

SO_{200+} : Abscheidung saurer Schadgase mit Kalkhydrat bei Temperaturen $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$

P. Quicker; T. Horst; F. Ohnemüller



Autor:

Thomas Horst, M.Sc.

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe, RWTH Aachen

Lektorat:

Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe, RWTH Aachen

Dr. Frank Ohnemüller

Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e. V.

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 18674 N SO200+: Abscheidung saurer Schadgase mit Kalkhydrat bei Temperaturen >200 °C

Forschungsvereinigung:

Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.
Annastr. 67-71
50968 Köln



Forschungseinrichtung 1:

Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.
Annastraße 67-71
50968 Köln



Forschungseinrichtung 2:

RWTH Aachen University
Lehr- und Forschungsgebiet Technologie
der Energierohstoffe (TEER)
Wüllnerstraße 2
52062 Aachen



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen
- auch auszugsweise - nur mit Genehmigung der
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das Forschungsvorhaben wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF-Nr.18674 N) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) e. V. aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

SO200+
Sauergasabscheidung mit
Kalkhydrat im Temperaturbereich 200-500 °C

Abschlussbericht für das

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)
über die
AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
„Otto von Guericke“ e.V.
Bayenthalgürtel 23
50968 Köln

Erstellt durch die

RWTH Aachen University
Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe (TEER)
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker

und die

Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.
Annastraße 67-71
50968 Köln

Aachen, Dezember 2020

Förderprojekt

SO200+

Abscheidung saurer Schadgase mit Kalkhydrat bei Temperaturen $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$

IGF-Vorhaben Nr. 18674 N

Förderträger

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)

Förderung im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen

„Otto von Guericke“ e.V.

Bayenthalgürtel 23

50968 Köln

Förderlaufzeit/Berichtszeitraum

01.09.2016 - 29.02.2020

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Durchführung

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe (TEER)
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker

Thomas Horst, M.Sc.

Matthias Schnell, M.Sc.

Lukas Schenke, M.Sc.

Dipl.-Chem. Marco Limburg

Julia Streitz, M.Sc.

Wüllnerstraße 2

52062 Aachen

Tel: 0241/80-95705

Fax: 0241/80-92624

info@teer.rwth-aachen.de

www.teer.rwth-aachen.de



Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

Annastraße 67-71

50968 Köln

Tel: 0221/93467442

Fax: 0221/93467410

frank.ohnemueller@kalk.de

www.kalk.de



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
1 Projektziele und -aufgaben	7
1.1 Aufgabenstellung und Vorgehen.....	8
2 Stand des Wissens	9
2.1 Natrium-Sorbentien	9
2.2 Calcium-Sorbentien.....	10
2.3 Einsatz von Kalkhydrat im Temperaturbereich 200-500 °C	12
3 Laboruntersuchungen.....	13
3.1 Charakterisierung der Einsatzstoffe	13
3.1.1 Kalkhydrate	13
3.1.2 Flugstaub	16
3.2 Untersuchung der Dehydratisierung von Kalkhydrat.....	19
3.2.1 Thermogravimetrie	20
3.2.2 Erhitzungsmikroskopie	24
3.2.3 BET-Oberfläche.....	25
3.2.4 Rasterelektronenmikroskop	26
3.3 Untersuchung der Karbonatisierung von Kalkhydrat.....	27
3.3.1 Thermogravimetrie	28
3.3.2 Erhitzungsmikroskopie	31
3.3.3 BET-Oberfläche.....	32
3.3.4 Rasterelektronenmikroskop.....	32
4 Technikumsuntersuchungen	34
4.1 Versuchsanlage	34
4.1.1 Gaskonditionierung	35
4.1.2 Wirbelschichtreaktor.....	38
4.1.3 Kühlung und Gewebefilter	39
4.1.4 Regelung und Messwerterfassung	40
4.2 Methodik	42
4.2.1 Versuchsablauf	42
4.2.2 Auswertung	44
4.3 Ergebnisse	45
4.3.1 Einfluss der Temperatur	45
4.3.2 Einfluss der Kalkhydrateigenschaften	49
4.3.3 Einfluss der SO ₂ -Konzentration	53
4.3.4 Einfluss der HCl-Konzentration	55

4.3.5	Einfluss der gleichzeitigen SO ₂ -/HCl-Abscheidung	57
4.3.6	Einfluss der H ₂ O-Konzentration.....	60
4.3.7	Einfluss der CO ₂ -Konzentration	63
4.3.8	Einfluss der CO-Konzentration	71
4.3.9	Einfluss der NO-Konzentration.....	71
4.3.10	Einfluss der NH ₃ -Konzentration.....	74
4.3.11	Einfluss von Flugstäuben.....	74
5	Großtechnische Untersuchungen in der MKVA Krefeld	78
5.1	Versuchsanlage	79
5.2	Methodik.....	84
5.2.1	Messmethodik.....	84
5.2.2	Versuchsablauf.....	85
5.2.3	Anlagenbetrieb.....	86
5.2.4	Auswertung	87
5.3	Ergebnisse	88
5.3.1	Charakterisierung der Rohgase	88
5.3.2	Abscheidung von HCl und SO ₂	90
5.3.3	Einfluss der Temperatur	92
5.3.4	Einfluss der BET-Oberfläche	94
5.3.5	Einfluss der Stöchiometrie	95
5.3.6	Einfluss der Rauchgaszusammensetzung.....	96
6	Großtechnische Untersuchungen im EBS-Kraftwerk Weener	97
6.1	Rauchgasreinigungsanlage.....	98
6.1.1	Stufe 1: Economizer	100
6.1.2	Stufe 2: Umlenkreaktor 1 und Filter 1.....	102
6.1.3	Stufe 3: Umlenkreaktor 2 und Filter 2.....	103
6.2	Methodik.....	105
6.2.1	Messung der Gaszusammensetzung.....	105
6.2.2	Staub- und Partikelmessungen	107
6.2.3	Reststoffprobenahme	108
6.2.4	Erfassung weiterer Betriebsgrößen.....	110
6.2.5	Datenkorrektur und Auswertung.....	110
6.2.6	Massenbilanzierung	111
6.2.7	Versuchsdauer und -ablauf	113
6.3	Ergebnisse	114
6.3.1	Charakterisierung des Anlagenbetriebs	114
6.3.2	Sauergasabscheidung.....	117
6.3.3	Feststoffanalytik.....	122

7	Zusammenfassung und Bewertung	125
8	Verwendung der Zuwendung.....	128
	8.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	128
9	Ergebnistransfer	129
	9.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen der erzielten Ergebnisse für KMU.....	129
	9.2 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	130
	9.3 Umsetzung des Transferkonzepts	130
	Abbildungsverzeichnis	132
	Tabellenverzeichnis	137
	Literaturverzeichnis	138

1 Projektziele und -aufgaben

Zur Abscheidung der sauren Schadgase SO_2/SO_3 , HCl und HF aus den Verbrennungsgasen von Kraftwerken kommen derzeit je nach Art des thermischen Kraftwerks – Braun- und Steinkohlekraftwerk, Biomasseheizkraftwerk, Müllverbrennungsanlage (MVA) – und in Zementwerken unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Die Abscheidung mit Kalk (Kalkstein, Branntkalk oder Kalkhydrat) oder Natriumhydrogencarbonat findet bei Temperaturen unter $200\text{ }^\circ\text{C}$ mit (konditionierten) Trockensorptionsverfahren, durch Nasswäsche oder bei hohen Temperaturen direkt im Verbrennungsraum statt (Trockenadditivverfahren, TAV) [1, 2]. Weil der positive Einfluss der Gasfeuchte auf die Abscheidung mit ansteigender Temperatur abnimmt, wurden bei MVA optimale Betriebsbedingungen für Kalkadditive bei $130\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt [3, 4, 5].

Die Trockensorption mit Natriumhydrogencarbonat arbeitet bei Temperaturen von $> 180\text{ }^\circ\text{C}$ und wird von der Rauchgasfeuchte nicht beeinflusst [3]. Verfahrenstechnisch bedeutet die höhere Prozesstemperatur einen geringeren Energieaufwand zur Wiederaufheizung auf die nötige Betriebstemperatur zur Entstickung im SCR-Katalysator, der bei Müllverbrennungsanlagen meist der Entschwefelung nachgeschaltet ist. Im Temperaturbereich von $200\text{ }^\circ\text{C}$ bis ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$ sind technisch erprobte Verfahren zur Abscheidung von sauren Gasen unter Einsatz von kalkstämmigen Sorbentien in Müllverbrennungsanlagen nicht Stand der Technik. Tastversuche, welche an der EVI Abfallverwertung BV & Co. KG in Laar durch die Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel (FG) in Zusammenarbeit mit der Firma Märker Kalk durchgeführt wurden, zeigten, dass Kalkhydrat auch bei Temperaturen über $200\text{ }^\circ\text{C}$ sehr gute Abscheideleistungen bei sauren Schadgasen aufweist. Deshalb wurde vom Arbeitskreis Luftreinhaltung des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie eine Literaturstudie zur SO_2 -Abscheidung beauftragt. Diese bestätigte die Tastversuche. Die Ergebnisse deuteten auf ein Abscheidemaximum zwischen 300 und $400\text{ }^\circ\text{C}$ hin [6]. Die höhere Abscheideeffizienz wird in der Literatur mit der Dehydratisierung des Kalkhydrates in Verbindung gebracht [7, 8, 9, 10]. Analog zur SO_2 -Abscheidung sollte sich auch die Abscheideleistung der anderen sauren Schadgase verbessern. Besonders im Hinblick auf HCl ist dies von großer Bedeutung, da die HCl -Rohgaskonzentration in Müllverbrennungsanlagen meist höher ist als die des SO_2 [3].

