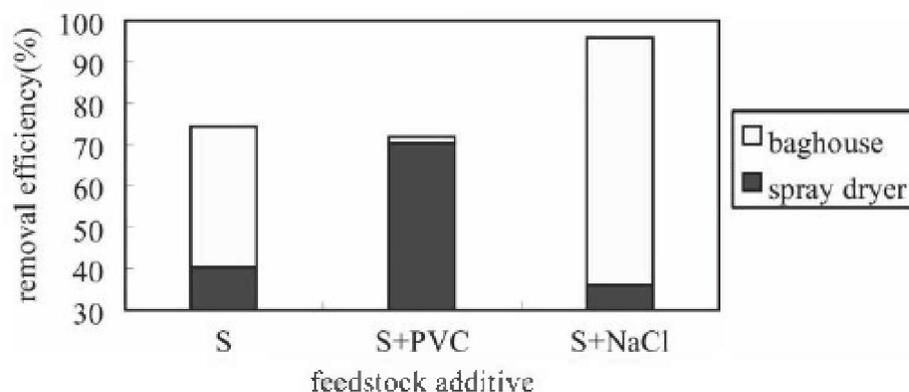


Abbildung 27: Effekt von Additive im Feuerraum auf die Effizienz der Entfernung von SO_2

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sich durch die Anwesenheit von PVC im Feuerraum die Abscheidung im Absorber deutlich erhöht, dies ist wiederum auf die Freisetzung von Cl^- zurückzuführen, jedoch bleiben die Emissionen ungefähr auf dem gleichen Level. Bei Hinzumischen von NaCl zeigt sich kaum eine Veränderung der Abscheidung im Absorber, jedoch erhöht sich die Abscheidung am Gewebefilter. Als Nachteil sei jedoch zu erwähnen, dass mit höheren HCl -Emissionen zu rechnen ist, obwohl $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine deutliche höhere Reaktivität mit HCl aufweist als mit SO_2 .

[14]

3 Einfluss von Temperatur und Kalkmilchverbrauch auf die Abscheideleistung

3.1 Auswertung der während des Probetriebs gesammelten Daten

Es wurden während des Probetriebs mehrere Datensätze gesammelt, welche die Abhängigkeit der SO_2 -Abscheidung vom Betriebsmitteleinsatz und sowie von der Rauchgastemperatur am Ende des SDA (semi dry absorber) zeigen sollten. Einfluss auf die Abscheidung des SO_2 haben hauptsächlich die eingesetzte Kalkmilchmenge, die Menge des verwendeten Natriumhydrogencarbonats, die Menge an rezirkuliertem Feststoff, sowie die Temperatur bei der die Absorption stattfindet. Für einen Datensatz wurde aufgrund der Trägheit des Systems, meist ein Zeitraum von mehreren Stunden (mind. 2 Stunden) ausgewählt. Während dieser Zeit wurde die Kalkmilchmenge als auch die Temperatur konstant gehalten, für die Auswertung wurde anschließend deren Mittelwert verwendet.

3.1.1 SO_2 -Abscheidung

Menge SO_2/HCl im Rauchgas

Da während der ersten Phase der Datenaufnahme, keine Rohgasmessungen vorhanden waren, wurde zu diesem Zeitpunkt lediglich die Menge an SO_2 bzw. HCl im Reingas aufgezeichnet und dem Kalkmilchverbrauch sowie der Temperatur gegenübergestellt.

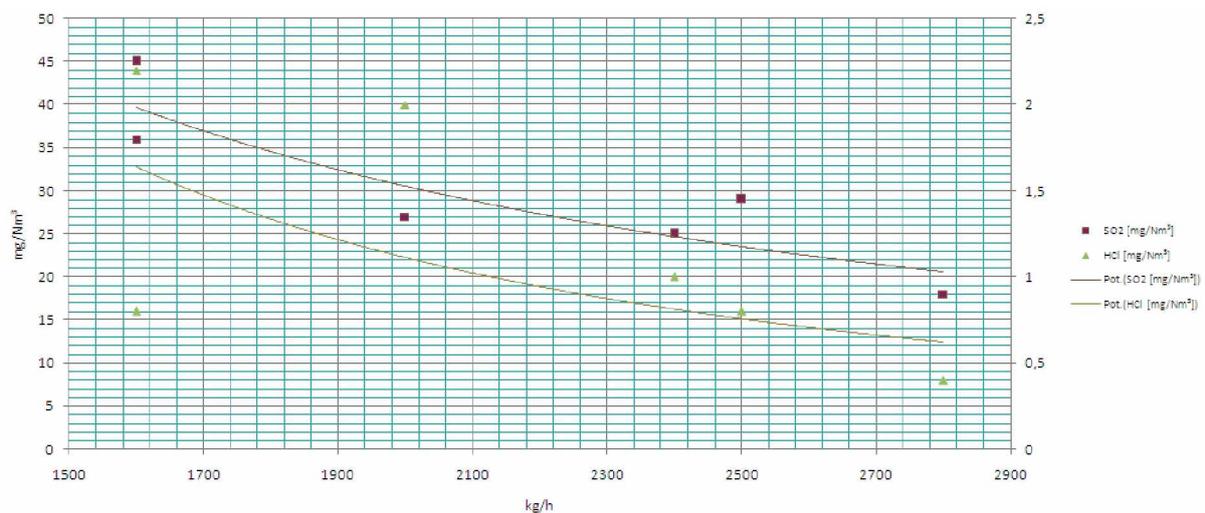


Abbildung 28: am Kamin gemessene SO_2/HCl Werte bei einer Rauchgastemperatur von 145°C nach dem Absorber

Aus Abbildung 28 ist ersichtlich, dass bei steigendem Kalkmilchverbrauch, auch die Menge an Schadstoffen im Reingas abnimmt, jedoch ist dieser Zusammenhang nicht linear. Die starken Sprünge bei der HCl Konzentration sind wahrscheinlich auf Ungenauigkeiten beim Auswertevorgang zurückzuführen.²

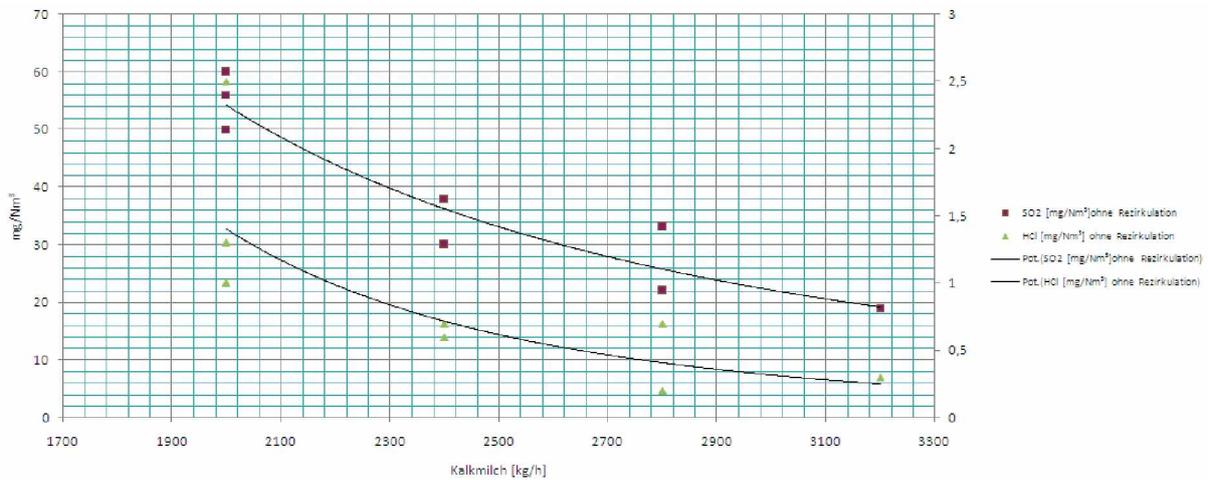


Abbildung 29: am Kamin gemessene SO₂/HCl Werte bei einer Rauchgastemperatur von 155 C° nach dem Absorber

Wenn man Abbildung 28 und Abbildung 29 vergleicht, erkennt man, dass man bei gleichem Kalkmilchverbrauch, bei niedrigeren Temperaturen eine um einiges höhere Abscheidung erreicht.

Der gleichzeitige Zusammenhang zwischen Temperatur und Kalkmilchverbrauch wurde versucht in folgender Grafik darzustellen. Die Darstellung in Abhängigkeit von 2 Variablen bringt des weiteren den Vorteil, dass für die Darstellung eine weitaus größere Menge an Daten zur Verfügung steht und sich somit die Auswirkung von Messfehlern verkleinert wird.

²Da die Daten zu diesem Zeitpunkt nicht in digitaler Version verfügbar waren, musste die Auswertung grafisch vorgenommen werden. Da die HCl Messwerte jedoch um einiges niedriger sind als die SO₂ Werte ist der relative Fehler bei den HCl Werten um einiges größer.

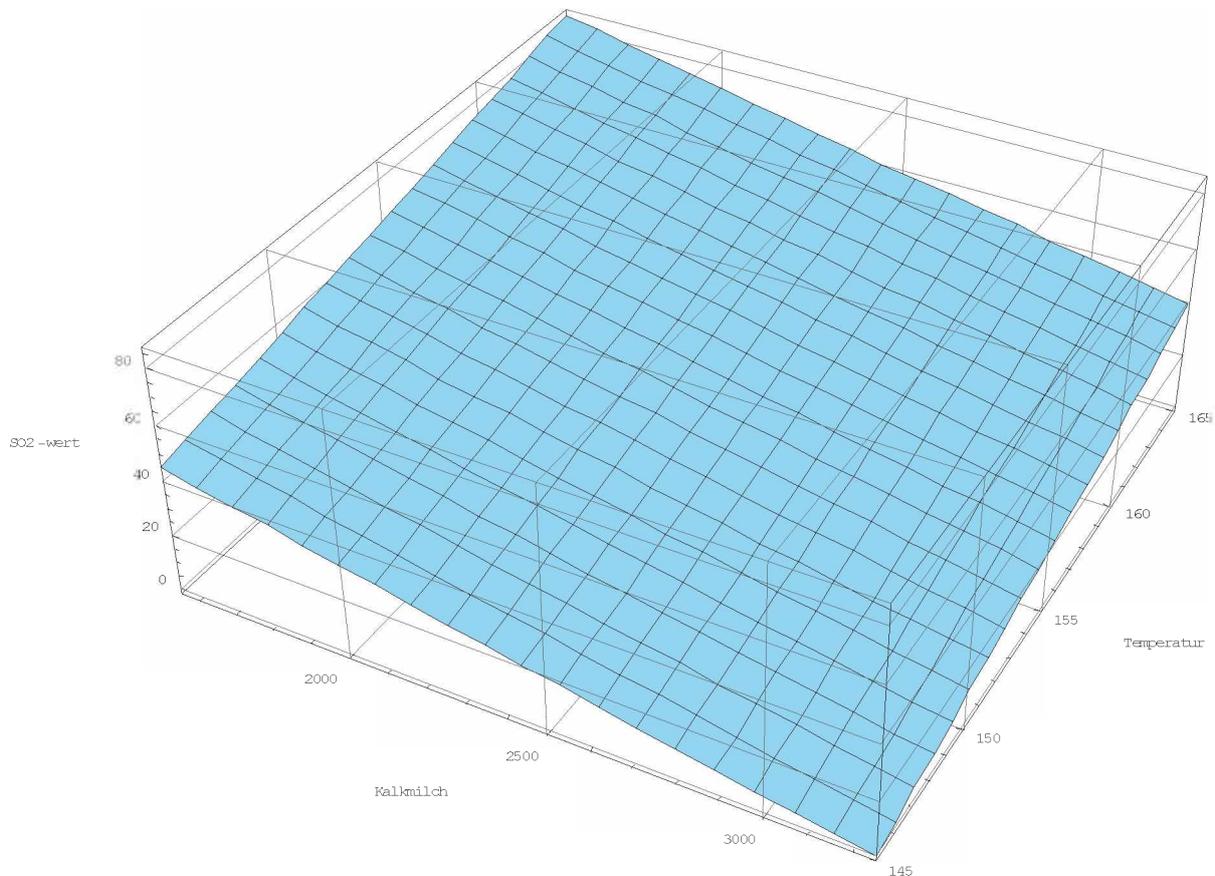


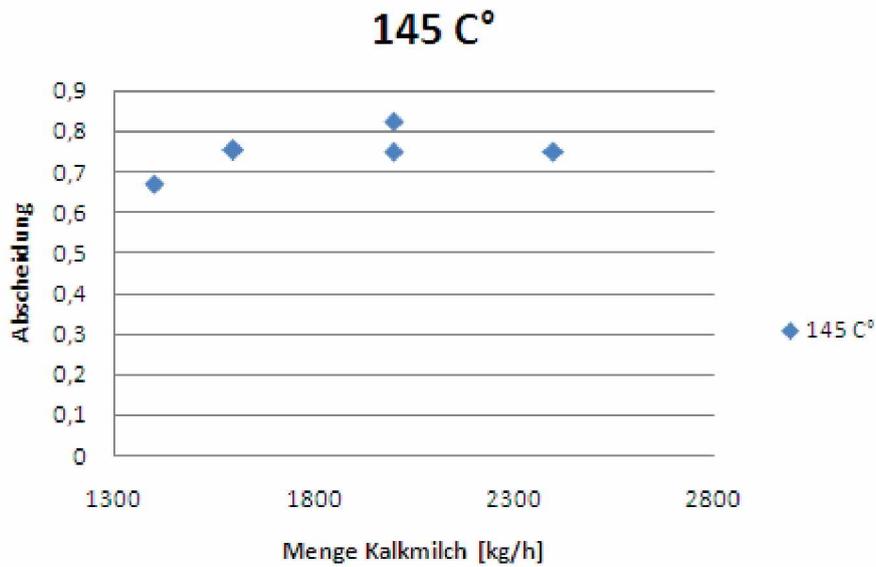
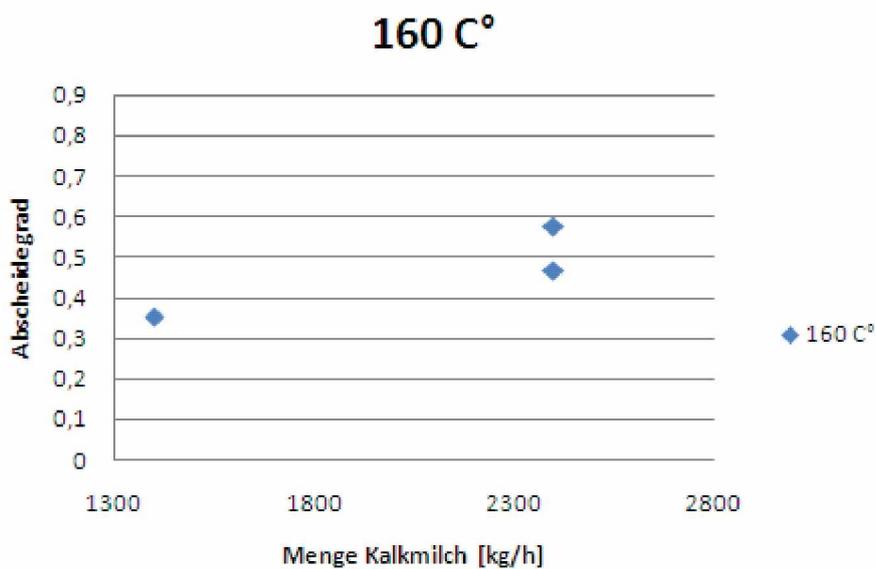
Abbildung 30: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Temperatur [C°] Kalkmilchverbrauch [kg/h] und SO₂-Wert am Kamin [mg/Nm³]

Aus Abbildung 30 ist ersichtlich, dass um eine gleiche SO₂ Konzentration bei höherer Temperatur am Austritt des Kamins zu erreichen, eine weitaus größere Menge an Kalkmilch erforderlich ist.

Es ist jedoch zu beachten, dass der Einfluss des SO₂ im Rohgas vernachlässigt wurde, und sie deshalb nur begrenzte Gültigkeit hat.

SO₂ Abscheidegrad

Bei der Ermittlung des Abscheidegrades wurden sowohl die SO₂ Reingaswerte als auch die Rohgaswerte aufgezeichnet. Eine Ermittlung der Abscheidung von HCl war nicht möglich, da sich auf der Seite des Rohgases keine Messstationen für HCl befanden. Da für die Aufzeichnung der SO₂ – Rohgaswerte, nur ein begrenzter Zeitraum zur Verfügung stand und es immer wieder zu Anlagenstillständen kam, standen nur eine begrenzte Anzahl von Messdaten zur Verfügung.

Abbildung 31: SO₂ Abscheidegrad bei 145 C° in Abhängigkeit von der KalkmilchmengeAbbildung 32: SO₂ Abscheidegrad bei 160 C° in Abhängigkeit von der Kalkmilchmenge

Beim Vergleich von Abbildung 31 und Abbildung 32 wird klar ersichtlich dass bei niedrigeren Temperaturen ein weitaus höherer Abscheidegrad erreicht werden kann.

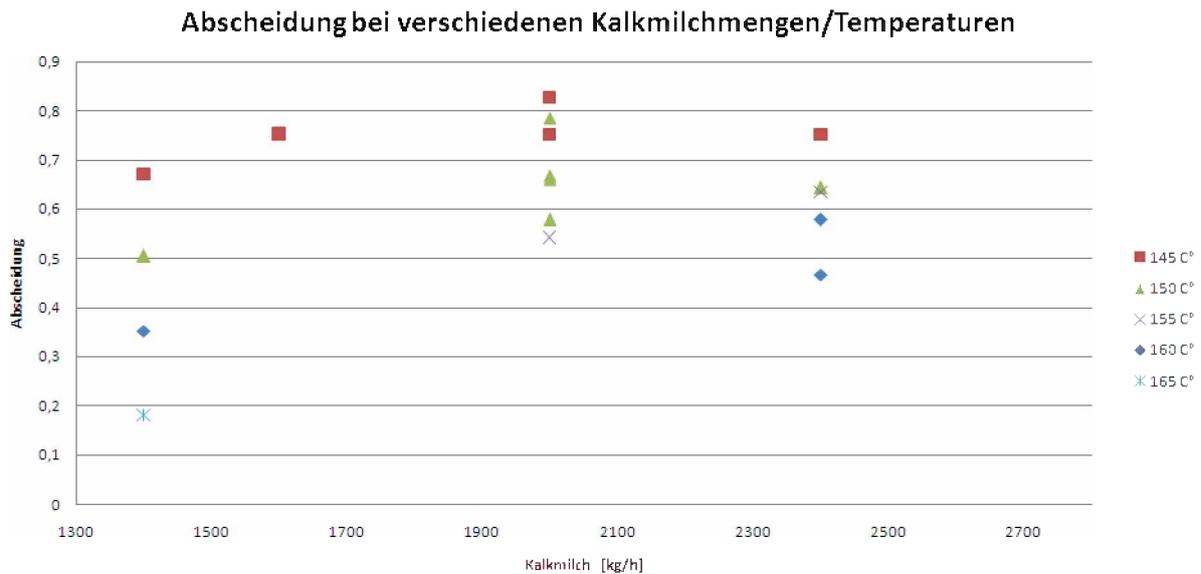


Abbildung 33: SO₂ Abscheidegrad in Abhängigkeit von der Kalkmilchmenge

In Abbildung 33 sind die Abscheidegrade bei unterschiedlichsten Temperaturen gegenüber der Kalkmilchmenge aufgetragen. Man kann hierbei erkennen, dass sich bei höheren Temperaturen, selbst bei deutlicher Erhöhung der Kalkmilchmenge, sich nicht jene Abscheidegrade erzielen lassen wie bei niedrigeren Temperaturen. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die Rauchgasmengen nicht berücksichtigt wurden. Es kann von einer Rauchgasmenge von 105000 Nm³/h +/- 5000 Nm³/h ausgegangen werden.

Der Gleichzeitige Zusammenhang zwischen Temperatur und Kalkmilchverbrauch auf die Abscheiderate wurde versucht in folgender Grafik darzustellen.

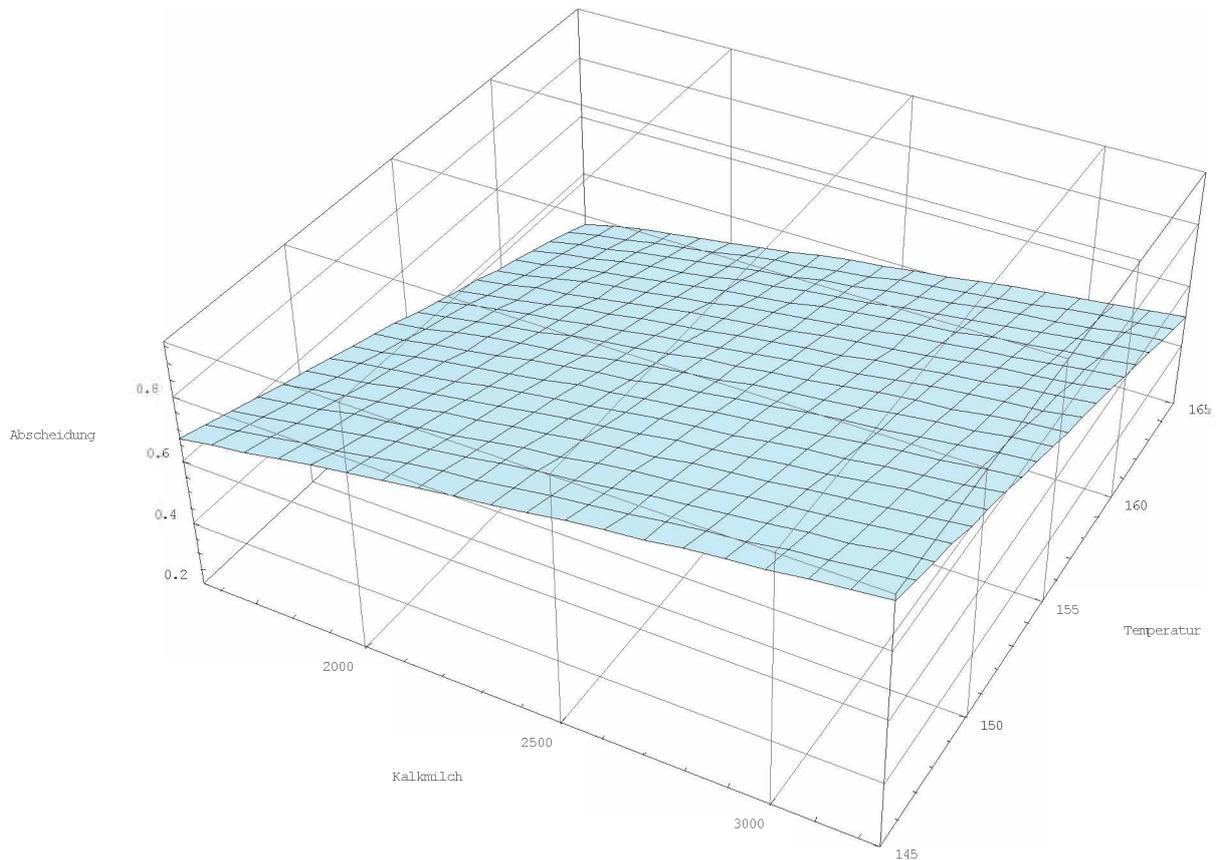


Abbildung 34: SO₂ Abscheidegrad in Abhängigkeit von der Kalkmilchmenge

Der Zusammenhang zwischen Abscheidung, Temperatur und Kalkmilchmenge kann über folgende empirische Formel dargestellt werden:

$$X_{ab} = A + B * T_{SDA}^C + D * m_{Km}^E \quad (3-1)$$

X_{ab} Abscheidung

T_{SDA} Temperatur am Austritt des Sprühabsorbers [C°]

m_{Km} Menge an Kalkmilch [kg/h]

A, B, C, D, E Konstanten



Die Werte der Konstanten wurden mittels Mathematica so ermittelt, um eine möglichst große Annäherung der Funktion an die Messwerte zu erreichen.

Rezirkulation des Feststoffes

Über den Einfluss der Reststoffzirkulation konnten keine eindeutigen Aussagen getroffen werden, so liegt zwar die Trendlinie bei der Rezirkulation bei einem Temperaturbereich von 155 C° erwartungsgemäß unter jener bei der keine Rezirkulation stattgefunden hat. Betrachtet man jedoch die Einzelwerte so fällt auf, dass lediglich der Wert 3 (2000 kg/h, 35 mg SO₂) deutlich unter jenen ohne Rezirkulation liegt. Würde man dieses Wert 3 als Messfehler annehmen und nicht in die Auswertung aufnehmen, wäre der Unterschied nur mehr minimal.

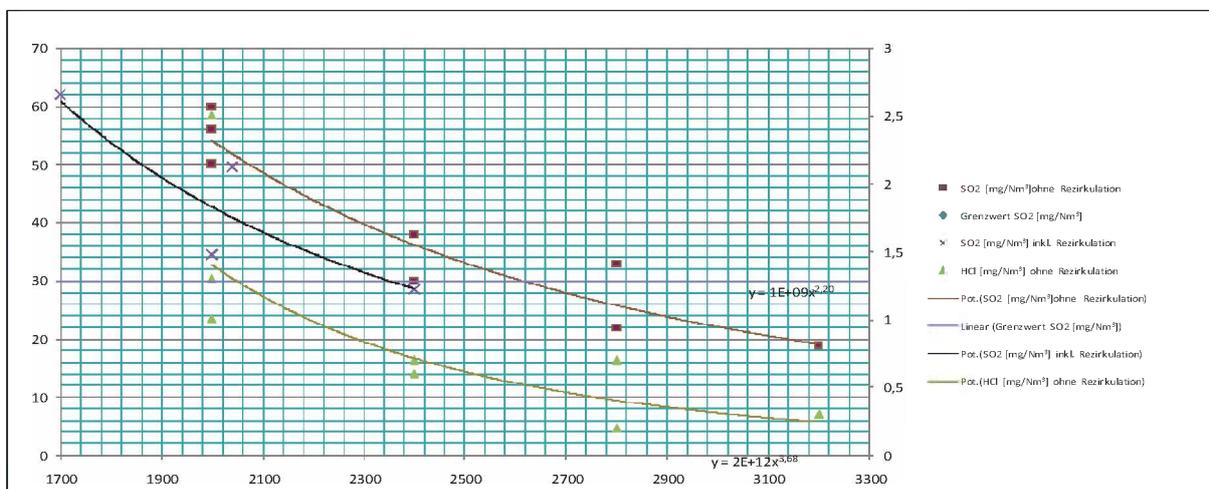


Abbildung 35: am Kamin gemessene SO₂/HCl Werte bei einer Rauchgastemperatur von 155 C° nach dem Absorber, mit und ohne Rezirkulation

Mögliche Fehlerquellen:

Bei der Betrachtung der Abscheiderate können mehrere Fehler aufgetreten sein, so können Fehler durch die Ungenauigkeiten, vor allem beim grafischen Auswerten entstanden sein. Eine weitere Fehlerquelle könnte das teilweise Schwanken der Kalkmilchkonzentration sein. Durch die Annahme eines stetig konstanten Volumenstroms, könnte eine weiterer Fehler entstanden sein, da sich durch einen größeren Volumenstrom die Kalkmilchmenge pro m³ Rauchgas verringert. Bei der alleinigen Betrachtung der SO₂ Konzentration am Kamin, ohne der Betrachtung der Rohgaswerte, ist die Aussagekraft nur eingeschränkt wirksam, da doch vor allem bei Müllverbrennungsanlagen, die vom Kessel kommenden Emissionen sehr unterschiedlich sind.

Nach dem Probetrieb kam es zu einem Tausch der Düsen, dies hatte positive Auswirkungen auf die Abscheideleistung, darum wurde die Berechnung für die Abscheidung

nachträglich noch mit einem Korrekturfaktor versehen, dies wird jedoch später noch näher erörtert.

3.1.2 stöchiometrisches Verhältnis

Unter dem stöchiometrischen Verhältnis wird im folgenden das notwendige Ca/S-Verhältnis verstanden.

Um das stöchiometrische Verhältnis Ca/S berechnen zu können, muss zuerst jene Menge an Ca berechnet werden, welche mit den anderen Inhaltsstoffen des Rauchgases reagiert. Neben dem SO₂, reagieren auch noch HF, HCl sowie CO₂ mit dem Ca(OH)₂, die Mengen an HF und CO₂ die reagieren konnten jedoch nicht gemessen werden. Da die Menge an HF in Rauchgas jedoch im Vergleich zu den anderen sauren Komponenten des Rauchgases, wie SO₂ oder HCl, in vergleichsweise geringerer Konzentration vorliegt, hat sie kaum Einfluss auf das stöchiometrische Verhältnis. Die Abscheidung an CO₂ wurde im stöchiometrischen Verhältnis nicht berücksichtigt. Für die Konzentration von HCl im Rauchgas wurden die Werte aus der Reststoffanalyse verwendet. Für die HF Werte wurden Erfahrungswerte verwendet.

$$\text{stöch. Verhältniss} = \frac{V_{KM}^* \cdot c_{Ca(OH)_2}}{MM_{Ca(OH)_2} \cdot V_{Rg}^* \left[\frac{c_{SO_2,e} - c_{SO_2,a}}{MM_{SO_2}} + \frac{c_{HCl,e} - c_{HCl,a}}{MM_{HCl}} + \frac{c_{HF,e} - c_{HF,a}}{MM_{HF}} \right]} \quad (3-2)$$

V_{KM}^* Massenstrom Kalkmilch [kg/h]

$c_{Ca(OH)_2}$ Konzentration an Calciumhydroxid in der Kalkmilch []

$MM_{Ca(OH)_2}$ Molare Masse Calciumhydroxid [kmol/kg]

V_{Rg}^* Volumenstrom Rauchgas [Nm³/h]

$c_{SO_2,e}$ Konzentration an SO₂ nach dem Kessel [mg/Nm³]

$c_{SO_2,a}$ Konzentration an SO₂ am Kamin [mg/Nm³]

MM_{SO_2} molare Masse SO₂ [kmol/kg]

$c_{HCl,e}$ Konzentration an HCl nach dem Kessel [mg/Nm³]

$c_{HCl,a}$ Konzentration an HCl am Kamin [mg/Nm³]

MM_{HCl} molare Masse HCl [kmol/kg]



$c_{HF,e}$ Konzentration an HF nach dem Kessel [mg/Nm³]

$c_{HF,a}$ Konzentration an HF am Kamin [mg/Nm³]

MM_{HF} molare Masse HF [kmol/kg]

Bei den Auswertungen der Daten des Leistungstest kommt man auf stöchiometrisches Verhältnis von ~2,4.

3.1.3 Anbackungen

Die Messung der Absorbermasse erfolgte über die Wiegezellen, auf welchen der Absorber montiert wurde.

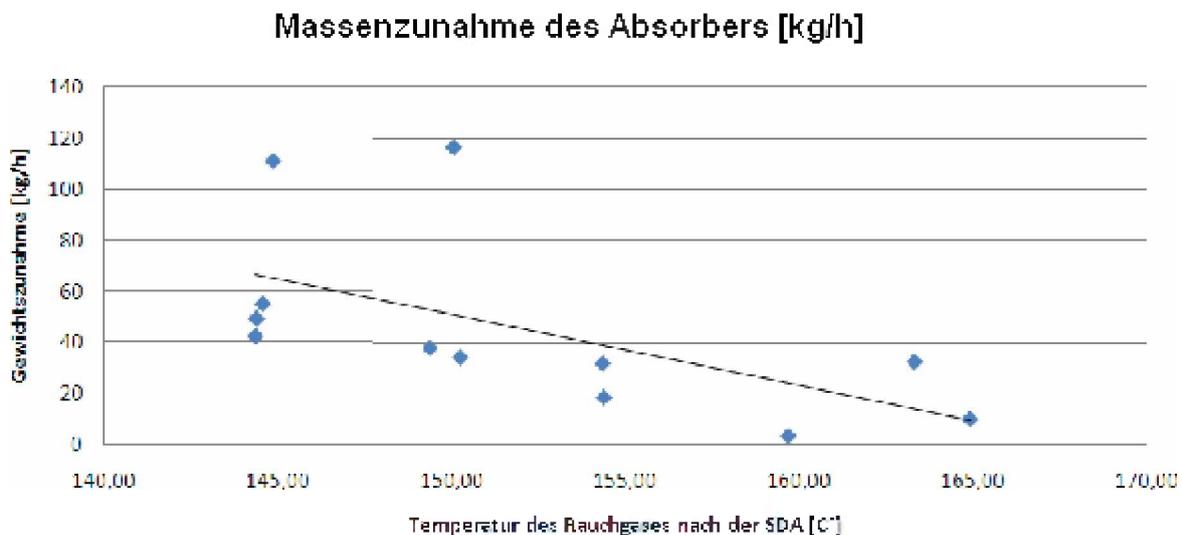


Abbildung 36: Massenzunahme des Absorbers

Während des Betriebs kam es zu einem Anstieg des Absorbergewichts, verursacht durch Anbackungen im Absorber. Es wurde festgestellt, dass die Gewichtszunahme des Absorbers stark abhängig von der Temperatur ist, mit welcher der Absorber betrieben wird. Aus obiger Abbildung ist ersichtlich, dass die Anbackungen des Absorbers stark mit der Temperatur ansteigen. Legt man eine lineare Trendlinie durch die Messwerte erhält man folgende Funktion:

$$\Delta m = -2,783 T + 468,1 \quad (3-3)$$

Δm Gewichtsanstieg des Absorbers [kg/h]

T Temperatur am Austritt des Sprühabsorbers [C°]

Da es im Sprühabsorber immer wieder zum Abbröckeln der Anbackungen kommt, weisen die Messwerte sehr große Streuungen auf. Da dieses Abbröckeln der Anbackungen sehr

ungleichmäßig auftreten kann, kann es vorkommen, dass ein Messwert unmittelbar vor dem abbröckeln bzw. nachher aufgenommen wurde. Ein weitere Grund für die große Streuungen ist die Wärmeausdehnung des Absorbers und dadurch dass der Absorber nicht wie idealerweise geplant vollkommen frei steht, kommt es zu Verspannungen und somit zu einer Beeinflussung der angezeigten Messwerte. Darum wurden Messwerte die ganz offensichtlich aus dem Konzept fallen für eine korrigierte Darstellung nicht berücksichtigt.

