

LÜHR FILTER

**Einfach und effektiv –
Antworten auf die steigenden Anforderungen an die
Rauchgasreinigung hinter Verbrennungsanlagen
für die Abscheidung von HCl, SOx und NOx anhand
von Praxisbeispielen**

von
Dipl. - Ing. Rüdiger Margraf



**6. Potsdamer Fachtagung
Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung
Perspektiven und Möglichkeiten**

19. – 20. Februar 2009, Hotel am Griebnitzsee, Potsdam – Mediencity Babelsberg

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
2	Chemisorption mit Gas- und Partikelkonditionierung.....	5
	2.1 Basisvariante	5
	2.2 Gestufte Additivzugabe	8
	2.3 Mehrstufige konditionierte Trockensorption	9
3	Konzepte für niedrige Emissionsgrenzwerte unter Berücksichtigung von NO _x ..	11
	3.1 SNCR mit NH ₃ -Abscheidung.....	11
	3.2 Integration eines Katalysators in das Gesamtkonzept	13
4	Verfahrensauswahl.....	17

1 Einleitung

Die Chemisorption mit Partikel- und Gaskonditionierung unter Verwendung von Ca(OH)₂ als Additiv stellt seit Jahren ein bewährtes Verfahren zur Gasreinigung hinter Verbrennungsanlagen dar. Mit der Aufbereitung von Abfall zu Ersatzbrennstoffen (EBS) haben sich die Anforderungen insbesondere hinsichtlich der HCl- und SO₂-Abscheidung deutlich erhöht. Ergänzende Maßnahmen zur Effizienzsteigerung des Basisverfahrens und zur sicheren Einhaltung aller Emissionsgrenzwerte im Dauerbetrieb sind notwendig.

Eine weitere Herausforderung für die heutige und zukünftige Konzeptfindung der Rauchgasreinigung stellt bei vielen Projekten die Vorgabe niedrigerer Emissionsgrenzwerte gegenüber denen der 17. BImSchV dar. Hier sei als Beispiel der NO_x-Grenzwert genannt.

Die Gasreinigung muss jeweils flexibel auf die Anforderung der einzelnen Projekte abgestimmt werden, ohne die Wirtschaftlichkeit zu gefährden. In diesem Vortrag werden verschiedene Konzepte vorgestellt. Basis für die einzelnen Verfahrensvarianten ist dabei die konditionierte Trockensorption.

2 Chemisorption mit Gas- und Partikelkonditionierung

2.1 Basisvariante

Dieses seit Jahren hinter Müllverbrennungsanlagen zur Einhaltung der Emissionswerte entsprechend 17. BImSchV eingeführte, bewährte Verfahren ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Es besteht im Wesentlichen aus den Bauteilen Verdampfungskühler, Additivzugabe, Reaktor, filternder Abscheider sowie Partikelrezirkulation mit integrierter Partikelkonditionierung.

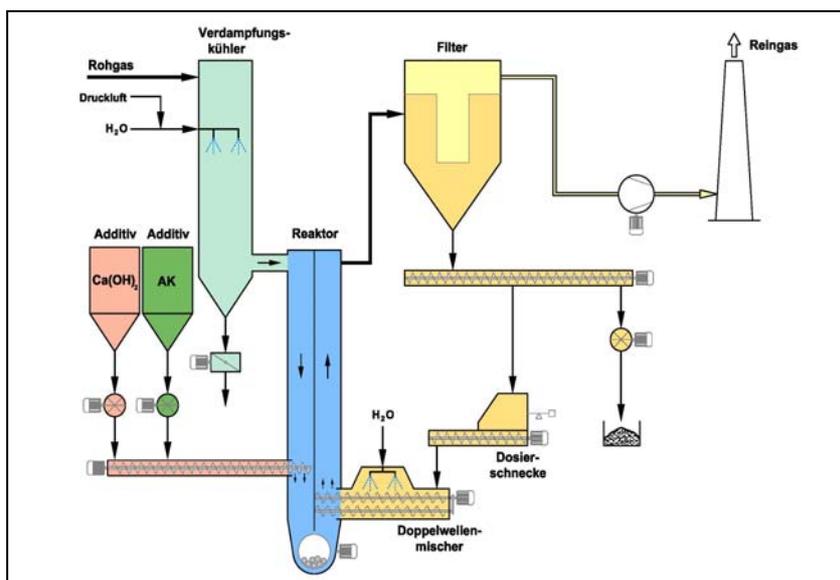


Abb. 1: Chemisorption mit Gas- und Partikelkonditionierung

Der Verdampfungskühler (Gaskonditionierung) hat die Aufgabe, die Reaktionstemperatur optimal einzustellen verbunden mit einer Anhebung der absoluten und relativen Feuchte zur Optimierung der Abscheideleistung und der Additivmittelausnutzung. Da insbesondere bei EBS-Verbrennungen häufig die Gasfeuchte bedingt durch die Zusammensetzung und Vorbehandlung des Brennstoffes gegenüber zum Beispiel Hausmüllverbrennungen niedriger ist, kommt der separaten Einstellmöglichkeit der optimalen Gastemperatur besondere Bedeutung zu.

Die Schadgassorption und Abscheidung aller relevanten Komponenten erfolgt in der Reaktor – Filterkombination mit Ca(OH)₂-Zugabe und vielfacher Partikelrückführung einschließlich Konditionierung des Rezikulates.

Als Aufgaben dieser Stufe sind zu nennen:

- Schaffung guter Reaktionsbedingungen durch Partikelrezirkulation bis zu $n \times 100 \text{ g/m}^3$ i.N.
- Verbesserung insbesondere der SO₂-Abscheidung durch Anfeuchtung des Rezikulates
- Weitere, wenn auch geringe Absenkung der Gastemperatur

Die Leistungsfähigkeit des vorbeschriebenen Basisverfahrens zur Einhaltung der Grenzwerte entsprechend 17. BImSchV bei Schadgasgehalten von HCl bis zu ca. 2.000 mg/m³ i. N. tr. und SO₂ bis zu 1.000 mg/m³ i. N. tr. demonstriert die Anlage im MHKW Ludwigshafen (Abbildung 2).