Im Projekt „SO200+“ wurde der Einsatz von Kalkhydrat im Temperaturbereich $200\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ zur Sauergasabscheidung insbesondere bei Anwendung in Müllverbrennungsanlagen anhand von Labor-, Technikums- und großtechnischen Versuchen eingehend untersucht. Die Ergebnisse sollen als Grundlage für die Bewertung der Eignung des Verfahrensansatzes dienen.

1.1 Aufgabenstellung und Vorgehen

Ziel des Vorhabens war die Erweiterung des effizient nutzbaren Temperaturbereiches von Kalkhydrat in Rauchgasreinigungsanlagen von MVA. Es wurde angestrebt, hierfür wesentliche Parameter zur Einschätzung der Eignung des Verfahrensansatzes zu identifizieren. Durch einfache und wenig kostenintensive Umbaumaßnahmen sollte so eine Umrüstung bestehender Anlagen auf Rauchgasreinigungssysteme mit Kalkhydrat bei höheren Temperaturen möglich werden. Durch eine Eindüsung von Kalkhydrat vor dem Economizer im Kessel von Feuerungsanlagen, würden sich die angestrebten höheren Abgasreinigungstemperaturen von 200-450 °C durch einen einfachen und unproblematischen Umbau realisieren lassen.

Zur Erreichung des Forschungsziels wurden in einem mehrstufigen Konzept Labor-, Technikums- sowie großtechnische Versuche durchgeführt. Über diesen Ansatz wurden sowohl relevante Grundlagen ergänzt sowie praxisrelevante Ergebnisse erzielt. Die Rahmenbedingungen orientierten sich dabei maßgeblich an Parametern aus der Verbrennung von Siedlungsabfällen.

In einem ersten Schritt wurde eine mobile Versuchsanlage im Technikumsmaßstab konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Kernkomponenten der Anlage sind ein Wirbelschichtreaktor und ein nachgeschalteter Gewebefilter. Im Technikumsbetrieb wurden über eine ebenfalls neu entwickelte und aufgebaute Gaskonditionierungsanlage synthetische Rauchgase gemischt und dem Reaktor neben den untersuchten Feststoffen Kalkhydrat und Flugstaub zugeführt. Parallel erfolgte im Labor die Charakterisierung von Ausgangsstoffen sowie die Untersuchung grundlegender physikalischer und chemischer Prozesse mittels chemischer Analytik, Thermogravimetrie und einfachen Laborversuchen.

Die großtechnischen Versuche erfolgten in der Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage (MKVA) Krefeld und dem Kraftwerk Weener, in welchem überwiegend sogenannter Ersatzbrennstoff (EBS) thermisch verwertet wird. Die mobile Technikumsanlage wurde in Krefeld an einen der Kessel gekoppelt und im Bypass mit echten Rauchgasen aus der Müllverbrennung betrieben. Im EBS-Kraftwerk Weener wurde der großtechnische Einsatz von Kalkhydrat zur Sauergasabscheidung vermessen und untersucht.

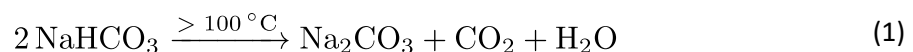
2 Stand des Wissens

Dieses Kapitel beinhaltet Passagen der Erstveröffentlichung: Horst, Thomas; Quicker, Peter: Untersuchungen zur Abscheidung saurer Schadgase mit Kalkhydrat bei Temperaturen > 200 °C. In: Energie aus Abfall, Bd. 17, S. 687–705.

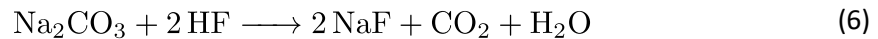
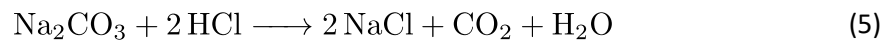
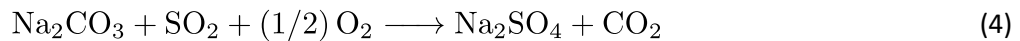
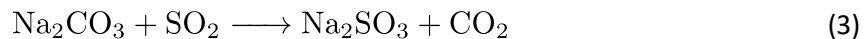
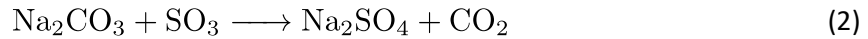
Bei der Verbrennung von Abfällen entstehen unter anderem die sauren Schadgase SO₂, SO₃, HCl und HF. Zur Minderung dieser Komponenten kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Gemein ist den Verfahrenswegen der Einsatz von Sorptionsmitteln, mit dem Ziel die (im wässrigen Medium) sauer reagierenden Komponenten in (neutrale) Salze zu überführen und als Feststoff vom Gasstrom abzutrennen [5]. Geeignet sind hierzu insbesondere calcium- sowie natriumbasierte Sorptionsmittel, welche pulverförmig bzw. feinkörnig in Form verschiedener Kalkprodukte (Kalkhydrat, Branntkalk, Kalkstein) sowie Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat eingesetzt werden können. Letztere werden ausschließlich in sogenannten Trockenverfahren genutzt, während kalkstämmige Sorbentien auch bzw. maßgeblich in sogenannten quasitrockenen bzw. konditionierten Verfahren zum Einsatz kommen (aus Relevanzgründen wird auf nasse Verfahren hier nicht eingegangen) [13].

2.1 Natrium-Sorbentien

Der Einsatz von natriumbasierten Sorbentien in MVA erfolgt in der Regel als Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) bei Temperaturen von 180-200 °C [4]. Nach unten limitiert ist die Einsatztemperatur hierbei durch die notwendige thermische Aktivierung des Sorbens, welche ab Temperaturen von ca. 100 °C beginnt und ab 140 °C in ausreichenden Geschwindigkeiten abläuft. Nach vorherigem Aufmahlen wird das Natriumhydrogencarbonat bei Kontakt mit den heißen Rauchgasen unter Abspaltung von CO₂ und H₂O zu Natriumcarbonat Na₂CO₃ umgesetzt, welches die eigentlich reaktive Komponente zur Abscheidung saurer Gaskomponenten darstellt (s. Gleichung 1) [14]. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C setzt die Erweichung des Stoffes ein, weshalb die Nutzung von NaHCO₃ bei höheren Temperaturen durch sinkende Reaktivität sowie eintretende fördertechnische Probleme eingeschränkt ist [14]. Die beschriebene Aktivierung führt zur Ausbildung hochporöser Strukturen. Somit steht der anschließenden Reaktion eine vergrößerte Oberfläche zur Verfügung. Eine möglichst vollständige Aktivierung des Natriumbicarbonats ist damit für den Abscheideerfolg wesentlich.



Na₂CO₃ reagiert mit SO₂ bzw. SO₃ unter erneuter Abspaltung von CO₂ im Wesentlichen zu Natriumsulfit (NaSO₃) und -sulfat (NaSO₄) [4]. Gleichermaßen entstehen Natriumchlorid sowie Natriumfluorid bei Reaktion mit gasförmigem HCl bzw. HF. Als Nebenprodukte fallen hierbei sowohl CO₂ als auch H₂O an. Natriumcarbonat ist gegenüber den relevanten sauren Schadgasen hochreaktiv. Erhöhte Schwefel- und Chlorkonzentrationen führen aber zu einer verminderten Abscheideleistung gegenüber HF [5]. Die wesentlichen Reaktionen sind in den Gleichungen 2-6 dargestellt.

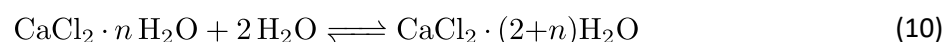
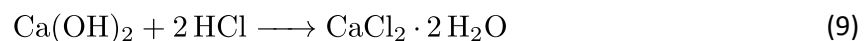
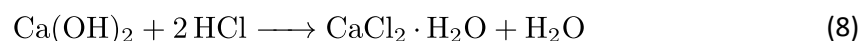
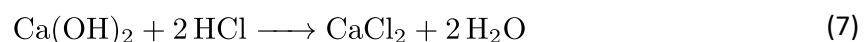


Bei optimalen Bedingungen (insb. Temperatur, Verweilzeit, Sorbensverteilung im Rauchgas) sind bei der Anwendung von NaHCO_3 stöchiometrische Verhältnisse von 1-1,4 erreichbar [15, 16]. Es ist zu beachten, dass Natrium im Gegensatz zu Calcium einwertig ist. Im Vergleich zu z. B. Kalkhydrat ist somit die doppelte Stoffmenge NaHCO_3 zur Abscheidung der gleichen Menge HCl notwendig. Durch die oben dargestellte Aktivierung unter Abspaltung von CO_2 und H_2O sind die entstehenden Reststoffmengen in der Regel aber geringer als bei Anwendung von Kalkhydrat [4]. Die Rauchgasfeuchte spielt bei der Abscheidung saurer Schadgase mittels NaHCO_3 keine signifikante Rolle [1].