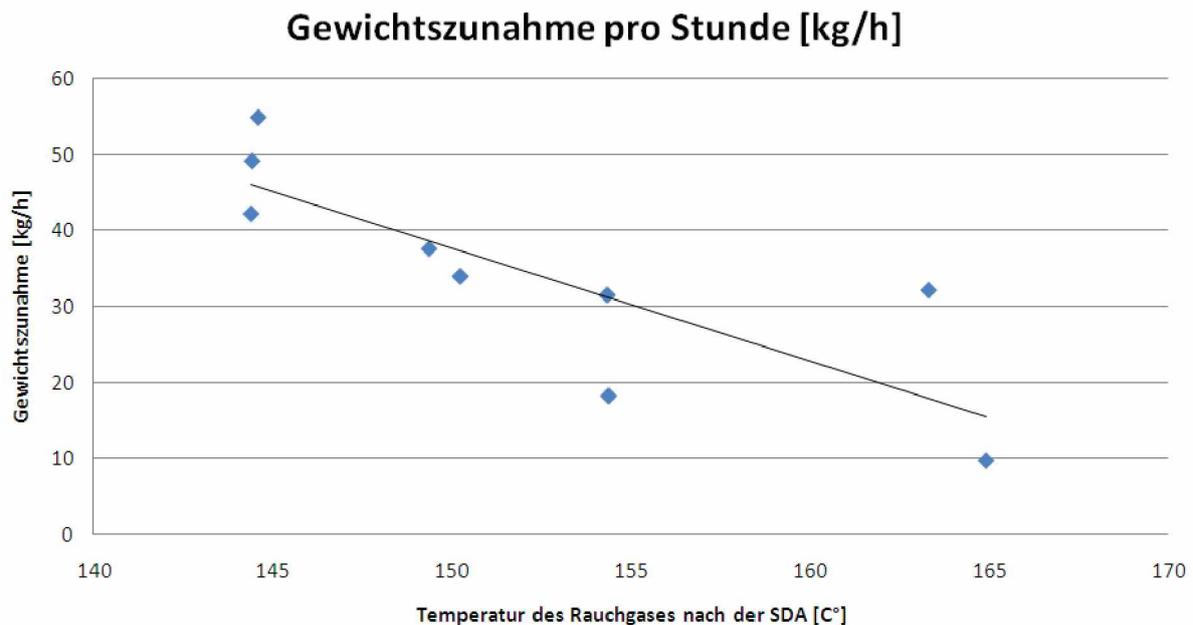


Abbildung 37: eine „korrigierte“ Darstellung der Gewichtszunahme des Absorber

Legt man eine lineare Trendlinie durch diese Messwerte erhält man folgende Funktion:

$$\Delta m = -1,481 T + 259,8 \quad (3-4)$$

Das Ziel ist eine möglichst geringe Gewichtszunahme des Absorbers um einen möglichst wartungsfreien Betrieb zu garantieren. Die Summe der Anbackungen sollten ein Grenzgewicht von 50.000 kg nicht überschreiten. In nachstehender Tabelle ist das Anbackungsverhalten des Absorbers, gegenüber der Temperatur dargestellt. Als Grundlagen dienten die Funktionen der Trendlinien.

Tabelle 3: Abhängigkeit der Anbackungen von der Temperatur

	Temperatur [C°]	Anbackungen [kg/h]	Grenzwert erreicht [h]
Berücksichtigung aller Messwerte	145	64,57	774,41
	150	50,65	987,17
	155	36,74	1361,1
	160	22,82	2191,06
	165	8,91	5614,82
Korrigierte Darstellung	145	45,06	1109,75
	150	37,65	1328,02
	155	30,25	1653,17
	160	22,84	2189,14
	165	15,44	3239,39

Wie aus der Tabelle ziemlich gut ersichtlich ist, wird ein Gewicht von 50.000 kg schon ziemlich schnell erreicht, und der Garantiewert von 5000 Betriebsstunden kann ohne eine Wartung des Sprühabsorbers bzw. ohne eine kontinuierliche Abreinigungsverfahren unter diesen Umständen aller Voraussicht nur auf Kosten der Abscheideeffizienz erreicht werden.

Einfluss der Kalkmilchmenge auf die Anbackungen

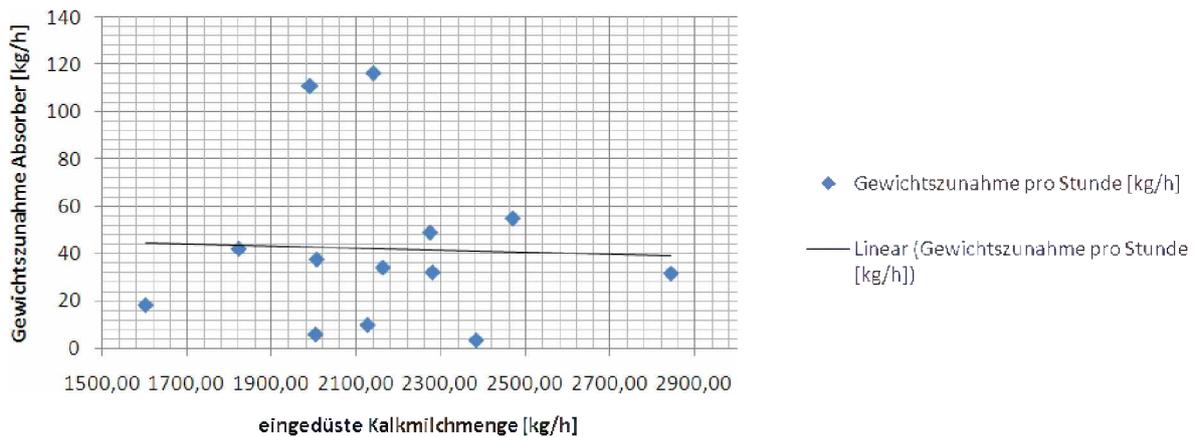


Abbildung 38: Gewichtszunahme des Absorber

Aus obiger Abbildung ist kein Zusammenhang zwischen der eingedüsten Kalkmilchmenge und der Gewichtszunahme des Absorbers erkennbar. Es ist anzunehmen, dass die



Betriebstemperatur einen weit höheren Einfluss auf die Menge der Anbackungen hat, als die Menge der eingedüsten Kalkmilch.



4 Abbildung der Rauchgasreinigungsanlage MSZ3 und deren Stoffströme

4.1 Einleitung

Die Abbildung der Anlage wurde im Programm IpsePro und deren Programmbibliothek FGC_Lib vorgenommen. Diese Programmbibliothek ist speziell für Auslegung von Rauchgasreinigungssystemen nach stationären Verbrennungen von Kohle, Biomasse oder Müll/Reststoff konzipiert. Das Werkzeug ermöglicht die Erstellung von Prozessschaltbildern, die Ermittlung von Betriebszuständen und die Abschätzung aller Massenströme sowie deren Zusammensetzungen. Die Leistung der einzelnen Einheiten (Abscheideleistung, stöchiometrisches Verhältnis, Druckverlust, usw.) müssen vom Benutzer eingegeben werden. Massenstrom, sowie dessen Zustand (Temperatur, Druck, ...) als auch die Zusammensetzung wird aufgrund des chemisch/thermodynamischen Modells vom Programm berechnet. Dem Programm liegt ein mathematisches Lösungssystem (Newtonsches Näherungsverfahren) zugrunde und die Schwierigkeit des Abbildungsprozesses besteht darin, dass System nicht unter- bzw. überzubestimmen.

4.2 Beschreibung des Abbildungsprozesses

Im folgenden Kapitel soll der Abbildungsprozess der Rauchgasanlage der Anlage von MSZ3 erklärt werden. Nähere Beschreibungen zum Aufbau der Anlage sind dem Kapitel 2.6 zu entnehmen.



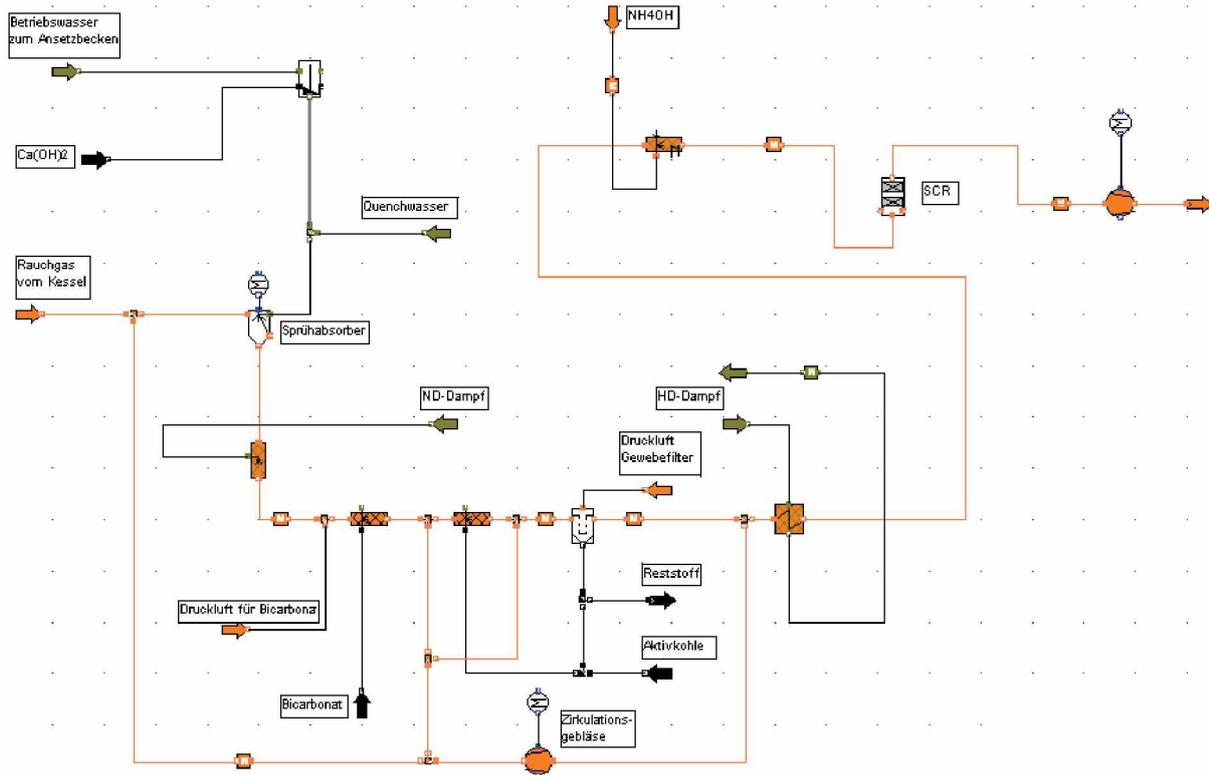


Abbildung 39: Rauchgasreinigungsanlage abgebildet in IpsePro

Zum leichteren Verständnis und zur besseren Reproduzierbarkeit wird die Anlage jedoch in folgende Teile aufgesplittet:

- Kalkmilchansetzbecken
- Sprühabsorber
- Gewebefilter inkl. Rezirkulationssystem sowie Natriumhydrogencarbonat- und Aktivkohledosierung
- DeNO_x inkl. Wärmetauscher

4.2.1 Kalkmilchansetzbecken

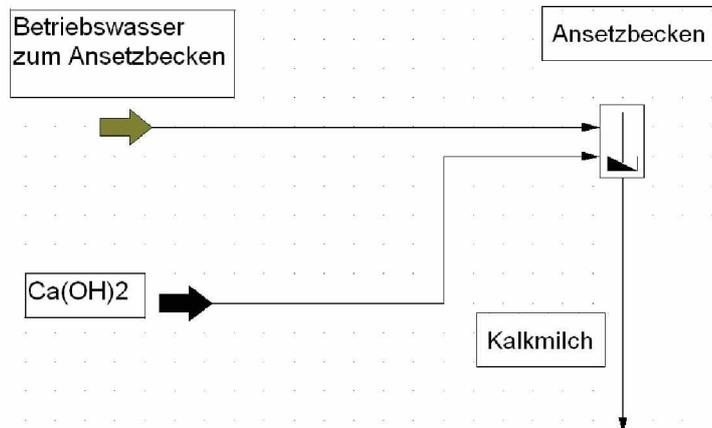


Abbildung 40: Kalkmilchansetzbecken

Das Kalkmilchansetzbecken besteht aus einer Mischereinheit sowie 2 eingehenden und einem austretenden Strom. Bei den eintretenden Strömen ist ein Strom ein Flüssigkeitsstrom (grün), in unserem Fall ein reiner Wasserstrom, und einer ein Feststoffstrom (schwarz), in unserem Fall Ca(OH)_2 . Für die Temperaturen der eingehenden Ströme wurden die in der Anlage üblichen Umgebungstemperaturen ($\sim 25\text{ C}^\circ$) angenommen. Für die genaue Zusammensetzung des Calciumhydroxides wurden die Daten aus der Liefervereinbarung mit dem Lieferanten genommen:

- 10 % Inertstoffe
- 90 % CaX, davon
 - 97 % Ca(OH)_2
 - 3 % CaO

Für den Druckverlust, sowie den Wärmeverlust des Mischers wurde jeweils ein Wert von von 0 angenommen. Ein Druckverlust von 0 wurde vereinfachenderweise angenommen, außerdem ist davon auszugehen, dass der Druck der Kalkmilch keinen Einfluss auf die folgenden Prozess hat. Ein Wärmeverlust von 0 kW erscheint durchaus vernünftig unter der Annahme dass sich unser Medium bei Umgebungstemperatur befindet ($\Delta T = 0$).

$$Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T \quad (1)$$

Dennoch ist eine leichte Temperaturerhöhung beim Mischvorgang festzustellen, dieser ist auf den CaO-Anteil zurückzuführen, welcher sich beim Mischen mit Wasser in folgender exothermer Reaktion zu Ca(OH)_2 umwandelt.



Laut Ipse läuft diese Reaktion vollständig ab. Bei Kontrolle mittels der Gleichgewichtskonstante³ für obige Reaktion ($k = 2.07721 \cdot 10^{10}$) kann man annehmen dass die Reaktion vollständig abläuft.

Die Volumenströme der eingehenden Ströme, werden aus der Konzentration der aus dem Mischer austretenden Kalkmilch sowie deren Massenstrom berechnet. Die für den Sprühabsorber benötigte Kalkmilchmenge konnte mittels einer Volumenstrommessung ermittelt werden. Die Übereinstimmung des Ipse-Modells mit der bestehenden Anlage konnte mittels der Waage des Ca(OH)_2 Silos, sowie mit Hilfe der Volumenstrommessung des Wasserstroms leicht nach kontrolliert werden.

4.2.2 Sprühabsorber

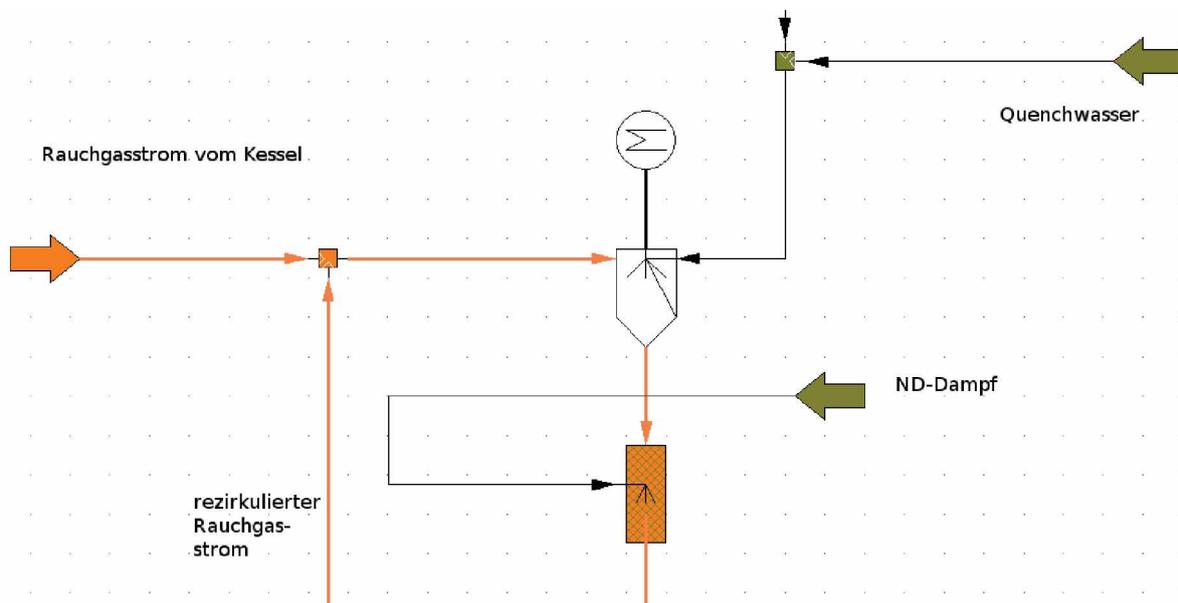


Abbildung 41: Sprühabsorber

Der Sprühabsorber besteht aus 4 Lanzen, mit denen je nach Bedarf, unabhängig voneinander Wasser und Kalkmilch eingedüst wird. Zur Zerstäubung an den Düsen wird ND-Dampf (=Niederdruck Dampf) eingesetzt, da dieser in der Müllverbrennungsanlage sowieso

³Die Gleichgewichtskonstante wurde dem Thermodynamik-Programm AsTher entnommen (20 C°, 1 bar)

anfällt und eine Zerstäubung mittels ND-Dampf somit billiger ist als mit Druckluft. Das rezirkulierte Rauchgas wird als Sperrgas verwendet.

Da all diese Vorgänge nicht wie in der Wirklichkeit in einem Apparat dargestellt werden können mussten folgende Aggregate verwendet werden:

- Ein Gas-Gas-Mischer, welcher der rezirkulierten Rauchgasstrom mit dem Rauchgasstrom vom Kessel vermischt
- einen Flüssig-flüssig-Mischer, welcher die Kalkmilch mit dem Quenchwasser vermischt
- ein Injector zur Eindüsung des Niederdruckdampfes

Rauchgasstrom vom Kessel

Folgende Werte wurden hier im Rauchgasstrom aus dem Kessel definiert:

- Druck
- Temperatur
- Feststoffbeladung (Menge, Bestandteile)
- Schadstoffe (CO, SO₂, SO₃, H₂S, HCl, HF, NO_x, NH₃, Hg, OC, PCCDF)

Der Volumenstrom, sowie die Rauchgasbestandteile O₂, N₂, H₂O und CO₂ werden aus dem Kamin austretenden Volumenstrom berechnet, da sich dort eine Volumenstrommessung bzw. eine Emissionsmessung befindet. Für Druck und Temperatur wurden die Werte der dort installierten Druck- bzw. Temperaturmesseinrichtungen verwendet. Für die Werte H₂O, SO₂, NO_x und CO gibt es rohgasseitig Messstationen, die Messung für H₂O dient im Modell jedoch lediglich zur Kontrolle. Die Werte für HF, Hg und PCCDF mussten angenommen werden, da für diese Stoffe keine Messanlagen in der Anlage existierten. Für SO₃ wurde ein Wert von 1 mg/Nm³ für die Kalkulation angenommen, inwieweit dieser Wert dem tatsächlich vorkommenden Wert entspricht ist fraglich, jedoch ist mit einer weitaus geringeren SO₃-Konzentration als SO₂-Konzentration zu rechnen. H₂S wurde vernachlässigt. Für HF wurde der Wert aus der Ausschreibung verwendet (6,3 mg/Nm³). NH₃ wurde mit 0 mg/Nm³ definiert. Für PCCD/F wurde ebenfalls ein Wert aus der Ausschreibung verwendet (10 ng/Nm³). Für HCl wurden die Werte aus der Reststoffanalyse verwendet.

Rezirkulierter Rauchgasstrom

Die Zusammensetzung des rezirkulierten Rauchgasstroms ist die gleiche wie jene hinter dem Gewebefilter, auch die Temperatur ist die selbe. Lediglich der Volumenstrom zum Sprühabsorber muss definiert werden. Dieser konnte über den Druckverlust der Klappen am Kopf des Absorbers ermittelt werden.



Die Zusammensetzung des Rauchgases zum Sprühabsorber wird von IPSE Pro selbst berechnet, es müssen dafür jedoch neue Globals⁴ definiert werden. Temperatur, Druck und Volumenstrom werden ebenfalls vom Programm berechnet.

Quenchwasser

Das benötigte Menge an Quenchwasser wird vom Programm selbst berechnet, die Menge an Quenchwasser wird hauptsächlich durch die Temperatur des eingehenden Rauchgasstroms, sowie des aus dem Absorbers austretenden Rauchgasstroms definiert. Die einzigen Parameter die definiert werden müssen, sind Druck und Temperatur des Quenchwasser, sowie die Zusammensetzung des Quenchwassers (in unserem Fall reines Wasser).

Sprühabsorber

Es gibt in IPSE Pro 2 Möglichkeiten die Abscheideleistungen zu definieren, einerseits über den Abscheidegrad, andererseits indem man den die Konzentration des Schadstoffes nach dem Sprühabsorber definiert. Für die Schadstoffe HCl, HF und SO₂ wurden die Schadstoffkonzentrationen am Kamin definiert und der Abscheidegrad wird vom Programm berechnet. Der Einfluss der eingedüsten Kalkmilch und der Temperatur auf die Abscheideleistung der sauren Komponenten wird im Kapitel 4 näher betrachtet. Für die Schadstoffwerte SO₃, CO₂, Hg und PCCD/F wurden fixe Abscheidegrade verwendet. Durch die chemischen Reaktionen im Sprühabsorber müssen nach dem Sprühabsorber eine neue GAS-Global, da sich die Zusammensetzung des Rauchgases ändert (Entfernung der sauren Komponenten aus dem Abgasstrom), als auch eine neue ADD und CaX-Global eingeführt werden, da sich auch die Zusammensetzung der Feststoffe im Rauchgas nach dem Sprühabsorber ändert.

Reaktionen im Sprühabsorber:



⁴In Globals werden Informationen gespeichert die für mehr als einen Stoffstrom gelten, verändert sich jedoch die Zusammensetzung des Stoffstroms aufgrund von Mischungsvorgängen oder chemischen Reaktionen muss ein neues Global definiert werden. In IPSE Pro gibt es 5 Globals, eine GAS Global, in welcher die Zusammensetzung des Rauchgases enthalten ist, eine ADD Global, welche Informationen über die Zusammensetzung der Feststoffe im Rauchgas gibt, sowie CaX, NaX und HX Globals. Diese letztgenannten Globals enthalten Informationen in welcher Verbindung Calcium (z.B.: CaCl₂, Ca(OH)₂,.....), Natrium (z.B.: NaOH, NaCl₂...) oder Wasserstoff (z.B.: HCl, HF, ...) als Feststoffe vorliegen.





Des weiteren werden folgende Stoffe adsorbiert: Hg, PCCD/F

Der Druckverlust über den Sprühabsorber wird berechnet . Der Wärmeverlust des Absorbers wurde mit 117 kW angenommen. Der Wärmeverlust wurde folgendermaßen berechnet:

$$Q = A * \alpha * (T_w - T) \quad (4-7)$$

A..... Oberfläche des Absorbers [m²]

α Wärmeübergangszahl [W/m²K]

T_w Oberflächentemperatur des Absorbers [K]

T..... Umgebungstemperatur [K]

Die Oberfläche des Absorbers beträgt 360m². Die Wärmeübergangszahl wurde aus der Näherungsgleichung nach W.P. Lintschewski errechnet.

Die Näherungsgleichung nach W.P. Lintschewski dient zur Ermittlung von Wärmeübergangszahlen an Wänden in ruhender Luft, in einem Bereich von T_w 320 bis 620 K. Die Gleichung erfasst den Konvektionsanteil des Wärmetausches, sowie den Anteil der Wärmestrahlung und ist geeignet für das Beurteilen von Wärmeverlusten an ebenen Wänden und Rohren [23].

Die Näherungsgleichung nach W.P. Lintschewski:

$$\alpha = 0,058 * T_w - 6,6 \quad (3)$$

Bei einer Oberflächentemperatur von 50 C° und einer Umgebungstemperatur von 25 C° ergibt sich somit ein Wärmeverlust von 117.000 W bzw. 117 kW.

ND-Dampf

Beim eintretenden ND-Dampf sind Druck, Temperatur und Massenfluss zu definieren. Druck und Temperatur sind durch Messungen bekannt. Der Massenfluss des ND-Dampfs wurde über die Düsenkennlinie der Düsen ermittelt.

Beim Rauchgasstrom nach dem ND-Dampf muss noch die Temperatur definiert werden, diese beeinflusst die Menge des Quenchwassers, eine niedrigere Temperatur erfordert einen höheren Bedarf an Quenchwasser.



4.2.3 Gewebefilter inkl. Rezirkulationssystem sowie Natriumhydrogencarbonat- und Aktivkohledosierung

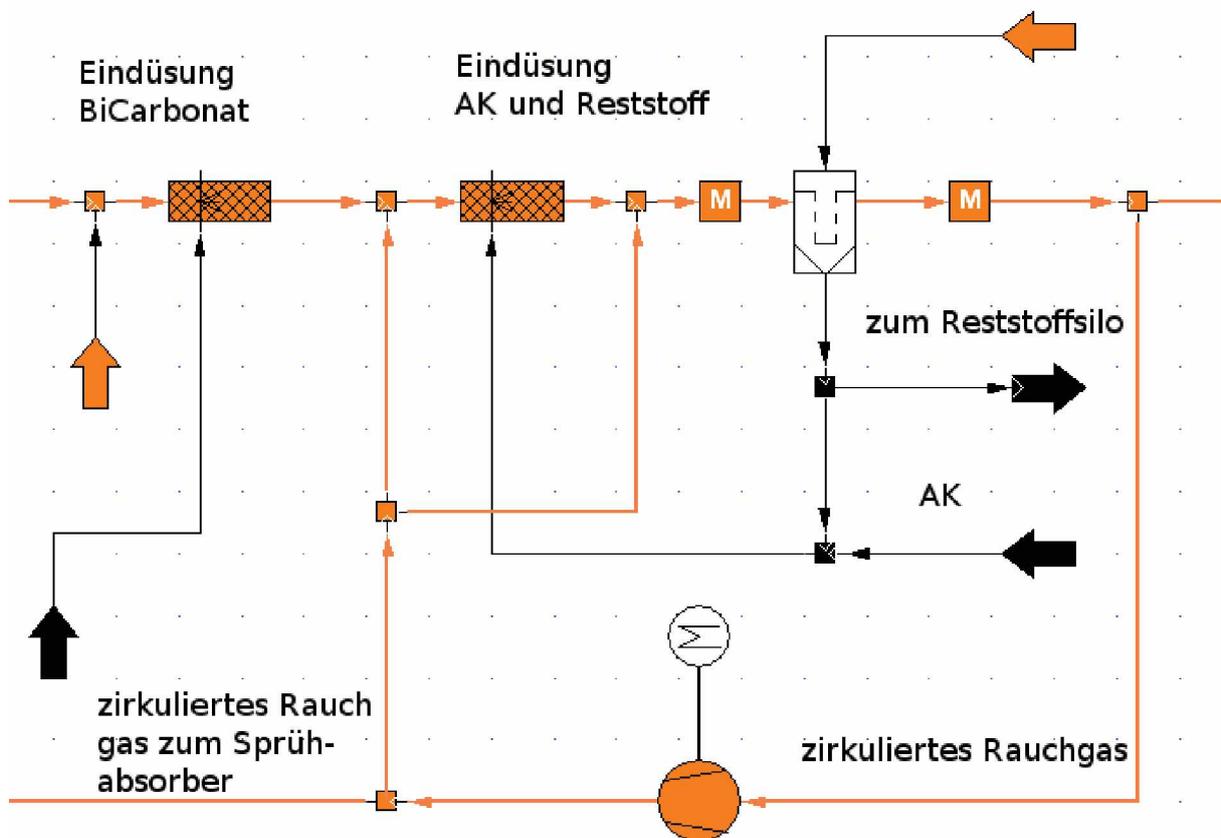


Abbildung 42: Gewebefilter inkl. Rezirkulationssystem sowie Natriumhydrogencarbonat- und Aktivkohledosierung

Natriumhydrogencarbonateindüsung

Natriumhydrogencarbonat, im folgenden Bicarbonat genannt, wird in der Anlage über Blasschuh mit Druckluft vor dem Gewebefilter eingedüst. Natriumhydrogencarbonat ist normalerweise nicht im Betrieb, da es hauptsächlich nur zur Abdeckung von Schadstoffspitzen dient.

In IPSE Pro wurde die pneumatische Eindüsung von Bicarbonat, durch eine getrennte Darstellung der Luft-Eindüsung durch einen Gas-Gas-Mischer und einen Feststoffinjektor zur Bicarbonat-Eindüsung visualisiert.

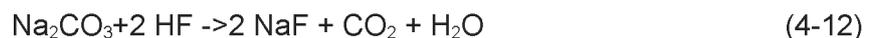
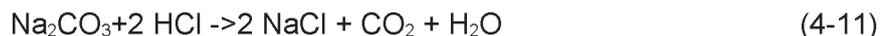
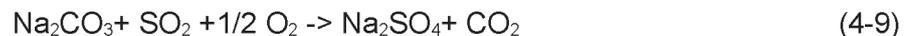
Für die Luft-Eindüsung muss der Massenfluss, sowie Druck und Temperatur definiert werden. Druck und Temperatur konnten vor Ort abgelesen werden und die Werte ins Modell übernommen werden, der Massenfluss kann ungefähr über die Leistung des Blasschuhs

abgeschätzt werden. Des weiteren muss die Zusammensetzung der Druckluft über ein GAS Global definiert werden. Nach der Vermischung der Druckluft und des Rauchgases ist wiederum ein neues GAS Global einzuführen, da sich nach der Mischung die Zusammensetzung des Rauchgases verändert.

Für die Bicarbonat-Eindüsung müssen Temperatur und Massenstrom des Bicarbonats definiert werden, es wurde Raumtemperatur angenommen, die Menge des eingedüsten Bicarbonates kann über die Frequenz der Dosierförderschnecke ermittelt werden. Die Effizienz des Bicarbonates muss händisch eingegeben werden, jedoch konnten während des Probetriebes keinerlei Daten über die Effizienz des Bicarbonates gesammelt werden. Für die Eindüsung des Bicarbonates muss eine ADD sowie eine NaX Global eingeführt werden, um die Zusammensetzung des eingedüsten Stoffes zu definieren (in unserem Fall 100% NaHCO₃).

Nach der Eindüsung des Bicarbonats ändert sich die Zusammensetzung des Rauchgases durch die Reaktion des Bicarbonats mit den Schadstoffen des Rauchgases, somit muss die GAS Global, als auch die ADD Global und die NaX Global neu definiert werden.

Reaktionen des Natriumhydrogencarbonats im Rauchgasstrom:



Des weiteren werden folgende Stoffe adsorbiert: Hg, PCCD/F, OC

Rezirkulationssystem

Vor dem Gewebefilter wird ein Teil des am Gewebefilter abgeschieden Feststoffes mit Aktivkohle vermischt und mittels zirkuliertem Rauchgas wieder in den Rauchgasstrom eingebracht. Durch die Zirkulation des Reststoffes reagiert das noch im Reststoff übrige Ca(OH)₂ mit den Schadstoffen des Rauchgases.

Nachdem der Eindüsung des rezirkulierten Reststoffes/Aktivkohle ändert sich die Zusammensetzung des Rauchgases, einerseits durch den Mischungsvorgang, als auch durch die Reaktion der Aktivkohle mit den Schadstoffen des Rauchgases, es muss somit



eine neue GAS Global, CaX als auch ADD und HX Global definiert werden. In Realität erfolgt die Eindüsung im zirkulierten Gasstrom, da im IPSE-Modell Reaktionen jedoch immer nur in Reaktoren stattfinden (in diesem Fall im Modul der Feststoffeindüsung), muss die Eindüsung des Reststoffs bzw. der Aktivkohle im Hauptstrom erfolgen, da sonst die Reaktion nur im zirkuliertem Teilstrom erfolgen würde.

Nach der Eindüsung des rezirkulierten Reststoffes/Aktivkohle wird im Modell ein Teil des rezirkulierten Rauchgasstrom mit dem Rauchgasstrom vermischt, dies entspricht in diesem Fall nicht der Realität. Diese Vermischung wurde lediglich vorgenommen um einen Zirkelbezug der Globals zu vermeiden⁵. Um die Auswirkungen dieses falschen Teilstroms zu minimieren muss dessen Volumenstrom im Modell möglich klein gehalten werden.

Nach der Eindüsung der Reststoffe gelangt das Rauchgas zum Gewebefilter. Hier wird ein Großteil der Feststoffteilchen aus dem Rauchgas entfernt und wird anschließend, teilweise aus dem System abgeführt (zu den Reststoffsilos), teilweise mit Aktivkohle vermischt und wieder rezirkuliert. Durch die Entfernung der Reststoffe aus dem Rauchgas ändert sich die GAS Global nicht, jedoch die ADD Global, da sich durch die Entfernung des Feststoffes zwar der Anteil der Feststoff im Rauchgas verändert, nicht jedoch deren Zusammensetzung. Diese Vereinfachung entspricht zwar nicht der Realität, bei der es aufgrund der unterschiedlichen Korngrößen zu unterschiedlichen Abscheideraten am Gewebefilter kommt, jedoch hat dies bei den hohen Abscheidegrade industrieller Gewebefilter (bis zu 99,99 %) kaum Auswirkung auf der Reststoff bzw. auf das aus dem Gewebefilter austretende Rauchgas. Für den Gewebefilter muss lediglich der Druckverlust eingegeben werden, Wärmeverluste, sowie der Abscheidegrad werden vom Programm aufgrund der Temperaturen bzw. Staubmessungen vor und nach dem Gewebefilter berechnet.

Die Menge des am Gewebefilters anfallenden Reststoffes berechnet sich automatisch, auch Zusammensetzung und Temperatur werden berechnet. Es muss lediglich festgesetzt werden wie groß der Anteil ist, der das System verlässt und wie groß der Anteil ist, der zurück geführt wird.