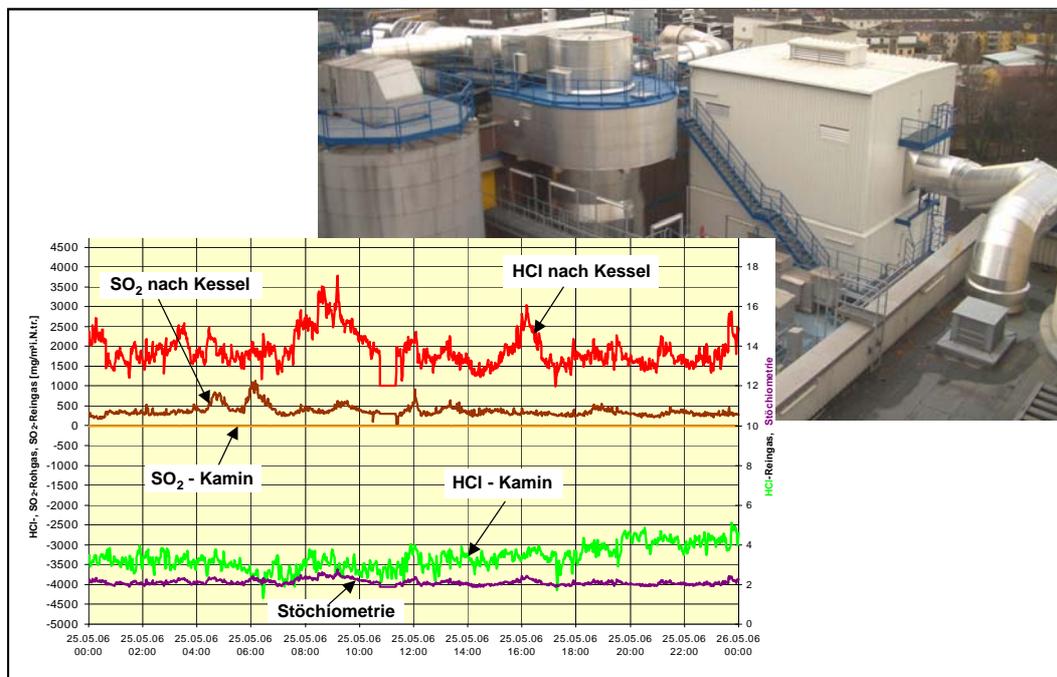


Abb. 2: Konditionierte Trockensorption im MHKW Ludwigshafen

Die im Jahre 2004 installierte konditioniert trockene Gasreinigung ersetzte ein deutlich komplexeres nasses Verfahren, bestehend aus Sprühtrockner, Elektrofilter, mehrstufigen Wäscher und Aerosolabscheider (Abbildung 3).

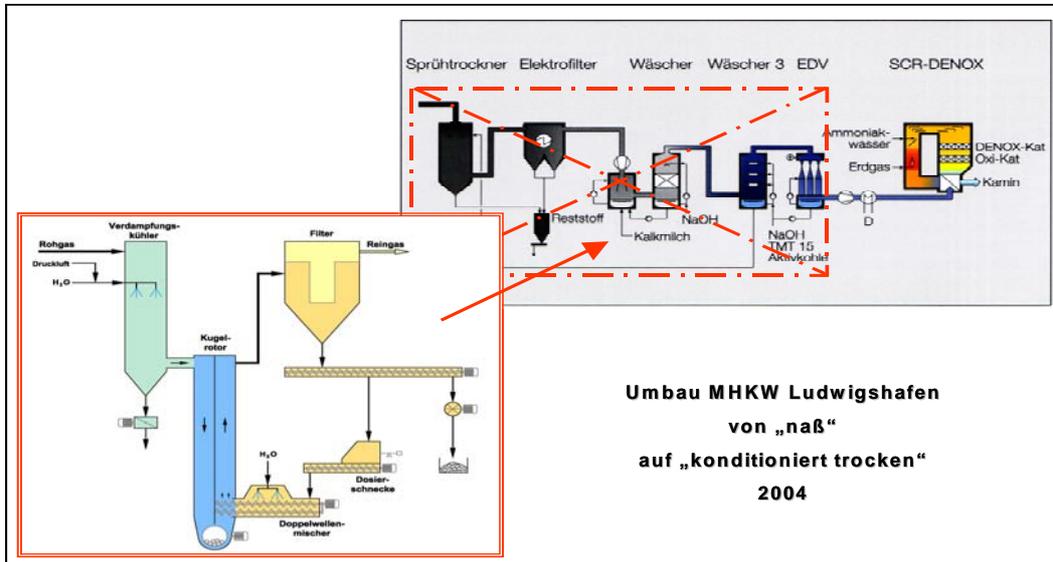


Abb. 3: Umbau MHKW Ludwigshafen von „nass“ auf „konditioniert trocken“

Bis zum Jahre 2008 wurde parallel im MHKW Ludwigshafen eine weitere nasse Rauchgasreinigung bis zu deren Umbau im Jahre 2008 betrieben, so dass ein direkter Vergleich beider installierter Verfahren möglich war. Abbildung 4 zeigt die Mittelwerte des Jahres 2005 für ausgewählte Stoffe.