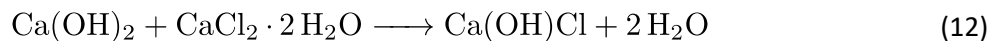
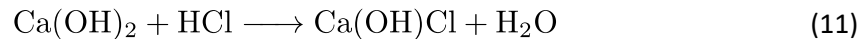
2.2 Calcium-Sorbentien

Im Gegensatz zur Sauer gasabscheidung mit Natrium-Sorbentien liegt das Optimum der Abscheidung mit Kalkprodukten bei niedrigeren Temperaturen von 130-150 °C [14, 17]. Dies ist insbesondere darin begründet, dass die Abscheideeffizienz hierbei stark von der (relativen) Feuchte des Abgases abhängig ist [18]. Durch Absenken der Gastemperatur (und Zugabe von Wasser in konditionierten Verfahren) wird der Stofftransport z. B. durch Kondensation auf Partikeloberflächen und in -kapillaren begünstigt. Aus lokaler Annäherung oder Überschreitung des Wasserdampf-sättigungsdrucks resultieren Bedingungen, die bei eintretender Kondensation die Bildung von Ionen zur Folge haben [13]. Hierdurch wird der Umsatz gegenüber reinen Gas-Feststoff-Reaktionen signifikant erhöht und der Prozess läuft insgesamt effektiver ab.

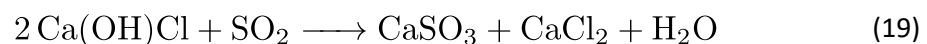
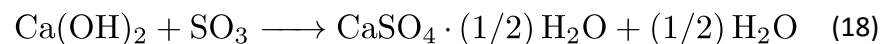
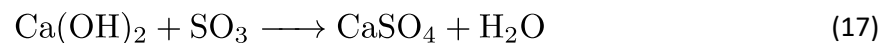
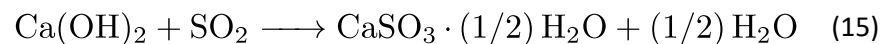
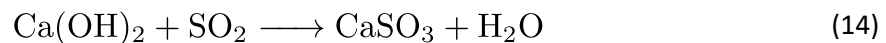
Bei der Abscheidung von HCl mit Ca(OH)_2 spielen eine Vielzahl von wechselseitig beeinflussten Reaktionspfaden eine Rolle. Es bildet sich überwiegend Calciumchlorid (CaCl_2), welches in verschiedenen Hydratformen vorliegen kann (s. Gleichungen 7-9). Dies ist in den extrem hygroskopischen Eigenschaften des CaCl_2 begründet [13]. Die Hydratationsreaktion zeigt Gleichung 10.



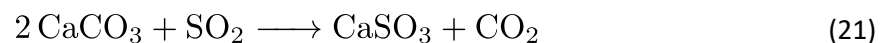
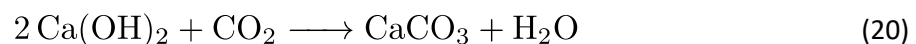
Als Zwischen- bzw. Nebenprodukt bildet sich zudem Calciumhydroxychlorid (Ca(OH)Cl). Dies erfolgt durch Reaktion von Kalkhydrat mit HCl aus der Gasphase und weiterhin von Kalkhydrat mit bereits reagiertem CaCl_2 (-Hydrat). Zugehörige Reaktionen sind in den Gleichungen 11-13 dargestellt.



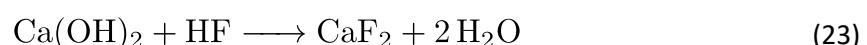
Hinsichtlich der Abscheideleistung von Kalksorbentien gegenüber Schwefeloxiden ist nach Stand der Technik neben der oben beschriebenen Gasfeuchte auch die Konzentration von Chlorwasserstoff im Abgas entscheidend. Zum einen begünstigt die Anlagerung von Wassermolekülen am hygroskopischen Calciumchlorid den Stofftransport (s. Gleichung 10). Zum anderen kann das Reaktionsprodukt Calciumhydroxychlorid mit SO_x weiterreagieren und steht somit zusätzlich als (Haupt-)Reaktionspartner zur Verfügung [4]. Aufgrund der in MVA häufig großen HCl/SO_x -Verhältnisse im Rauchgas bietet sich der Einsatz von Kalkhydrat hier an, während z. B. in Klärschlammverbrennungsanlagen dieses Verhältnis sehr viel kleiner ausfällt und dadurch die Abscheideleistung von Kalkhydrat eingeschränkt sein kann. Die Gleichungen 14-19 zeigen in diesem Zusammenhang wesentliche Reaktionen.



Unerwünscht ist die Reaktion zwischen Kalkhydrat und dem im Rauchgas befindlichen Kohlendioxid (CO_2), welche ab Temperaturen von $> 200^\circ\text{C}$ stark begünstigt ist. Hierbei kommt es zur Karbonatisierung zu Calciumcarbonat (CaCO_3) und damit zu Verlusten. Wenn auch u. U. das Carbonat wieder mit SO_x reagieren kann, erfolgt dies deutlich langsamer als mit Kalkhydrat (s. Gleichungen 20-22). Zwar ist Kalkhydrat gegenüber CO_2 nur schwach reaktiv, aufgrund der sehr hohen CO_2 -Konzentrationen in Rauchgasen kann die Bildung von CaCO_3 aber signifikant sein.

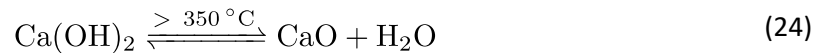


Kalkhydrat reagiert stark begünstigt mit HF zu Calciumfluorid (CaF_2) und Wasser (s. Gleichung 23). Aus diesem Grund wird Kalkhydrat auch bei Bedarf komplementär in trockenen Rauchgasreinigungsanlagen eingesetzt, die Natriumhydrogencarbonat einsetzen und damit relativ empfindlich gegenüber temporär erhöhten HF-Konzentrationen sind [13, 19].



2.3 Einsatz von Kalkhydrat im Temperaturbereich 200–500 °C

Einen wesentlichen Einfluss auf die Abscheideleistung von Kalkhydrat bei Temperaturen > 200 °C hat die einsetzende Dehydratisierung [7, 8, 9, 10]. Ab Temperaturen von ca. 350 °C kommt es zur Abspaltung von OH-Molekülen (Dehydroxylierung) und in einem nächsten, unmittelbaren Schritt zur Bildung von H₂O (s. Gleichung 24). Es entsteht Calciumoxid mit hoher Oberfläche und offener Porenstruktur [20].



Die Literatur zeigt nahezu einstimmig einen deutlichen Anstieg des Umsatzes von SO₂ und HCl in diesem Temperaturbereich [6, 20, 21, 22, 23, 24]. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei maßgeblich auf Laborbedingungen und die Gaskomponenten SO₂ oder HCl. Ferner zeigt sich in der Literatur, dass ein Temperaturanstieg und die Anwesenheit von CO₂ eine Abnahme der Abscheideleistung zur Folge haben. Zurückzuführen ist dies auf die einsetzende bzw. beschleunigte Karbonatisierung des CaO bzw. Ca(OH)₂ (vgl. Gleichung 20).

Gegenläufig ist dieser Reaktionsschritt in Anwesenheit von NO_x. Dieses begünstigt zum einen die Oxidation von SO₂ zu SO₃, welches effizienter mit Kalksorbentien reagiert. Zum anderen kann es zur Bildung von Calciumnitrit und -nitrat kommen, welches wiederum mit SO_x reagieren kann [11].

Die Anwesenheit von Fremdpartikeln, insbesondere Flugasche, zeigt eine starke Verbesserung des Umsatzes [25]. Die sehr feinen Ca(OH)₂- bzw. CaO-Partikel haften an den zum Teil deutlich größeren Aschepartikeln an. Die Bildung von Kalk-Agglomeraten wird dadurch verhindert und der Stofftransport durch bessere Zugänglichkeit des Kalks nach Anlagerung auf der Oberfläche der Aschepartikel verbessert. Auf Grundlage dieses Effekts wurde z. T. eine Verdreifachung des Calciumnutzungsgrades beobachtet [26, 27]. Ein einheitliches Bild bzgl. der Eigenschaften der untersuchten Flugaschen ergibt sich jedoch nicht.

Die ausgewerteten Arbeiten aus dem Bereich der Grundlagenforschung sowie angewandter Untersuchungen in Bezug auf Kohlekraft- und Zementwerke sowie Schiffsdieselmotoren zeigen grundlegende Erkenntnisse in Bezug auf die Sauergasabscheidung mit Kalkhydrat bei Temperaturen > 200 °C. Insgesamt ergibt sich jedoch kein eindeutiges bzw. adaptierbares Ergebnis hinsichtlich der Bedingungen in Müllverbrennungsanlagen. Dies resultiert maßgeblich aus nicht übertragbaren oder intransparenten Versuchsparametern (z. B. zu niedrige oder zu hohe Schadgaskonzentrationen, nicht vergleichbare Methoden, abweichende oder unzureichend beschriebene Einsatzstoffe) sowie aus widersprüchlichen Ergebnissen der Untersuchungen. Insbesondere Gaseigenschaften, wie eine erhöhte Gasfeuchte, ein großes HCl-SO₂-Verhältnis, die Anwesenheit von Flugaschen, sowie erhöhte NH₃-Konzentrationen, die für Rohgase aus MVA charakteristisch sind, werden in den bisherigen Arbeiten nicht abgebildet.

3 Laboruntersuchungen

Die Laboruntersuchungen dienten einerseits der Charakterisierung der eingesetzten Kalkhydrate und des Flugstaubs. Andererseits wurden in diesem Maßstab sowohl im Rahmen von thermogravimetrischen Untersuchungen als auch einfachen Laborversuchen relevante chemische und physikalische Vorgänge gezielt untersucht. Die ebenfalls im Labor erfolgte Analytik von Reststoffen aus den Technikums- und großtechnischen Versuchen sind in den jeweiligen Unterkapiteln im Zusammenhang der Versuchsergebnisse dargestellt.