Bei der Aktivkohle-Eindüsung müssen die Stoffeigenschaften der Aktivkohle sowie Massenstrom und Temperatur der Aktivkohle festgesetzt werden. Der Massenstrom des Modells kann anschließend über die Ermittlung der Frequenz der Dosierförderschnecke mit dem Massenstrom der Anlage verglichen werden.

Nach der Vermischung des Aktivkohle-Stoffstroms und des Rezirkulat-Stoffstroms muss eine neue ADD-Global definiert werden, da sich ja nun die Zusammensetzung des Stoffstroms verändert. Andere Globals müssen nicht neu definiert werden, da sich zwar der Anteil der verschiedenen Komponenten im Stoffstrom verändert, nicht aber deren Zusammensetzung.

⁵Eine nähere Beschreibung des Problems erfolgt in Kapitel 3.3.1



Die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle müssen über den Feststoffinjektor eingegeben werden, ein Großteil der Daten zu den Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle mussten jedoch angenommen werden, da während des Probebetriebes nicht ausreichend Daten gesammelt werden konnten, um die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle eindeutig zu definieren.

Nach dem Gewebefilter wird ein Teil des Rauchgasstroms entnommen und über ein Gebläse, zur Druckerhöhung, zurück zum Sprühabsorber bzw. zur Eindüsung des Rezirkulats/Aktivkohle verwendet. Hier müssen lediglich die Massenströme definiert werden welche zum Sprühabsorber bzw. zur Eindüsung des Rezirkulats/Aktivkohle verwendet wird.

4.2.4 DeNOx inklusive Wärmetauscher

Wärmetauscher

Nachdem das Rauchgas den Gewebefilter verlässt, wird es durch Wärmetauscher aufgewärmt. Die Eingangstemperatur des Rauchgases und die Temperatur nach der DeNOx-Box müssen definiert werden, des weiteren müssen die Dampfeigenschaften des Hochdruckdampfes eingegeben werden, anschließend wird die benötigte Menge an Hochdruckdampf vom Programm berechnet. Bei der Berechnung wird davon ausgegangen dass es sich um einen Kondensationswärmetauscher handelt, der Hochdruckdampf liegt deshalb am Austritt bei ungefähr gleicher Temperatur und Druck vor, lediglich in kondensierter Form. Es wird somit in der Berechnung nur die freigesetzte Energie der Kondensation zur Erhitzung des Rauchgases verwendet.

Ammoniak Eindüsung

Bei der Ammoniak Eindüsung sind Druck, Temperatur und Konzentration des Ammoniakwassers, sowie Druckverlust und Wärmeverlust der Eindüsung zu definieren. Die Menge des Ammoniakwassers wird über die Menge NO_x , das zu N_2 und O_2 umgewandelt wird und die Restkonzentration an NH_3 im Rauchgas berechnet.

DeNOx Box

Am Katalysator der DeNOx Box treten mehrere chemische Reaktionen auf, so wird einerseits NO_x zersetzt zu N_2 zu O_2 , andererseits wird auch PCCD/F oxidiert und so zerstört. Des weiteren wird SO_2 zu SO_3 , ähnlich dem Kontaktverfahren, bei dem auch V_2O_5 als Katalysator verwendet wird, aufoxidiert. Die Effektivität der der Zerstörung von PCCD/F bzw. die Konversionsrate von SO_2 müssen in der DeNOx Box definiert werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Ammoniakwasser, die Effektivität der NO_x Zerstörung, sowie der Druckverlust werden vom Programm berechnet.



Rauchgas zum Kamin

Am Kamin erfolgt die Definition der Rauchgasmenge, da sich dort auch in der wirklichen Anlage die Rauchgasmengemessung und die Messung der Emissionen befindet. Hier werden auch die Konzentrationen an O₂, CO₂, H₂O, SO₂, NO_x und HCl definiert, um einen möglichst guten Vergleich zwischen Modell und Anlage zu erhalten.

4.2.5 Berechnung des HCl-Gehaltes im Rauchgases

Da für HCl keine Rohgasmessung vorhanden war wurde die Menge an HCl im Rohgas aus der Reststoffanalyse berechnet. Im Reststoff waren 117.000 mg Cl/ kg TM (Trockenmasse) enthalten. Daraus ergibt sich unter Annahme eines Volumenstroms von 110.000 Nm³/h ein HCl Konzentration im Rohgas von 470 mg/Nm³.

$$c_{HCl} = c_{Cl,RS} * \frac{MM_{HCl}}{MM_{Cl}} * \frac{\dot{m}_{RS}}{V_{RG}} \quad (4-13)$$

c_{HCl} Konzentration HCl im Rohgas [mg/Nm³]

$c_{Cl,RS}$ Konzentration Cl im Reststoff [mg/kg TM]

MM_{Cl} molare Masse Cl [g/mol]

MM_{HCl} molare Masse HCl [g/mol]

\dot{m}_{RS} Massenfluss Reststoff [kg/h]

V_{RG} Volumenstrom Rauchgas [Nm³/h]

4.3 Fehlerdiskussion

Diese Kapitel dient dazu mögliche Fehlerquellen des Computermodells aufzuzeigen bzw. auf Unstimmigkeiten oder Abweichungen zwischen dem Modell und der bestehenden Anlage hinzuweisen.

4.3.1 Globals

Beim Rauchgasstrom vom Kessel musste Globals für die Stoffklassen HX, CaX und NaX angelegt werden, um einen Zirkelbezug, verursacht durch die Zirkulation des Rauchgases, zu vermeiden.



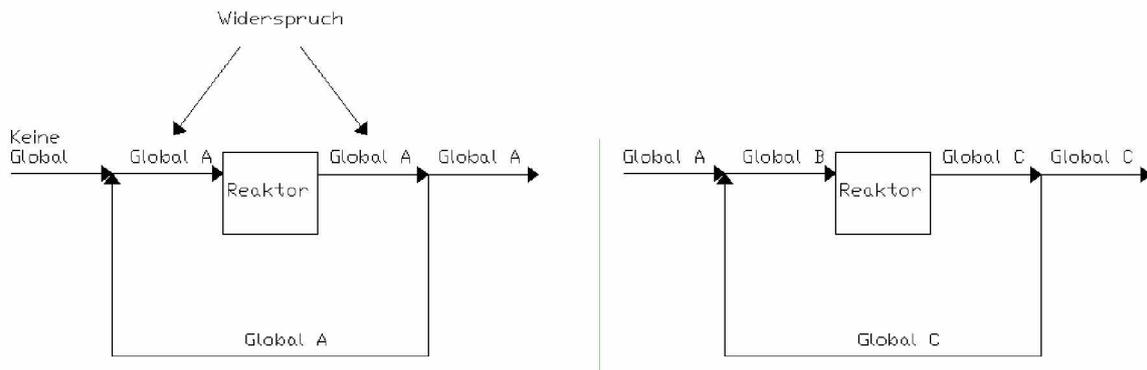


Abbildung 43: Systematische Darstellung

Würde man keine Globals am Eingangsstrom definieren, hätte der Strom nach der Vermischung, die gleiche Global wie der rezirkulierte Strom. (Es ändert sich zwar z.B.: die Menge an CaX im Rauchgas, jedoch bleibt die Zusammensetzung die gleiche. Besteht der rezirkulierte Strom z.B.: aus 0,3 kg CaO pro kg CaX, so weist auch der Rauchgasstrom zum Reaktor dieses Verhältnis auf). Am Reaktor (z.B.: Sprühabsorber,...) jedoch, muss aufgrund der chemischen Reaktion eine neue Global eingeführt werden. Durch die Zirkulation des Rauchgases jedoch tritt nun auf einmal die gleiche Global vor und nach dem Reaktor auf. Dieses Problem kann jedoch leicht durch die Einführung einer Global im Eingangsstrom beseitigt werden.

Um jedoch Globals für diese Stoffklassen einführen zu können, müssen diese Stoffklassen im Rauchgas enthalten sein. Im Rauchgas der Anlage liegt jedoch unter normalen Umstände keine dieser Stoffklassen im Rauchgas als Feststoff vor. Die Menge der enthaltenen Stoffe wurde im Modell so gering wie möglich gehalten, der daraus resultierende Fehler im Modell ist minimal und hat kaum Einfluss auf die folgenden Berechnungen.

Ein ähnlicher Zirkelbezug, trat bei der Eindüsung des rezirkulierten Feststoffes auf, dieser konnte jedoch durch die Einbringung eines Mischers, der einen Teil des zirkulierten Gases mit dem Rauchgas vermischt, beseitigt werden.

4.3.2 Kalkmilch ansetzen

Laut den Daten der Anlage wurde während eines 10 stündigen Betriebs, 1,8 t Ca(OH)₂ verbraucht, bei einer durchschnittlichen Kalkmilchmenge von 1400 kg/h.

$$\frac{1800 \text{ kg Ca(OH)}_2}{10 \text{ h}} = \frac{180 \text{ kg Ca(OH)}_2}{h} \quad (4-13)$$

$$\frac{180}{1400} = 12,9 \% \quad (4-14)$$

Nach Auswertung verschiedener Datensätze kamen wir zu dem Ergebnis, dass im Ansetzbecken, abhängig vom Ansetzvorgang, meist nur eine Konzentration von ungefähr 12-14 % vorhanden war.

Zur Kontrolle wurde eine Kalkmilchprobe aus dem Ansetzbecken genommen, und deren Trockensubstanz wurde anschließend durch Erhitzen ermittelt.⁶

$$m_{\text{Trockengefäß}} = 456 \text{ g}$$

$$m_{\text{Trockengefäß+Kalkmilch}} = 1223 \text{ g}$$

$$m_{\text{Trockengefäß+Kalkmilch, nach Trockenvorgang}} = 578 \text{ g}$$

$$\text{Feuchtegehalt} = (m_{\text{Trockengefäß+Kalkmilch, nach Trockenvorgang}} - m_{\text{Trockengefäß}}) / (m_{\text{Trockengefäß+Kalkmilch}} - m_{\text{Trockengefäß}})$$

$$\text{Feuchtegehalt} = 15,91 \%$$

Es wurde deshalb in allen Modellen mit einer Kalkmilchkonzentration von 16 % gerechnet.

⁶Da vor Ort keine geeigneten Laborgeräte vorhanden waren, wurde die Trocknung an einem handelsüblichen Gasherd vorgenommen. Die daraus resultierenden Werte sind deshalb nur begrenzt aussagekräftig und nur als Richtwerte zu verwenden.





Abbildung 44: Getrocknet Kalkmilchprobe

4.3.3 Sprühabsorber bzw. Reststoffmenge

Die Vorgänge im Sprühabsorber sind von vielen Faktoren abhängig, wie etwa Temperatur, Kalkmilchmenge, als auch der Menge an Schadstoffen im Rauchgas. Einige konnten gemessen werden, wie etwa der die Menge an Kalkmilch sowie die Temperatur. Des weiteren ist auch nicht bekannt in welchem Ausmaß das im Rauchgas enthaltene CO_2 mit dem Kalk reagiert. Es konnten in diesem Fall nur Rückschlüsse über die Menge an anfallendem Reststoff gemacht werden bzw. wurden die Zusammensetzungen des im Modell anfallenden Reststoffes mit den Zusammensetzungen aus diversen Literaturen verglichen.

Es sind die anfallenden Reststoffe, deshalb mit einer gewissen Ungenauigkeit versehen, des weiteren kann auch nur wenig über die Auswirkungen erhöhter Temperaturen auf den Anfall von CaCO_3 , gesagt werden. Es ist lediglich bekannt dass es bei erhöhten Temperaturen zu einem erhöhten Anfall von CaCO_3 und damit verbunden auch zu einem vermehrten Anfall von Reststoff kommt. Jedoch sind dazu keinerlei qualitative Daten vorhanden, weshalb der Einfluss der Temperatur auf die Bildung von CaCO_3 in den Modellen nicht berücksichtigt wurde.

4.3.4 Quenchwasser

Beim Vergleich des von IPSE berechneten Mengenbedarfs an Quenchwasser und dem Quenchwasserbedarf der Anlage kam es zu verschiedenen Ergebnissen. Deshalb wurde die benötigte Quenchwassermenge nochmals im Excel nachgerechnet.

Es wurde eine Energiebilanz über den Sprühabsorber gemacht:

$$\Delta Q_{QW} + \Delta Q_{KM} = \Delta Q_{RG} + \Delta Q_{ND} + E_{reaktion} \quad (4-15)$$

ΔQ_{QW} abgegeben/aufgenommene Energiemenge Quenchwasser [kJ/h]

ΔQ_{RG} abgegeben/aufgenommene Energiemenge Rauchgas [kJ/h]

ΔQ_{KM} abgegeben/aufgenommene Energiemenge Kalkmilch [kJ/h]

ΔQ_{ND} abgegeben/aufgenommene Energiemenge Niederdruckdampf [kJ/h]

$E_{reaktion}$ bei den chemischen Reaktionen der Absorption frei werdende Energiemenge [kJ/h]

Jene Energie die vom Quenchwasser und der Kalkmilch bei der Erwärmung und bei der Verdampfung des Wassers abgegeben wird, wird dazu verwendet das Rauchgas und den Niederdruckdampf auf die nach dem Absorber gewünschte Temperatur abzukühlen.

$$\Delta Q_{RG} = \dot{m}_{RG} c_p \Delta T$$

\dot{m}_{RG} Massenfluss Rauchgas [kg/h]

c_p Wärmekapazität [kJ/kg C°]

ΔT Temperaturdifferenz [C°]

$$\Delta Q_{ND} = \dot{m}_{ND} c_p \Delta T$$

\dot{m}_{ND} Massenfluss Niederdruckdampf [kg/h]



$$\Delta Q_{KM} = \Delta Q_{KM\ H_2O} + \Delta Q_{KM\ Kalk} \quad (4-16)$$

$\Delta Q_{KM\ H_2O}$ aufgenommen Wärmemenge des Kalks in der Kalkmilch [kJ]

$\Delta Q_{KM\ Kalk}$ aufgenommen Wärmemenge des Wassers in der Kalkmilch [kg/h]

$$\Delta Q_{KM\ Kalk} = m'_{Kalk} c_p \Delta T \quad (4-17)$$

$$\Delta Q_{KM\ H_2O} = m'_{KM\ H_2O} * c_{p, T1\ 100} * \Delta T_1 + m'_{KM\ H_2O} * c_{p, 100\ T2} * \Delta T_2 + h_v * m'_{KM\ H_2O} \quad (4-18)$$

$c_{p, T1\ 100}$ mittlere Wärmekapazität des Wassers im Temperaturbereich der Wassereintrittstemperatur bis zur Siedetemperatur [kJ/kg C°]

$c_{p, 100\ T2}$ mittlere Wärmekapazität des Wasserdampf im Temperaturbereich der Siedetemperatur bis zur Austrittstemperatur aus dem Sprühabsorber [kJ/kg C°]

ΔT_1 Temperaturdifferenz zwischen Wassereintrittstemperatur und Siedetemperatur [C°]

ΔT_2 Temperaturdifferenz zwischen Siedetemperatur und Austrittstemperatur aus dem Sprühabsorber [C°]

h_v Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 100 C° [kJ/kg]

$$\Delta Q_{H_2O} = m'_{H_2O} * c_{p, T1\ 100} * \Delta T_1 + m'_{H_2O} * c_{p, 100\ T2} * \Delta T_2 + h_v * m'_{H_2O} \quad (4-19)$$

$$E_{reaktion} = \frac{\Delta h_{CaSO_4} * c_{SO_2} * \dot{V}}{10^6 * MM_{SO_2}} + \frac{\Delta h_{CaCl_2} * c_{HCl} * \dot{V}}{2 * 10^6 * MM_{HCl}} + \Delta h_{CaCO_3} * m'_{CO_2} \quad (4-20)$$

Δh_{CaSO_4} Reaktionsenthalpie der Reaktion $Ca(OH)_2 + SO_2 + 0,5 O_2 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$ [-432,99 kJ/mol] bei 1 bar und 160 C°⁷

Δh_{CaCl_2} Reaktionsenthalpie der Reaktion $Ca(OH)_2 + 2 HCl \rightarrow CaCl_2 + 2 H_2O$ [-152,99 kJ/mol] bei 1 bar und 160 C°

Δh_{CaCl_2} Reaktionsenthalpie der Reaktion $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ [-106,6 kJ/mol] bei 1 bar und 160 C°

⁷Die Zahlenwerte für die Reaktionsenthalpien wurden dem Gleichgewichtsprogramm AsTher entnommen



c_{HCl} Konzentration HCl im Rauchgas [mg/Nm³]

c_{SO_2} Konzentration SO₂ im Rauchgas [mg/Nm³]

MM_{HCl} Molare Masse HCl

MM_{SO_2} Molare Masse SO₂

\dot{m}_{CO_2} abgeschiedener Massenstrom CO₂ [mol/h]

Sowohl die Bildungsenthalpie von CaSO₄ und CaCl₂, als auch jene von CaCO₃ sind exotherm, was dazu führt dass ein höherer Quenchwasserverbrauch notwendig ist.

Laut diesen Berechnungen ergibt sich bei einer Rauchgasmenge von 100.000 Nm³/h und einer Rauchgastemperatur vom Kessel von 212 C°, einer Kalkmilchmenge von 2000 kg/h, sowie einer Ausgangstemperatur nach dem Absorber von 150 C°, eine benötigte Menge an Quenchwasser von 1575 kg/h. In den Berechnungen von IPSE ergab sich eine Menge von 1550 kg/h. Diese Abweichungen könnten durch die Verwendung verschiedener Wärmekapazitäten, Bildungsenthalpien sowie Rauchgasdichten erklärt werden. Die Abweichung zwischen den Berechnungen und der Anlage sind jedoch um einiges größer. Ein Grund dafür könnte die Rauchgasmengenmessung sein, da es sich hier um eine aus dem Differenzdruck berechnete Mengenummessung handelt. Auch ist zu beachten, dass die Messungen (Temperaturmessung, Durchflussmessung Betriebswasser, Durchflussmessung Kalkmilch, Kalkmilchkonzentration,...) immer mit einem gewissen Fehler verbunden sind bzw. nur eine gewisse Genauigkeit besitzen. Ob die Summe dieser Abweichungen jedoch ausreicht den Unterschied zwischen Berechnung und bestehender Anlage zu erklären ist fraglich. Es konnte jedoch keine zufriedenstellende Erklärung für die Abweichung zwischen den Berechnungen und den Messwerten gefunden werden.

4.3.5 Zirkulation

Bei der Zirkulation des Rauchgases und des Reststoffes kam es teilweise durch Wärmeverluste zur Abkühlung des Reststoffes bzw. des Rauchgases. Diese Temperaturänderungen wurden im Modell jedoch nicht berücksichtigt.

4.4 Abbildung einer trockenen Rauchgasreinigungsanlage mit NaHCO₃ als Absorptionsmittel in IPSE pro

Die Abbildung der trockenen Rauchgasreinigungsanlage, erfolgt ähnlich wie bei der halbtrockenen Rauchgasreinigungsanlage. Jedoch gestaltet sich die Abbildung um einiges unkomplizierter, da auf jegliche Zirkulation verzichtet wird. Da die Abbildung auf ähnliche Art und Weise erfolgt, wird auf eine ähnlich detaillierte Beschreibung verzichtet.



4.4.1 Abbildung eines konditionierten trockenen Verfahrens

Das konditionierte trockene Verfahren besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen

- Einer Wasserquenche um das Rauchgas auf die optimale Reaktionstemperatur zu kühlen
- Eine Vorrichtung zur Einbringung des Natriumhydrogencarbonates sowie der Aktivkohle
- Einem Gewebefilter, zur Abscheidung der Feststoffe
- Einer Vorrichtung zur Eindüsung des Ammoniakwassers
- Einer DeNOx-Box
- sowie dem Saugzug

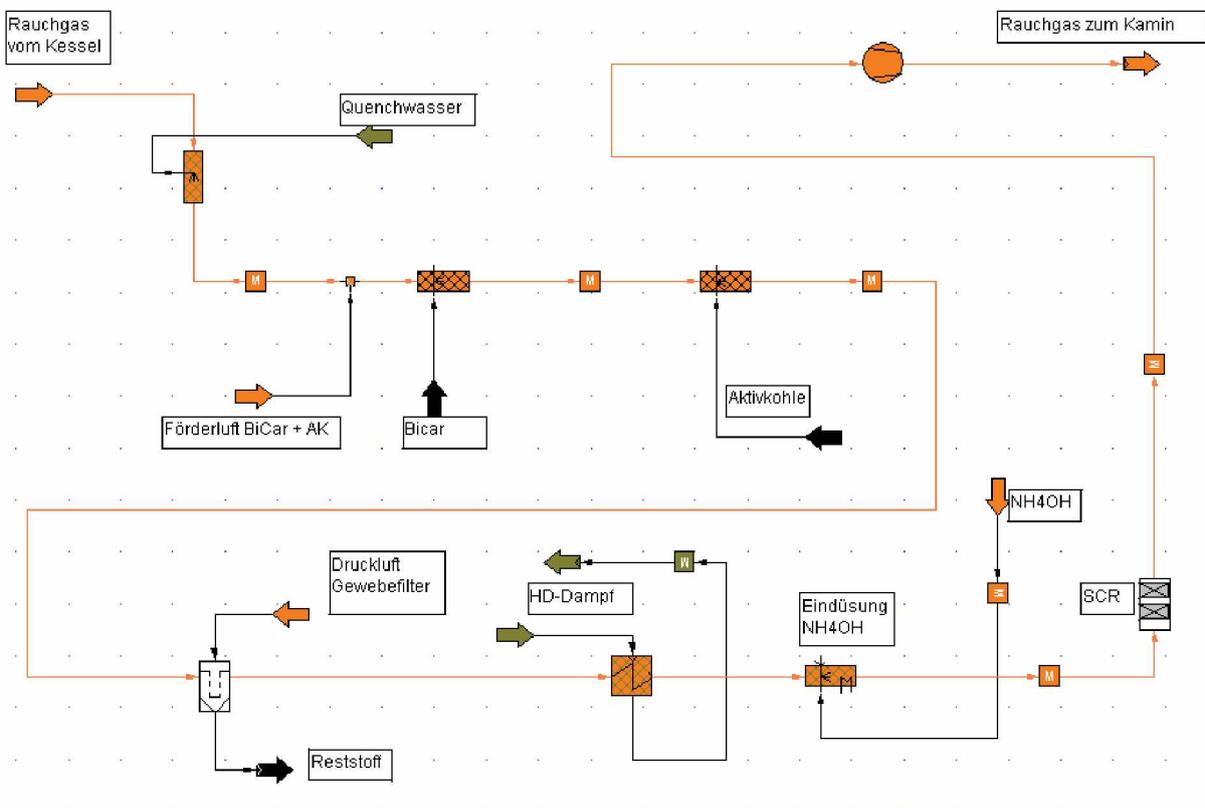


Abbildung 45: konditioniertes trockenes Verfahren abgebildet in IPSE Pro

Rauchgas vom Kessel

Im Rauchgas vom Kessel werden im Modell sowohl die Zusammensetzung des Rauchgases (inkl. Schadstoffbeladung) definiert, als auch deren physikalischen Parameter (Druck, Temperatur, Massenfluss). Um eine möglichst große Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Modellen zu gewährleisten wurden für alle die gleichen Eingangsdaten verwendet.

Quenchwasser

Die Menge an Quenchwasser wurde über die Temperatur für die Bicarbonateindüsung geregelt.

Förderluft Bicarbonat + AK

Es wurde angenommen, dass die Eindüsung des Bicarbonats sowie der Aktivkohle über eine Förderluftleitung erfolgt. Im Modell wurde lediglich eine Förderleitung ausgeführt, ob in der Praxis eine Ausführung mittels einer Förderleitung sinnvoll ist, ist fraglich. Die Menge an Druckluft wurde über den Massenfluss des eingedüsten Mediums berechnet. Es wurde eine Beladung von 2,5 kg Feststoff/kg Luft angenommen, mit dieser Beladung müsste eine Förderung problemlos möglich sein [38].

Bicarbonat

Die Menge an Bicarbonat wurde über das stöchiometrische Verhältnis geregelt. Das stöchiometrische Verhältnis wurde so gewählt, um vergleichbare Abscheideleistungen wie bei einem halbtrockenen Verfahren mittels Bicarbonat zu erreichen. Die Abscheideleistungen wurden über die Werte am Austritt berechnet. Zur Beurteilung bei welchen stöchiometrischen Verhältnissen, welche Abscheidegrade erreicht werden konnten, wurden Literaturwerte verwendet.

Aktivkohledosierung

Die Hinzudosierung von Aktivkohle erfolgt hauptsächlich zur Adsorption von Quecksilber und organischen Kohlenstoffverbindungen. Nebenbei werden noch geringer Anteil von PPCD/F an der Aktivkohle adsorbiert. Die Abscheidewerte wurden manuell eingegeben. Es werden die gleiche Menge an Aktivkohle, sowie die gleichen Abscheidewerte verwendet, wie für das halbtrockene Verfahren.

Gewebefilter

Am Gewebefilter erfolgt die Abscheidung des reagierten bzw. unreaktierten Natriumhydrogencarbonats sowie des Flugstaubs. Die Abscheidung wird über die Staubemissionswerte am Kamin berechnet, auch hier werden die gleichen Werte wie für das halbtrockene Verfahren verwendet.

Wärmetauscher und DeNOx Box

Die Berechnung der Stoffströme für den Wärmetauscher und die DeNOx-Box erfolgen auf die gleiche Art und Weise wie für das halbtrockene Verfahren.



4.4.2 Abbildung eines trockenen Verfahrens

Das trockene Verfahren besteht im Prinzip aus den gleichen Komponenten wie das konditionierte trockene Verfahren nur wird hier lediglich auf das Abkühlen des Rauchgases verzichtet und es ist deshalb kein Quenchwasser nötig, außerdem können auch Einsparungen beim Wärmetauscher getroffen werden. Als Nachteil stellt sich der höhere stöchiometrische Faktor des Natriumhydrogencarbonates heraus, der notwendig ist um eine gleichwertige Abscheidung zu erreichen.

4.5 Wirtschaftliche Betrachtung und Vergleich zwischen trockenem NaHCO_3 Verfahren und halbtrockenem Verfahren

4.5.1 Betriebsmittelverbräuche

4.5.1.1 Absorptionsmedium

Bei der theoretischen Betrachtung der Verbräuche der Absorptionsmedien fällt auf, dass der Verbrauch bei Verwendung des gleichen stöchiometrischen Verhältnis, bei Natriumhydrogencarbonat um einiges größer ist. Die Erklärung liegt in der chemischen Reaktion mit den Schadstoffen, so ist der Kalk in der Lage bei der Abscheidung 2 Atome der Schadstoffe HCl bzw. SO_2 an sich zu binden, während Natriumhydrogencarbonat nur in der Lage ist je ein Atom an sich zu binden.

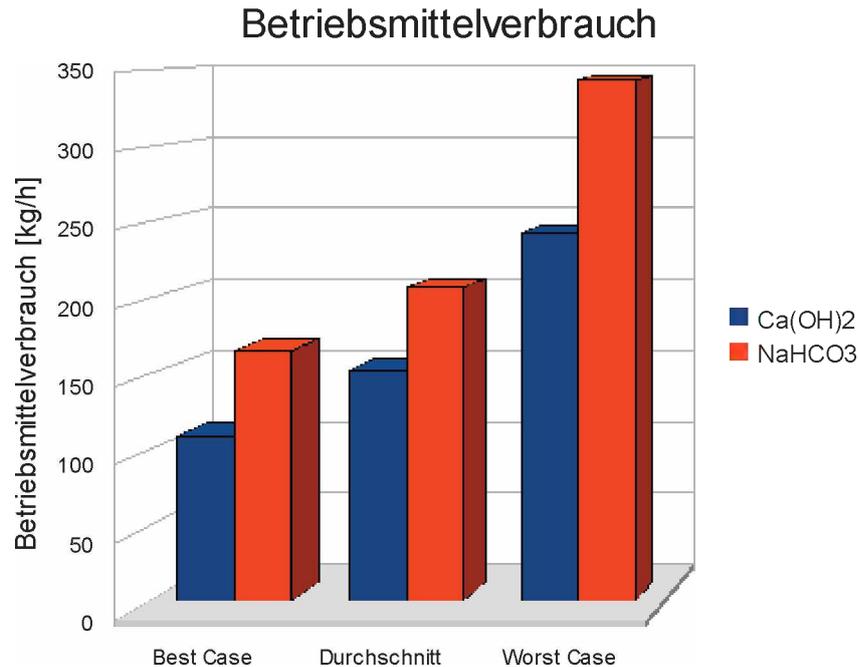


Abbildung 46: theoretische Absorptionmittelverbräuche, unter Annahme einer 80% SO₂-Abscheidung und einer 95 % HCl Abscheidung eines Rauchgases mit 110.000 Nm³/h [200 mg SO₂/Nm³ und 500 mg HCl/Nm³], für Ca(OH)₂ wurden die stöchiometrischen Faktoren (1,8 / 2,5 / 4) verwendet, für NaHCO₃ die stöchiometrischen Faktoren (1,2 / 1,6 / 2,3)

Ein Vorteil von Natriumhydrogencarbonat ist jedoch, dass vergleichbare Abscheidung mit deutlich niedrigeren stöchiometrischen Faktoren durchgeführt werden können. Diese Abscheidungen sind natürlich auch stark von den der Temperatur abhängig, so ist bei höheren Temperaturen ein deutliches höheres stöchiometrisches Verhältnis notwendig, um ein gleichwertige Abscheidung zu erreichen. Bei günstigen chemischen und reaktionskinetischen Voraussetzungen kann mit einem Stöchiometrieverhältnis von 1,05 – 1,3 (Im Diagramm als Best case (1,2) dargestellt) eine erfolgreiche Abscheidung im Rahmen der Abscheidung durchgeführt werden [19],[21]. Bei höheren Temperaturen ist mit höheren stöchiometrischen Faktoren zu rechnen, so ist laut Michael J. Pilat und James M. Wilder, die Versuche bei einer Pilotanlage mit Bicarbonat als Absorptionsmittel durchführten, mit stöchiometrischen Faktoren von 1,6 (Im Diagramm als Durchschnitt dargestellt) – 2,3 (im Diagramm als Worst case dargestellt) zu rechnen, diese stöchiometrischen Faktoren sind natürlich abhängig von der Korngröße, Aufbereitung des Bicarbonates als auch von der Verweilzeit im Reaktor. Des weiteren ist zu beachten, dass bei dieser Versuchsanlage ein Elektrofilter zur Abscheidung der Feststoffe verwendet wurde. Bei Verwendung eines Gewebefilters ist mit einem günstigeren stöchiometrischen Verhältnis zu rechnen, da es zu einer längeren Verweilzeit des Absorptionsmittel am Gewebefilter kommt und es somit länger in Kontakt mit den sauren Komponenten des Rauchgases ist. [16]

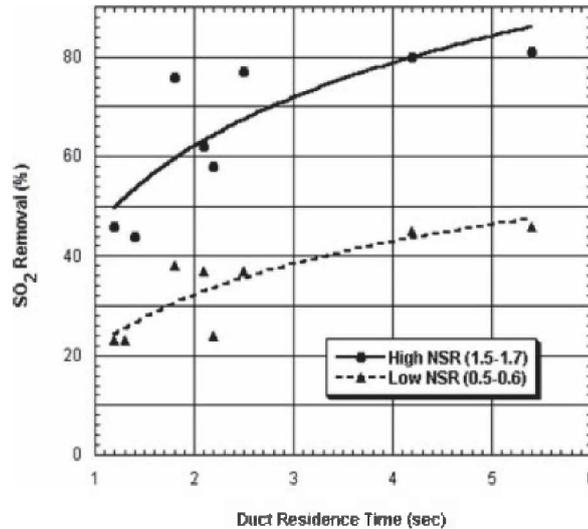


Abbildung 47: SO₂ Entfernung bei der Pilotanlage von J. Pilat und James M. Wilder, bei stöchiometrischen Verhältnis von (1,5-1,7) bzw. (0,5-0,6). Rauchgastemperatur 200 C° und einer SO₂ Eingangskonzentration von 350-380 mg/Nm³

Für die Berechnung in den Ipse-Modellen wurden für das trockene Verfahren ein stöchiometrischer Faktor für 1,6 verwendet. Für das trockene konditionierte Verfahren wurden stöchiometrische Faktoren von 1,05 (Best Case) bzw. 1,3 (Worst Case) verwendet.

Für die Berechnung des Kalkmilchverbrauchs im Bezug auf andere Temperaturen wurden die Daten des Probetriebes herangezogen. Jedoch wurden seit dem Probetrieb zahlreiche Verbesserungen durchgeführt, vor allem im Bereich der Kalkmilcheindüsung, diese hat positive Effekte auf das Schadstoffabscheidung und den Kalkmilchverbrauch. Weshalb die Formeln aus dem Probetrieb mit einem Korrekturfaktor versehen werden mussten. Inwieweit die Berechnung jedoch auch bei niedrigeren Temperaturen richtig sind, konnte noch nicht kontrolliert werden.

Die Berechnung der Reingaskonzentration, bzw. des Kalkmilchverbrauchs erfolgte über folgende empirische Formel:

$$SO_{2\text{ Reingas}} = SO_{2\text{ Rohgas}} * (1 - (A + B * T_{SDA}^C + D * m_{Km}^E)) * \frac{100 - K}{100} \quad (4-21)$$

$SO_{2\text{ Reingas}}$ SO₂ Konzentration im Reingas [mg/Nm³]

$SO_{2\text{ Rohgas}}$ SO₂ Konzentration im Rohgas [mg/Nm³]

A,B,C,D,E..... Konstanten die auf den Grund der Daten aus dem Probetrieb ermittelt wurden⁸

T_{SDA} Temperatur am Austritt des Sprühabsorbers [C°]

⁸A= 4,483; B= - 0,0935; C=0,769; D=0,00467; E=0,633



m_{Km} Menge an Kalkmilch [kg/h]

K Korrekturfaktor []

Mit dieser Formel wurden die benötigten Kalkmilchmengen bzw. die Reingaskonzentrationen berechnet.