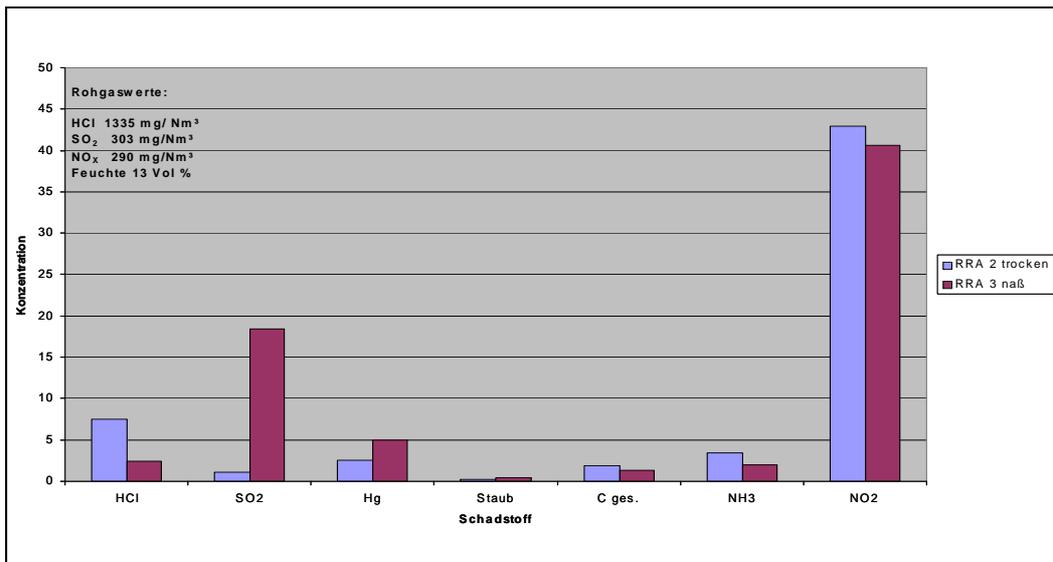


Abb. 4: Vergleich der Gasreinigungen „nass“ und „konditioniert trocken“ (2005)

Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass das konditioniert trockene Verfahren gegenüber dem komplexeren nassen System gleichwertig ist. Unterschiede gibt es lediglich in der Führungsgröße für die Abscheidung der sauren Schadgaskomponenten. Für den Wäscher ist SO₂ die Führungsgröße, für die konditionierte Trockensorption HCl.

Die hohe SO_x-Abscheideleistung verbunden mit einer nahezu 100 %igen SO₃-Sorption durch das konditioniert trockene Verfahren ermöglicht es, dass die Betriebstemperatur der nachgeschalteten SCR-Anlage von 300° C auf 230° C abgesenkt werden konnte.

Ein zusätzlicher Vorteil zur Einsparung von Energiekosten ist die höhere Gastemperatur vor der SCR-Stufe von ca. 140° C.

Ergänzend sei angemerkt, dass ein großer Vorteil der konditionierten Trockensorption gegenüber der Sprühsorption in der besseren Abscheideleistung für SO₂ liegt. Dies hat insbesondere bei der Nachschaltung von SCR-Anlagen Bedeutung.

2.2 Gestufte Additivzugabe

Bei steigenden Rohgaswerten für HCl und SO₂ muss bei dem Basisverfahren der konditionierten Trockensorption ohne ergänzende Maßnahmen die Stöchiometrie zur gesicherten Einhaltung der Emissionsgrenzwerte teilweise deutlich über einen üblichen Basiswert von 2 angehoben werden. Bei steigenden Rohgaswerten ist es daher empfehlenswert, das Additiv gestuft zuzugeben und damit den Reaktionsraum des Verdampfungskühlers/Sprühabsorbers im Bedarfsfall ergänzend zu nutzen. Abbildung 5 zeigt hierzu verschiedene Verfahrensvarianten. Bei allen Konzepten wird die Hauptmenge an Additiv im Nominalfall in den Reaktor nach Verdampfungskühler aufgegeben. Die Zugabe von Additiv vor oder im Verdampfungskühler/Sprühabsorber dient vornehmlich dem Korrosionsschutz sowie dem Glätten von Schadgasspitzen.

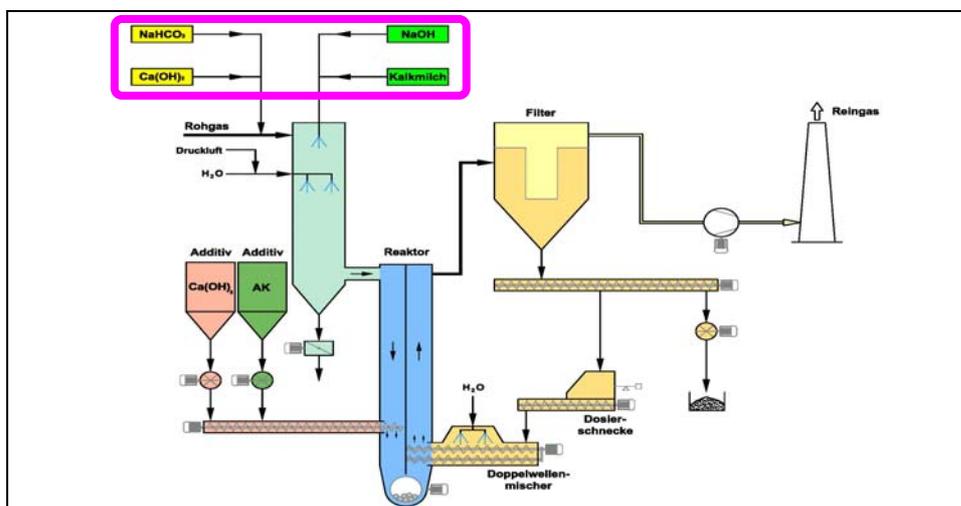


Abb. 5: konditionierte Trockensorption mit gestufter Additivmittelzugabe

Das Abscheidepotential zeigt beispielhaft die in Abbildung 6 dargestellte Gasreinigung hinter einer EBS-Verbrennung. Die Additivzugabe erfolgt hier gestuft in form von Kalkmilch im Sprühabsorber und als Ca(OH)₂ im Reaktor der konditionierten Trockensorption. Bei durchschnittlichen Rohgaswerten für HCl von 1.800 bis 2.500 mg/m³ i. N. sowie 1.000 bis 1.500 mg/m³ i. N. für SO₂ verbunden mit deutlich höheren Rohgas-Peaks für beide Schadgase werden die Grenzwerte der 17. BImSchV bei vertretbarem Additivmitteleinsatz gesichert unterschritten.