3.1 Charakterisierung der Einsatzstoffe

3.1.1 Kalkhydrate

In Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurden vier Kalkhydrate unterschiedlicher Hersteller und Herkunft für die Versuche ausgewählt. Differenziert wurde dabei zwischen Standard-Kalkhydraten sowie sogenannten „Super-Kalkhydraten“, die aufgrund spezieller Eigenschaften als besonders geeignet für den Einsatz in der Abgasreinigung vermarktet werden. Im Wesentlichen betrifft dies eine erhöhte BET-Oberfläche sowie einen hohen Gehalt von verfügbarem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Im Projekt wurden drei Standard-Kalkhydrate sowie ein „Super-Kalkhydrat“ (im Folgenden mit KH1-3 und SKH bezeichnet).

Die chemische Charakterisierung von Kalkhydraten erfolgt in der Regel nach DIN EN 459-1 und DIN EN 459-2 [28, 29]. Erstere stellt physikalische und chemische Mindestanforderungen an unterschiedliche Kalkhydrate, wie z. B. ein bestimmtes Körnungsband, Schüttdichten sowie Wassergehalte und klassifiziert die Kalkprodukte entsprechend. Bei allen im Projekt einbezogenen Kalkhydraten handelte es um Kalkhydrate der Klasse CL 90-S. Diese bezeichnet Kalkhydrate der höchsten Güteklasse, wobei das „S“ die Pulverform beschreibt. DIN EN 459-2 definiert Vorgehensweisen zur Probenahme und Analytik, um die Kriterien labortechnisch zu überprüfen. Die ausgewählten Kalkhydrate wurden von den Herstellern zur Verfügung gestellt und von der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel nach Norm untersucht. Tabelle 3.1 zeigt die Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Bandbreiten, welche von den Herstellern in den zugehörigen Datenblättern angegeben werden.

Auffällig ist zunächst, dass alle Kalkhydrate eine deutlich niedrigere Feuchte aufwiesen als angegeben. Bei zwei Kalkhydraten lag auch der Anteil Hydratwasser unterhalb der Angabe. Hydratwasser (auch Kristallwasser) bezeichnet die Menge Wasser, welches im Feststoff gebunden ist (in diesem Fall im Hydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Bei chemisch reinem Calciumhydroxid beträgt der Hydratwasseranteil 24,31 %. Die Differenzen hierzu ergeben sich aus den in den Kalkhydraten enthaltenen Spurenstoffen. Entsprechend korrespondiert der Kristallwassergehalt mit dem Gehalt des verfügbaren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und der angegebenen Menge an Spurenstoffen. Bei Letzteren fallen insbesondere Magnesium und Silizium ins Gewicht. Im späteren Verlauf des Projekts mussten Kalkhydrat-Chargen mit erhöhten Magnesiumgehalten von $> 4 \%$ verworfen werden, um eine Vergleichbarkeit sicherzustellen. Das Kalkhydrat mit dem

geringsten Spurenstoffanteil und somit dem höchsten Anteil an verfügbarem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Projekt war KH1. Dies traf auch auf den CO_2 -Gehalt zu, welcher die Menge enthaltenden Calciumcarbonats beschreibt, das bei Erhitzung zu CaO und CO_2 zerfällt (vgl. Kapitel 3.2.1). Hinsichtlich der BET-Oberfläche grenzte sich das SKH mit mehr als doppelt so hoher Partikeloberfläche sowie einem etwa dreifachen Porenvolumen von den anderen Produkten ab.

Tabelle 3.1: Physikalische und chemische Eigenschaften der Kalkhydrate.

Parameter [M.-%]		Angabe Datenblätter	Eigene Analytik			
			KH1	KH2	KH3	SKH
Wasser/Feuchte/ CO_2	Feuchte	0,4-1,5	0,11	0,49	0,34	0,33
	Hydratwasser	22,5-23,5	23,6	21,5	20,9	22,8
	Glühverlust	24-26	24,4	24,1	24,9	25,2
	CO_2	0,8-2	0,51	1,74	1,97	1,64
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	verfügbar	92-97	97	87,2	92,0	92,3
BET-Oberfläche [m^2/g]		20-25	18,7	18,2	20,9	43,1
Porenvolumen [cm^3/g]		-	0,069	0,077	0,055	0,229
Chemische Zusammensetzung	CaO	70-74	73,8	70	72,4	72,3
	MgO	0,5-2	0,8	2,25	1,15	0,55
	SiO_2	0,1-1	0,05	1,62	0,53	0,46
	Fe_2O_3	0,05-0,2	0,07	0,27	0,24	0,30
	Al_2O_3	0,08-0,4	0,06	0,53	0,16	0,23
	SO_3	0,05-0,3	0,01	0,12	0,13	0,13

Die Partikelgrößenverteilung der Kalkhydrate wurde mittels Laserdiffraktometrie untersucht (vgl. Abbildung 3.1). Bei den verwendeten Kalkhydraten handelte es sich um sehr feinkörnige Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser (d_{50}) von 3-6 μm . 90 % der Partikel waren kleiner als 10 μm bzw. 30 μm (d_{90}). Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass Kalkhydrate im Allgemeinen sehr zur Agglomeration neigen. Dies war auch bei den untersuchten Proben festzustellen (vgl. Abbildung 3.2). Insbesondere beim Stofftransport kann dieser Umstand bei der Anwendung in der Rauchgasreinigung zu Problemen führen. Auch kann durch die Bildung von Konglomeraten die Abscheideleistung der Chemisorption beeinflusst werden, da innenliegende Partikel nicht direkt mit der Gasphase in Kontakt kommen.

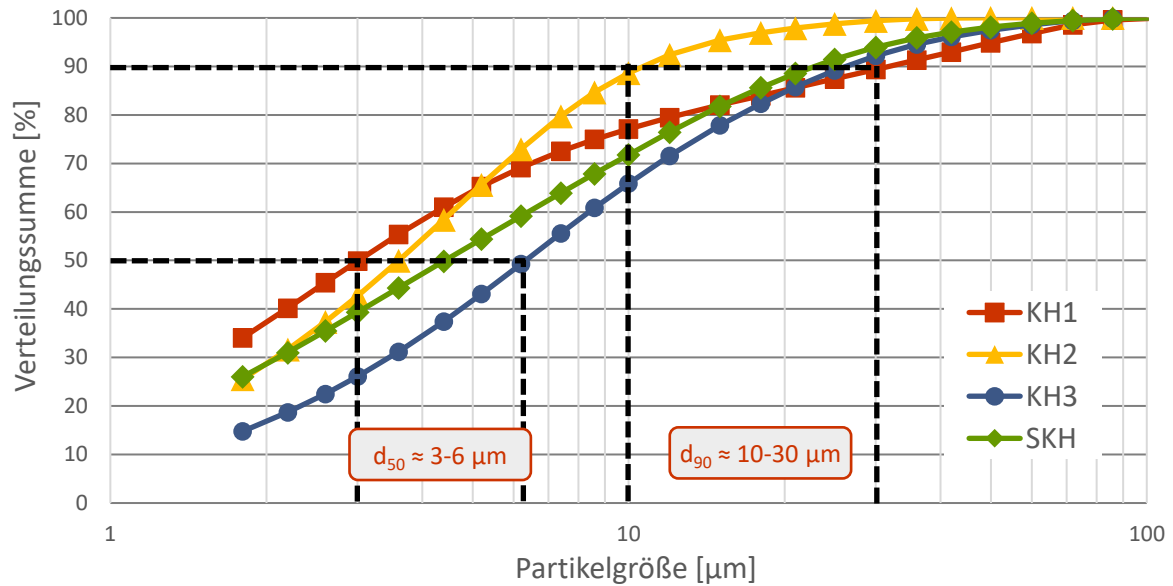


Abbildung 3.1: Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Kalkhydrate.



Abbildung 3.2: Probe des Kalkhydrats KH3 (Lichtmikroskopie, Vergrößerung links x30, rechts x200).

Ein Standard-Kalkhydrat sowie das Super-Kalkhydrat wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (vgl. Abbildung 3.3). Analog zu den lichtmikroskopischen Aufnahmen wird auch hier die komplexe Verzweigung der Partikelagglomerate deutlich. Der teils sehr große Unterschied der Partikelgrößen sowie das Anhaften der Partikel untereinander sind gut erkennbar. Im REM ließ sich allerdings kein signifikanter Unterschied in der Partikeloberfläche zwischen dem Standard- und dem Super-Kalkhydrat feststellen. Die Auflösung des verwendeten REM war bei Vergrößerungen von maximal 100.000 zu gering, um die ca. 1-20 nm großen Poren abzubilden.