Ein Vergleich zwischen Messungen und berechneten Werten zeigt, dass die eine Abschätzung bis zu einem gewissen Zuverlässigkeitsgrad durchaus möglich ist.

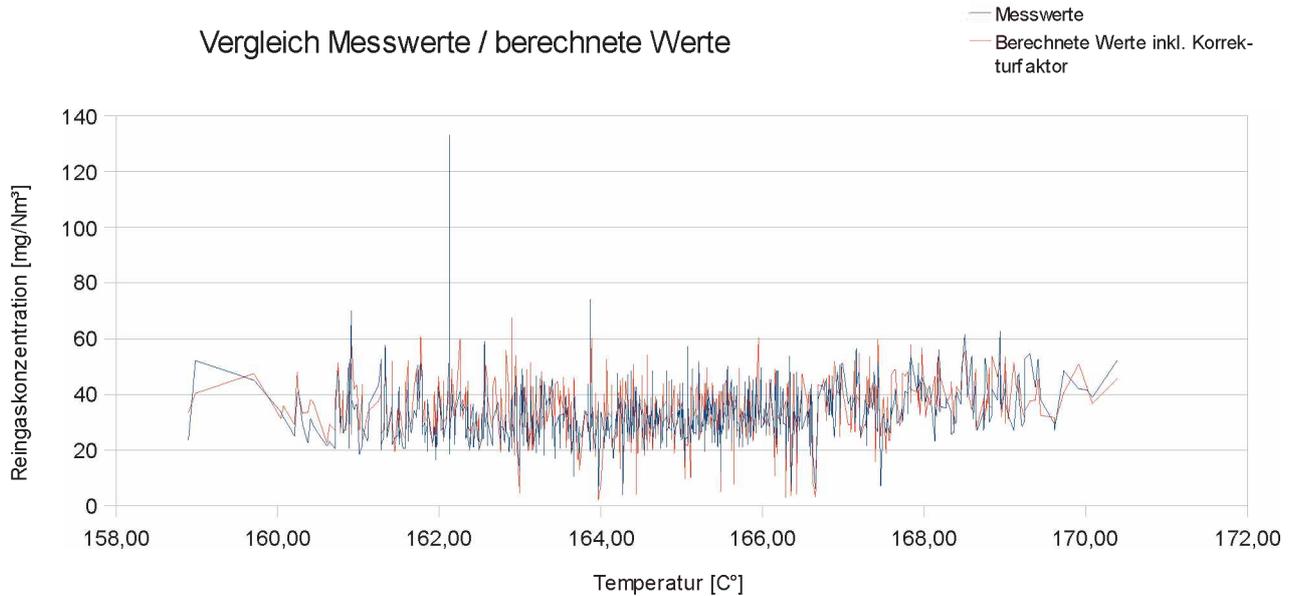


Abbildung 48: Vergleich zwischen den Messwerten und den berechneten Werten in Abhängigkeit von der Temperatur

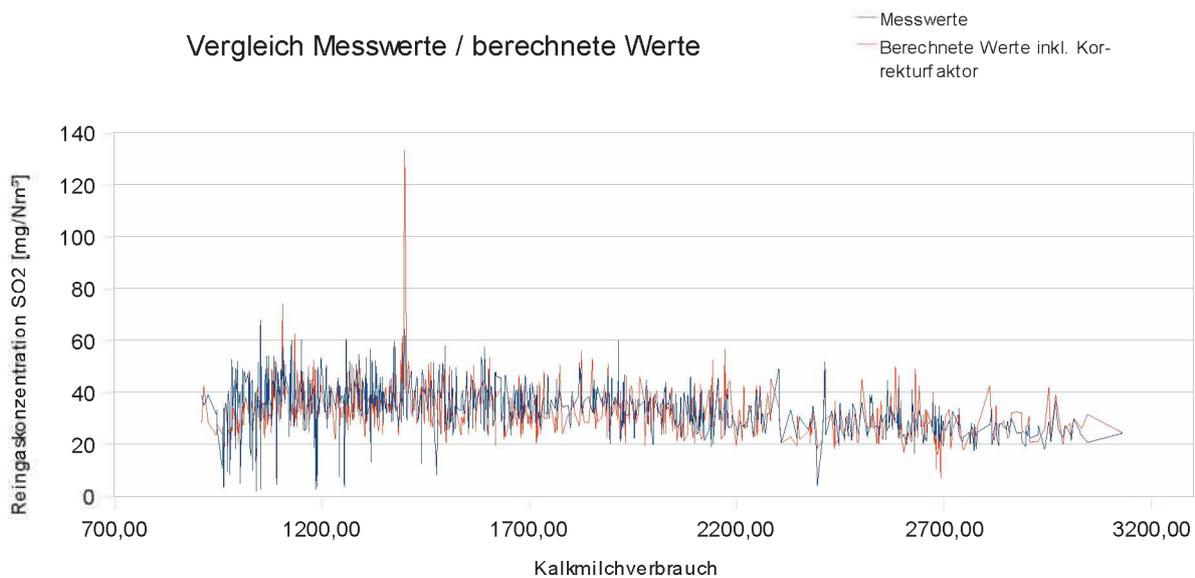


Abbildung 49: Vergleich zwischen den Messwerten und den berechneten Werten in Abhängigkeit vom Kalkmilchverbrauch



Durch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel ist des weiteren mit einer Reduzierung der benötigten Aktivkohle zu rechnen, da Natriumhydrogencarbonat bei der Reaktion zu Natriumcarbonat, durch die Ausgasung von H_2O und CO_2 , eine poröse Oberfläche mit zahlreichen Mikro- und Makroporen bildet, die zu einer vermehrten Adsorption von sich im Rauchgas befindlichen Schadstoffen führt. So ist laut dem Patent WO2007/098867 beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat mit einer Einsparung an Aktivkohle von 30-100 % zu rechnen. Für die Berechnung wurde angenommen, dass beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat mit einer Einsparung von Aktivkohle von 50 % gerechnet werden kann. [21]

4.5.1.2 Betriebswasser

Die Menge an Betriebswasser ist in allen Anlagen nur abhängig von der Temperatur bei der die Absorptionsreaktion stattfinden soll. Der Betriebswasserverbrauch ist somit direkt proportional zur Temperaturdifferenz um welche das Rauchgas abgekühlt werden. Bei der trockenen Rauchgasreinigung fällt der Kostenpunkt Betriebswasser gänzlich weg.

4.5.1.3 HD-Dampf

Die Berechnung des verbrauchten HD-Dampfes wird im Kapitel des Energieverbrauchs näher erörtert, da nicht Menge an HD-Dampf zur Bilanzierung verwendet wurde, sondern die vom HD-Dampf abgegebene Energie.

4.5.1.4 Ammoniakwasser

Die Menge an Ammoniakwasser ist abhängig von der Menge an NO_x im Rauchgas. Die Menge an NH_4OH wird aus der Differenz an NO_x im Reingas und im Rohgas berechnet, sowie der Menge an unreaktiertem NH_3 im Rauchgas. Es wurden jedoch für alle Verfahren dieselben Verbräuche für Ammoniakwasser angenommen, da nicht anzunehmen ist, dass die vorgeschalteten Rauchgasentschwefelungsreinrichtungen einen großen Effekt auf die Abscheidung von NO_x haben.

4.5.1.5 ND-Dampf

Der Niederdruckdampf (=ND-Dampf) wird zur Eindüsung der Kalkmilch verwendet.

Die Ermittlung der ND-Dampfmenge kann über die Düsenkennlinie ermittelt werden. Sie ist abhängig von Suspensionsmenge die über eine Düse befördert wird und kann mittels folgende Abbildung berechnet werden.



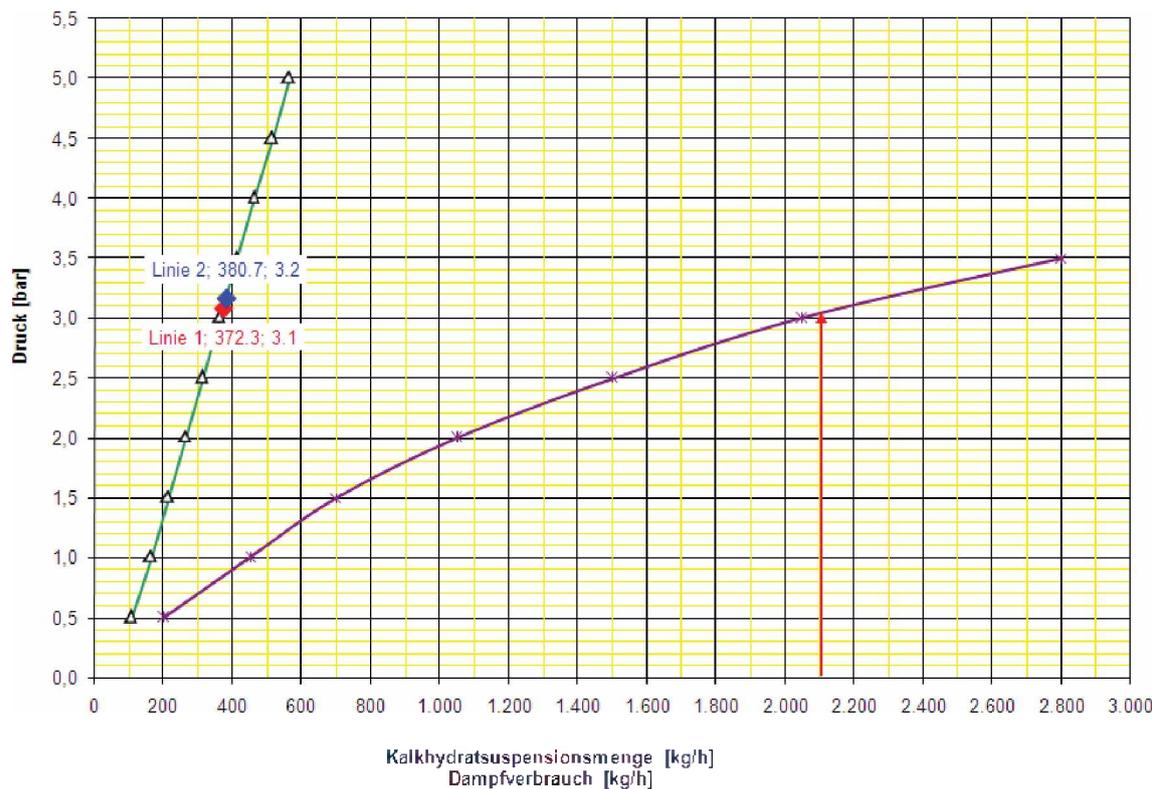


Abbildung 50: Zusammenhang ND-Dampfverbrauch, Kalkhydratsuspensionsmenge und Druck des ND-Dampfes

4.5.1.6 Druckluft

Druckluft wird einerseits verwendet zur Abreinigung des Gewebefilters, als auch zur Eindüsung von Ammoniak. Aus den Ergebnissen von Probetrieb und Leistungstest wurde der Verbrauch an Druckluft zur Abreinigung des Gewebefilters ermittelt. Der Verbrauch an Druckluft wird in Abhängigkeit von der Feststoffbelastung des Rauchgases ermittelt, da es bei einer höheren Staubbelastung zu einem schnelleren Aufbau eines Filterkuchens am Gewebefilter kommt und es somit auch zu einer schnelleren Erreichen des maximalen Differenzdrucks am Gewebefilters. Weshalb es auch zu einer vermehrten Abreinigung und somit zu einem erhöhten Verbrauch an Druckluft kommt. Es wurde aus den Betriebserfahrungen errechnet, dass pro 35 kg Reststoff ungefähr ein 1 Nm³ Druckluft verbraucht wird.

4.5.2 Reststoffanfall

Der Reststoff setzt sich hauptsächlich aus Flugasche, Reaktionsprodukten, sowie aus dem nicht reagiertem Absorptionmittel zusammen. Beim halbtrockenen Verfahren mit Calciumhydroxid ist dieser Anfall an Reststoff in der Regel größer, dies liegt zum einen an den deutlichen höheren stöchiometrischen Verhältnissen, mit denen die Absorption betrieben (im Vergleich zur Absorption mit Natriumhydrogencarbonat) wird, zum anderen reagiert Calciumhydroxid vor allem bei höheren Temperaturen verstärkt mit dem Kohlendioxid der Luft, was bei höheren Temperaturen zu einem verstärkten Anfall von CaCO₃ führt.

Über die Messung des Gewichtes der Reststoffsilos konnte der berechnete Anfall an Reststoff mit dem Anfall in Moskau verglichen werden, die Abweichungen waren minimal. Auch die Zusammensetzung des Reststoffes konnte aufgrund einer Reststoffanalyse mit den berechneten Werten verglichen werden. Auch diese stimmte größtenteils überein. Geringe Abweichungen können durch die sich ständig ändernden Schadstofffrachten des Rauchgases erklärt werden.

Bei der Reststoffanalyse wurde jedoch nur der Gehalt an Ca im Reststoff analysiert, nicht jedoch in welcher Form dieser vorliegt, ob als CaCO_3 oder als Ca(OH) , CaClOH oder CaO . Eine Analyse darüber in welcher Form Calcium vorliegt, wäre jedoch wahrscheinlich recht aufschlussreich, so könnte man bei einem hohem Gehalt an CaCO_3 im Reststoff darauf schließen, dass eine besser Ausnutzung des Absorptionsmittel lediglich durch eine niedrige Temperatur im Sprühabsorber erreicht werden kann und dass eine Erhöhung des zirkulierten Massenstroms nicht sinnvoll wäre. Bei einem hohen Anteil an Ca(OH)_2 im Reststoff könnte man andererseits wahrscheinlich durch eine höhere Zirkulationsrate des Feststoffes eine bessere Ausnutzung des Absorptionsmittels erreichen.

Wie aus den Reststoffuntersuchungen von F. Bodeenan und Ph. Deniard ersichtlich ist kommt es bei niedrigeren Absorptionstemperaturen zu guten Ergebnissen bei der Abscheidung von SO_2 und HCl und nur zu geringen Anteilen von Carbonat (hier: CO_3) im Reststoff (<13 %). Bei höheren Temperaturen jedoch geht der Anteil an Cl und S im Reststoff zurück und der Anteil an CO_3 im Reststoff nimmt zu (> 15 %). Bei höheren Temperaturen scheint die Abscheidung an CO_2 immer mehr in Konkurrenz zur Abscheidung der sauren Komponenten im Rauchgas zu stehen, was in einem höheren Kalkverbrauch resultiert. [8]

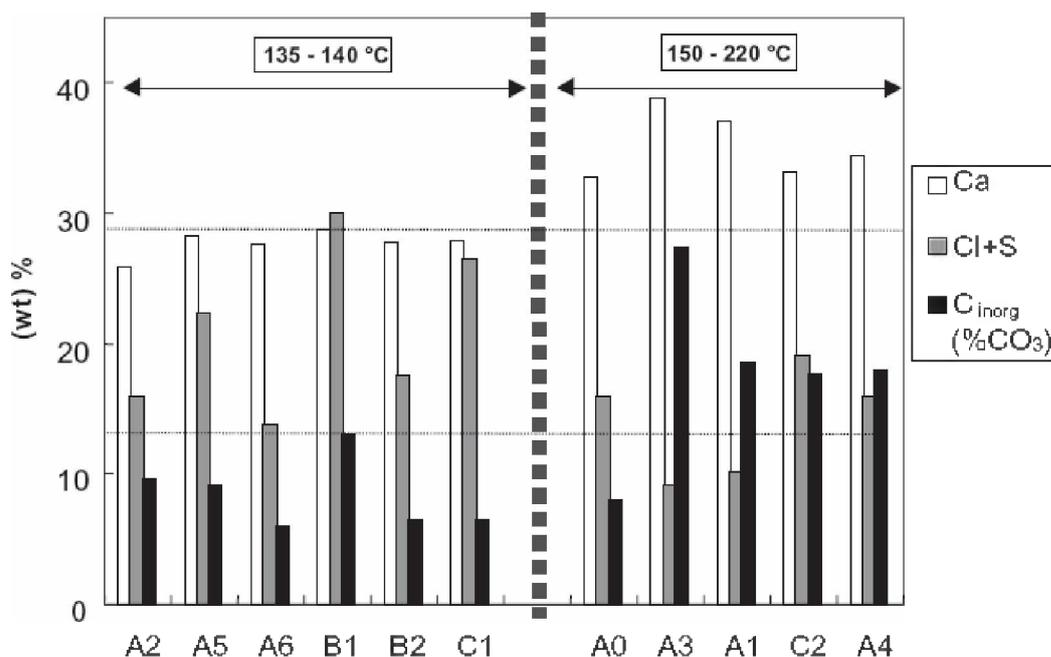
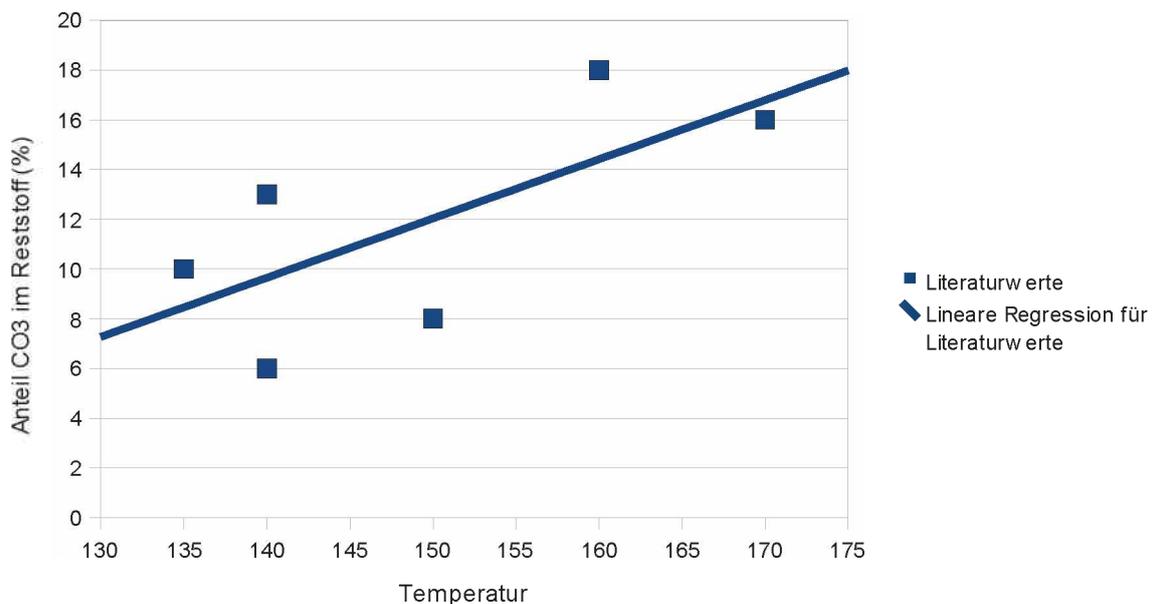


Abbildung 51: Reststoffzusammensetzung verschiedener Rauchgasreinigungsanlagen

Tabelle 4:Legende der verschiedenen Verfahren

	Prozess	T [C°]
A0	Halbtrocken	150
A1	Halbtrocken	160
A2	Halbtrocken	135
A3	Trocken	150
A4	Trocken	220
A5	Trocken	135
A6	Trocken	135
B1	Halbtrocken	140
B2	Halbtrocken	140
B3	Trocken	-
B4	Halbtrocken	-
C1	Trocken	140
C2	Halbtrocken	170

Bei einer grafischen Darstellung der Literaturwerte der verschiedenen halbtrockenen Verfahren fällt auf, dass ein deutlicher Anstieg des CO_3 im Reststoff mit steigender Temperatur zu beobachten ist.

Abbildung 52: Anteil an CO_3 im Reststoff in Abhängigkeit von der Temperatur

Da jedoch zu wenige Daten vorhanden waren, um eine etwaige Entwicklung des Anfalls an CO_3 in Abhängigkeit der Temperatur zu ermitteln wurde der Wert der CO_2 - Abscheidung konstant auf einem Wert von 0,001 gehalten.

4.5.3 Energieverbrauch

Folgende Punkte wurden beim Energiebedarf berücksichtigt:

- Gebläseleistung
- Gebläseleistung des Rezirkulationsgebläses
- Benötigte Menge an HD-Dampf für den Wärmetauscher

4.5.3.1 Gebläseleistung

Die Gebläseleistung des Saugzugs wird über folgende Formel ermittelt:

$$P = \frac{\Delta p \dot{V}}{\eta} \quad (4-22)$$

P Gebläseleistung des Saugzugs [W]

Δp ... Differenzdruck der vom Gebläse aufgebracht werden muss [Pa]

\dot{V} Volumenstrom [Bm^3/s]

η Wirkungsgrad []

Die Gebläseleistung ist somit hauptsächlich abhängig vom Volumenstrom. Auch der Temperatur, sowie die Rauchgaszusammensetzung haben Einfluss auf die Gebläseleistung, da sich mit steigender Temperatur bzw. mit anderer Rauchgaszusammensetzung das Volumen verändert. Diese Parameter werden in den Berechnungen jedoch konstant gelassen.

In der folgenden Abbildung sind die Drücke entlang des Rauchgasweges dargestellt. Für die Darstellungen wurden Messwerte der Anlage in einem Bereich von 2 Tagen gesammelt und ausgewertet. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sich bei einem geringeren Volumenstrom, auch der Differenzdruck verringert der vom Gebläse überwunden werden muss.



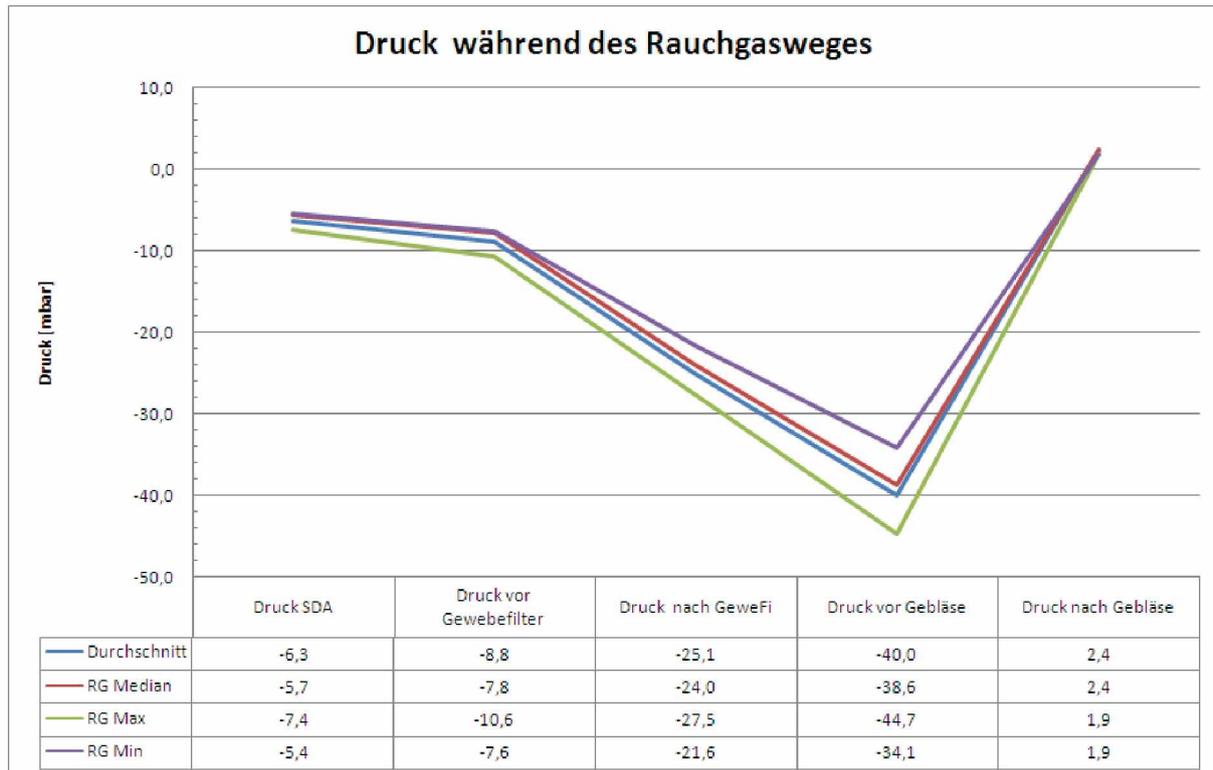


Abbildung 53: Drücke entlang des Rauchgasweges

Des weiteren ist aus der Abbildung ersichtlich, inwieweit welche Apparate, einen Einfluss auf den Druckverlust haben. Es ist ersichtlich, dass der Druckverlust entlang des Absorbers mit (2-3 mbar) im Vergleich zum Gewebefilter(14-18 mbar) und zum Wärmetauscher und DeNOx-Box (13 -18 mbar) relativ klein ist. Nach dem Gebläse ist ein Überdruck von 1-2 mbar vorhanden, zusätzlich kommt noch die Sogwirkung des Kamins hinzu. Bei einer trockenen Rauchgasreinigung wäre mit einem geringeren Druckverlust zu rechnen, einerseits, da der Druckverlust verursacht durch den Absorber wegfällt, andererseits kann man den Gewebefilter mit einem geringeren Druckverlust betreiben. Bei der Halbtrockenen Rauchgasreinigung erfolgt im Kuchen der Gewebefilters meist noch eine Reaktion, des unverbrauchten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit den Schadstoffen des Rauchgases, es ist deshalb für die Abscheideleistung ein möglichst dicker Kuchen am Gewebefilter von Vorteil. Bei einem Trockenen Verfahren mit NaHCO_3 ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Schadstoff um einiges schneller, als bei einem halbtrockenem Verfahren, es kann deshalb auf eine dickere Schicht auf dem Gewebefilter verzichtet werden.

Druckverlust über den Sprühabsorber

Der Druckverlust über den Sprühabsorber wächst mit folgender Funktion an:

$$\Delta p = e^{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot V} \cdot \frac{\vartheta + 273}{165 + 273} \tag{4-23}$$

Δp Druckverlust [mbar]



\dot{V} Volumenstrom [Nm³/h]

ϑ Temperatur [C°]

Die Funktion basiert auf Daten, die während des Leistungstest bei 165 C° gesammelt wurden.

Theoretische Betrachtung:

$$\Delta p = \frac{v^2}{2} * \rho \zeta \quad (4-24)$$

ζ Widerstandsbeiwert []

Da die Dichte des Rauchgases und der Widerstandsbeiwert des Sprühabsorbers als konstant angenommen werden, ist in diesem Fall der Druckverlust nur von der Geschwindigkeit abhängig. Da die Geschwindigkeit direkt proportional mit dem Volumenstrom anwächst müsste der Druckverlust ,theoretisch betrachtet mit dem Quadrat des Volumenstroms ansteigen.

$$\Delta p \sim \dot{V}^2 \quad (4-25)$$

Bei einem Volumenstrom von 100.000 Nm³/h ist laut Grafik mit einem Druckverlust von ~4 mbar zu rechnen, bei einem Volumenstrom von 130.000 Nm³/h mit einem Druckverlust von ~6 mbar. Der Druckverlust steigt in diesem Fall also nicht quadratisch an, sondern lediglich mit dem Faktor 1,55.



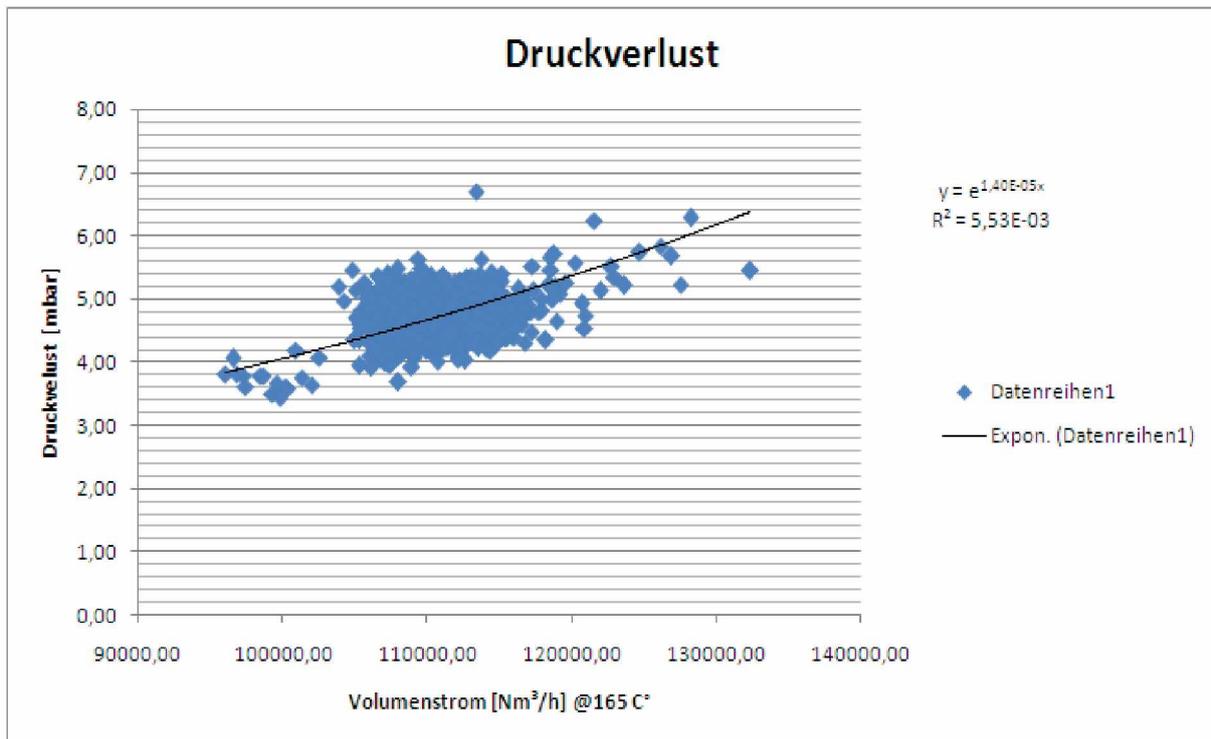


Abbildung 54: Druckverlust über den Sprühabsorber

Druckverlust über den Gewebefilter

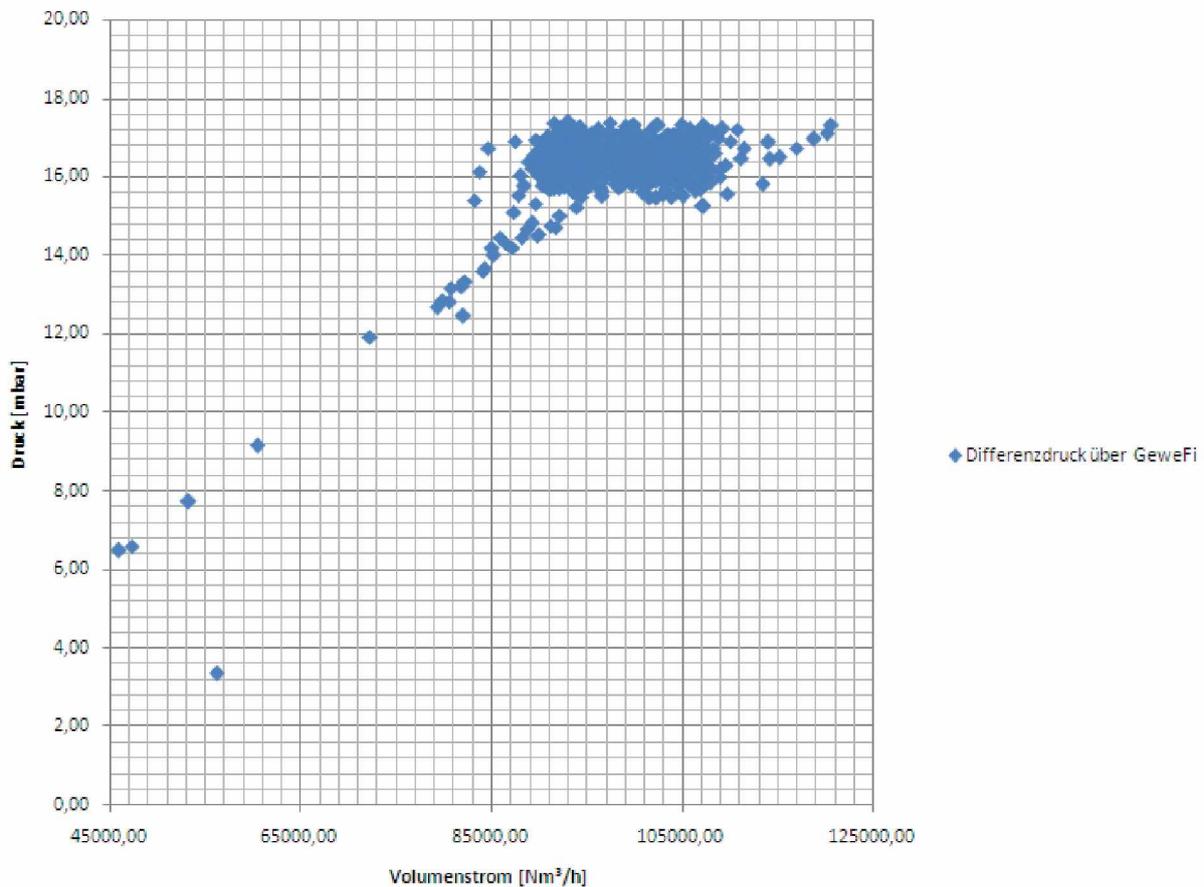


Abbildung 55: Druckverlust über den Gewebefilter

Beim Druckverlust über den Gewebefilter sind keine eindeutigen Tendenzen erkennbar, was daran liegt, dass ein Großteil des Druckverlust im Gewebefilter, durch den Filter selbst bzw. durch den Kuchen am Filter verursacht wird und die Filter werden bei Erreichen eines bestimmten Druckverlust automatisch abgereinigt. Dies hat zur Folge, dass bei verschiedenen Volumenströmen stets ungefähr der gleiche Druckverlust am Gewebefilter auftritt.