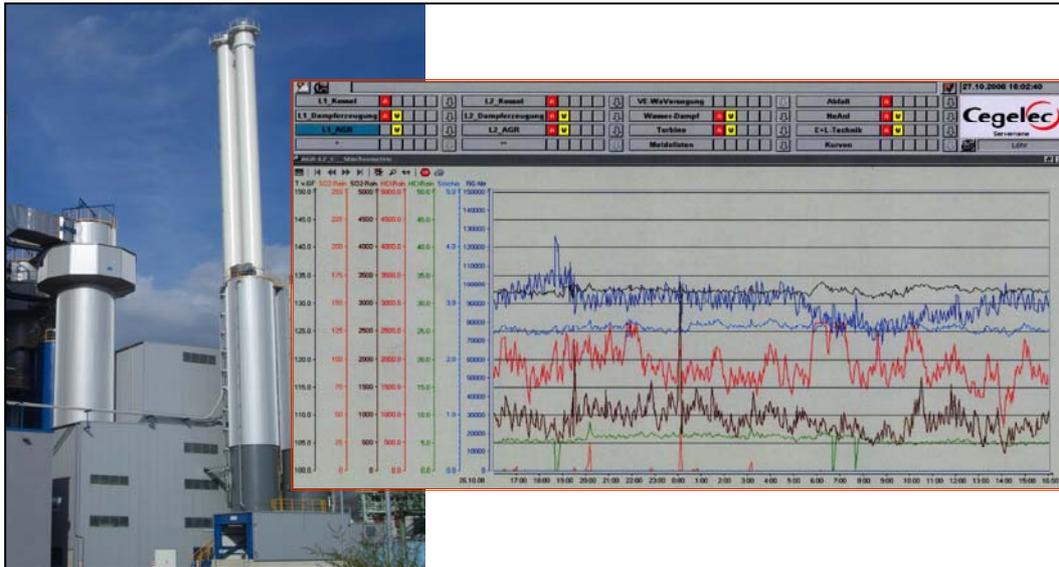


Abb. 6: Gasreinigung mit gestufter Additivmittelzugabe hinter EBS-Verbrennung

2.3 Mehrstufige konditionierte Trockensorption

Sofern die Anforderungen an die Abscheidung wachsen, zum Beispiel in Bezug auf dauerhaft höhere Chlor- und/oder Schwefelgehalte im Brennstoff bzw. bei der Forderung nach Emissionsgrenzwerten, zum Beispiel entsprechend 50 % der 17. BImSchV-Werte, steigt der Additivmittelverbrauch der bisher vorgestellten Verfahren überproportional an. Zur Lösung solcher Aufgabenstellungen sind alternative Sorptionsverfahren in Erwägung zu ziehen. Eine nach Ansicht des Autors gut geeignete Verfahrensvariante für diese Anwendungsfälle ist die zweistufige konditionierte Trockensorption mit Additivmittelführung im Gegenstrom. Betriebserfahrungen mit diesem Verfahren liegen im Hause LÜHR FILTER seit vielen Jahren unter anderem auch für thermische Reststoffentsorgungsanlagen vor. In Abbildung 7 ist als Beispiel die Gasreinigung der Dampfzentrale Weener dargestellt. Die Anlage ist in Bezug auf HCl- und SO_x-Abscheidung dreistufig ausgeführt.

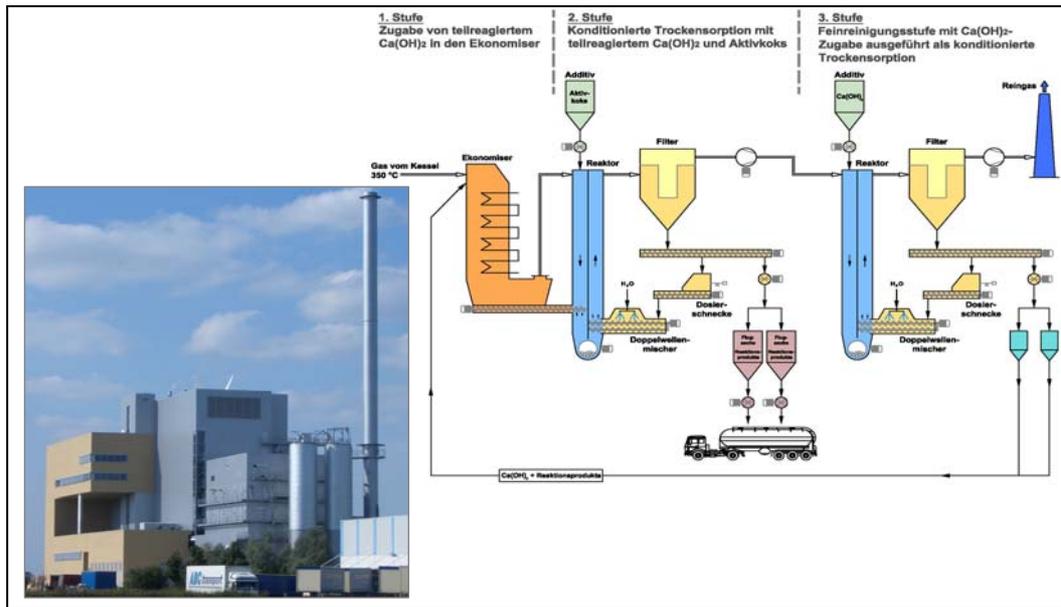


Abb. 7: Verfahrensschema Dampfzentrale Weener/ PROKON NORD

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Additivmittelführung im Gegenstrom. In der Feinreinigungsstufe werden aufgrund der Vorabscheidung saurer Schadgas-komponenten in der ersten Filterstufe und im vorgeschalteten Economizer deutlich höhere Stöchiometrien erreicht als die sich ergebende Summenstöchiometrie (Abbildung 8).