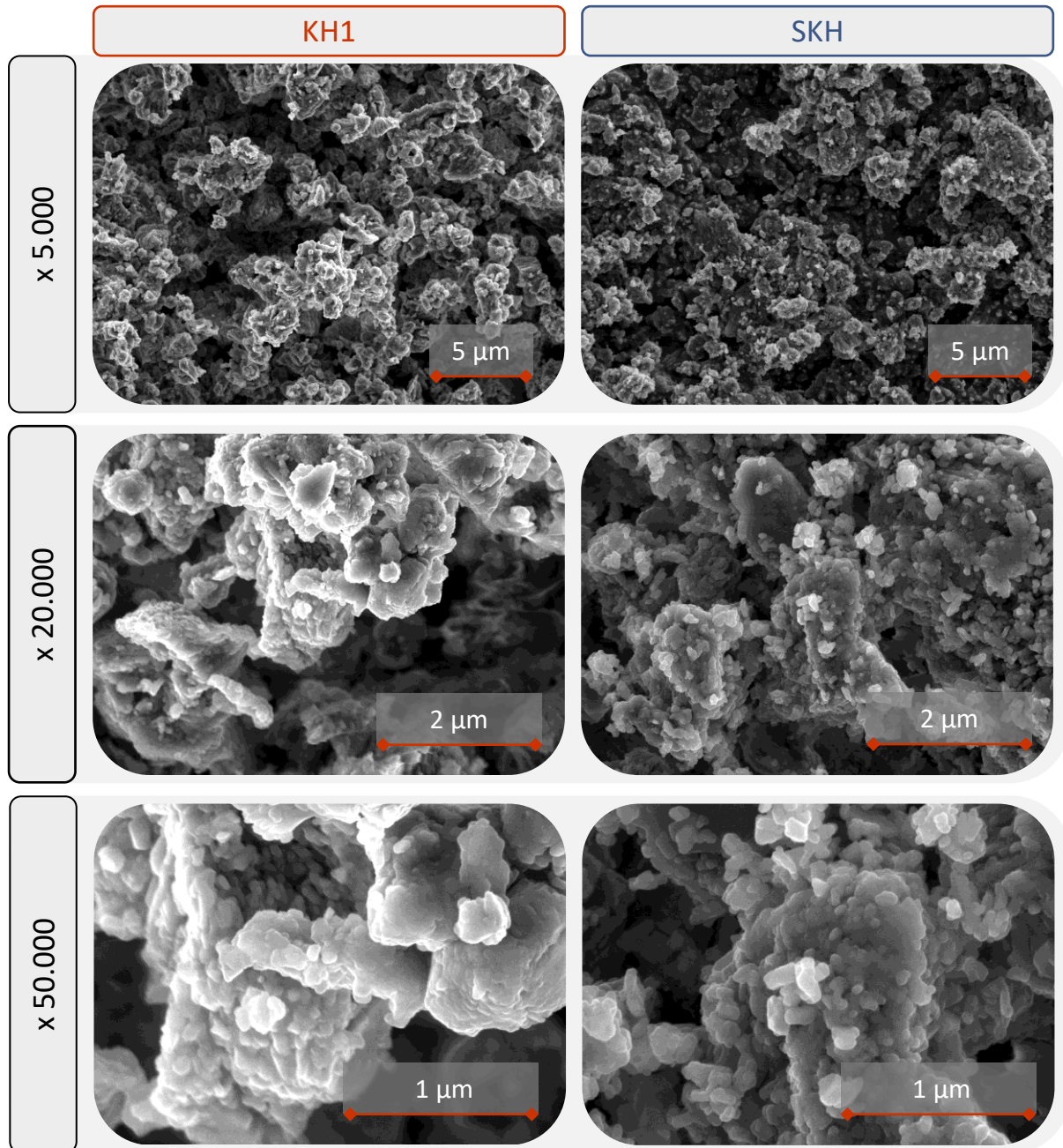


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen eines Standard-Kalkhydrats und des Super-Kalkhydrats.

3.1.2 Flugstaub

Aufgrund der Hinweise in der Literatur, dass die Anwesenheit von Flugstäuben einen Einfluss auf die Abscheideleistung von Kalkhydrat gegenüber sauren Schadgasen haben kann (vgl. Kapitel 2.3), wurden Vergleichsversuche unter Zugabe von Stäuben durchgeführt. Die verwendeten Staubproben wurden von einer deutschen Müllverbrennungsanlage zur Verfügung gestellt. Wichtig bei der Auswahl geeigneter Stäube war, dass diese nicht mit Sorbentien, z. B. aus der trockenen Rauchgasreinigung, vermischt bzw. verunreinigt waren. Aus diesem Grund fand die Entnahme in einer MVA statt, in welcher eine Entstaubung direkt hinter dem Kessel mittels Elektrofilter erfolgt.

Die chemische Charakterisierung des Flugstaubs erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sowie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Wie bei Stäuben aus der Abfallverbrennung zu erwarten, konnte in der Probe ein Großteil der mittels ICP-OES detektierbaren Elemente (32 von 40) zumindest in Spuren nachgewiesen werden. Einige waren in größeren Mengen vorhanden (vgl. Abbildung 3.4). Es dominierten die Elemente Calcium, Chlor, Silicium, Schwefel, Natrium, Kalium, Zink, Eisen, Magnesium, Aluminium und Phosphor. In Spuren waren (Schwer-)Metalle wie z. B. Cadmium, Kupfer und Nickel enthalten. Nicht dargestellt ist der Sauerstoffgehalt von ca. 33 %, der darauf hinweist, dass die meisten Elemente als Oxide vorlagen. Die Probenfeuchte betrug 0,32 %. Eine Zweifachbestimmung ergab eine BET-Oberfläche des Flugstaubs von ca. 3,1 m²/g. Sie lag damit deutlich unterhalb der der Kalkhydrate (18,2-43,1 m²/g). Die erfassten Werte liegen im Bereich der Angaben in der Literatur [30, 31].

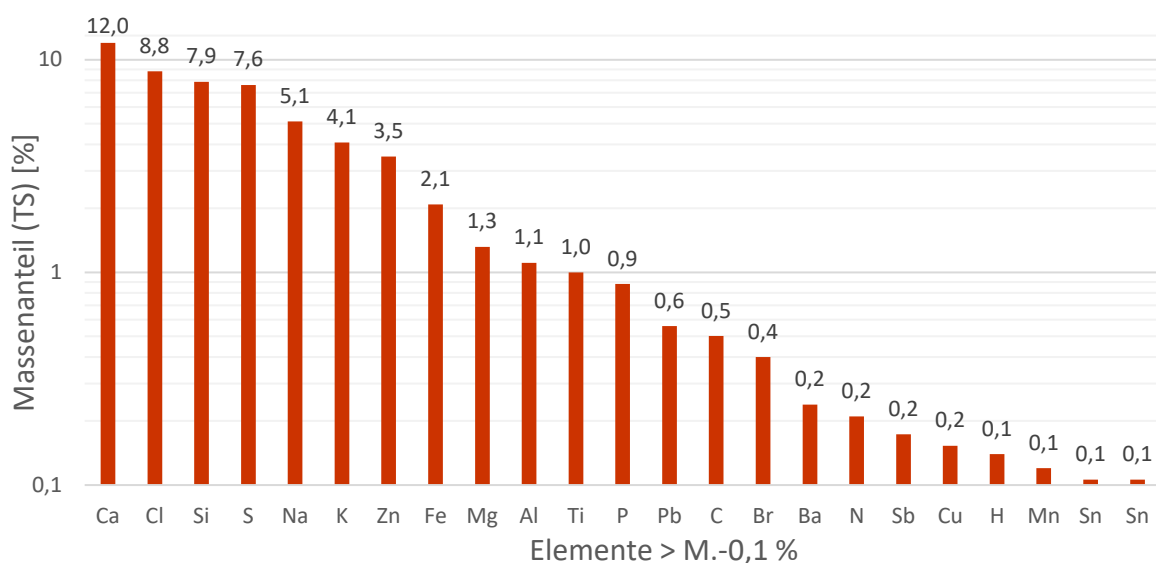


Abbildung 3.4: ICP-OES-Analytik des Flugstaubs (Elemente mit Massenanteil > 0,1 %).

Die Partikelgrößenverteilung des Flugstaubs wurde mittels Laserdiffraktometrie analysiert. Wie in Abbildung 3.5 dargestellt, waren die Partikel des Flugstaubs im Vergleich zu den Kalkhydraten deutlich größer. Es ergaben sich ein d_{50} von ca. 40 µm und ein d_{90} von ca. 107 µm. Damit waren die Flugstaubpartikel im Mittel zwischen 3-10 mal größer als die feinen Kalkhydratpartikel. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, wird in der Literatur insbesondere auf diesen Umstand zurückgeführt, dass in Laborversuchen bei Anwesenheit der Flugstäube höhere Abscheidegrade mit Kalkhydraten gegenüber Sauer gasen erreicht werden konnten. Das Versuchsmaterial bildete die zugrundeliegenden Größenverhältnisse entsprechend ab.

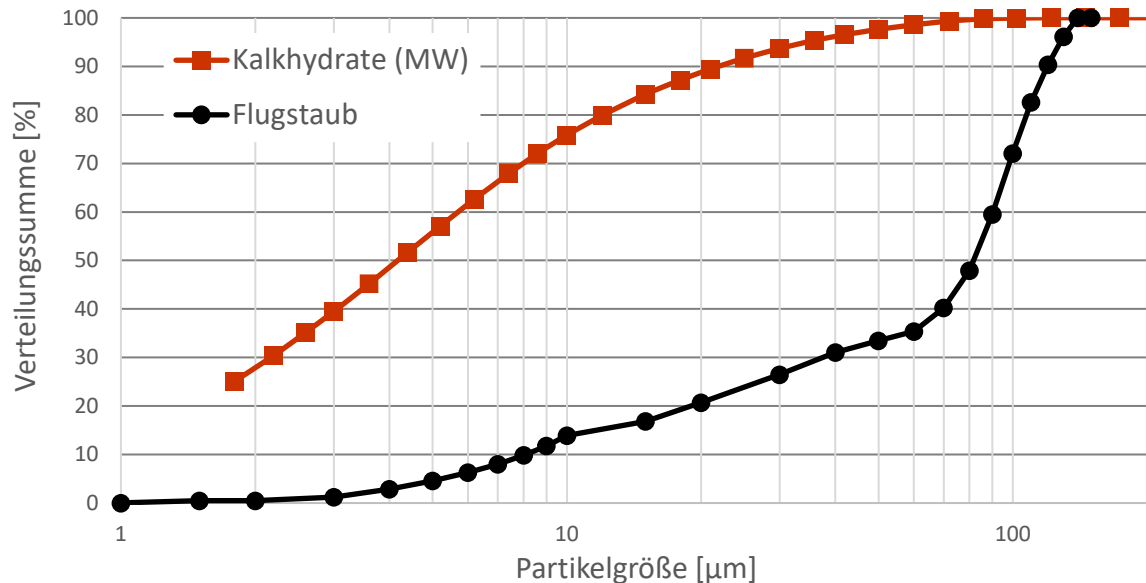


Abbildung 3.5: Partikelgrößenverteilung der Kalkhydrate (Mittelwert, Anzahl Messungen $n = 4$) und des Flugstaubs ($n = 4$).