Druckverlust über die DeNOx und den Wärmetauscher

Der Druckverlust über die DeNOx und den Wärmetauscher wächst mit folgender Funktion an (Abb. 56):

$$\Delta p = 10^{-10} \dot{V}^2 \quad (4-26)$$

Der Druckverlust wächst quadratisch mit dem Volumenstrom an, auf eine Temperaturkorrektur kann verzichtet werden, da die Temperatur nach dem Wärmetauscher, unabhängig von der Absorbtemperatur auf 180 C° gehalten wird.

$$\Delta p \sim \dot{V}^2 \quad (4-27)$$



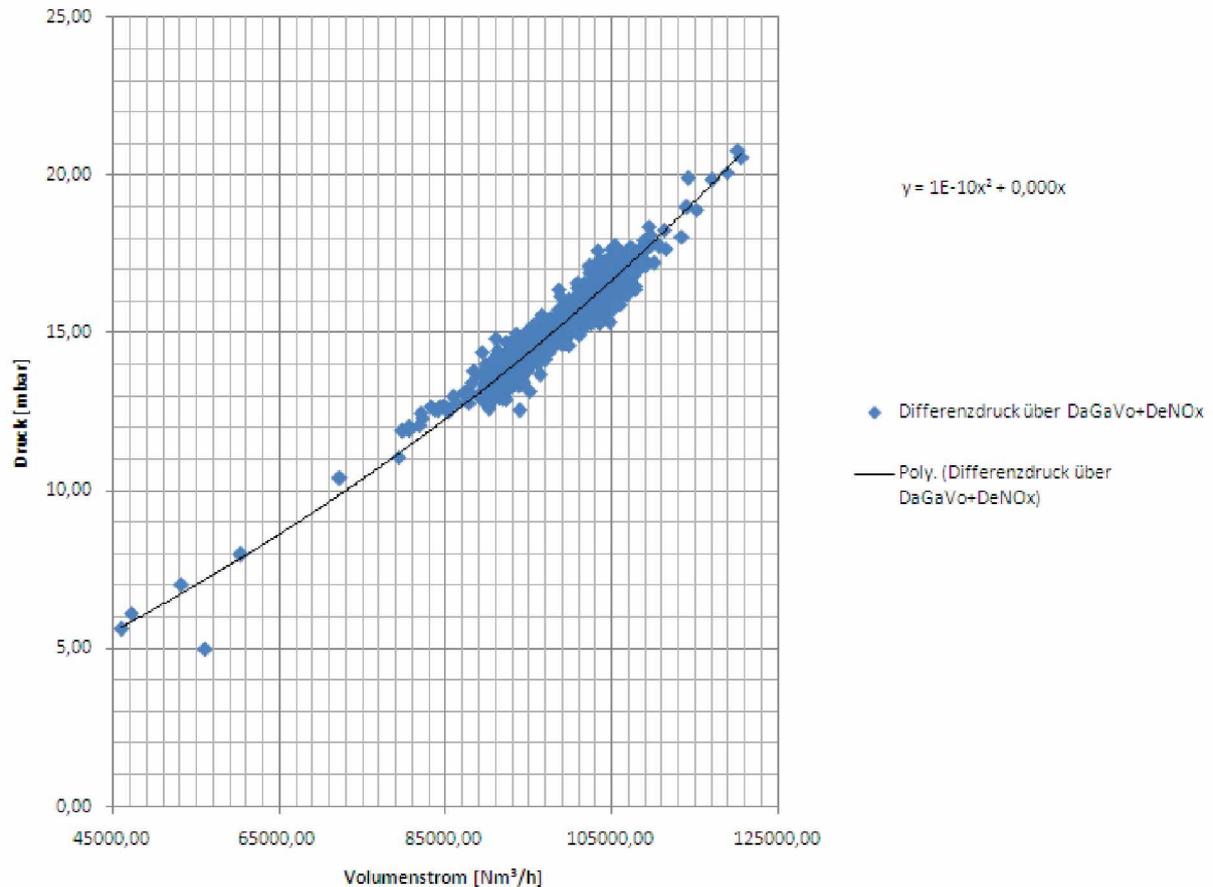


Abbildung 56: Druckverlust über den Wärmetauscher und die DeNOx Anlage

Berücksichtigung des dynamischen Druckverlustes

Da es sich bei all den Druckmessungen nur um statischen Druckmessungen handelt, muss für die Berechnungen der Gebläseleistung auch der dynamische Teil berücksichtigt werden.

Durch die Temperaturerhöhung des Rauchgases beim Saugzug kommt es zusätzlich zu einem dynamischen Druckverlust.

$$\Delta T = T_e * \frac{p_{stat a}^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{p_{stat e}^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} - 1 \quad (4-28)$$

ΔT Temperaturerhöhung [C°]

T_e Eintrittstemperatur Saugzug [K]

$p_{stat e}$ statischer Druck Eintritt Saugzug [mbar]

$p_{stat a}$ statischer Druck Austritt Saugzug [mbar]

κ Adiabatenexponent



Aufgrund der erhöhten Temperatur am Austritt des Saugzugs erhöht sich auch dessen Geschwindigkeit und somit der dynamische Druckverlust.

$$P_{\text{dyn}} = \frac{v^2}{2} * \rho_{RG} \quad (4-29)$$

Dieser dynamische Druckanteil ist jedoch im Vergleich zum restlichen Anteil vergleichsweise gering und macht selbst bei maximalen Rauchgasvolumina lediglich 0,5 mbar aus.

Vergleich Rechenwerte und Messwerte

Beim Vergleich der aus dem Druckverlust und dem Volumenstrom berechneten Saugzugleistung mit dem Vergleich der am Saugzug gemessenen Leistung, traten Differenzen um die 10% auf. So war die berechnete Saugzugleistung meist um ein wenig kleiner als die gemessene.

4.5.3.2 Gebläseleistung des Rezirkulationsgebläses

Die Menge an rezirkuliertem Rauchgas bleibt unabhängig von der Rauchgasmenge konstant. Der Energiebedarf des Gebläses bleibt somit konstant. Bei einem trockenen Verfahren mit NaHCO_3 kann auf ein Rezirkulationsgebläse verzichtet werden, da eine Zirkulation des Reststoffes in diesem Fall nicht nötig ist.

4.5.3.3 Benötigte Menge an HD-Dampf für den Wärmetauscher

Für die Bilanzierung des Wärmetauscher wurde nicht die Menge an HD-Dampf verwendet, sondern die Wärmemenge, die vom HD-Dampf an das Rauchgas abgegeben wurde. Die Wärmemenge ist hauptsächlich abhängig von der Temperatur nach dem Wärmetauscher, welche jedoch konstant auf 180 C° gehalten wurde, und der Temperatur nach dem Gewebefilter, welche hauptsächlich von der gewünschten Temperatur im Absorber abhängt. Bei den Messungen im Probetrieb konnte eine Temperaturdifferenz von $\sim 3,5 \text{ C}^\circ$ zwischen Absorber und Gewebefilter festgestellt werden, diese Temperaturdifferenz wurde auch für das trockene Verfahren angenommen. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und übertragener Wärme wird in der nächsten Abbildung dargestellt.



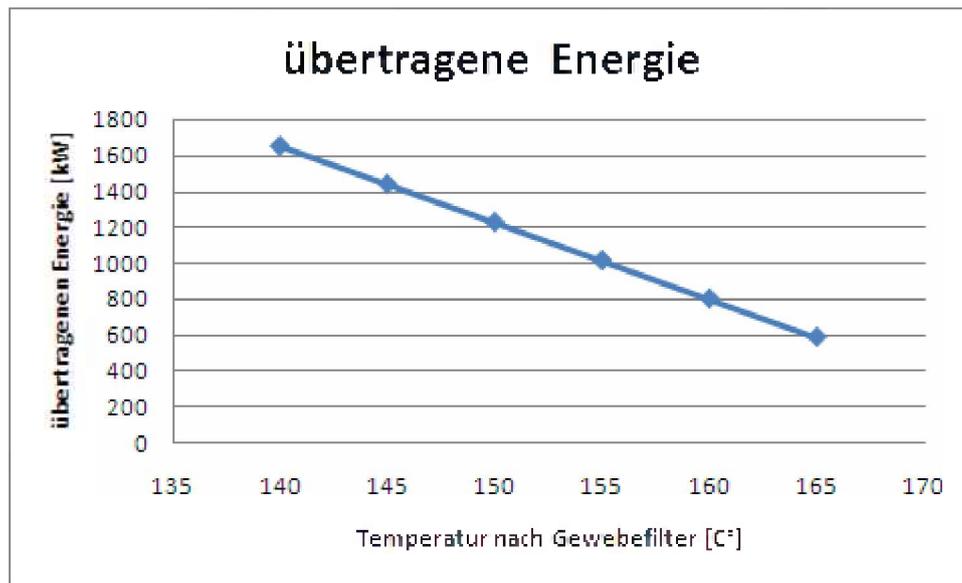


Abbildung 57: Vom HD-Dampf an das Rauchgas abgegebene Wärme, bei einer Rauchgasmenge von 110.000 Nm³/h und einer Temperatur von 180 C°, nach dem Wärmetauscher

Der Zusammenhang zwischen übertragener Energie und Temperaturdifferenz ist wie erwartet linear.

$$\dot{Q}_1 = \dot{m}_1 * c_{pm} * (T_1 - T_2) \tag{4-30}$$

\dot{Q}_1 Wärmestrom [kJ]

\dot{m}_1 Massenfluss Medium des abzukühlenden Mediums [kg/s]

c_{pm} mittlere spezifische Wärmekapazität

T'_1 Eingangstemperatur des abzukühlenden Mediums [C°]

T'_2 Ausgangstemperatur des abzukühlenden Mediums [C°]

$$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2$$

$$\dot{Q}_2 = \dot{m}_2 * c_{pm} * (T''_2 - T''_1)$$

\dot{Q}_2 Wärmestrom [kJ]

\dot{m}_2 Massenfluss Medium des zu erheizenden Mediums [kg/s]

c_{pm} mittlere spezifische Wärmekapazität



T''_1 Eingangstemperatur des zu erheizenden Mediums [C°]

T''_2 Ausgangstemperatur des zu erheizenden Mediums [C°]

4.5.3.4 sonstige Energieverbräuche

Die sonstigen Energieverbräuche der Rauchgasreinigung (Schlauchpumpe Kalkmilch, Förderschnecken, usw.) machen im Mittel an die 60 kWh aus, auf eine genauere Aufspaltung wurde der Energieverbräuche wurde jedoch verzichtet. Es wurde angenommen, dass die Energieverbräuche direkt proportional von der Rauchgasmenge, sowie der Mengen an Absorptionsmittel abhängen.

Für die Absorption mittels Natriumhydrogencarbonat, wird ein geringerer Energieverbrauch (40 kWh) sonstiger Aggregate angenommen, da auf bestimmte Aggregate (z.B.: Rezirkulation, Schlauchpumpen Kalkmilch,...) verzichtet werden kann.

4.5.4 Wirtschaftlicher Vergleich

In einem ersten Schritt wird versucht den aus finanzieller Sicht optimalen Betriebsfall für das halbtrockene Verfahren zu finden.

4.5.4.1 Optimaler Betriebsfall des Halbtrockenen Verfahrens aus wirtschaftlicher Sichtweise

Bei all diesen Schritten wird jeweils immer nur eine Linie betrachtet.

Für die Wirtschaftliche Betrachtung wurden die Kosten der Anlage MSZ3 in Russland verwendet.

Tabelle 5: Kostenfaktoren

Kostenfaktoren	
HD-Dampf	2,5 €/MWh
ND-Dampf	1,5 €/MWh
Elektrische Energie	32 €/MWh
Aktivkoks	1000 €/t
Ca(OH) ₂	100 €/t
NaHCO ₃	300 €/t
NH ₄ OH	120 €/t
Betriebswasser	0,15 €/m ³
Druckluft	0,2 €/Nm ³
Entsorgungskosten	45 €/t

Einfluss des Rauchgasstroms auf die Betriebskosten

Bei steigendem Rauchgasstrom steigen auch wie erwartet die Betriebskosten an. Dies liegt zum einen an dem größeren Bedarf an Betriebsmitteln als auch an dem größeren energetischen Bedarf (für Saugzug, usw.)

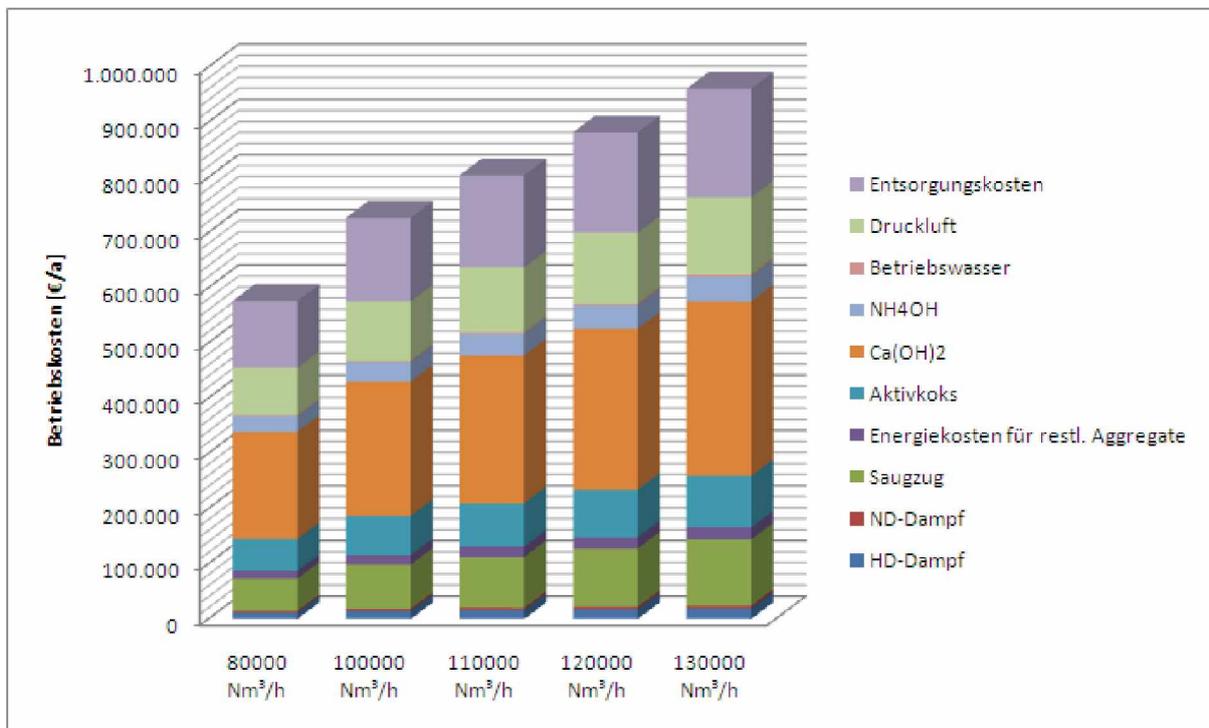


Abbildung 58: Betriebskosten bei verschiedenen Betriebsfällen⁹

Bei Betrachtung der relativen Betriebskosten (€ pro Nm³ und Jahr), fällt ein leichter Anstieg der relativen Kosten mit steigendem Volumenstrom auf, dies ist durch den durch den Anstieg der relativen Betriebskosten des Saugzuges zu erklären. Jedoch ist dieser Einfluss aufgrund der geringen Energiekosten schwächer als erwartet.

⁹Es werden die Betriebskosten, pro Jahr angegeben. Es wurden 8760 Betriebsstunden für ein Jahr angenommen.

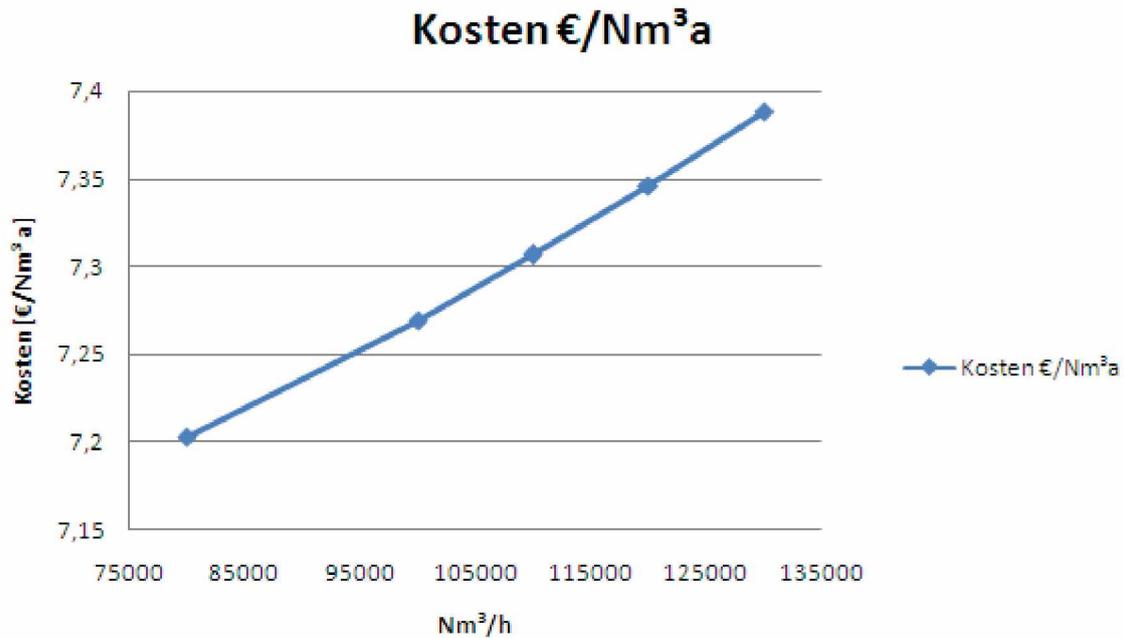


Abbildung 59: relative Betriebskosten bei verschiedenen Betriebsfällen, in Euro pro Nm³ und Jahr (8760 Betriebsstunden)

Einfluss der Betriebstemperatur auf die Betriebskosten

Bei sich ändernder Betriebstemperatur im Absorber ändert sich auch der Betriebsmittelverbrauch an Calciumhydroxid, es wurden für folgende Temperaturen, nachstehende Betriebsmittelverbräuche verwendet:

Tabelle 6: Kalkmilchverbrauch bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	Kalkmilch [kg/h]	stöchiometrische Verhältnis
165	1925	2,41
160	1550	1,94
155	1200	1,5

Der Kalkmilchverbrauch wurde aufgrund der im Probetrieb gesammelten Daten ermittelt, da es jedoch zu aufgrund eines Düsen austausch zu einer besseren Abscheideleistung kam, mussten die Daten um einen Korrekturterm erweitert werden. Da jedoch seit dem Düsentausch der Sprühabsorber, aufgrund der Anbackungsgefahr, nur mehr bei Temperaturen um die 165 C° betrieben wurde, ist nicht bekannt inwieweit die Annahmen mit der bestehenden Anlage übereinstimmen.

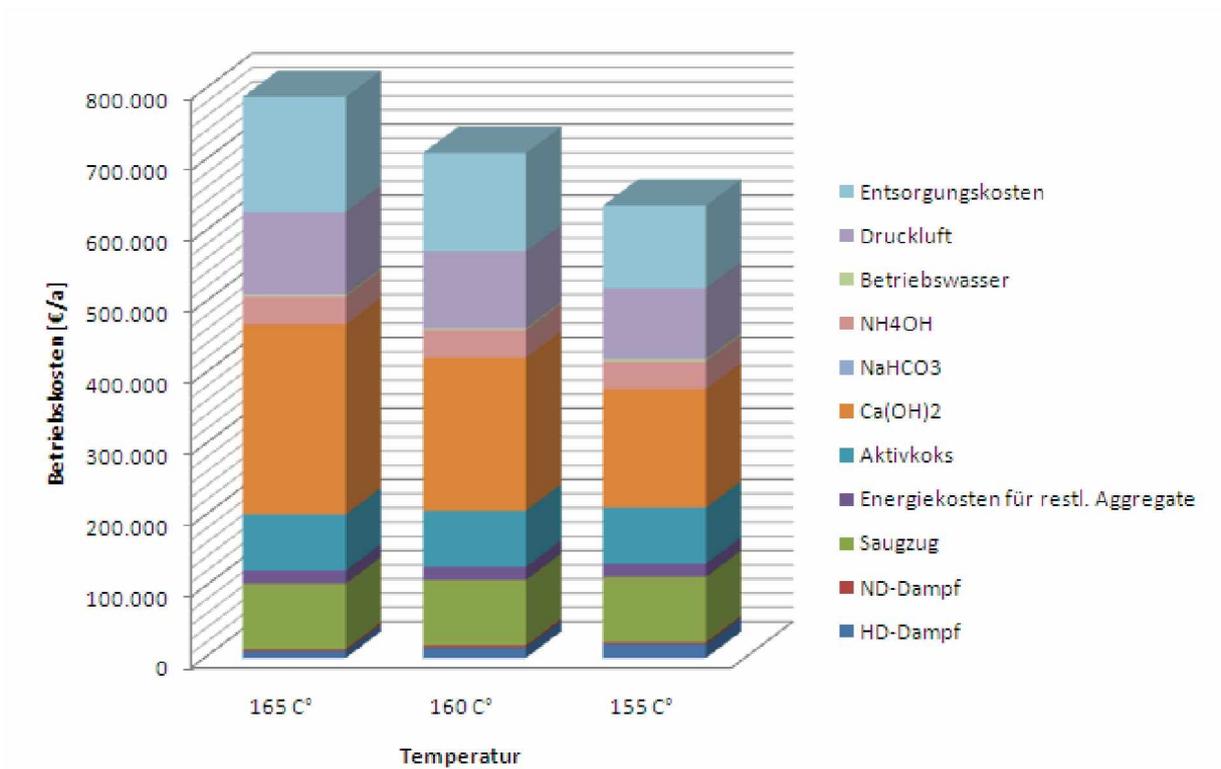


Abbildung 60: relative Betriebskosten bei verschiedenen Betriebsfällen, in Euro pro Nm^3 und Jahr (8760 Betriebsstunden)

Bei sinkender Temperatur sinken die gesamten Betriebskosten, obwohl die Betriebskosten für den Wärmetauscher und Betriebswasser steigen, auf der anderen Seite sinken jedoch der Bedarf an Kalkmilch, Druckluft sowie der Anfall an Reststoff. Die zusätzlichen Kosten die durch das zusätzliche Aufheizen bei niedrigeren Sprühabsorbertemperaturen verursacht werden, sind in der nächsten Tabelle dargestellt.

Tabelle 7: Zusätzliche Kosten, die durch niedrigere Absorber Temperaturen entstehen, bei einem Volumenstrom von $100.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Temperatur SDA	Temperatur Gewebefilter	Temperatur nach SCR	HD-Dampfbedarf [kg/h]	Ausgetauschte Wärme [kWh]
165	162	185	2,42	1379
155	152	185	1,67	952
		Differenz	0,75	427
		Zusätzliche Kosten Moskau	0,64€	
		Zusätzliche Kosten Österreich	9,89€	

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, würden 10 C° beim Sprühabsorber bei den Betriebskosten in Moskau, lediglich 0,64 € , dies wäre alleine schon durch eine Einsparung des Kalkverbrauchs von ~ 7 kg/h zu kompensieren.

Bei einer 10 C° niedrigeren Temperatur wäre somit ein Einsparungspotential der Betriebskosten von 19% vorhanden. Probleme stellen jedoch die Anbackungen dar, die ein mögliches Betreiben des Sprühabsorbers bei niedrigeren Temperaturen ohne zusätzliche Anlagenstillstände in Frage stellen.

Einfluss der Rezirkulatmenge auf die Betriebskosten

Bis zu welchem Grad eine Erhöhung des Rezirkulationsstroms wirklich eine Erhöhung der Abscheidung mit sich bringt ist fraglich, so wird zwar durch eine Erhöhung des Rezirkulationsstroms mehr unverbrauchter Reststoff wieder in den Rauchgaskanal eingebracht. Andererseits erfolgt durch eine Erhöhung des Rezirkulationsstroms auch eine Erhöhung der Feststoffteilchen im Rauchgasstrom, wodurch es schneller zum Aufbau eines Filterkuchens am Gewebefilter kommt. Durch diesen schnelleren Aufbau an Filterkuchen kommt es jedoch auch zu einem schnelleren Aufbau des Druckverlustes und somit zu einem öfteren Abreinigen des Gewebefilters. Dies wiederum führt zu einem höheren Verbrauch an Druckluft sowie zu einer kürzeren Verweilzeit des Absorptionsmediums im Rauchgasstrom. Diese kürzere Verweilzeit wirkt sich negativ auf die Absorption der Schadstoffe aus. Der Einfluss der Rezirkulationsmenge auf die Abscheidung der sauren Komponenten konnte jedoch nicht untersucht werden, da hierzu keine Daten vorhanden waren. Es wird aus diesem Grund nur der Mehrverbrauch an Druckluft mit steigender Rezirkulationsmenge betrachtet.

Tabelle 8: Kosten für Rezirkulation

Rezirkulierter Reststoff [kg/h]	Druckluftverbrauch [Nm ³ /h]	Kosten [€/h]	Kosten [€/a]
200	25,4	5,08	44501
300	29,56	5,91	51789
400	33,72	6,74	59077
500	37,88	7,58	66366

Es wäre aus diesem Zweck vielleicht sinnvoll die Menge an Reststoff die zirkuliert wird zu reduzieren und dafür die Verweilzeit des Reststoffes am Gewebefilter, durch eine Abreinigung erst bei höherem Differenzdruck, zu erhöhen. So betragen die Kosten für 1 mbar Druckverlust, im Vergleich, lediglich 0,25 €/h (bei einem Volumenstrom von 110.000 Nm³/h) .

4.5.4.2 Wirtschaftlicher Vergleich auf Basis der Energie-, Rohstoff und Entsorgungskosten in Moskau

Für den Vergleich wurden die Daten aus dem Probetrieb mit den in Ipse berechneten Daten für ein Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat verglichen.



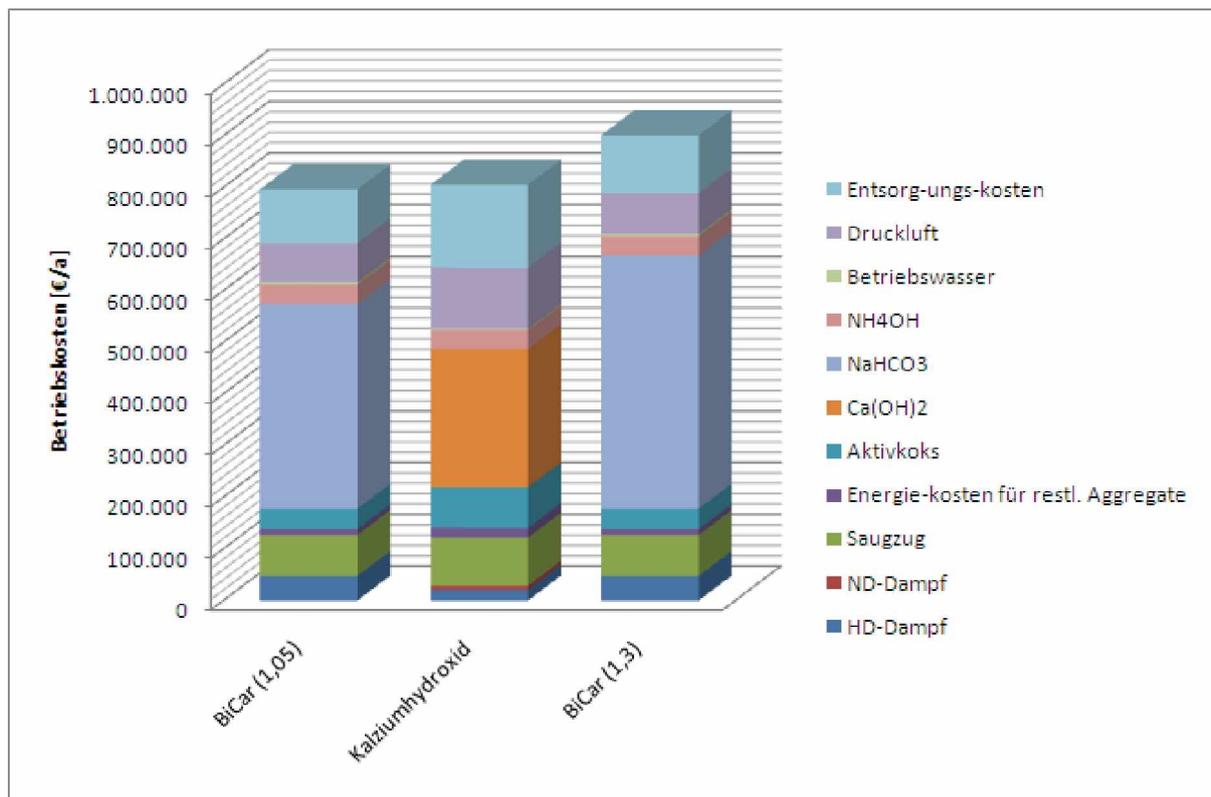


Abbildung 61: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und konditioniertes trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel

Für die Gegenüberstellung wurde für die Absorption mittels Natriumhydrogencarbonat ein stöchiometrisches Verhältnis von 1,05 bzw. 1,3 verwendet. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,05 scheint das Verfahren mittels Natriumhydrogencarbonat durchaus konkurrenzfähig zu sein, es weist sogar geringfügig geringere Betriebskosten auf. Bei einem stöchiometrischen Faktor von 1,3 weist das Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat um 12% höhere Betriebskosten auf. Dies ist hauptsächlich auf die höhere Kosten für Natriumhydrogencarbonats zurückzuführen. Die durch die Einsparung an anfallendem Reststoff, den verminderten Verbrauch an Aktivkohle, sowie durch den Vorteil der geringen Betriebskosten für den Saugzug nicht kompensiert werden können. Zusätzlich ist beim konditionierten trockenen Verfahren mit einem höheren Bedarf an HD-Dampf (es wurde eine Reaktortemperatur von 150 C° angenommen, da sich hier laut Literaturrecherchen der optimale Bereich für die Reaktion befindet) zu rechnen.

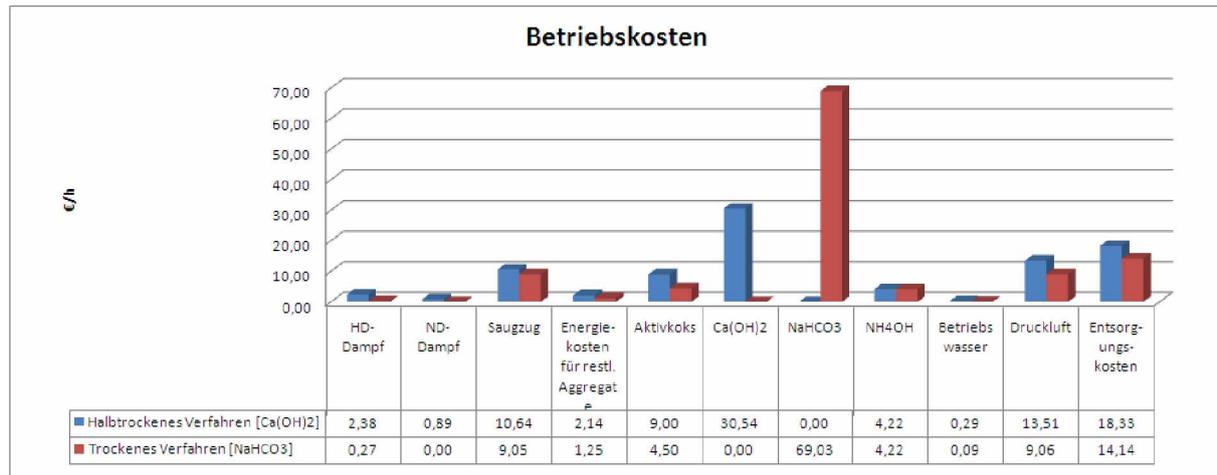


Abbildung 62: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel

Beim zweiten Vergleich wurde auf eine Eindüsung von Quenchwasser verzichtet und die Reaktion des Rauchgases mit dem Natriumhydrogencarbonat wurde bei 200 C° angenommen, bei diesen Temperaturen verläuft die Reaktion zwar um einiges schneller als bei niedrigeren Temperaturen, jedoch wird ein höherer stöchiometrischer Faktor benötigt um eine gleichwertige Abscheidung zu erreichen.

Aufgrund des zusätzlichen Verbrauchs an Natriumhydrogencarbonat erweist sich das Verfahren bei höheren Temperaturen jedoch als unwirtschaftlicher als bei niedrigeren Temperaturen.

Obwohl bei den Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat teilweise mit höheren Betriebskosten zu rechnen ist, muss doch beachtet werden, dass die zusätzlichen Kosten eventuell durch Einsparungen der Investitionskosten wieder kompensiert werden könnten. So kann z.B. bei der Verwendung eines Trockenen Verfahrens auf den Sprühabsorber verzichtet werden und beim Verzicht auf das Quenchwasser, kann man auf den Wärmetauscher verzichten.

4.5.4.3 Wirtschaftlicher Vergleich auf Basis der Energie-, Rohstoff und Entsorgungskosten in Österreich

Für den Vergleich der Verfahren auf Basis der österreichischen Energie-, Rohstoff und Entsorgungskosten wurden folgende Preise verwendet.

Tabelle 9: verwendete Energie-, Rohstoff und Entsorgungskosten

Kostenfaktoren	
HD-Dampf	13,2 €/t
MD-Dampf bzw. ND-Dampf	9,2 €/t
Elektrische Energie	100 €/MWh
Aktivkoks	380 €/t
Ca(OH) ₂	96 €/t
NaHCO ₃	400 €/t
NH ₄ OH	120 €/t
Betriebswasser	1 €/m ³
Druckluft	0,2 €/Nm ³
Entsorgungskosten	180 €/t

Für die Betrachtung mit Natriumhydrogencarbonat wurden wieder ein stöchiometrisches Verhältnis von 1,05 bzw. 1,3 gewählt.