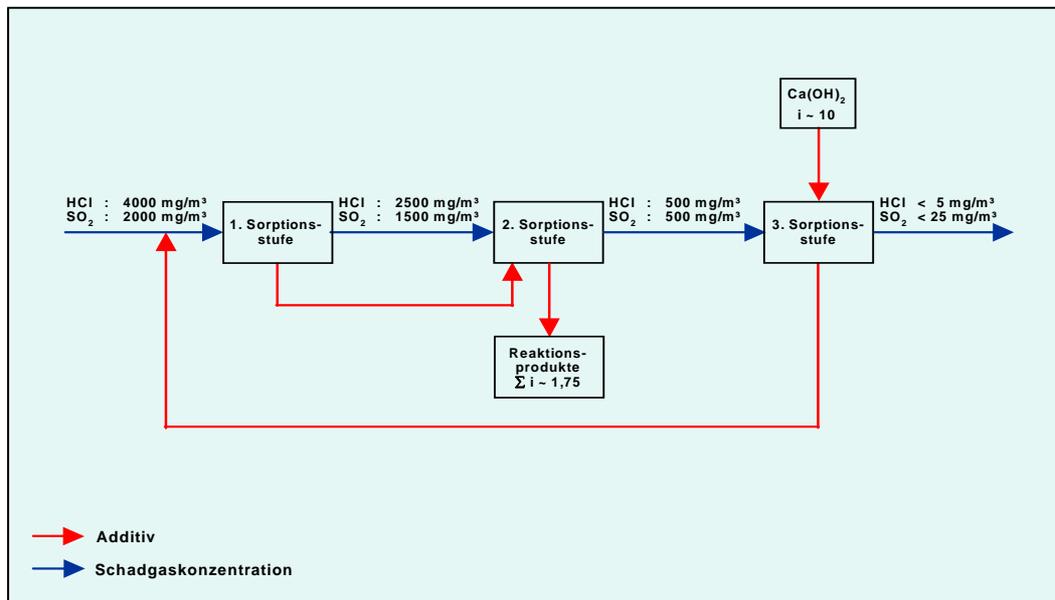


Abb. 8: Stöchiometrie Feinreinigungsstufe und Summenstöchiometrie

Die Additivmittelausnutzung wird auch bei hohen Eingangskonzentrationen und reduzierten Emissionsgrenzwerten im Wesentlichen bestimmt durch die für das Produkthandling maximal zulässige Chloridkonzentration im Restprodukt.

3 Konzepte für niedrige Emissionsgrenzwerte unter Berücksichtigung von NO_x

3.1 SNCR mit NH₃-Abscheidung

Betriebsergebnisse an modernen Verbrennungsanlagen mit SNCR-Verfahren zur NO_x-Reduktion haben gezeigt, dass in den meisten Fällen die gesicherte Einhaltung des verschärften NO_x-Grenzwertes von 100 mg/m³ möglich ist. Auch bei geforderten niedrigeren NO_x-Emissionsgrenzwerten muss nicht zwangsläufig ein Katalysator zum Einsatz kommen. Hier kann ebenfalls ein SNCR-Verfahren verwendet werden. Allerdings muss dann wenn notwendig eine weitere Abscheidestufe für NH₃ in Abhängigkeit des max. zulässigen NH₃-Schlupfes in das Konzept integriert werden.

Abbildung 9 zeigt beispielhaft eine Gasreinigung hinter einer zirkulierenden Wirbelschichtanlage zur Biomasse-Verbrennung in den Niederlanden. Zur Einhaltung des geforderten NO_x-Grenzwertes von 70 mg/m³ wurde vom Kesselbauer eine SNCR-Anlage installiert. Der NH₃-Schlupf nach Kessel ist auf max. 15 mg/m³ begrenzt. Ergänzend sind in Abbildung 9 tabellarisch die geforderten Emissionsgrenzwerte, die mit der nachgeschalteten Gasreinigung einzuhalten sind, aufgeführt. Für diese Gasreinigung wurde folgendes Konzept gewählt:

- Zyklone zur getrennten Flugascheabscheidung
- Konditionierte Trockensorption bei ca. 150° C
- Wärmetauscher zur Kühlung der Gase auf ca. 100° C
- Nasselektrofilter mit integrierter saurer und basischer Stufe



Emissionsgrenzwerte		TMW	HMW	JMW
Partikel Gehalt, gesamt	mg/m ³ i. N. tr.	3	15	1
HCl Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.	5	60	3
HF Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.	0,5	4	0,2
SO ₂ Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.	30	200	10
NH ₃ Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.	5		5
Hg Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.	0,03		0,005
Cd Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.			0,005
TI Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.			0,005
Cd und TI Gehalt	mg/m ³ i. N. tr.	0,05 ¹⁾		0,01
Sb - Sn ²⁾ Gehalt, gesamt	mg/m ³ i. N. tr.	0,25 ¹⁾		0,05
Dioxin/Furan Gehalt TEQ	ng/m ³ i. N. tr.	0,05 ¹⁾		0,02

¹⁾ Mittelwert über die Probenahmezeit
²⁾ Summe Sb - Sn : Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V + Sn

• Volumenstrom :
 105.000 m³/h i. N. f.

Abb. 9: Gasreinigung Biomasseverbrennung HVC, Alkmaar/ Niederlande

Dieses Konzept bietet neben einer integrierten NH₃-Abscheidung auch die gesicherte Einhaltung extrem niedriger Emissionswerte auf kostengünstige Weise.

Den Aufbau dieser Anlage zeigt das aus dem Prozessleitsystem entnommene Schema in Abbildung 10. Die der konditionierten Trockensorption nachgeschaltete nasse Stufe sorgt für eine gesicherte Unterschreitung aller geforderten Emissionsgrenzwerte.

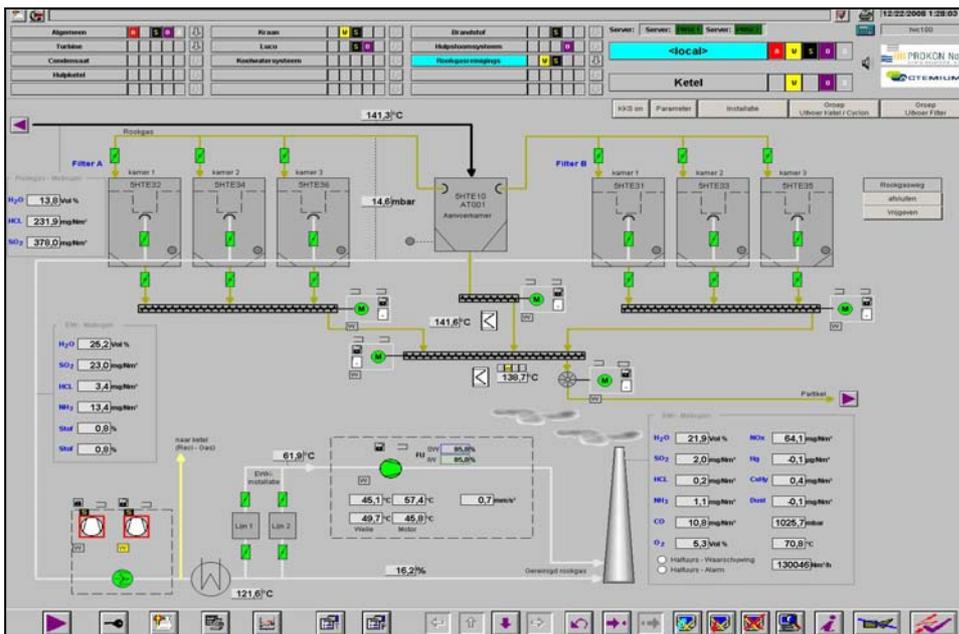


Abb. 10: Schemadarstellung Gasreinigung Biomasseverbrennung HVC, Alkmaar/ Niederlande

Die NH₃-Abscheidung erfolgt in der dem Nasselektrofilter vorgeschalteten sauren Waschstufe (Abbildung 11). Der pH-Wert in dieser Stufe ist eingestellt auf ca. 5,6. Zur Sicherstellung einer ausreichenden SO₂-Abscheidung wurde für die zweite Waschstufe ein pH-Wert von 6,1 gewählt.