Die unterschiedlichen Partikelgrößen wurden auch bei der Betrachtung im REM deutlich. Untersucht wurden sowohl eine reine Flugstaubprobe als auch eine Flugstaub-Kalkhydrat-Mischung. Die Mischung entsprach dabei einem gravimetrischen 1:1-Verhältnis beider Stoffe. Abbildung 3.6 zeigt die REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen. Im reinen Flugstaub fanden sich große, teils sphärische, teils würfelförmige Partikel, an denen deutlich feinere Partikel(-agglomerate) anhafteten. Dies ließ sich bei der Kalkhydrat-Flugstaub-Mischung durch die Erhöhung feiner Partikel im Gemisch noch verstärkt feststellen. In den Vergrößerungsstufen 5.000 und 10.000 waren feine Kalkhydrat-Partikel zu erkennen, die an großen Flugstaubpartikel hafteten. Bestätigt werden konnte dies durch Anwendung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), mittels der eine qualitative Aussage über die Elementarzusammensetzung der betrachteten Partikel getroffen werden kann. Aufgrund der Vielzahl der vorkommenden Elemente im Flugstaub ergab sich allerdings ein hohes Signal-Rauschen, so dass nur punktuell die Unterscheidung zwischen Flugstaub und Kalkhydrat deutlich wurde.

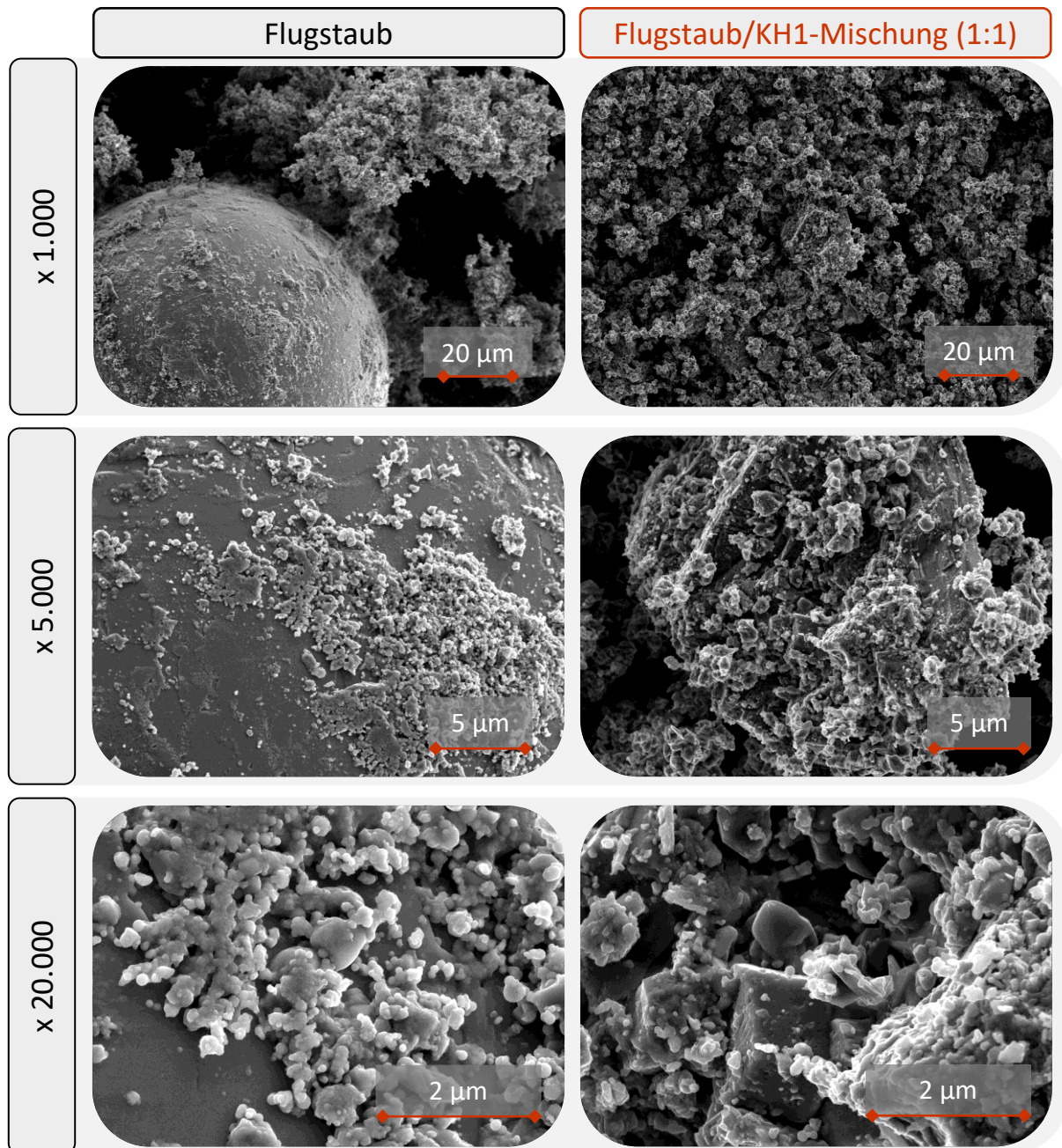


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen des Flugstaubs und einer Flugstaub-Kalkhydrat-Mischung (1:1).

3.2 Untersuchung der Dehydratisierung von Kalkhydrat

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, kommt es im untersuchten Temperaturbereich von 200-450 °C zur Dehydratisierung des Kalkhydrats. Dabei wird das Calciumhydroxid thermisch zu Calciumoxid und Wasser(-dampf) zersetzt. Um genauere Kenntnisse über diesen Prozess in Abhängigkeit der Temperatur, der umgebenden Gas-Atmosphäre und die resultierenden Eigenschaften des dehydratisierten Kalks zu erlangen, wurden im Labor verschiedene Untersuchungen, u. a. mittels Thermogravimetrie, durchgeführt.

3.2.1 Thermogravimetrie

Mittels Thermogravimetrie bzw. thermogravimetrischer Analyse (TGA) können Massenänderung eines Feststoffes in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden. Hierzu wird eine entsprechende Probe in einem Tiegel auf einer Feinwaage platziert und erhitzt. Atmosphären und Spülgase sind dabei (in Abhängigkeit des Geräts) frei wählbar. Somit können chemische Reaktionen und physikalische Effekte detektiert und gravimetrisch quantifiziert werden.

Die im Rahmen des Projekts durchgeführten thermogravimetrischen Analysen wurden am TEER in einer TGA der Fa. Linseis (STA PT1600) durchgeführt. Den Aufbau des Geräts zeigt Abbildung 3.7. In allen nachfolgend dargestellten Versuchen betrug die Probenmasse ca. 40 mg und die Aufheizrate 20 K/min (insofern nicht anders angegeben).