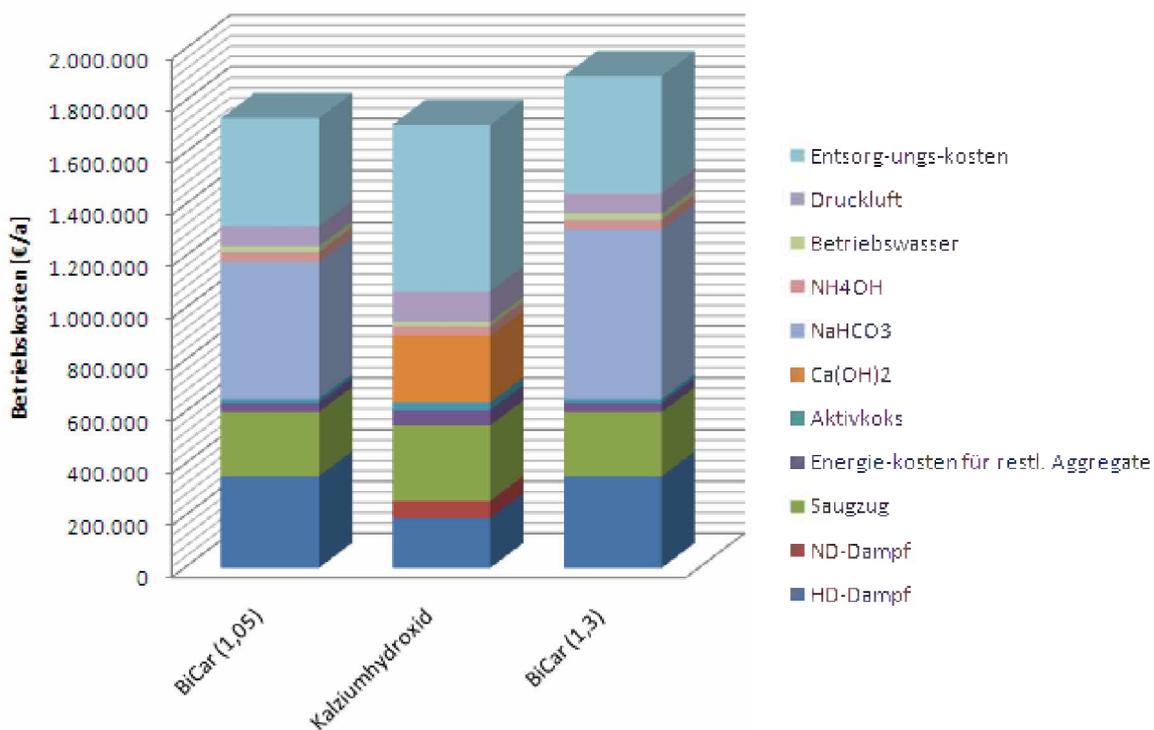


Abbildung 63: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und konditioniertes trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel

Beim Vergleich zwischen halbtrockenem Verfahren und trockenem Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat, ist mit leicht erhöhten Betriebskosten zu rechnen. So betragen die Betriebskosten bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,05 um + 3% mehr, bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,3 ist mit +14% erhöhten Betriebskosten zu



rechnen. Beim Vergleich der Betriebskosten fällt auf, dass den Energiekosten (Saugzug, HD-Dampf) viel mehr an Bedeutung gewinnen, auch die Entsorgungskosten fallen mehr ins Gewicht. Als Nachteil für ein Absorptionsverfahren mit Natriumhydrogencarbonat erweisen sich hier die relativ hohen Kosten für das Natriumhydrogencarbonat, waren die Kosten für Natriumhydrogencarbonat in Russland noch die dreifachen von jenen von Calciumhydroxid, so sind die Kosten in Österreich 4mal so hoch.

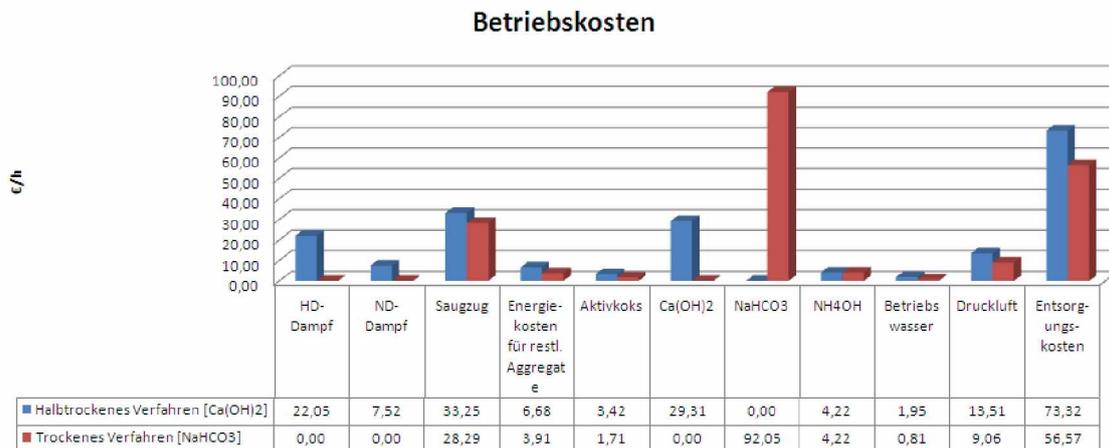


Abbildung 64: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel

Für den 2ten Vergleich wurde ein halbtrockenes Verfahren mit einem trockenen Verfahren verglichen. Beim trockenen Verfahren wurde wieder auf eine Abkühlung des Rauchgases verzichtet. Diese Verzicht auf die Abkühlung und die damit verbundene Verzicht auf eine Wiederaufheizung des Rauchgases vor der DeNOx Anlage wirkt sich äußerst positiv auf die Betriebskosten der Anlage aus. So weist das Verfahren in Summe, um nur 0,7% höhere Betriebskosten auf, als das halbtrockene Verfahren mit Calciumhydroxid. Es ist in diesem Fall wahrscheinlich sinnvoller auf eine Abkühlung des Rauchgases zu verzichten, weil damit auch auf einen Wärmetauscher verzichtet werden kann bzw. kann dieser kleiner ausgeführt werden und es würde somit zu einer deutlichen Reduzierung der Investitionskosten kommen.

4.5.4.4 Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit, in Abhängigkeit der Energie-, sowie Entsorgungskosten

Variation der Entsorgungskosten

Es wurde auch die Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit der Verfahren, in Abhängigkeit von den Entsorgungskosten betrachtet, um einen ev. Vergleich mit anderen EU-Ländern zu ermöglichen, so kann z.B.: in Frankreich mit ähnlichen Betriebskosten gerechnet werden, während die Entsorgungskosten 220 €/t betragen (Stand 2006). Als Grundlage dienten für die restlichen Betriebskosten die Preise auf österreichischem Niveau.

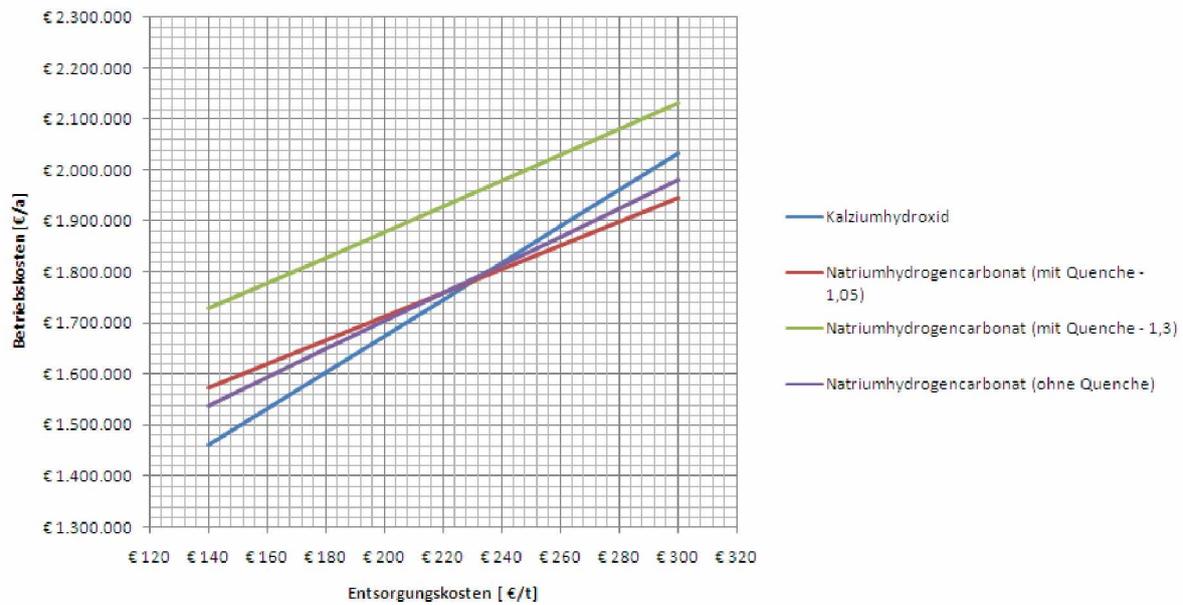


Abbildung 65: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Entsorgungskosten

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, steigt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens mit Natriumhydrogencarbonat mit steigenden Entsorgungskosten, was auf den geringeren Anfall an Reststoff zurückzuführen ist.

Variation der Energiekosten

Da aufgrund der zukünftigen Liberalisierung des russischen Strommarktes mit einer Erhöhung des russischen Strompreises zu rechnen ist, wurden auch die Betriebskosten, in Abhängigkeit der Energiekosten betrachtet. Als Grundlage für die restlichen Betriebskosten dienen die Daten basierend auf der Anlage MSZ3 in Moskau.

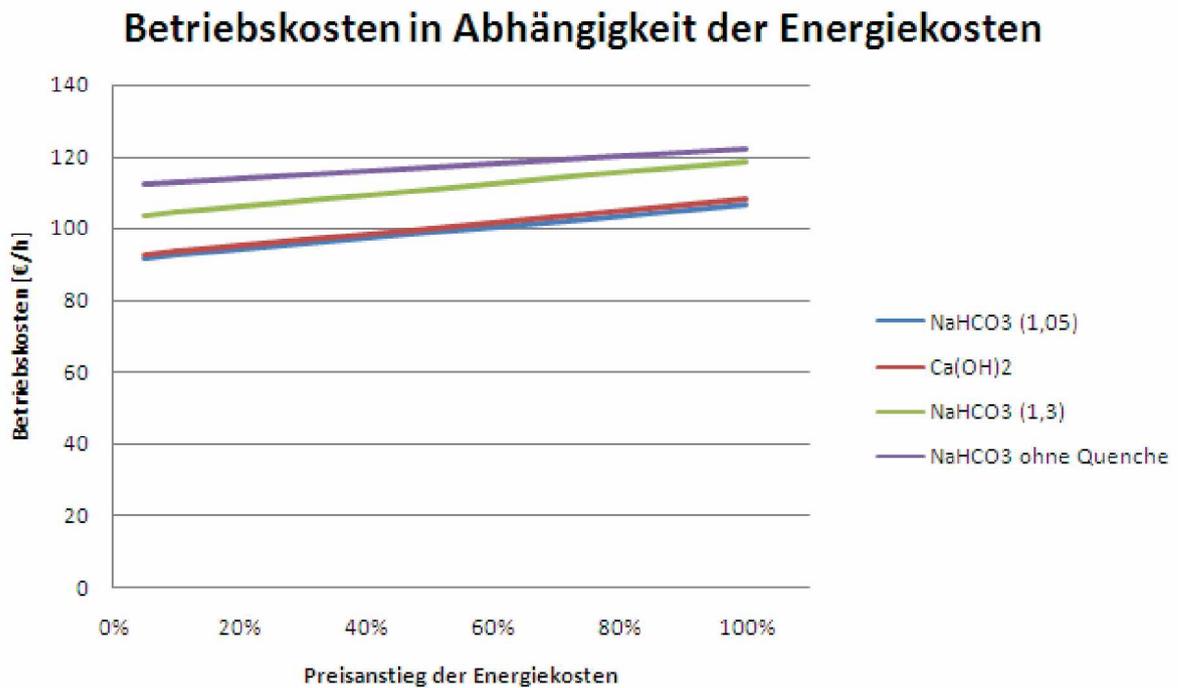


Abbildung 66: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Energiekosten

Aufgrund der, selbst bei einer Preissteigerung von 100%, noch immer relativ geringen Energiekosten, ändert sich auch bei steigenden Energiekosten kaum etwas an der Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Verfahren, da der Energiebedarf der Verfahren mit NaHCO_3 und Ca(OH)_2 annähernd gleich groß ist. Lediglich wenn auf die Quenchung des Rauchgases verzichtet wird, sinkt der Energiebedarf.

4.5.4.5 Vergleich mit einer „optimierten Anlage“

Im folgenden Punkt wird ein „optimierter“ Sprühabsorber mit Calciumhydroxid mit den Daten von trockener bzw. konditionierter trocken Absorption mittels Natriumhydrogencarbonat verglichen. Beim „optimierten“ Sprühabsorber wird von einer Kalkmilchmenge von 1650 kg/h ausgegangen, dies entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von 2,07, Werte von 2 scheinen laut Literaturrecherchen durchaus realistisch. Es wurde auch eine niedrigere Reaktortemperatur von 155 C° angenommen. Die Problem mit Anbackungen wurde in dieser Betrachtung aus Acht gelassen.

Vergleich aufgrund der Betriebskosten in Österreich

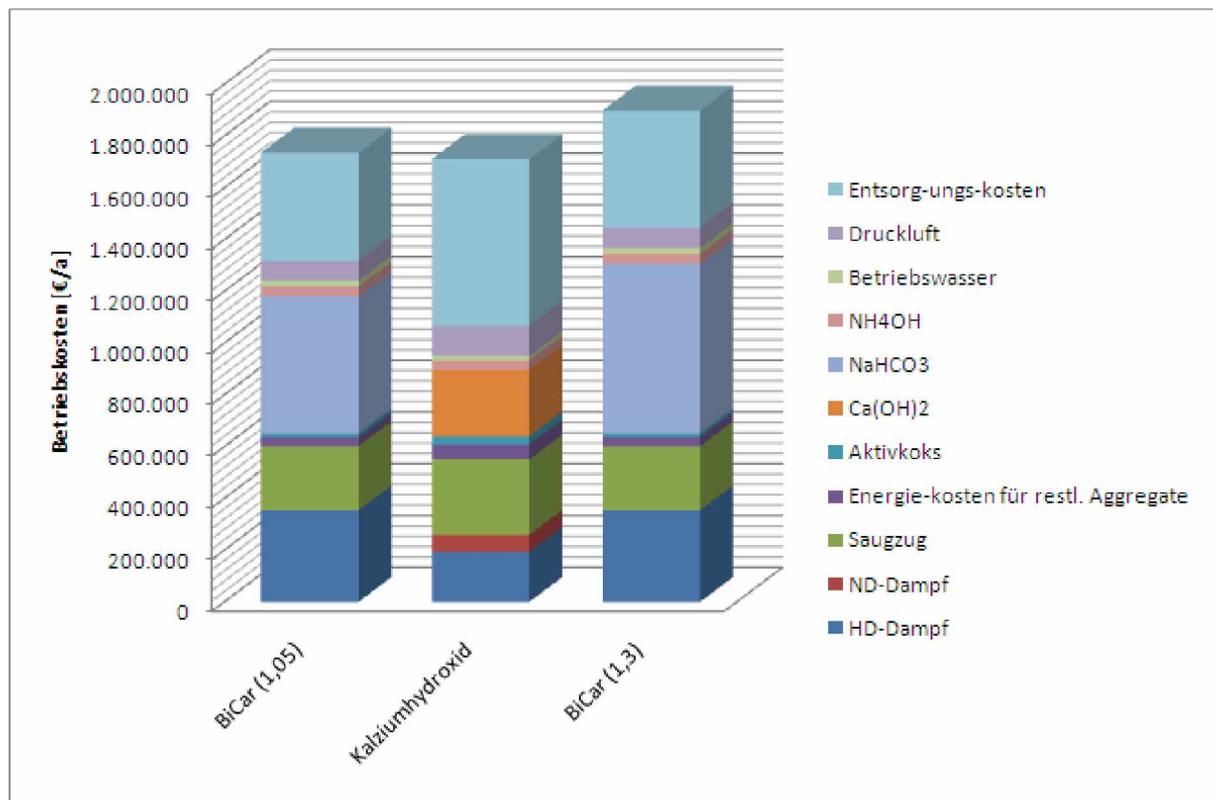


Abbildung 67: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Entsorgungskosten mit Betriebskosten auf österreichischen Niveau

Beim Vergleich der „optimierten“ Anlage mit den Daten der bestehenden Anlage fällt auf dass sich zwar die Kosten für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und den Reststoff sinken, andererseits wird jedoch auch eine größer Menge an HD-Dampf benötigt. Die Einsparungen die hierbei erreicht werden sind minimal. Dies deutet daraufhin, dass unter Umständen ein Betriebspunkt bei höherer Temperatur und schlechterem stöchiometrischen Verhältnis günstiger ist.

Vergleich aufgrund der Betriebskosten in Moskau

Bei Verwendung der Betriebskosten von Moskau ist bei der „optimierten“ Anlage laut den Ipse-Berechnungen mit Einsparungen der Betriebskosten von 6,5 % gegenüber dem Ist-Zustand der Anlage zu rechnen. Im Vergleich zu Österreich geht hier der Trend, aufgrund der relativ geringen Energiekosten, zu einer möglichst großen Ausnutzung des Absorptionsmittels, um einen möglichst geringen Verbrauch an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sowie einen möglichst geringen Anfall an Reststoff zu erreichen. Die Kosten des „optimierten Verfahrens“ gegenüber den Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat sind um 5 % bis 19 % geringer.

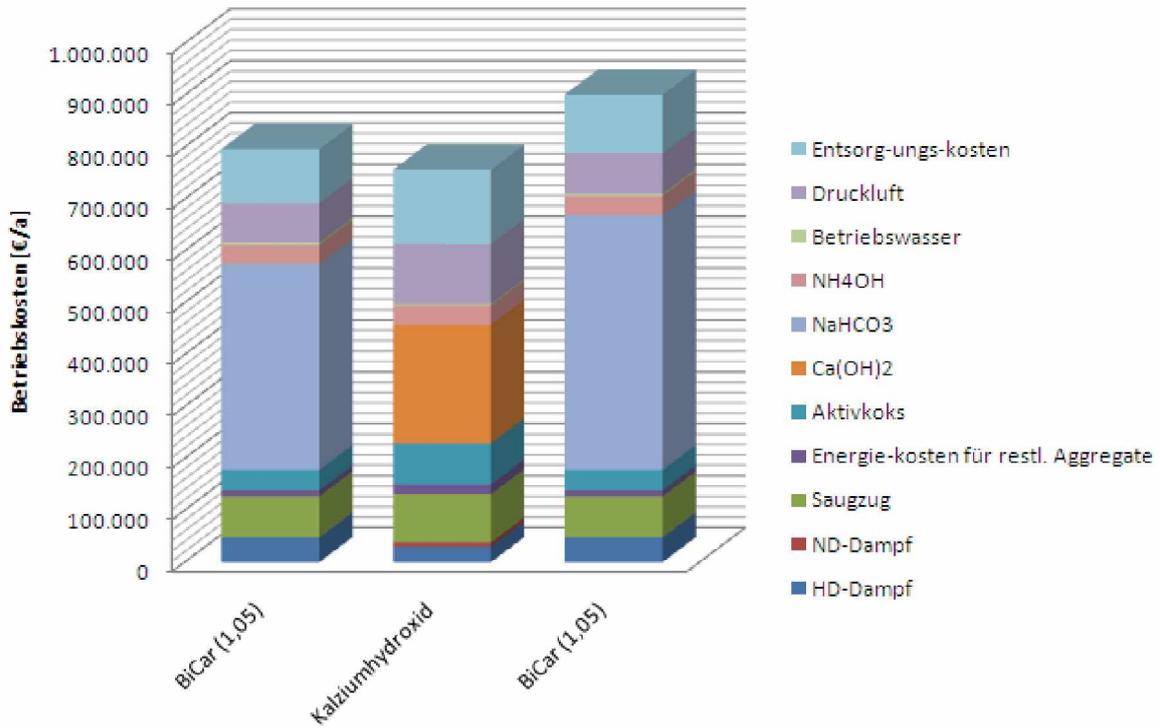


Abbildung 68: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Entsorgungskosten mit Betriebskosten auf österreichischen Niveau

5 Optimierungspotentiale der Anlage in Moskau

Dieses Kapitel dient dazu auf Schwachpunkte, die während des Probebetriebes auftauchen, hinzuweisen und mögliche Verbesserungsmöglichkeiten aufzuzählen. Bei den Verbesserungsmöglichkeiten handelt es sich hauptsächlich um Verbesserungen aus anlagentechnischer Sicht, mit dem Hauptziel die Anlagensicherheit zu erhöhen und die Standzeiten zu minimieren.

5.1 Reststoffzirkulation und Aktivkohledosierung

Bei dem Eintrag der Aktivkohle in die pneumatische Förderleitung, kam es immer wieder zu Verstopfungen, und somit zum Stillstand der Aktivkohledosierung. Die Aktivkohleförderung erfolgt mit zirkuliertem Rauchgas, da dies einen niedrigeren Sauerstoffgehalt hat als Luft und soll so eine Entzündung der Aktivkohle verhindern. Wird das zirkulierte Rauchgas jedoch beim Anfahren durch die kalten Leitungen gefördert, kann es zum Auskondensieren der im Rauchgas enthaltenen Wasserteilchen, als auch zur Unterschreitung des Säuretaupunktes kommen und somit zu einer vermehrten Korrosion. Kommt nun die Aktivkohle mit den Kondensationsprodukten in Kontakt kommt es leichter zu Anbackungen in den Rohrleitungen. Ein anderer Grund für Verstopfung der Rohrleitung könnte eine Unterschreitung der Fördergeschwindigkeit sein. Um sowohl eine Unterschreitung der minimalen Fördergeschwindigkeit, als auch eine Unterschreitung des Taupunktes bzw. des Säuretaupunktes ausschließen zu können, werden diese in den folgenden Punkten kontrolliert.

5.1.1 Kontrolle der Fördergeschwindigkeit

Für die Auslegung von pneumatischen Förderanlagen ist neben dem zu erwartenden Druckverlust die zur Förderung erforderliche Luftgeschwindigkeit von Bedeutung. Eine kleinere Fördergeschwindigkeit verringert den Verschleiß. Es besteht somit ein großes wirtschaftliches Interesse, die pneumatische Förderung bei möglichst kleinen Luftgeschwindigkeiten durchzuführen. Für eine stabile pneumatische Förderung ist jedoch eine gewisse Mindestgeschwindigkeit nötig. Wird diese Mindestgeschwindigkeit unterschritten kommt es zur Verstopfung der Anlage. Geht man von der vertikalen Förderung aus, so muss die Geschwindigkeit zur Förderung der Teilchen größer sein als deren Sinkgeschwindigkeit. In horizontalen Förderleitungen muss die Mindestluftgeschwindigkeit in etwa nur halb so groß sein [24].



Sinkgeschwindigkeit eines Aktivkohleteilchens:

$$w_s = \frac{(4dt(\rho_t - \rho_f)g)}{(3c_w \rho_f)} \quad (5-1)$$

$$\text{mit: } Re = \frac{w_s dt \rho_f}{\eta_f} \quad (5-2)$$

w_s Sinkgeschwindigkeit des Teilchens [m/s]

dt Durchmesser des Teilchens [m]

ρ_t Dichte des Teilchens [kg/m³]

ρ_f Dichte Fluid [kg/m³]

g Erdanziehung [m/s²]

c_w Widerstandsbeiwert

Re Reynolds

η_f dynamische Viskosität [kg/m s]

Bei einer Dichte der Aktivkohle von 1860 Kg/m³, einer Dichte des Rauchgases von 0,89 kg/m³ (160 C°, 1 bar), und einer dynamische Viskosität von 21,5 * 10⁻⁶ Pa s¹⁰, sowie einem Teilchendurchmesser von 0,1 mm ergibt sich nach mehrmaligem Iterieren eine Sinkgeschwindigkeit von 2,5 m/s. Diese Geschwindigkeit wird jedoch um ein mehrfaches überschritten.

Bei der Kontrolle der Geschwindigkeit mit den Richtwerten des VDI-Wärmeatlas ergeben sich folgende Ergebnisse:

¹⁰Es wurde die dynamische Viskosität von 17,1*10⁻⁶ Pa s für Luft aus dem Atkins genommen, die dynamische Viskosität steigt jedoch mit der Wurzel der Temperatur. Bei 160 C° beträgt die dynamische Viskosität deshalb 21,5 * 10⁻⁶. Es ist anzunehmen, dass Rauchgas und Luft ähnlich Viskositäten aufweisen.



	μ	d_{50} mm	v m/s	c/v	$\Delta p/100m$ bar
a)	1 bis 10	,1	20	0,8	0,15 bis 0,5
		1	30	0,65	
		10	40	0,5	
b)	10 bis 50	,01	20	1/	0,75 bis 2
		,1	25	,3	
		,5	30	,4	
c)	20 bis 50	,01	15	1/	0,4 bis 0,8
		,1	20	,3	
		1	25	,5	

Bild 3.
 Verschiedene Förderzustände mit Anhaltzahlen (obere Werte bei c/v für fliegende Teilchen, untere für Strahlen bzw. Ballen/Pfropfen). v ist zuerst die Leerrohrgeschwindigkeit, in c/v aber die effektive Geschwindigkeit. a) Flugförderung, b) Strahlenförderung, c) Strahlen- und Ballenförderung

Abbildung 69: Verschiedene Förderzustände mit Anhaltzahlen

$$\mu = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_l} \tag{5-3}$$

μ Beladung [kg/kg]

\dot{m}_l Massenstrom Rauchgas [kg/h]

\dot{m}_s Massenstrom Feststoff [kg/h]

Die maximale förderbare Menge an Aktivkoks beträgt rund 20,7 kg/h¹¹. Der Massenstrom beträgt laut Auslegungsbilanz 243 kg/h. Es ergibt sich somit eine Beladung von 0,09 kg/kg [25]

$$v = \frac{\dot{V}}{d^2 \frac{\pi}{4}} \tag{5-4}$$

Bei einem Volumenstrom von 386 Bm³/h bzw. 200 Nm³/h und einem Durchmesser (laut R&I) von DN80 (Innendurchmesser 80,8 mm) ergibt sich somit eine Leerrohrgeschwindigkeit von 20,91 m/s. Unter der Annahme, dass der d_{50} der Aktivkohle 0,1 mm beträgt, müsste in der Rohrleitung eigentlich eine Flugförderung stattfinden. [26]

¹¹Die Versuche beim Auslitern der Dosierförderschnecke ergaben bei einer Frequenz der Dosierförderschnecke von 50 Hz eine Förderleistung von 12,93 kg/h. Unter Annahme eines linearen Verhältnisses Frequenz zu Förderleistung erhält man bei einer maximalen Frequenz von 80 Hz eine Förderleistung 20,69 kg/h.



Dem Perry Chemical Engineers Handbook zufolge liegt die minimale Fördergeschwindigkeit zur Vermeidung einer Strähnenförderung in horizontalen Leitungen bei einer Beladung von unter 10 kg/kg bei 15 m/s. [34]

5.1.2 Berechnung Taupunkt

Die Berechnung des Wassertaupunktes und der dafür erforderlichen Mindesttemperatur erfolgt durch die Bestimmung des Wasserpartialdrucks.

Der Wasserpartialdruck ist, unter der Annahme, dass die Rauchgaszusammensetzung des zirkulierten Rauchgases die gleiche ist wie jene am Austritt des Kamins, leicht zu ermitteln.

$$P_{H_2O} = P_{ges} * y_{H_2O} \quad (5-5)$$

Der Dampfdruck des Wasserdrucks wird über die Antoine-Gleichung berechnet.

$$\lg(P_{H_2O,0}) = A - \frac{B}{(C+q)} \quad (5-6)$$

$p_{H_2O,0}$Dampfdruck von Wasser [hPa]

qTemperatur [°C]

A = 8,19625

B = 1730,46

C = 233,42

Die Antoine-Gleichung beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Sättigungsdampfdruck für reine Stoffe.

Die Bedingung für Wassersättigung ist gegeben wenn $p_{H_2O} = p_{H_2O,0}$ bzw. wenn die relative Feuchte größer 1 ist.

Aus den Berechnungen ergibt sich, dass eine Temperatur von 55 C° nicht unterschritten werden sollte um eine Auskondensation zu verhindern.

Zur Kontrolle wurden die berechneten Werte mit Werten aus dem Mollier-h,Y-Diagramm von feuchter Luft bei 98,1 kPa verglichen. Bei einer Wasserbeladung von Y=0,1 kg/kg muss eine Temperatur von ungefähr 328 K ~ 55 C° vorhanden sein. Diese Ergebnisse passen mit jenen der Berechnungen zusammen [25].



5.1.3 Berechnung Säuretaupunkt

Wird SO_2 zu SO_3 aufoxidiert, kann es anschließend mit dem dampfförmigen Wasser ein Aerosol bilden. Neben der Wirkung auf die Umwelt ist diese Oxidation auch für die Ausführung von Gasreinigungsanlagen von Bedeutung, da es bei einer Unterschreitung des Säuretaupunktes zu schweren Korrosionsschäden an Anlagenteilen kommen kann. Auf der Basis praktischer Erfahrungen gibt es verschiedenen Ansätze für die Abschätzung des Säuretaupunktes. Nach Pierce kann folgender empirischer Ansatz für die Ermittlung des Säuretaupunktes herangezogen werden [27] :

$$T_{tp} = \frac{1000}{1,7842 + 0,0269 * B - 0,1029 * A + 0,0329 * A * B} - 273 \quad (5-7)$$

T_{tp} Säuretaupunkt [$^{\circ}\text{C}$]

$$A = \log\left[\frac{\text{SO}_2 * PB}{10^9}\right] \quad (5-8)$$

SO_2 Schwefeldioxid [ppm]

PB barometrischer Druck [hPa]

$$B = \log\left(\frac{H_2O * PB}{10^5}\right) \quad (5-9)$$

H_2O Wassergehalt [Vol %]

Für die Berechnung wurde eine SO_2 -Konzentration von 50 mg/Nm^3 angenommen, dies entspricht unter Beachtung der molaren Masse von SO_2 von 64 g/mol und einem Normvolumen von $22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$ einer Konzentration von $17,5 \text{ ppm}$. Für den Barometrischen Druck wurde ein Wert von 980 hPa angenommen. Der Wassergehalt des Rauchgases wurde mit 15% angenommen. Es ergibt sich somit mit der Berechnung nach Pierce eine Säuretaupunkt von $146,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, diese Temperatur sollte vom Rauchgas nicht unterschritten werden, um eine vermehrte Korrosion zu verhindern.

Diese Temperaturen waren jedoch in den Zirkulationsleitung des Rauchgases zur Aktivkohledosierung nicht vorhanden, so konnten teilweise deutlich niedrigere Temperaturen gemessen werden. Ob die Unterschreitung die Verstopfung der Aktivkohleleitung erklärt ist fraglich, es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass diese Temperaturen nicht unterschritten werden, um eine Beschädigung der Anlagenteil zu verhindern. Dies könnte durch ein bessere Isolierung der Zirkulationsleitung zur Aktivkohledosierung erreicht werden bzw. sollte eine gewisse Betriebstemperatur des Sprühabsorbers nicht unterschritten werden. Eine anderer Alternative wäre, dass das Rauchgas zur Zirkulation erst nach dem



HD-Wärmetauscher entnommen wird, dadurch wäre sichergestellt, dass es zu keiner Unterschreitung des Säuretaupunktes kommt.

5.1.4 Alternative Förderkonzepte

Obwohl es bei der pneumatischen Förderung weder zu einer Unterschreitung der Mindestgeschwindigkeit für eine Flugförderung, noch zu einer Unterschreitung des Wassertaupunktes kam, gibt es bei der pneumatischen Förderung Verbesserungspotentiale. Dadurch dass über Rezirkulation des Rauchgases sowohl die Eindüsung des Reststoffes, als auch die Eindüsung der Aktivkohle, sowie die Menge an Sperrluft für den Absorber geregelt wird, ist die Einstellung der Anlage äußerst schwierig bzw. nur bis zu einem gewissen Genauigkeitsgrad möglich. Eine genaue Einstellung der Sperrluftmenge wäre jedoch für den Abscheidungsprozess im Absorber von großem Vorteil. Alternativen zur pneumatischen Förderung wären:

- Rückfuhr des rezirkuliertem Reststoffes zum Ansetzbecken
- Zirkulation des Reststoffes über:
 - Schnecken und Becherwerke
 - Trogkettenförder / Rohrkettenförderer

Bei all diesen Optionen wäre nur mehr eine Leitung zum Sprühabsorber nötig, man könnte somit ein kleineres Gebläse verwenden, als auch eine genauere Einstellung der Sperrluft des Sprühabsorbers wäre möglich. Als weiterer Vorteil wäre die größere Anlagensicherheit zu erwähnen.

5.1.4.1 Rückfuhr des rezirkuliertem Reststoffes zum Ansetzbecken

Eine Rückfuhr des rezirkulierten Reststoffs und eine anschließende Vermischung mit der Kalkmilch, wie im nachstehendem Fließbild gezeigt, bringt den Vorteil mit sich, dass der Reststoff wieder befeuchtet wird und somit seine Reaktivät erhöht wird. Als Nachteil wäre die ungenaue Steuerung des einzudüsenden Mediums zu erwähnen. Da man nie genau weiß in welcher Zusammensetzung der Reststoff vorliegt bzw. welche Menge an unreakiertem Ca(OH)_2 noch in der Kalkmilch vorhanden ist. Des weiteren würden sich durch das Hinzumischen der Reststoffe zur Kalkmilch, höhere Feststoffkonzentrationen ergeben, inwieweit dies bei der Eindüsung der Kalkmilch zu Problemen führen kann ist kritisch zu hinterfragen.