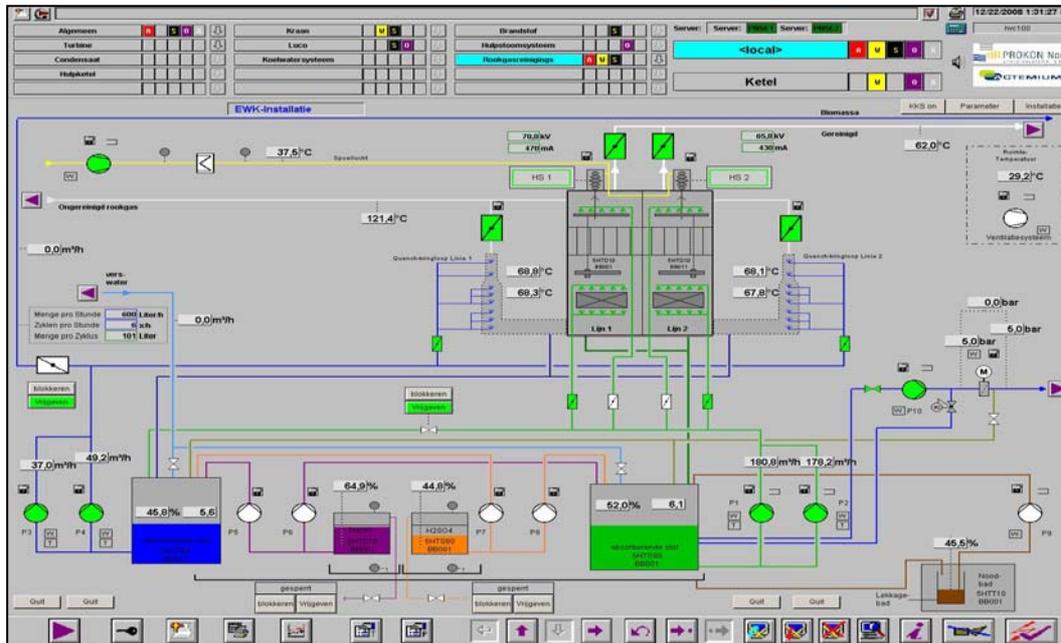


Abb. 11: Schemadarstellung Nasselektrofilter mit integrierter zweistufiger Wäsche

Das Abwasser aus der basischen Waschstufe wird über die Anfeuchtmischer in der konditionierten Trockensorption eingesetzt. Das NH₃-beladene Wasser aus der sauren Stufe (max. ca. 0,5 m³/h) wird einer zentralen Wasseraufbereitung des Standortes zugeführt.

3.2 Integration eines Katalysators in das Gesamtkonzept

Für die Integration eines Katalysators in ein Gesamtsystem gibt es viele unterschiedliche Konzepte. Fast all diesen Konzepten liegt das Bestreben zugrunde, die Betriebstemperatur des Katalysators auf max. ca. 240° C zu begrenzen. Hierbei muss in jedem Fall der Katalysator vor Vergiftung durch entsprechend vorgeschaltete Reinigungsstufen geschützt werden. Katalysatorgifte und deren max. zulässige Konzentrationen sind in Abbildung 12 aufgeführt. Darüber hinaus muss für eine ausreichende SO₂-Abscheidung Sorge getragen werden, um Probleme durch Ablagerung von (NH₄)₂SO₄ zu vermeiden. Die max. zulässige SO₂-Konzentration liegt für eine Betriebstemperatur von 240° C in der Größenordnung von max. 25 mg/m³. Bis zu SO₂-Gehalten im Abgas nach Kessel von 1.000 mg/m³ und länger andauernden Spitzen bis max. 1.500 mg/m³ kann dies durch vorgeschaltete einstufige, trockene Verfahren unter Verwendung von NaHCO₃ oder konditioniert

trockene Verfahren mit Ca(OH)₂ und Wärmeschiebung wirtschaftlich realisiert werden. Sollte eine entsprechende rohgasseitige Begrenzung der genannten SO₂-Konzentrationen nicht zu möglich sein, muss entweder durch eine mehrstufige Anlagentechnik die gesicherte Einhaltung der zulässigen max. SO₂-Konzentrationen gewährleistet oder alternativ die Betriebstemperatur des Katalysators angehoben werden.

Das Verfahrenskonzept bei Integration eines Katalysators in die Rauchgasreinigung muss bezogen auf die Schwerpunkte und Randbedingungen der jeweiligen Aufgabenstellung ausgewählt werden. Die Vor- und Nachteile von Ca-basierten und Na-basierten Verfahren sind projektabhängig vergleichend zu bewerten. Bei Verwendung von NaHCO₃ ist zu prüfen, inwieweit eine weitere Verfahrensstufe zur Abscheidung von Dioxinen/ Furanen und Quecksilber bzw. Quecksilberverbindungen sowie weiteren Schwermetallen bei niedrigen Temperaturen dem Katalysator nachzuschalten ist.