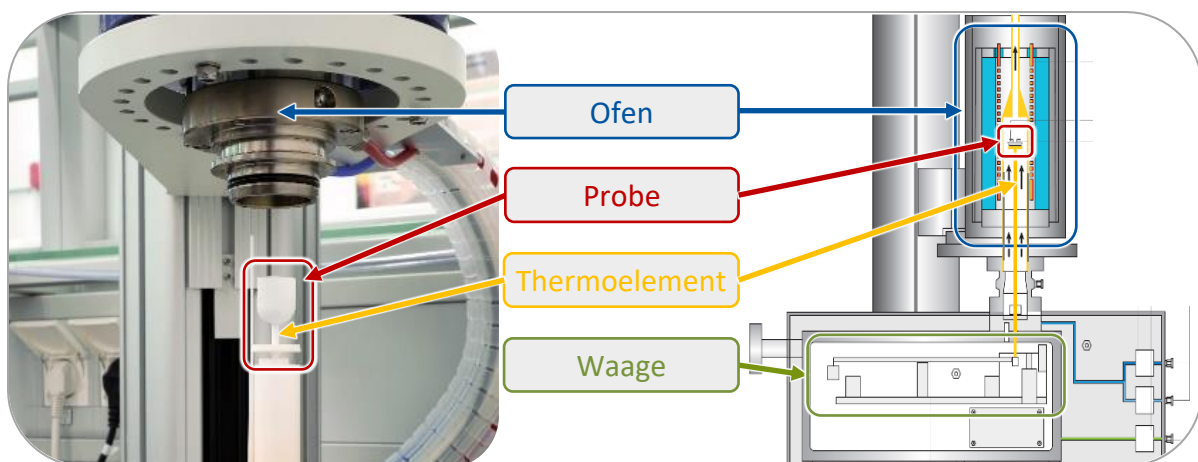


Abbildung 3.7: Aufbau der Thermowaage Linseis STA PT1600 im Labor des TEER.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die im Projekt untersuchten Kalkhydrate unter Stickstoff bis 1000 °C erhitzt, um den charakteristischen Verlauf der TGA-Kurve bei der Dehydratisierung und etwaige Unterschiede zwischen den Kalkhydraten zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Beim Aufheizen der Proben wurde ab 50-200 °C eine Massenänderung von 0,1-0,5 % gemessen. Enthaltene Feuchtigkeit wird in diesem Temperaturbereich verdampft und die Probe getrocknet. Die Beobachtung deckt sich mit der im Labor gemessenen Feuchte der Probe (vgl. Tabelle 3.1). Bei weiterem Aufheizen kam es zum Massenverlust von ca. 20-25 % ab Temperaturen von etwa 350 °C. Bei Überschreitung dieser Temperatur setzt die Dehydratisierung ein und es wird erneut Wasserdampf frei. Bei allen Kalkhydraten war sowohl die Starttemperatur als auch die Geschwindigkeit der Reaktion in etwa gleich. Auffällig waren allein die unterschiedlichen gemessenen Massendifferenzen (etwa 20-24 %). Dies war in den unterschiedlichen Gehalten des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in den Kalkhydraten begründet (vgl. Angaben zum Hydratwasser und verfügbarem CaO in Tabelle 3.1).

Wurde die Probe weiter aufgeheizt war erneut eine geringfügige Massenabnahme zu verzeichnen. Ab 550 °C findet unter N_2 die Kalzinierung des in den Kalkhydraten vorhandenen Calciumcarbonats (CaCO_3) statt. Wie bei der Dehydratisierung entsteht hierbei CaO, allerdings unter Abspaltung von gasförmigem CO_2 . Die detektierte Massendifferenz deckte sich mit den im Labor nasschemisch gemessenen CO_2 -Gehalten der Proben.

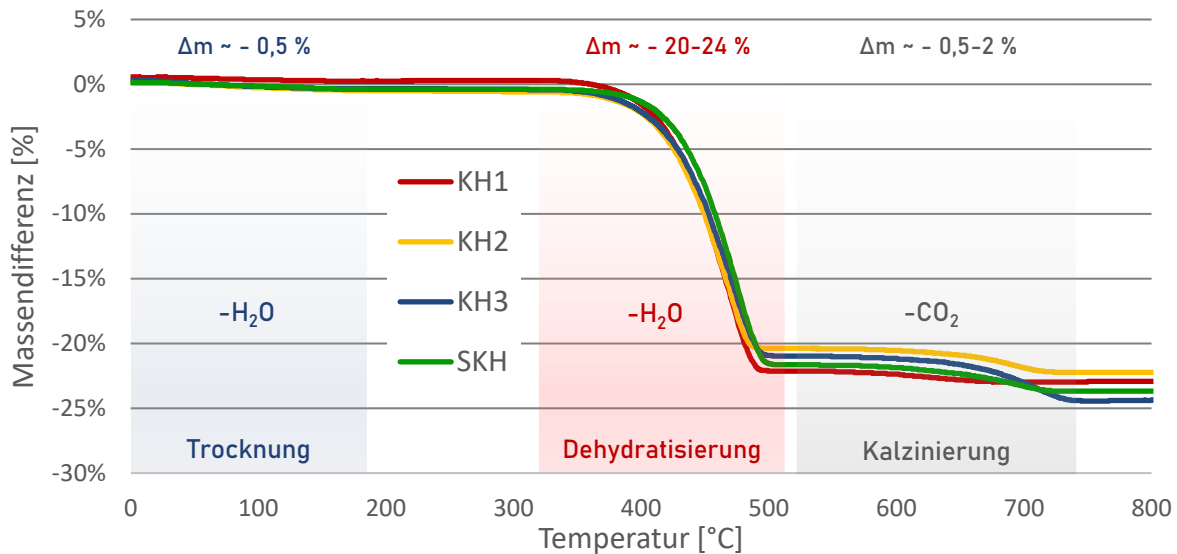
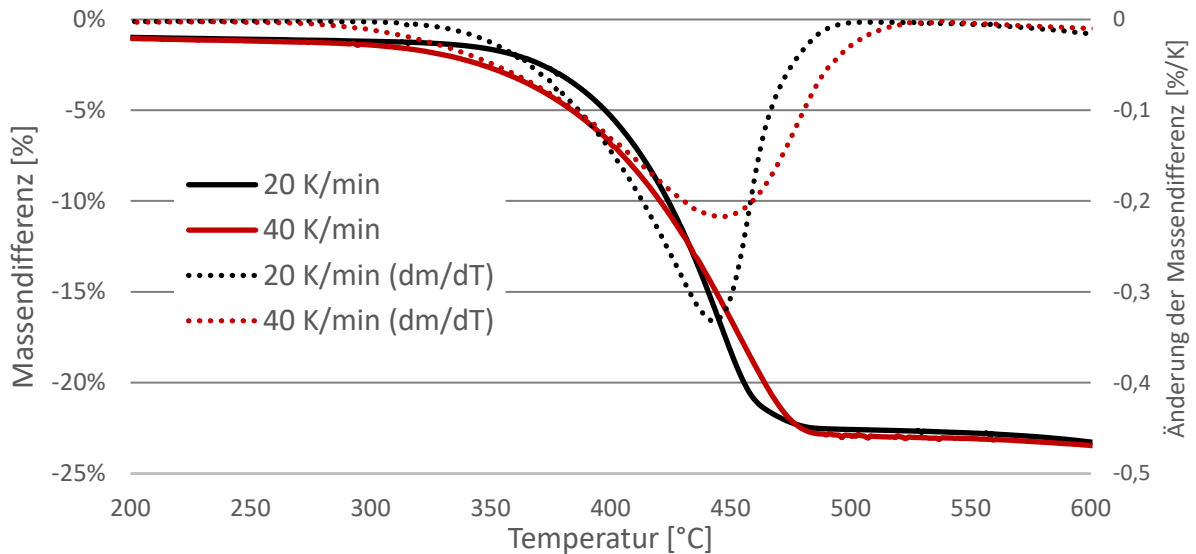


Abbildung 3.8: TG-Analyse der Standard-Kalkhydrate und des Super-Kalkhydrats unter N₂.

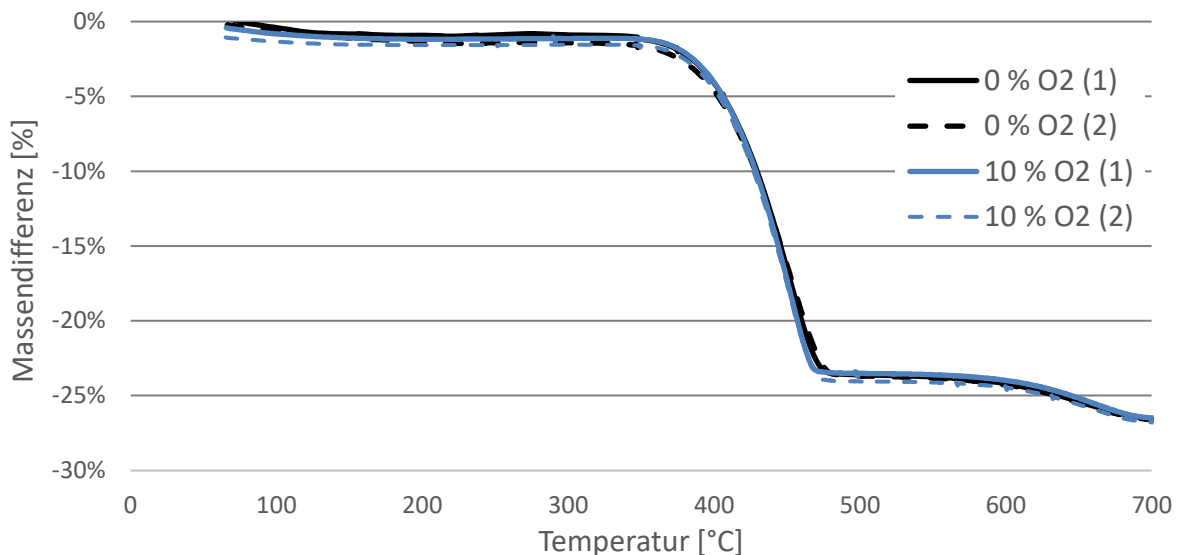
In Rauchgasreinigungsprozessen wird Kalkhydrat in der Regel aus einer Vorlage bei Umgebungstemperatur direkt in das heiße Rauchgas eingedüst. Analog hierzu war das Vorgehen in den Technikums- und großtechnischen Versuchen im vorgestellten Projekt. Dabei ist von deutlich höheren Aufheizraten als in der TGA auszugehen. Es stellte sich somit die Frage, inwiefern die Aufheizrate Einfluss auf Starttemperatur und Geschwindigkeit der Dehydratisierung nimmt.

Um dies zu untersuchen, wurde in einer Versuchsreihe die Heizrate von 20 K/min auf 40 K/min verdoppelt. Die Versuche fanden in N₂-Atmosphäre statt. Abbildung 3.9 zeigt die Ergebnisse. Zusätzlich zur gemessenen Massendifferenz ist die Ableitung der Massendifferenz über die Temperatur dargestellt (dm/dT).