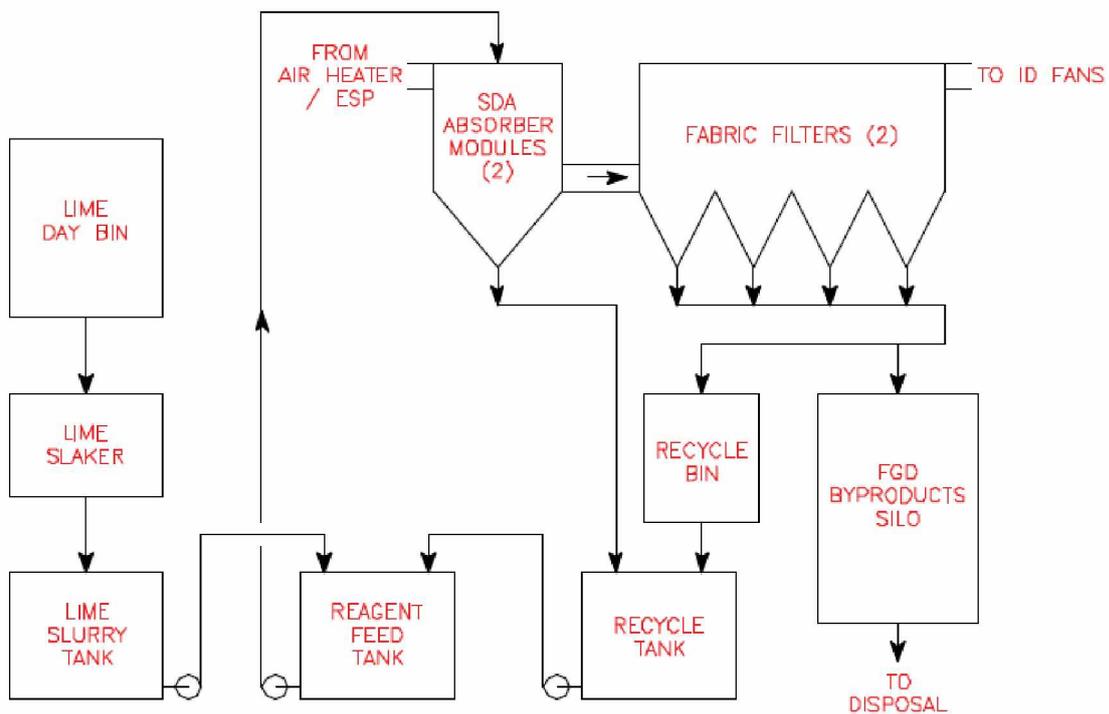


Abbildung 70: Fließbild der geplanten Sprühabsorptionsanlage der Firma Xcelenergy

5.1.4.2 Zirkulation mittels Trogkettenförderer

Eine andere Möglichkeit zum Transport des zirkulierten Reststoffes, bietet der Transport mittels Trogkettenförderer.

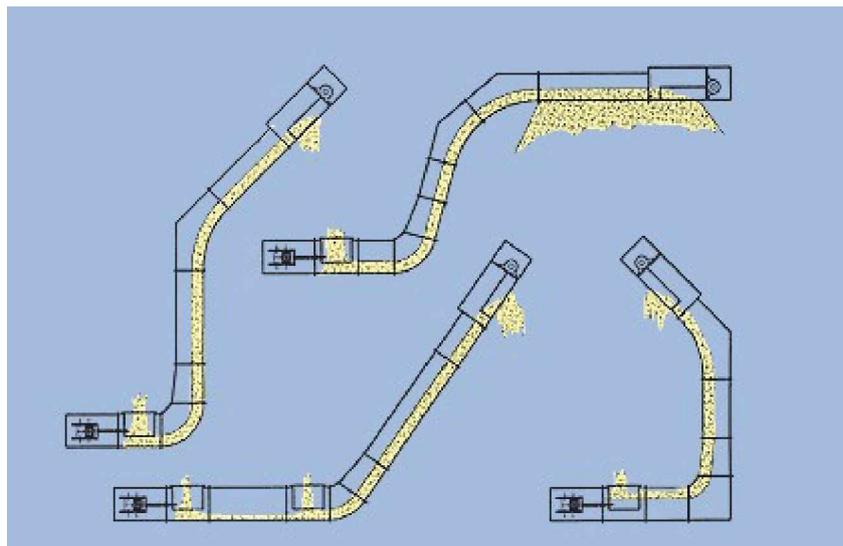


Abbildung 71: verschiedene Ausführungsformen von Trogkettenförderer der Firma GEFA

Kratzer und Trogkettenförderer

Bei Kratzerförderern sind an zwei Ketten oder Seilen in gewissen Abständen Haken, Rechen, Schaufeln, Querleisten usw. angebracht, welche das Transportmaterial in einer Horizontalrinne vor sich herschieben. Vielfach werden hierbei nur einzelne Haufen vor sich den Mitnehmern hergeschoben. Bei Trogkettenförderern wird im Gegensatz eine konstante Materialschicht in einem geschlossenen Trog transportiert. Der eigentliche Kettentransporteur ist demnach ein „en masse“ Förderer.

Für den Horizontalförderer gibt es verschiedene Anwendungsmöglichkeiten, so ist er sowohl zum Ausziehen von Material aus einem Bunker, als auch zum Mischen und Dosieren geeignet. Durch die Auswahl geeigneter Bauformen für die Kettenförderer ist auch eine Schrägförderung, durch den Einbau eines Zwischenbodens sogar über den Materialschüttwinkel hinaus bis zu einer Vertikalförderung möglich. Es zeigt sich dabei allerdings ein Schlupf, welcher nach granuliertem, feinkörnigem oder mehligem Förderprodukt sehr verschieden ist. Durch eine geeignete Form der Mitnehmer kann der Schlupf jedoch selbst bei mehligem Produkten bis auf ca. 10 % reduziert werden.

Vertikalförderer

Das Fördermaterial stützt sich wie eine Flüssigkeit nach allen Seiten ab. Die Materialsäule kann mit geringen Abstützflächen der Kettenquerstege aufwärts bewegt werden. Je nach Beschaffenheit der inneren Reibung ist die Abstützfläche der Kettenquerstege zu wählen.



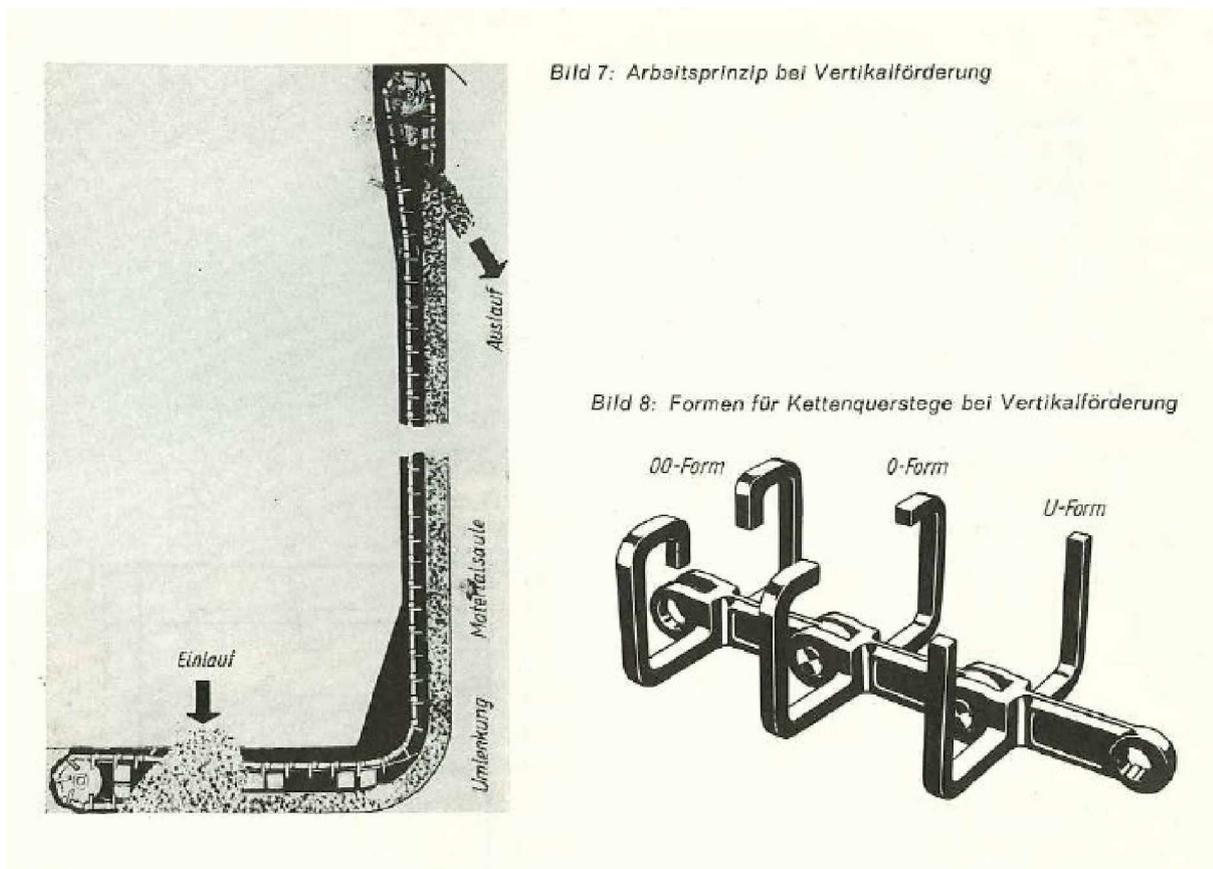


Abbildung 72: Arbeitsprinzip einer Vertikalförderung

Ist der Förderschacht mit Fördermaterial gefüllt, wird die Fördermaterialsäule entsprechend der Kettengeschwindigkeit kontinuierlich vertikal gegen den Auslauf geschoben. Trogkettenförderer finden einen breiten Anwendungsbereich, sie werden sowohl in Hüttenindustrie, chemischen Industrie, Lebensmittelindustrie, Zementindustrie, Kraftwerken bis hin zum Bergbau verwendet. Die Anzahl der Fördermaterialien ist dementsprechend vielfältig. Sie können je nach Anforderung staubdicht, wasserdicht sowie gasdicht ausgeführt werden.

Vorteile eines Trogkettenförderers

Nicht jedes Fördererelement eignet sich für jedes Transportproblem gleich gut. In Fachbüchern finden sich jedoch Tabellen welche verschiedene Transportelemente bezüglich besonderer Anforderungen miteinander vergleichen

Tabelle 10 :Bewertungstabelle für verschiedene Fördererlemente

Eignung bezüglich	Transportelement				
	Bandförderer	Trogkettenförderer	pneumatische Förderanlage	Becherwerk	Schneckenförderer
Leistung	5	4	1	4	2
Förderdistanz	5	3	1	1	1
Kraftbedarf	5	3	1	4	2
Querschnitt des Transporteurs	4	5	3	3	2
Flexibilität	2	4	5	2	1
Gleichzeitige vertikale und horizontale Förderung	-	4	5	2	-
Staubfreiheit	3	5	5	3	5
Zwischenauslauf	2	5	-	-	4
Wartung	4	5	3	4	5

Zur Bewertung wurden die Zahlen von 1-5 mit zunehmender Eignung gewählt. Auf das Fördervolumen bezogen weist, weist der Trogkettenförderer den geringsten Platzbedarf auf, da der Transporteur, der praktisch nur aus Trog und Kette besteht, vollständig mit Material gefüllt werden kann. Bei vielen Transportproblemen, wie auch bei unserem Anwendungsfall, ist es notwendig sowohl vertikal als auch horizontal zu fördern. Ein Trogkettenförderer, kann im Vergleich zu einer Bandförderung, mit jeder Neigung fördern. Des Weiteren können mit einem Trogkettenförderer Transportaufgaben gelöst werden, für welche bei der Wahl anderer Fördererlemente 2 oder 3 Apparate vorgesehen werden müssten. Ein weiterer Vorteil ist die Staubfreiheit. Beim Trogkettenförderer ist des Weiteren ein geringerer Kraftbedarf nötig als bei einer pneumatischen Förderanlage, es wären somit auch der elektrische Energiebedarf und somit auch die Betriebskosten geringer. Trogkettenförderer sind des Weiteren äußerst wartungsarm, die Wartungszeiten minimieren sich deshalb auf ein Minimum.

Rohrkettenförderer

Eine besondere Ausführungsform der Trogkettenförderer bilden die Rohrkettenförderer. Bei einem Rohrkettenförderer ist der Förderschacht nicht eckig wie bei Trogkettenförderer sondern kreisförmig ausgeführt. Zu den großen Vorteilen eines Rohrkettenförderers zählen die variable Linienführung (dreidimensionale Linienführung möglich). Des Weiteren kann durch das einwandfreie Abdichten des Förderers gegen vorhandenen Über/Unterdruck unter bestimmten Voraussetzungen auf andere Kapselwerke, wie z.B. Zellenradschleusen und Doppelpendelklappen verzichtet werden. Als weiterer Vorteil sei der geringe Energiebedarf (ca. 5% jener der pneumatischen Fördertechnik) zu erwähnen [32].





Abbildung 73: Rohrkettenförderer der Firma Schrage

[29],[30],[31]

5.1.4.3 Vergleich Trogkettenförder – pneumatische Förderung

Beim Vergleich zwischen Trogkettenförder und pneumatischer Förderung sprechen die hohe Verfügbarkeit sowie die hohen Standzeiten für einen Trogkettenförderer. Als Vorteil der pneumatischen Förderung sei die unkomplizierte Linienführung der Förderleitungen zu erwähnen. Dieser Vorteil kann jedoch durch einen Rohrkettenförderer kompensiert werden. Als weiterer Vorteil eines Rohrkettenförderers sei der geringere Energiebedarf zu erwähnen. Aufgrund der stetigen mechanischen Bewegung kann es zusätzlich nicht zu einer Verstopfung der Anlage kommen. Es ist bei einem Rohrkettenförderer auch mit einem geringeren Verschleiß als bei einer pneumatischen Förderung zu rechnen. Auch die langen Förderstrecken stellen kein Problem dar, so sind Förderungen bis zu 55 m horizontal oder 35 m vertikal problemlos möglich [33].



Abbildung 74: Ausführung eines Trogkettenförderer der Firma Schrage zum Abtransport von Reststoffen aus einem Gewebefilter im Rauchgaskanal, Förderleistung 20 m³/h

mögliche Ausführung des Förderkonzepts

Ein mögliches Konzept wäre die Ausführung mittels Rohrkettenförderer, am unteren Teil des Gewebefilters erfolgt der Austrag mittels Transportschnecken. Unter je 2 Kammern des Gewebefilters ist jeweils eine Transportschnecke angebracht, der Reststoff dieser 4 Kammern wird anschließend vermischt, ein Teil wird zum Reststoffsilo abtransportiert. Der andere Teil wird über eine Zentralschleuse in den Rohrkettenförderer eingebracht. Die Menge an Reststoff wird über eine Dosierförderschnecke dosiert. In den Rohrkettenförderer wird zuvor die benötigte Menge an Aktivkohle eingebracht. Da die Menge an Aktivkohle (~ 10 kg/h) um einiges geringer ist als jene des Reststoffes (~ 450 kg/h) dürfte es kaum zu Problemen führen. Eine eigene Einbringung von Aktivkohle über eine pneumatische Förderleitung mittels Druckluft wäre auch eine Alternative. Vorteil bei der Einbringung mittels einer pneumatischen Förderleitung wäre, dass schneller auf etwaige Schadstoffspitzen von Quecksilber reagiert werden könnte.

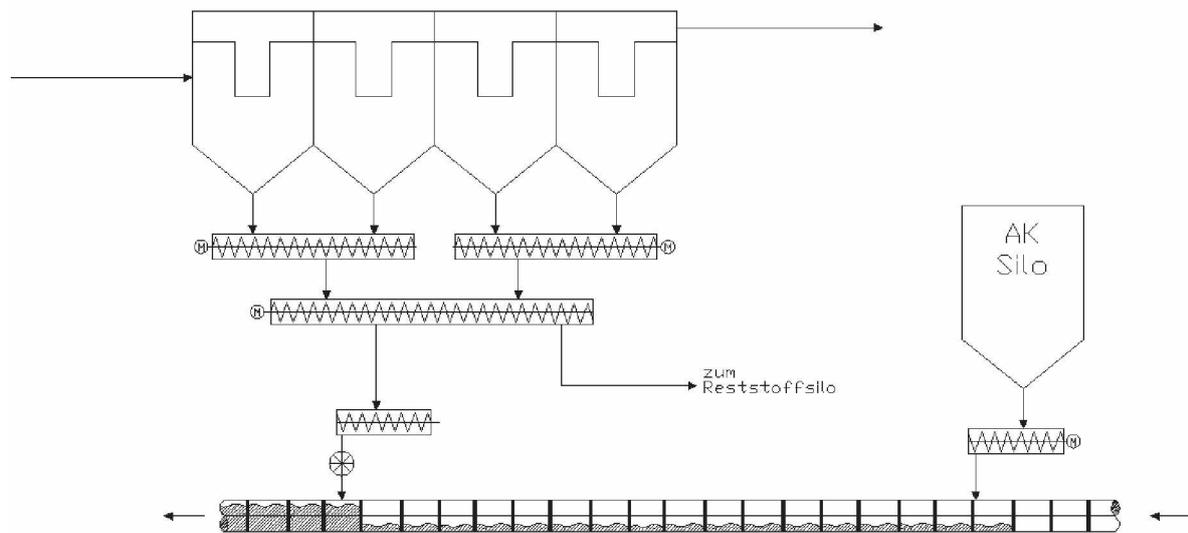


Abbildung 75: Mögliche Ausführung des Reststoffaustrag

Anschließend wird der Reststoff über die Rohrkettenförderer zu einem kleinen Vorlagebehälter gebracht, von wo aus der Reststoff dann über eine Zellradschleuße (auch eine Ausführung über eine Doppelpendelklappe wäre möglich) in den Rauchgaskanal eingebracht wird. Durch das einwandfreie Abdichten des Förderers gegen vorhandenen Über/Unterdruck kann unter bestimmten Voraussetzungen sogar auf Kapselwerke wie Zellradschleuße oder Doppelpendelklappe verzichtet werden.

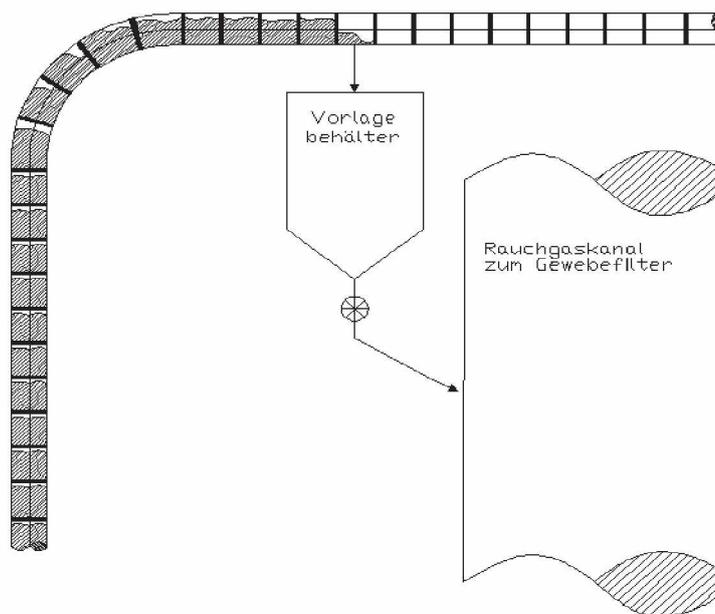


Abbildung 76: Mögliche Ausführung des Reststoffaustrag

Eine spezielle Vorrichtung zur Einbringung des Reststoffes in den Rauchgaskanal ist voraussichtlich nicht notwendig.

Einbringung des Reststoffes

Ein Problem könnte die Einbringung des Reststoffes mit sich bringen. Bei einer zu geringen Gasgeschwindigkeit des Volumenstroms, wird das Reststoff vom Rauchgas nicht mitgenommen.

Die Querschnittfläche des Rauchgaskanals beträgt nach dem Sprühabsorber

$$A = 1,9 \times 1,4 \text{ m}$$

Als minimaler Volumenstrom wurde ein Volumenstrom von 75.000 Nm³/h angenommen mit 145 C° angenommen. Als maximaler Volumenstrom wurde ein Menge von 130.000 Nm³/h sowie eine Temperatur von 165 C° angenommen.

Um die Strömungszustände des Partikels zu ermitteln müssen zuerst die Reynoldszahl ermittelt werden.

$$Re = \frac{ws dt \rho f}{\eta f} \quad (5-10)$$

Für die dynamische Viskosität wurde jene von Luft bei Raumtemperatur verwendet, und anschließend auf die Rauchgastemperatur umgerechnet.

$$\eta f_1 = \eta f_2 * \frac{T_1^{0,5}}{T_2^{0,5}} \quad (5-11)$$

Nachdem festgestellt werden konnte, dass turbulente Bedingungen vorherrschen, wurde die maximale Korngröße ermittelt ,die vom Volumenstrom noch mitgenommen werden kann (Trennkorn):

$$d_t = \frac{0,33 * \rho_f * v^2}{\rho_i - \rho_f * g} \quad (5-12)$$

Es ergibt sich somit eine minimale Korngröße von 0,19 mm und eine maximale Korngröße von 0,35 mm. Die Korngröße des zirkulierten Reststoffes ist jedoch in der Regel kleiner 100 µm, es dürfte somit zu keinen Problemen beim Stofftransport kommen. [38]



5.2 Kalkmilchansetzen

5.2.1 Probleme mit Qualität

Beim Ansetzen der Kalkmilch kam es immer wieder zu Problemen und Verstopfungen, verursacht durch Unreinheiten des gelieferten Calciumhydroxids gekommen. Es sollte daher ein Konzept entwickelt werden um Anlagenstillstände, verursacht durch Verstopfungen aufgrund der Unreinheiten im gelieferten Calciumhydroxid, zu verhindern.

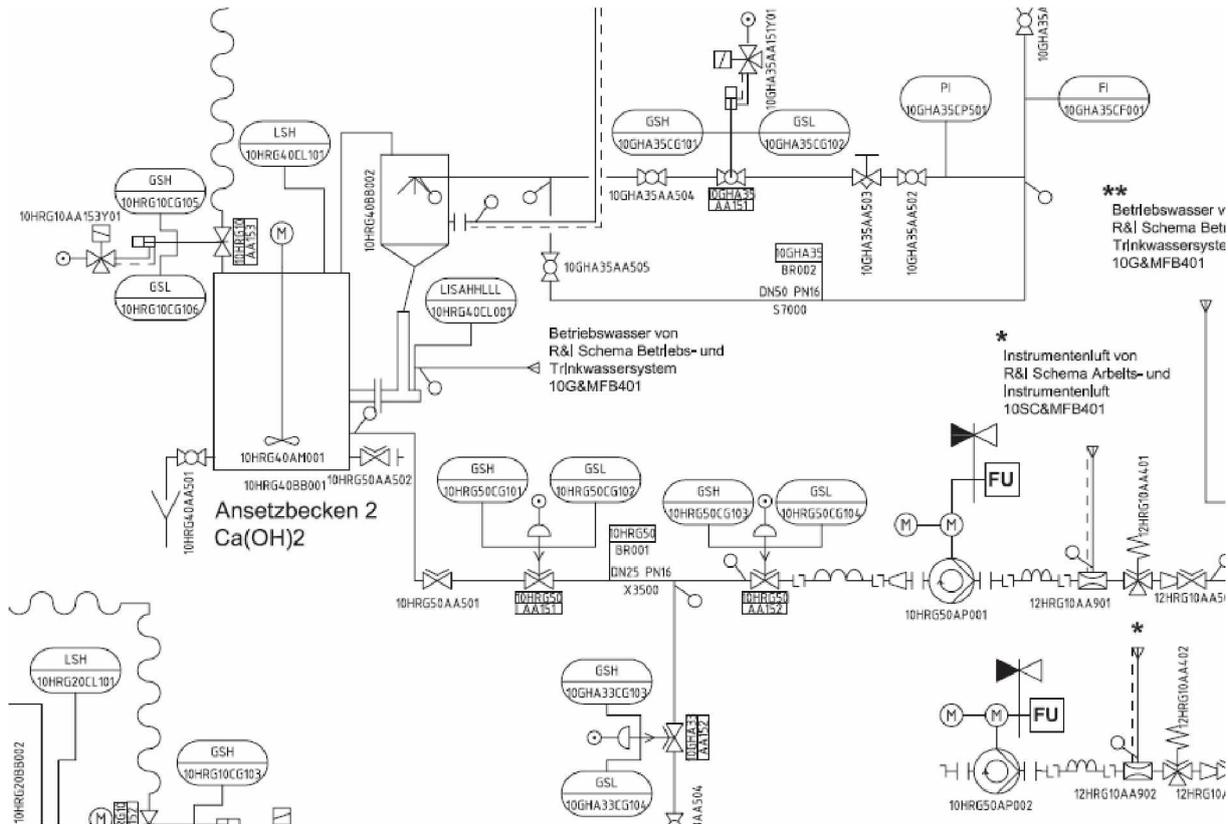


Abbildung 77: Ausschnitt des Kalkmilchansetzbehälters aus dem R&I

Wie aus der obigen Abbildung ersichtlich ist, wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Ansetzbecken auf eine 10-20 % Suspension verdünnt und anschließend über Rohrleitungen zum Kopf des Absorbers gepumpt und dort eingedüst. Des weiteren ist noch ein Anschluss für Betriebswasser vorhanden.

Übergangslösung

Als Übergangslösung zur Verhinderung von Verstopfung wurde ein Schmutzfänger, zwischen dem Ventil 10HRG50AA151 und dem Anschluss für das Betriebswasser

eingebaut. Der Schmutzfänger besteht aus einer abgewinkelten Rohrleitung, sowie einem eingebauten Edelstahlgitter. Störstoffe werden im Edelstahlgitter aufgefangen, und es kann somit auf einfache Weise verhindert werden, dass es zu einer Verstopfung der Anlage kommt.

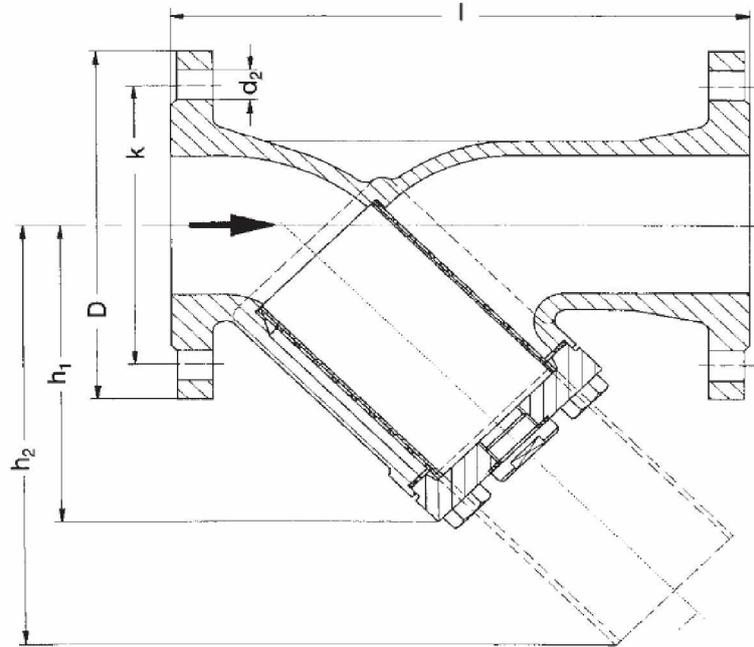


Abbildung 78: Skizze eines Schmutzfängers, der Firma VAG

Reinigung des Schmutzfängers

Um eine Verstopfung des Schmutzfängers zu verhindern, sollte der Schmutzfänger in periodischen Abständen bzw. bei einem zu großen Anstieg des Druckverlustes gereinigt werden. Die Reinigung des Schmutzfängers erfolgt durch die Spülung mit Betriebswasser gegen die Strömungsrichtung, die Störstoffe werden jedoch wieder in den Ansetzbehälter zurückgespült. Dennoch ist der Schmutzfänger in periodischen Abständen auszubauen und zu reinigen. Nachteil dieser Ausführung ist, dass für die Reinigung des Schmutzfängers, die Eindüsung von Kalkmilch unterbrochen wird.

Alternative Ausführungen

Eine andere Alternative wäre, dass man den Blindstutzen am Ende des Schmutzfängers durch eine Rohrleitung ersetzt, an dessen Ende ein Ventil bzw. Schieber oder Hahn angebracht ist. Im normalen Betrieb ist das Ventil geschlossen, im Spülbetrieb, wird ein Ventil nach dem Schmutzfänger geschlossen und das Ventil am Ende der Rohrleitung wird geöffnet. Durch den hydrostatischen Druck im Ansetzbehälter, fließt jedoch weiter Kalkmilchsuspension in Richtung Schmutzfänger, wodurch die Ablagerungen am Filter entfernt werden und durch, dass nun geöffnete Ventil aus der Leitung entfernt werden. Nachteil dieser Ausführung ist, dass es während der Spülung zu einer Unterbrechung der

Kalkmilchförderung kommt, jedoch sind diese Unterbrechungen nur von vergleichsweise kurzer Zeitdauer und es dürfte aufgrund der Trägheit des Systems zu kaum Beeinträchtigungen der Absorptionsleistungen kommen

Zusätzlich kann im Vergleich zu der vorhin erwähnten Ausführung auf eine Spülung mit Betriebswasser verzichtet werden und die Störstoffe werden nicht zurück in den Ansetzbehälter gespült sondern können aus dem System entfernt werden.

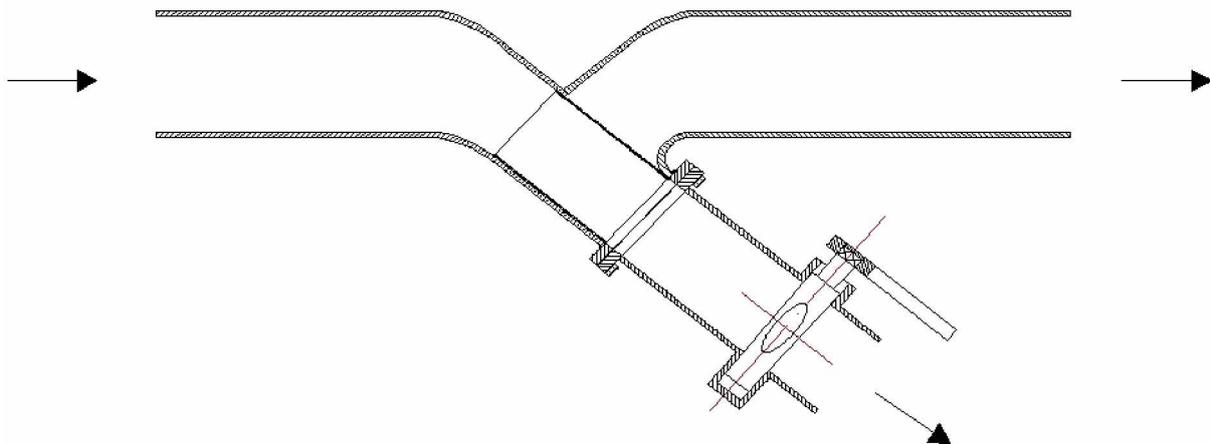


Abbildung 79: Schematisch Darstellung

Ausführung mittels selbstreinigendem Automatikfilter

Die Vorteile einer Ausführung mittels einem selbstreinigendem Automatikfilter liegen in einem kontinuierlichen Betrieb, so wird der Filtratfluss während der Reinigung des Filters nicht unterbrochen, und es kann somit eine größere Anlagenverfügbarkeit erreicht werden.

Automatikfilter nach dem Bernoulli-Prinzip

Das verschmutzte Medium strömt durch den Eintrittsflansch in den Filter. Es durchfließt den Filtereinsatz von innen nach außen und tritt dann an dem Austrittsflansch gereinigt heraus. Die Spülphase des Filters wird entweder durch Erreichen des eingestellten Differenzdrucks oder nach einem eingestellten Zeitintervall aktiviert.

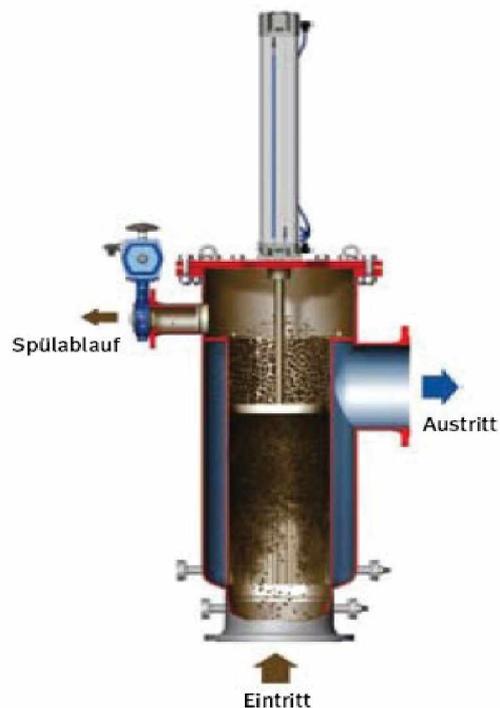


Abbildung 80: Schematisch Darstellung eines „Bernoulli Filters“

Reinigungsprozess

In der normalen Filtrationsphase lagern sich aufgrund der strömungstechnischen Auslegung die Schmutzstoffe am Sieb an. In der Spülphase öffnet sich anschließend das Spülventil und erzeugt einen Unterdruck, durch diesen Unterdruck werden gröbere und Teilchen die leichter abzureinigen sind ausgeschleust. Anschließend wird die Spülscheibe nach unten bewegt. Durch die starke lokale Geschwindigkeitserhöhung wird ein statischer Druckabfall zwischen Sieb und Scheibe verursacht. Dadurch erfolgt ein „Absaugen“ der Filterelemente, durch die gleichzeitig geöffnete Spülarmatur und das dadurch erzeugt Druckgefälle werden Verunreinigungen aus dem System ausgeschleust. Während sich die Spülscheibe in die Ausgangszustand bewegt, bleibt die Spülarmatur geöffnet, so können die restlichen Schmutzpartikel das System verlassen.