Alkalimetalle	mg/m ³ i. N. f.	max. 5
Erdalkalimetalle	mg/m ³ i. N. f.	max. 1
Chlorwasserstoff, Chloride	mg/m ³ i. N. f.	max. 100
Flußsäure, Fluoride	mg/m ³ i. N. f.	max. 1
P ₂ O ₅ , Phosphor - Organika, As, As - Verbindungen, Si - Organika, Si - Halogenide	mg/m ³ i. N. f.	max. 0,005
Pb + Zn	mg/m ³ i. N. f.	max. 0,1
Hg + Cd	mg/m ³ i. N. f.	max. 0,1

[Quelle : Argillon]

Abb. 12: Katalysatorgifte

Abbildungen 13 und 14 zeigen ein Beispiel für die Integration eines Katalysators in die Gasreinigung hinter einer EBS-Verbrennung. Das Projekt befindet sich derzeit in der Realisierung. Vorgabe für die Konzeptfindung war die Einhaltung der halben 17. BImSchV-Werte. Für NO_x wurde ein Emissionsgrenzwert von 70 mg/m³ i. N. tr. festgelegt bei einem max. NH₃-Schlupf von 5 ppm. Weitere Vorgabe war, dass jeweils eine Abscheidestufe für Quecksilberverbindungen dem Katalysator vor- und nachgeschaltet wird.

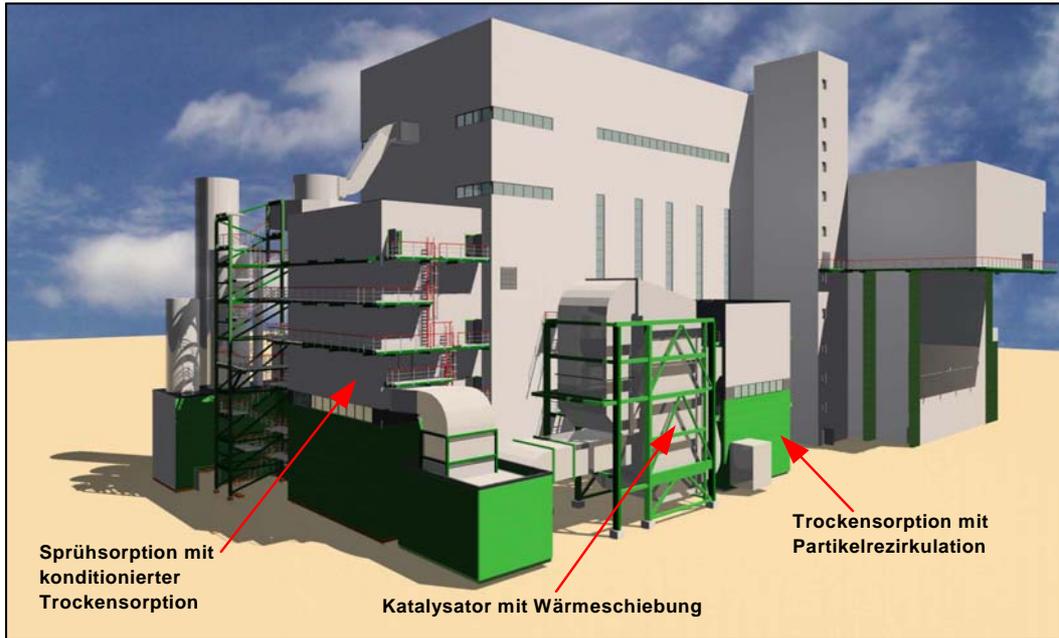


Abb. 13: Gasreinigung mit integriertem Katalysator hinter EBS-Verbrennung

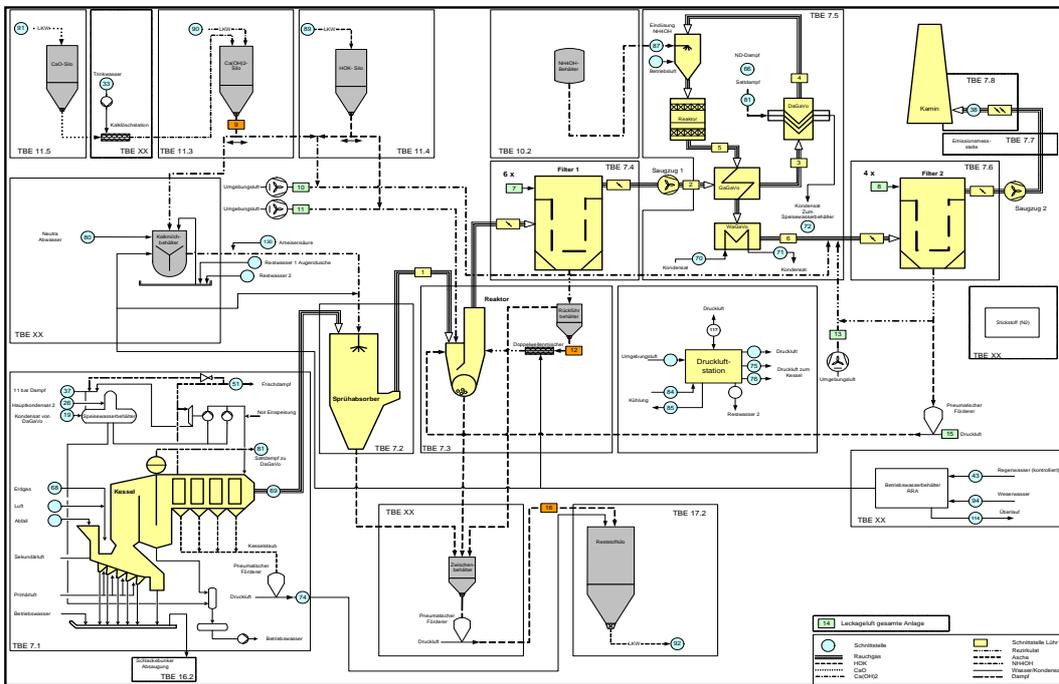


Abb. 14: Anlagenschema Gasreinigung mit integriertem Katalysator

Das gewählte Konzept besteht im Wesentlichen aus folgenden Stufen:

- Kombination Sprühabsorber und konditionierte Trockensorption als erste Sorptionsstufe
- Katalysator mit GaGaVo, DaGaVo sowie WaGaVo zur Wärmerückgewinnung
- Trockensorptionsstufe mit Reaktor und Partikelrezirkulation als zweite Filterstufe
- Gegenstromprinzip für Aktivkoks und eine Teilmenge an Ca(OH)₂
- Erzeugung des Ca(OH)₂ aus CaO in einem Trockenlöscher

Im Falle von Hg-Peaks kann zusätzlich Frisch-Aktivkoks in die erste Stufe parallel zur zweiten Filterstufe dosiert werden.

Als wesentliche Vorteile des gewählten Konzeptes sind zu nennen:

- Verwendung von CaO als kostengünstiges Additiv, für die Abscheidung der sauren Schadgaskomponenten sind keine weiteren Additive notwendig
- Gute Schwermetallabscheidung durch eine niedrige Gastemperatur von ca. 140° C in der ersten Stufe
- Zweistufige Abscheidung für Quecksilber und Quecksilber-Verbindungen sowie Dioxine/ Furane und alle weiteren Schwermetalle
- Aktivkoksführung im Gegenstrom
- Gestufte Additivzugabe bereits in der ersten Sorptionsstufe

Den Vorteilen dieser Variante steht als Nachteil die niedrige Eintrittstemperatur in die SCR-Anlage nach erster Sorptionsstufe gegenüber. Den Temperaturverlauf in der SCR-Stufe ist schematisch in Abbildung 15 dargestellt. Zur Aufheizung von ca. 212° C auf ca. 243° C ist ein DaGaVo notwendig. Durch den nachgeschalteten WaGaVo wird die Wärme zwar zurück gewonnen, allerdings auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau.

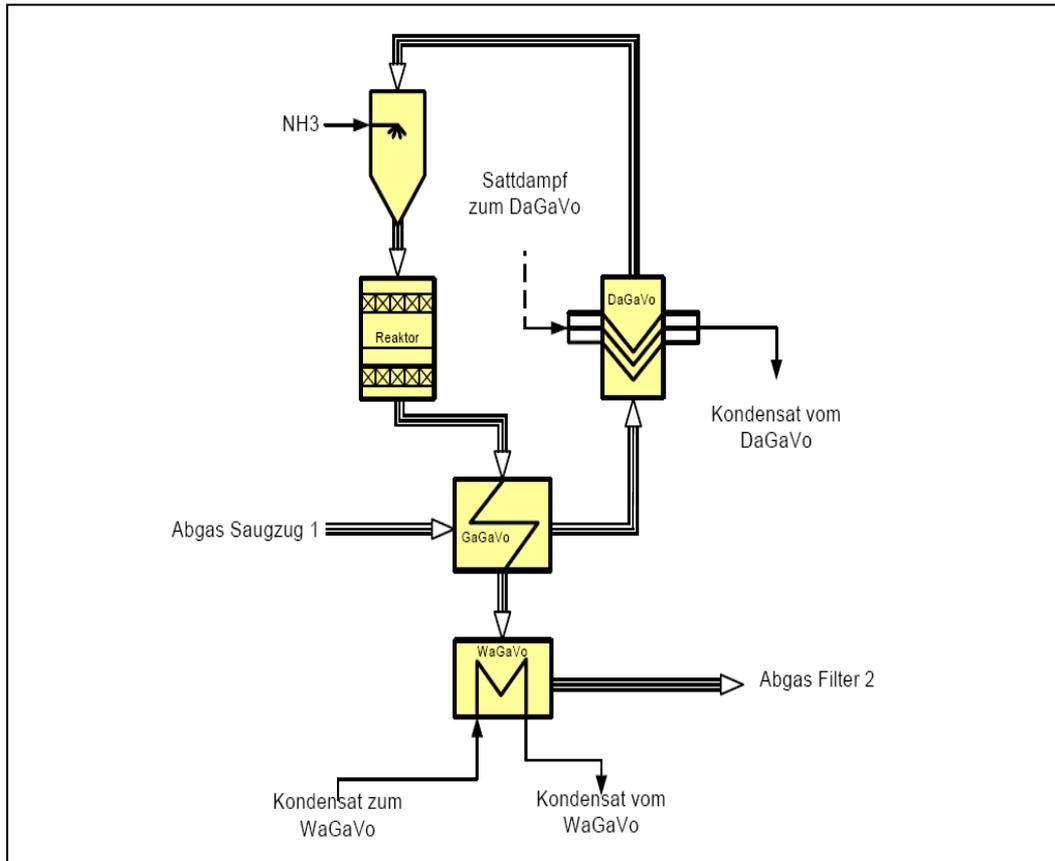


Abb. 15: Schema Wärmeschiebung um den Katalysator

4 Verfahrensauswahl

Neben der konditionierten Trockensorption in Verbindung mit den vorgestellten Konzeptvarianten gibt es selbstverständlich eine Vielzahl anderer Verfahren zur Gasreinigung hinter Verbrennungsanlagen für Müll, EBS und andere Stoffe. Als Beispiel sei die Trockensorption auf Basis von NaHCO₃ genannt.

Allerdings hat nach Einschätzung des Autors in der Projektierung von Neuanlagen zur Gasreinigung hinter EBS-Verbrennungen in den letzten Jahren in Deutschland die konditionierte Trockensorption häufig in Verbindung mit gestufter Additivmittelzugabe oder auch mehrstufigen Anlagen eine herausragende Stellung eingenommen und sich bei vielen Projekten durchgesetzt. Durch die jeweiligen Anforderungen und Rahmenbedingungen der einzelnen Aufgabenstellungen ist es dabei erforderlich, die Basisvariante projektbezogen durch ergänzende Maßnahmen oder auch zusätzliche Abscheidestufen anzupassen.

Jede Aufgabenstellung muss individuell betrachtet werden. Als Auswahlkriterien für die Bewertung sind zu nennen:

- Geforderte Abscheidegrade (Nominal- und Maximalwerte sowie Peaks)
- Emissionsgrenzwerte
- Investitionskosten
- Betriebskosten wie Additivversorgung und –entsorgung sowie Energiekosten für Strom und Druckluft
- Kosten für Wartung und Instandhaltung
- Anlagenverfügbarkeit und Betriebssicherheit
- Teillastverhalten
- Flexibilität in Bezug auf sich ändernde Rohgaswerte, Emissionsgrenzwerte und spezifische Betriebskosten
- Energieeffizienz



Enzer Str. 26
31655 Stadthagen
DEUTSCHLAND

Tel.: +49 (0) 5721 708 - 200
Fax: +49 (0) 5721 708 - 154
E-Mail: info@luehr-filter.de

Internet: www.luehr-filter.de