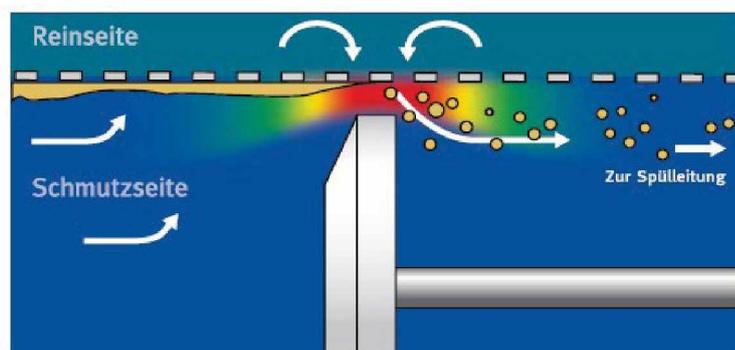


Abbildung 81: Das Bernoulli-Prinzip schematisch dargestellt

Ein Vorteil bei einem Automatikfilter mit dem Bernoulli-Prinzip wäre der geringe Druckverlust, welcher eine Montage vor der Pumpe ermöglichen würde. Als Nachteil könnten sich jedoch die geringen Förderleistungen herausstellen, da der Abreinigungsprozess bei zu geringen Volumenströmen nicht mehr richtig funktioniert. Eine Möglichkeit wäre die Ausführung verkleinerten Spezialkonstruktion.

[36],[37]

Kantenspaltfilter bzw. Rückspülfilter

Eine andere Option ist die Verwendung eines Kantenspaltfilters, bei Verwendung eines Kantenspaltfilters sollten keine Probleme bezüglich des Volumenstroms auftreten. Die Filtration erfolgt durch das Spaltrohr von außen nach innen, wobei sich die Feststoffe an der Außenseite des Spaltrohrelementes anlagern. Mittels eines Abstreifers wird das, sich drehende, Filterelement abgereinigt. Die Feststoffe setzen sich im unteren Teil des Filtergehäuses ab und werden durch den Systemdruck über einen Kugelhahn ausgetragen.

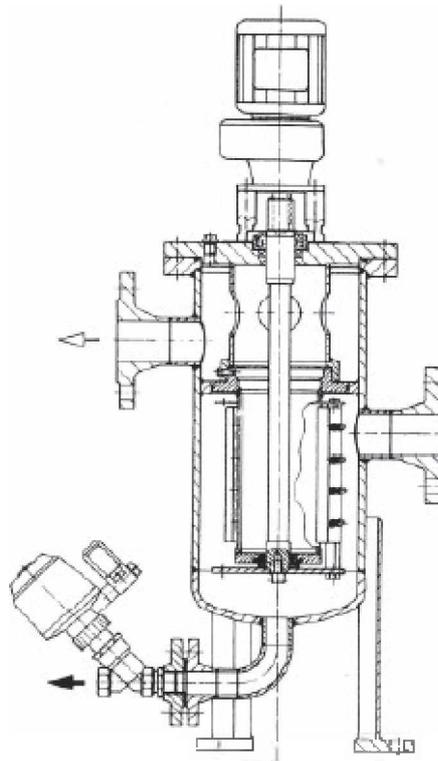


Abbildung 82: Kantenspaltfilter der Firma Schünemann

Optional kann das Austragen der Feststoffe auch automatisch, durch eine elektronische Steuerung mit Differenzdrucküberwachung und Magnetventil, erfolgen. Ein Zusetzen des Filterelementes ist praktisch ausgeschlossen, da sich die Spalten trapezförmig nach innen erweitern. Auch die Verwendung der Kalkmilch dürfte keinerlei Probleme bereiten. Jedoch ist

bei einer Montage vor der Pumpe nicht der zum Betrieb notwendige Druck vorhanden. Somit bleibt nur mehr die Möglichkeit einer Montage nach der Pumpe offen. Eine Montage nach der Pumpe würde jedoch dazu führen, dass die Störstoffe die Pumpe beschädigen können.

[35]

Resümee

Die Automatisierung gestaltet sich schwieriger als erwartet, da die meisten Filter, laut Gesprächen mit verschiedenen Herstellern, einen Betriebsdruck von einigen bar benötigen, dieser Druck ist jedoch bei einer Montage vor der Pumpe kaum aufzubringen. Eine Montage vor der Pumpe wäre jedoch empfehlenswert um etwaige Beschädigungen an der Pumpe durch Störstoffe zu verhindern.

5.2.2 Probleme beim Ansetzen

Beim Ansetzen der Kalkmilch, kam es immer wieder zu Problemen mit der richtigen Konzentrationseinstellung im Kalkmilchbehälter. Die Konzentration im Kalkmilchbehälter wurde über das Gewicht, das der Kalkbehälter während des Befüllungsprozesses abnahm, und benötigten Menge an Betriebswasser ermittelt. Die Messung des Betriebswassers erfolgte über eine Volumenstrommessung. Die Menge an Kalk, die während des Anmischvorgangs zugeführt wird, wird über die Zeit, die die Förderschnecke eingeschaltet ist, geregelt. Kommt es bei dem Ansetzvorgang, jedoch zu einer Brückenbildung im Kalkbehälter, scheint dies zwar beim Anzeigewert der Konzentration auf, hat aber ansonsten keinerlei Einfluss auf den Prozess. Das zweite viel häufiger auftretende Problem trat auf, wenn während des Ansetzprozesses die Kalkbehälter befüllt wurden, dann nämlich wurde die im Ansetzbecken berechnete Kalkmilchkonzentration falsch berechnet.

Die Steuerung der Anlage gestaltete sich somit unnötig kompliziert, da nur selten die genaue Kalkmilchkonzentration bekannt war. Es wurde deshalb mehrere Optionen in Erwägung gezogen um einen genauere Rückschlüsse auf die Kalkmilchkonzentration machen zu können.

Option Vorlagebehälter

Ein Option wäre die Verwendung eine Vorlagebehälters, der auf Wiegezellen steht, und der bis zum Erreichen, des gewünschten Gewichts befüllt wird. Der Vorteil dieser Ausführung wäre, dass man eine Pufferfunktion erhält und wenn es z.B.: im Kalksilo zu einer Verstopfung oder Brückenbildung kommt, hat man genügend Zeit um diesen Fehler zu beheben, bevor es zum nächsten Ansetzvorgang kommt.





Abbildung 83: Schematisch Darstellung

Als Nachteil sei jedoch der relativ große Platzbedarf zu erwähnen, welcher sich bei einem nachträglichen Einbau als Problem darstellen kann.

Bei einem durchschnittlichen Ansetzvorgang wird Wasser 20 min lang mit 6000 kg/h zugeführt, um eine 20% Kalkmilchkonzentration zu erreichen, werden deshalb 500 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ benötigt. Unter der Annahme das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit einer Schüttdichte von 400 kg/m^3 vorliegt, würde dies ein Behältervolumen von $1,25 \text{ m}^3$ ergeben [39]. Um einen verstopfungsfreien Ausfluss aus dem Behälter zu gewähren, wurde zur Berechnung eine Behälterkonstruktion entsprechend der obigen Abbildung gewählt. Als Annäherung wurde die Form eines Kegelstumpfes angenommen:

$$V = \frac{\pi}{12} h (D^2 + d * D + d^2) \quad (5-13)$$

Unter Annahme von $d = 200 \text{ mm}$ und $D = 1500 \text{ mm}$ ergibt sich nun eine Höhe von 1840 mm , dieses Volumen könnte bei einem Nachträglichen Einbau zu Problemen führen.

Option Flowside

Die wahrscheinlichst einfachste Lösung wäre der Einbau einer Schüttstromwaage nach der Dosierförderschnecke. Nach Erreichen der gewünschten Fördermenge, wird dann die Dosierförderschnecke gestoppt. Auf diese Weise erreicht man nun ein regelbare Förderung. Der Vorteil dieser Ausführung ist der geringe Platzbedarf sowie auch die Möglichkeit des nachträglichen Einbaus. Als Nachteil erhält man jedoch nicht wie beim Vorlagebehälter eine Pufferfunktion.

Als weitere Vorteile einer Schüttstromwaage sind die hohe Genauigkeit (bis 0,3%), und die Tatsache, dass durch die spezielle Krafteinleitung, die Messung weitgehend unabhängig von den physikalischen Eigenschaften des Produktes (Korngröße, Dichte, Reibung und Elastizität). [40]



Abbildung 84: Abbildung der Schüttstromwaage FlowSlide der Firma Hense Wägetechnik

Erklärung des Messprinzips

Die Messung des Massenflusses erfolgt über die Zentripetalkraft. Der Massenstrom wird auf einer Rutsche umgelenkt, die daraus resultierende Zentripetalkraft ist direkt proportional zum Massenfluss. Durch dieses Messprinzip, ist eine Massenstrommessung weitestgehend unabhängig von den physikalischen Eigenschaften des Stoffes möglich. [40]

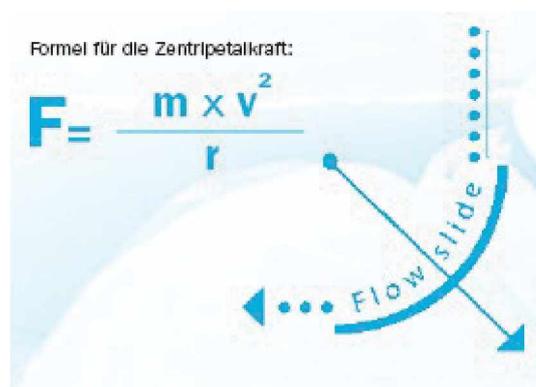


Abbildung 85: Messprinzip der Schüttstromwaage FlowSlide

6 Zusammenfassung

Um die negativen Auswirkungen von den bei der Verbrennung von Kohle, Abfälle, usw., entstehenden Rauchgasen möglichst gering zu halten, sind in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Technologien entwickelt worden. Die Auswahl eines geeigneten Verfahrens ist von vielen Faktoren abhängig, wie etwa Platzbedarf, Investitionskosten, Rohstoffkosten, Deponiekosten, Entsorgungskosten usw. .

In dieser Arbeit werden ausschließlich halbtrockene Verfahren betrachtet, diese arbeiten zwar bei schlechteren stöchiometrischen Verhältnissen, doch zeichnen sie sich durch geringere Energie- und Investitionskosten aus, da auf eine Wasseraufbereitung verzichtet werden kann.

Auch bei den halbtrockenen Verfahren gibt es verschiedene Ausführungsformen. So versucht das GSA-Verfahren durch einen nachgestellten Zyklon hohe Rückführaten, und so eine möglichst große Ausnutzung des Absorptionsmediums, zu erreichen, während man beim ZWS-Verfahren versucht durch möglichst große Verweilzeiten eine möglichst große Abscheidung zu erreichen. Auch Ausführungsformen bei denen einer fluidisierten Wirbelschicht aus Quarzsand, kontinuierlich Kalkmilch zugeführt wird, sind bekannt. Die weitverbreiteste Form, bei den halbtrockenen Verfahren, ist jedoch die Form des Sprühabsorbers.

Für die Abscheidung ist jedoch nicht nur die Ausführungsform des Reaktors von Bedeutung, auch verschiedene Parameter, wie HCl-Konzentration, Temperatur und CO_2 -Konzentration haben Einfluss auf die SO_2 -Abscheidung. So konnte bei höheren Temperatur eine geringere Abscheidung von sauren Komponenten beobachtet werden, außerdem war bei einer höheren Temperatur auch mit einer vermehrten Bildung von CaCO_3 zu rechnen, was negative Auswirkungen auf die Reststoffmenge als auch auf die Möglichkeit der Rezirkulation hatte. Bei einer erhöhten Konzentration von HCl wurde eine bessere Abscheidung von SO_2 beobachtet, dies wurde auf die Bildung von CaClOH zurückgeführt. Ähnliches wurde auch beim Hinzufügen verschiedener Additive beobachtet, so wurde festgestellt, dass das Beimengen geringer Mengen an CaCl_2 durchaus positive Auswirkungen auf die Abscheidung von SO_2 hat. Ähnliches konnte auch bei SiO_2 als Additiv festgestellt werden, warum SiO_2 jedoch eine Erhöhung der Abscheidung bewirkt ist fraglich, eine Möglichkeit wäre, dass es durch die Anwesenheit von SiO_2 zu einer Adhäsion des Ca(OH)_2 an den SiO_2 -Teilchen kommt und damit verbunden auch zu einer längeren Verweilzeit im Reaktor kommt (ähnlich beim powder-particle spouted bed).

Auch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel wurde betrachtet. So ist es möglich ein Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat bei weitaus günstigeren Verhältnissen zu betreiben. Einfluss auf die auf die Abscheidung haben jedoch hauptsächlich Verweilzeit, Korngröße sowie auch die Reaktortemperatur.



Im besonderen wurde die von der Firma Envirgy errichtete Rauchgasreinigungsanlage der Müllverbrennungsanlage MSZ3 betrachtet. Hierbei handelt es sich um eine halbtrockene Rauchgasreinigung mittels Sprühabsorber. Das Rauchgas wird nach dem Kessel in einen Sprühabsorber geleitet, dort reagieren die sauren Rauchgaskomponenten, wie HCl, HF und SO₂ mit dem, in Form von Kalkmilch, eingeprühten Calciumhydroxid. Gleichzeitig kommt es durch die zusätzliche Eindüsung von Wasser zu einer Abkühlung des Rauchgases auf die optimalen Reaktortemperatur. Nach dem Sprühabsorber wird noch, je nach Bedarf Natriumhydrogencarbonat und Aktivkohle eingeprüht. Des Weiteren wird ein Teil des am Gewebefilters abgeschiedenen Reststoffes recycelt. Am Gewebefilter erfolgt anschließend die Abscheidung von Flugasche, sowie des reagierten und unreaktierten Calciumhydroxides. Nach dem Gewebefilter wird das Rauchgas mittels eines Wärmetauschers wieder auf die für die DeNO_x notwendige Temperatur erhitzt. Am Katalysator der DeNO_x-Box reagiert das zuvor eingeprühte NH₄OH mit dem NO_x des Rauchgases.

Aufgrund der während des Probetriebs gesammelten Daten wurde versucht die Zusammenhänge der Abscheidung bei verschiedenen Temperaturen und Kalkmilchmengen zu untersuchen und einen möglichst optimalen Betriebspunkt zu finden. Während des Probetriebs wurde ein Anstieg des Absorbergewichts bemerkt. Es wurde festgestellt, dass diese Anbackungen abhängig von Temperatur im Sprühabsorber sind. Es wurde deshalb der Absorber bei höheren Temperaturen betrieben, was negative Auswirkungen auf die Abscheideleistung hatte.

Mit Hilfe der während des Probetriebs gesammelten Daten wurde in IPSE-Pro ein Computermodell der in Moskau bestehenden Anlage erstellt. Nach Abgleich der Daten des Computermodells mit den Daten aus der bestehenden Anlage wurden die Berechnungen mit Kostenfaktoren versehen, um einerseits Aufschluss darüber zu gewinnen, inwieweit sich welche Kostenstellen auf die Betriebskosten auswirken, andererseits in welchem Bereich Verbesserungsmaßnahmen sinnvoll wären.

In einem 2ten Schritt wurden 2 Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel in IPSE-Pro abgebildet. Diese wurden anschließend mit der in Moskau bestehenden Anlage verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass bei einer Anlage mit Natriumhydrogencarbonat zwar mit niedrigeren Entsorgungskosten zu rechnen ist, andererseits sind die Kosten für Natriumhydrogencarbonat meist um einiges höher als für Calciumhydroxid. Ein Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat erreicht im günstigen Fall, sowohl bei österreichischen als auch russischen Rohstoff-, Energie bzw. Entsorgungskosten, ungefähr jene Betriebskosten, die die bestehende Anlage in Moskau auch erreicht. Auffallend war, dass bei einer Anlage mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel, bei Verwendung der russischen Preise als Grundlage, ein Betrieb mit Quenchwasser und anschließender Wiederaufheizung wirtschaftlicher ist, als ein Betrieb ohne Quenchwasser und bei schlechteren stöchiometrischen Verhältnissen. Bei Verwendung von österreichischen Preisen als Grundlage, war dies jedoch umgekehrt, hier erwies sich der Betrieb ohne eine Abkühlung als wirtschaftlicher. Ob ein Betrieb mit Natriumhydrogencarbonat bei ausschließlicher



Betrachtung der Betriebskosten eine wirtschaftliche Alternative ist, ist fraglich und hängt stark von Faktoren wie etwa Entsorgungskosten, Rohstoffkosten und Energiekosten ab. Würde es jedoch gelingen den Sprühabsorber bei niedrigeren Temperaturen zu betreiben, ohne dass sich Probleme mit den Anbackungen ergeben, wäre dieses Verfahren aus Sicht der Betriebskosten auf jeden Fall günstiger. Um einen Betrieb bei niedrigeren Temperaturen ohne Anbackungen zu ermöglichen, wäre eine genauere strömungstechnische Untersuchung des Sprühabsorbers notwendig.

Es wurde auch auf Verbesserungspotentiale aus anlagentechnischer Sicht hingewiesen, so würde ein alternatives Reststofffördersystem zu einer höheren Anlagensicherheit führen und die Standzeiten minimieren. Des weiteren wäre mit geringeren Betriebskosten zu rechnen, sowie einer leichteren Einstellung und eines sichereren Betriebs des Sprühabsorbers, was wiederum positivd Einflüsse auf die Schadstoffabscheidung hätte. Des weiteren wurde auf die Probleme während des Kalkmilchansetzens eingegangen, sowie optionale Lösungssysteme vorgeschlagen. So würden sich durch den Einsatz eines automatischen Filters Ausfallzeiten verringern lassen. Und durch den Einsatz einer Schüttstromwaage wäre es möglich mehr Informationen über den Ansetzvorgang der Kalkmilch zu erhalten und so den Verbrauch an Calciumhydroxid zu optimieren.



7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren, 2001, ISBN 3-527-30243-3, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage
- [2] ao.Prof.Dr.J.Draxler : Skriptum zur Vorlesung Thermische Verfahrenstechnik, SS 2002
- [3] The U.S. Department of Energy and AirPol Inc.: SO₂ Removal Using Gas Suspension Absorption Technology, topical report number 4, April 1995
- [4] Friede, Heimo: Fortschritt-Bericht VDI, Simulation von Rauchgasentschwefelungsverfahren zur Optimierung von Auslegungsdaten und Investitionskosten, 2001, ISBN 3-18-367603-6
- [5] Krüger, Jörg: VGB PowerTech 10/2007, S. 82 - 89
- [6] Lawrence, A.D. und Bu, J.: Chemical Engineering Science 55 (2000)
- [7] Partanen, J.: Fuel, Volume 84, Issues 12-13, September 2005, Seite 1685-1694
- [8] F. Bodenan, Ph. Deniard: Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes, Chemosphere 51 (2003), S. 335–347
- [9] <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cctc/summaries/gsa/gassuspdemo.html> : 10. März 2008
- [10] FLSmidth Airtech: Gas Suspension Absorber, Technical Product Description
- [11] Karsten Felsvang, Peter Bo Olsen, Flemming Jensen, John Olsen, Sam Kumar: The GSA Dry Scrubbing Technology For Retrofit Applications, Environmental Progress (Vo1.18, No.2)
- [12] http://www2.cav.de/cav/live/cav_infopool/ha_artikel/detail/10020394.html, Stand 21.04.08



- [13] Guangwen Xu, Qimin Guo, Takao Kaneko, Kunio Kato: A new semi-dry desulfurization process using a powder-particle spouted bed; *Advances in Environmental Research* 4 - (2000) 9.18
- [14] Zhen-Shu Liu, Ming-Yen Wey, Chiou-Liang Lin: Simultaneous control of acid gases and PAHs using a spray dryer combined with a fabric filter using different additives; *Journal of Hazardous Materials B91* (2002), Seite 129-141
- [15] X. Ma, T. Kaneko, G. Xu, K. Kato: Influence of gas components in removal of SO₂ from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed; *Fuel* 80 (2001), Seite 673-680
- [16] Michael J. Pilat, James M. Wilder: Pilot Scale SO₂ Control by Dry Sodium Bicarbonate Injection and an Electrostatic Precipitator, *Environmental Progress* (Vol. 26, No. 3) DOI 10.1002/ep, Seite 263-270
- [17] Jiang, X.L. : Experimental study and modeling of SO₂ removal in circulating fluidized bed absorber by NaHCO₃ sorbent
- [18] T.C. Keener, W.T. Davis, Study of the Reaction of SO₂ with NaHCO₃ and Na₂CO₃, *Journal of the Air Pollution Control Association* 34, Seite 651-654
- [19] W. Schulteß: Grundlagen der trockenen und quasitrockenen Sorption – Chemie, Reaktionskinetik und Stöchiometrie, Manuskript zum 1. und 2. Vortrag des Autors am 16.11.2006 im HDT, Essen)
- [20] Changfa Wu, Soon-Jai Khanga, Tim C. Keener, Sang-Kwun Lee : A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization, *Advances in Environmental Research* 8 (2004), Seite 655–666
- [21] Siemens VAI Metals Technologies GmbH & Co: Patent „Verfahren zur Behandlung von Abgas aus Sinter- und Pelletanlagen“, WO 2007/098867 A1
- [22] <http://www.lab-stuttgart.de/leistungsspektrum/quasitrockenverfahren.php>
- [23] Wilhelm R.A. Vauck, Hermann A. Müller: *Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik*, ISBN 3-342-00687-0, 11. überarbeitete und erweiterte Auflage
- [24] o. Univ. Prof. Dr. mont. Werner Kepplinger: *Mechanische Verfahrenstechnik*
- [25] <http://www.gutmbh.de/Aktivkohle.htm>, Stand 18.04.08
- [26] Verein Deutscher Ingenieure: *Wärmeatlas Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 9. überarbeitete und erweiterte Auflage
- [27] Dipl.Ing. Dr. M. Siebenhofer: *Skriptum Luftreinhaltung und Abluftreinigung*



- [28] Interne Unterlagen der Firma Envirgy
- [29] Dipl.-Ing. Gert Salzer: Schüttgutförderer
- [30] Dipl.-Ing. Gert Salzer: Stetigförder Teil 1
- [31] Dipl.-Ing. Gert Salzer: Stetigförder Teil 2
- [32] <http://www.schuettgut.com/rkf-index.htm>, Stand 14.05.08
- [33] <http://www.bs-vertrieb.de/Rohrkettenfoerderer.htm>, Stand 18.05.08
- [34] Perry's Chemical Engineers' Handbook: ISBN 0-07-049841-5 , 7. Auflage
- [35] Telefonisches Gespräch mit Herrn Dobrick, der Firma Infiltec, 26.05.2008
- [36] Telefonisches Gespräch mit Herrn Kück, der Firma Krone Filter, 26.05.2008
- [37] Telefonisches Gespräch mit der Firma Schünemann, 26.05.2008
- [38] Matthias Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik 1, 2. Auflage, ISBN 3-540-59413-2
- [39] Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31 über Calciumhydroxid, der Firma Carl Roth GmbH + Co.KG, 14.08.2007
- [40] Hense Wägetechnik GmbH: Datenblatt Flowside

7.2 Abkürzungsverzeichnis

7.3 Tabellen

Tabelle 1: Kostenvergleich verschiedener Verfahren in Bezug auf Kohle mit einem Schwefelanteil von 2,6 %

Tabelle 2: Formen der Eindüsung

Tabelle 3: Abhängigkeit der Anbackungen von der Temperatur

Tabelle 4: Legende der verschiedenen Verfahren



Tabelle 5: Kostenfaktoren

Tabelle 6: Kalkmilchverbrauch bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 7: Zusätzliche Kosten, die durch niedrigere Absorber Temperaturen entstehen, bei einem Volumenstrom von 100.000 Nm³/h

Tabelle 8: Kosten für Rezirkulation

Tabelle 9: verwendete Energie-, Rohstoff und Entsorgungskosten

Tabelle 10 :Bewertungstabelle für verschiedene Fördererlemente

7.4 Abbildungen

Abbildung 1: Absorptionsisothermen für das System Schwefeldioxid / Waschlösung..... 13

Abbildung 2: Reaktionsmechanismen des Ca(OH)₂ mit SO₂, HCl und CO₂ bei der halbtrockenen Rauchgasreinigung..... 18

Abbildung 3: Abbildung der CDAS Anlage in Schwandorf..... 19

Abbildung 4: Entwicklung des stöchiometrischen Verhältnisses, Absorptionsmittelverbrauchs und des Cl-Anteils im Reststoff..... 19

Abbildung 5: Das „GSA“-System..... 20

Abbildung 6: Prinzipskizze GSA-Verfahren..... 22

Abbildung 7: Aufnahme eines Partikels das aus dem rezirkulierten Strom des Rauchgases des GSA-Prozesses entnommen wurde. 1000fache Vergrößerung..... 23

Abbildung 8: SO₂-Abscheidegrade in Abhängigkeit des Ca/S-Verhältnisses in Abhängigkeit für verschiedene Temperaturdifferenzen..... 23

Abbildung 9: SO₂-Abscheidegrade in Abhängigkeit des Ca/S-Verhältnisses in Abhängigkeit für verschiedene Temperaturdifferenzen..... 25

Abbildung 10: Einfluss des CaCl₂-Gehalts auf den die SO₂-Entfernung..... 26



Abbildung 11: F.L.Smidth – Rauchgasreinigungsanlage.....	27
Abbildung 12: F.L.Smidth – Eindüservorrichtung.....	27
Abbildung 13: F.L.Smidth – Rezirkulationsbox.....	28
Abbildung 14: Verfahrensschema des Circoclean-Verfahren nach Lurgi.....	29
Abbildung 15: Schematische Darstellung des Powder-particle-spouted bed.....	31
Abbildung 16: Prinzipschaltbild des Sprühabsorptionsverfahrens der Firma Termokimik.....	32
Abbildung 17: Prinzipschaltbild des Sprühabsorptionsverfahrens der Firma LAB.....	34
Abbildung 18: Kreiselkraftdüsen.....	35
Abbildung 19: Aufnahme des „Atomizers“, der Firma Hamon Research Cotrell, der zur Zerstäubung der Kalkmilch verwendet wird.....	36
Abbildung 20: Vergleich der Abscheiderate zwischen Natriumhydrogencarbonat der Korngröße 11µm und 28µm, bei einer Rauchgastemperatur von 400-410°F, sowie einer SO ₂ -Eingangskonzentration von 310 – 330 ppm, und einer Verweilzeit von 5s.....	38
Abbildung 21: Abscheiderate von Natriumhydrogencarbonat, bei einer Rauchgastemperatur von 400-410°F, sowie einer SO ₂ -Eingangskonzentration von 350 – 380 ppm, bei einem NaHCO ₃ -SO ₂ -Verhältnis von 0,5-0,6 bzw. 1,5-1,7.....	39
Abbildung 22: Abscheiderate von Natriumhydrogencarbonat in Abhängigkeit von der Verweilzeit, bei verschiedenen Rauchgastemperaturen, beruhend auf dem Modell von Changfa Wu (stöchiometrisches Verhältnis = 1, Partikelgröße 20µm).....	39
Abbildung 23: Müllverbrennungsanlage MSZ3 in Moskau	41
Abbildung 24: Funktionsprinzip des Sprühabsorbers.....	44
Abbildung 25: Einfluss der Anwesenheit von CO ₂ auf die Abscheidung von SO ₂ in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zur adiabatischen Sättigungstemperatur bei einem mstöchiometrischen Ca:S-Verhältnis von 1:1,2	49
Abbildung 26: Effect der Additive auf die Effizienz der Entfernung von SO ₂ : Run1: Ca(OH) ₂ ; Run2: Ca(OH) ₂ + SiO ₂ ; Run3: Ca(OH) ₂ + CaCl ₂ ; Ca(OH) ₂ + NaHCO ₃ ;.....	49
Abbildung 27: Effekt von Additive im Feuerraum auf die Effizienz der Entfernung von SO ₂ . 50	
Abbildung 28: am Kamin gemessene SO ₂ /HCl Werte bei einer Rauchgastemperatur von 145 C° nach dem Absorber.....	51

Abbildung 29: am Kamin gemessene SO ₂ /HCl Werte bei einer Rauchgastemperatur von 155 C° nach dem Absorber.....	52
Abbildung 30: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Temperatur [C°] Kalkmilchverbrauch [kg/h] und SO ₂ -Wert am Kamin [mg/Nm ³].....	53
Abbildung 31: SO ₂ Abscheidegrad bei 145 C° in Abhängigkeit von der Kalkmilchmenge.....	54
Abbildung 32: SO ₂ Abscheidegrad bei 160 C° in Abhängigkeit von der Kalkmilchmenge.....	54
Abbildung 33: SO ₂ Abscheidegrad in Abhängigkeit von der Kalkmilchmenge.....	55
Abbildung 34: SO ₂ Abscheidegrad in Abhängigkeit von der Kalkmilchmenge.....	56
Abbildung 35: am Kamin gemessene SO ₂ /HCl Werte bei einer Rauchgastemperatur von 155 C° nach dem Absorber, mit und ohne Rezirkulation.....	57
Abbildung 36: Gewichtszunahme des Absorber.....	59
Abbildung 37: eine „korrigierte“ Darstellung der Gewichtszunahme des Absorber.....	60
Abbildung 38: Gewichtszunahme des Absorber.....	61
Abbildung 39: Rauchgasreinigungsanlage abgebildet in IpsePro	63
Abbildung 40: Kalkmilchansetzbecken.....	64
Abbildung 41: Sprühabsorber.....	65
Abbildung 42: Gewebefilter inkl. Rezirkulationssystem sowie Natriumhydrogencarbonat- und Aktivkohledosierung.....	69
Abbildung 43: Systematische Darstellung.....	74
Abbildung 44: Getrocknet Kalkmilchprobe.....	76
Abbildung 45: konditioniertes trockenes Verfahren abgebildet in IPSE Pro	80
Abbildung 46: theoretische Absorptionmittelverbräuche, unter Annahme einer 80% SO ₂ -Abscheidung und einer 95 % HCl Abscheidung eines Rauchgases mit 110.000 Nm ³ /h [200 mg SO ₂ /Nm ³ und 500 mg HCl/Nm ³], für Ca(OH) ₂ wurden die stöchiometrischen Faktoren (1,8 / 2,5 / 4) verwendet, für NaHCO ₃ die stöchiometrischen Faktoren (1,2 / 1,6 / 2,3).....	83
Abbildung 47: SO ₂ Entfernung bei der Pilotanlage von J. Pilat und James M. Wilder, bei stöchiometrischen Verhältnis von (1,5-1,7) bzw. (0,5-0,6). Rauchgastemperatur 200 C° und einer SO ₂ Eingangskonzentration von 350-380 mg/Nm ³	84

Abbildung 48: Vergleich zwischen den Messwerten und den berechneten Werten in Abhängigkeit von der Temperatur.....	85
Abbildung 49: Vergleich zwischen den Messwerten und den berechneten Werten in Abhängigkeit vom Kalkmilchverbrauch.....	85
Abbildung 50: Zusammenhang ND-Dampfverbrauch, Kalkhydratsuspensionsmenge und Druck des ND-Dampfes.....	87
Abbildung 51: Reststoffzusammensetzung verschiedener Rauchgasreinigungsanlagen.....	88
Abbildung 52: Anteil an CO ₃ im Reststoff in Abhängigkeit von der Temperatur	89
Abbildung 53: Drücke entlang des Rauchgasweges	91
Abbildung 54: Druckverlust über den Sprühabsorber.....	93
Abbildung 55: Druckverlust über den Gewebefilter.....	94
Abbildung 56: Druckverlust über den Wärmetauscher und die DeNO _x Anlage	95
Abbildung 57: Vom HD-Dampf an das Rauchgas abgegebene Wärme, bei einer Rauchgasmenge von 110.000 Nm ³ /h und einer Temperatur von 180 C°, nach dem Wärmetauscher.....	97
Abbildung 58: Betriebskosten bei verschiedenen Betriebsfällen.....	99
Abbildung 59: relative Betriebskosten bei verschiedenen Betriebsfällen, in Euro pro Nm ³ und Jahr (8760 Betriebsstunden).....	100
Abbildung 60: relative Betriebskosten bei verschiedenen Betriebsfällen, in Euro pro Nm ³ und Jahr (8760 Betriebsstunden).....	101
Abbildung 61: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und konditioniertes trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel.....	103
Abbildung 62: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel.....	104
Abbildung 63: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und konditioniertes trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel.....	105
Abbildung 64: Vergleich der Betriebskosten – halbtrockenes Verfahren und trockenes Verfahren mit Natriumhydrogencarbonat als Absorptionsmittel.....	106
Abbildung 65: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Entsorgungskosten..	107



Abbildung 66: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Energiekosten.....	108
Abbildung 67: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Entsorgungskosten mit Betriebskosten auf österreichischen Niveau.....	108
Abbildung 68: Vergleich der Betriebskosten in Abhängigkeit von den Entsorgungskosten mit Betriebskosten auf österreichischen Niveau.....	109
Abbildung 69: Verschiedene Förderzustände mit Anhaltswerten.....	112
Abbildung 70: Fließbild der geplanten Sprühabsorptionsanlage der Firma Xcelenergy.....	116
Abbildung 71: verschiedene Ausführungsformen von Trogkettenförderer der Firma GEFA	116
Abbildung 72: Arbeitsprinzip einer Vertikalförderung.....	118
Abbildung 73: Rohrkettenförderer der Firma Schrage.....	120
Abbildung 74: Ausführung eines Trogkettenförderer der Firma Schrage zum Abtransport von Reststoffen aus einem Gewebefilter im Rauchgaskanal, Förderleistung 20 m ³ /h	121
Abbildung 75: Mögliche Ausführung des Reststoffaustrag	122
Abbildung 76: Mögliche Ausführung des Reststoffaustrag	122
Abbildung 77: Ausschnitt des Kalkmilchansetzbehälters aus dem R&I.....	124
Abbildung 78: Skizze eines Schmutzfängers, der Firma VAG.....	125
Abbildung 79: Schematisch Darstellung.....	126
Abbildung 80: Schematisch Darstellung eines „Bernoulli Filters“.....	127
Abbildung 81: Das Bernoulli-Prinzip schematisch dargestellt.....	127
Abbildung 82: Kantenspaltfilter der Firma Schünemann.....	128
Abbildung 83: Schematisch Darstellung.....	130
Abbildung 84: Abbildung der Schüttstromwaage FlowSlide der Firma Hense Wägetechnik	131
Abbildung 85: Messprinzip der Schüttstromwaage FlowSlide.....	131