Es wird deutlich, dass bei höheren Heizraten zwar ein leicht früherer Beginn der Dehydratisierung zu verzeichnen war, diese aber insgesamt etwas langsamer ablief. Die Scheitelpunkte der Ableitungen liegen nahezu gleich bei etwa 440 °C. Dies lässt vermuten, dass erst ab Temperaturen > 350°C mit einer vollständigen Dehydratisierung des Kalkhydrats in relevanten Zeitfenstern zu rechnen ist. Es bestimmt also das Temperaturniveau den Grad der Dehydratisierung, nicht die Geschwindigkeit des Aufheizens.

Abbildung 3.9: TG-Analyse von Kalkhydrat unter N₂ bei unterschiedlichen Heizraten.

Rauchgase aus Verbrennungsprozessen enthalten in aller Regel Sauerstoff, wenn auch in unterschiedlichen Konzentrationen. In einer TG-Versuchsreihe wurde deshalb der grundlegende Einfluss von Sauerstoff auf die Dehydratisierung untersucht und hierzu Vergleichsmessungen durchgeführt. Die Gasatmosphäre bestand dabei aus 10 Vol-% O₂. Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, konnte kein Einfluss der O₂-Konzentration auf die Dehydratisierung festgestellt werden, weshalb auf weitere Variation der O₂-Gehalte verzichtet wurde.

Abbildung 3.10: TG-Analyse von Kalkhydrat unter N₂- und O₂-Atmosphäre.

Neben Sauerstoff enthalten Rauchgase Wasserdampf, welcher aus der Verbrennungsluft, der Trocknung des Brennstoffs sowie aus den Verbrennungs- und weiteren Reaktionen stammt. Je nach Prozess und Brennstoff können sehr unterschiedliche H₂O-Konzentrationen im Rauchgas vorliegen. Für Müllverbrennungsanlagen sind je nach Abfallzusammensetzung Werte von 10-20 % üblich [15].

Um den Einfluss des im Gas enthaltenen Wasserdampfs auf die Dehydratisierung zu untersuchen, wurde eine TG-Versuchsreihe bei unterschiedlichen H_2O -Konzentrationen durchgeführt (vgl. Abbildung 3.11). Es ist zu erkennen, dass bereits ein H_2O -Gehalt von 5 Vol-% zu einer deutlichen Verzögerung der Dehydratisierung führte. Die Starttemperatur erhöhte sich von 350 °C auf etwa 400 °C. Wurde die H_2O -Konzentration angehoben, nahm auch die Starttemperatur weiter zu. So erhöhte sich diese auf ca. 430-440 °C bei 20 Vol-% H_2O . Eine weitere Steigerung des Wasserdampfgehalts auf 40 Vol-% hatte jedoch darüber hinaus keinen signifikanten Einfluss. Es ist festzuhalten, dass in der technischen Anwendung in Kraftwerken erst ab Gas-Temperaturen > 430 °C davon auszugehen ist, dass die Dehydratisierung von Kalkhydrat vollständig ablaufen kann.

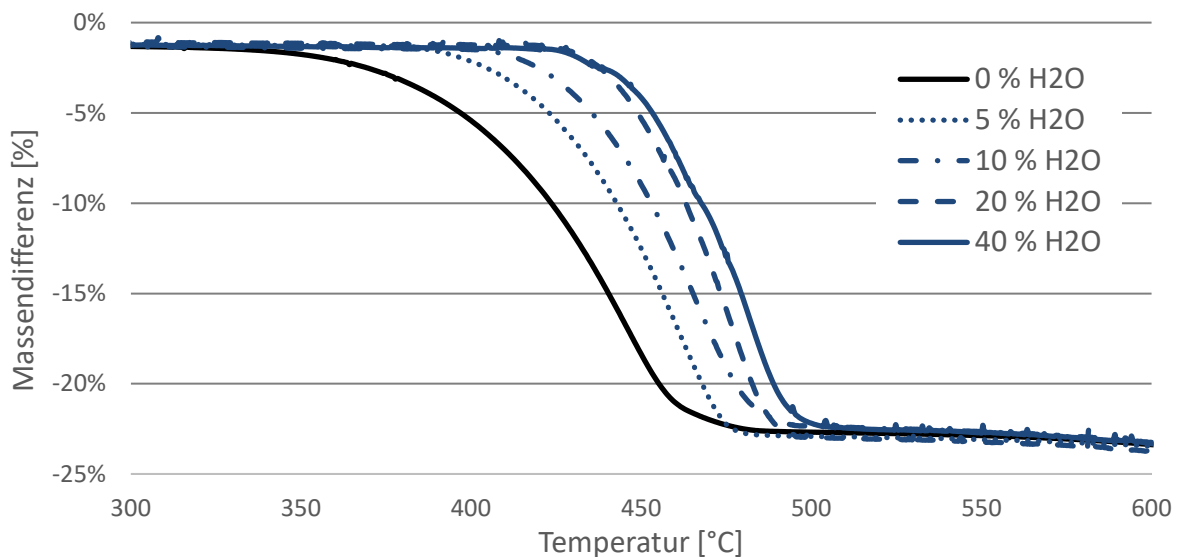


Abbildung 3.11: TG-Analyse von Kalkhydrat unter N_2 - und unterschiedlichen H_2O -Atmosphären.

Entgegen dem typischen Versuchsablauf einer thermogravimetrischen Analyse, bei welchem die Temperatur kontinuierlich erhöht wird, bestimmt sowohl in realen Prozessen als auch in den im Projekt durchgeführten Technikumsversuchen die (quasi-)stationäre Prozess- bzw. Gastemperatur das Temperaturniveau der Reaktion bei Zugabe von Kalkhydrat in den Rauchgasstrom. Um diesen Ablauf in den TG-Versuchen abbilden zu können, wurde in einer weiteren Versuchsreihe Kalkhydrat unter N_2 bei 20 K/min auf verschiedene Temperaturstufen aufgeheizt und für etwa zwei Stunden auf diesem Niveau gehalten. Aus den Ergebnissen in Abbildung 3.12 lässt sich ableiten, dass auch bei sehr langen Verweilzeiten bei 200-250 °C mit keiner Dehydratisierung zu rechnen ist. Bei 300 °C war zwar eine leichte Massenabnahme zu beobachten, die Reaktion lief aber sehr langsam ab. Ab 350 °C war bei sehr langen Verweilzeiten eine vollständige Dehydratisierung zu erkennen. Erst bei > 400 °C lief der Prozess schnell und in relevanter Zeit vollständig ab.

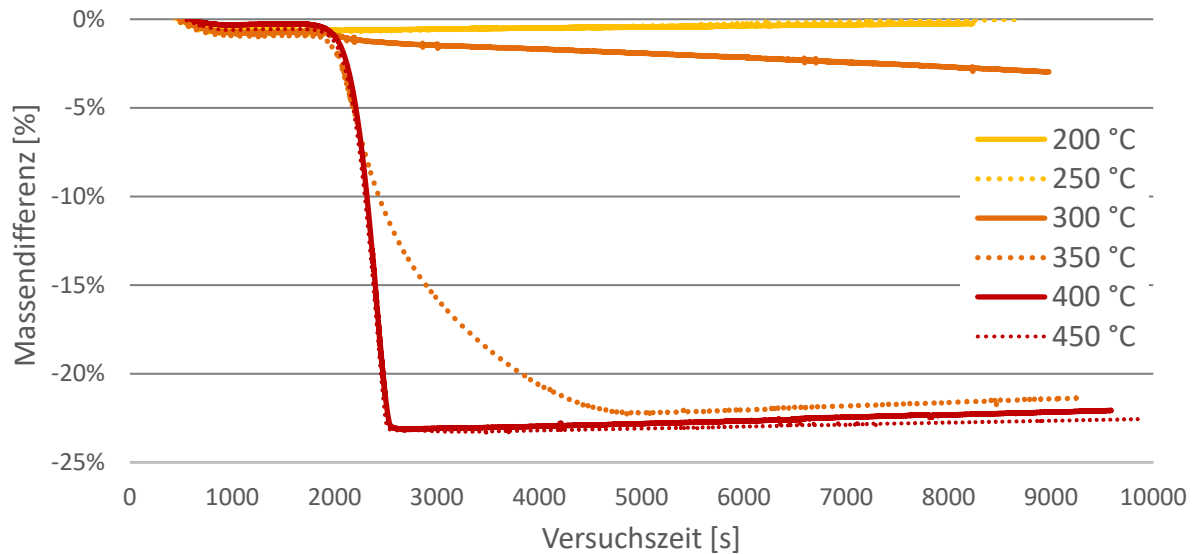


Abbildung 3.12: TG-Analyse von Kalkhydrat bei Aufheizen auf verschiedene Endtemperaturen.

3.2.2 Erhitzungsmikroskopie

Eine Methode zur thermo-optischen Untersuchung von Feststoffen ist die Erhitzungsmikroskopie. Dabei wird ein Prüfkörper mit definierter Geometrie gepresst und in einem Ofen erhitzt. Während des Erhitzens wird das Schattenbild des Prüfkörpers über eine Kamera aufgezeichnet und kann so optisch analysiert werden. Die Erhitzungsmikroskopie wird insbesondere zur Untersuchung des Erweichungsverhaltens von Brennstoffaschen genutzt, da bei Einsetzen des Sinterns und Schmelzens der Probe charakteristische Formänderungen zu beobachten sind.

In Ergänzung der thermogravimetrischen Analysen wurde im Projekt auch die Dehydratisierung mittels Erhitzungsmikroskop untersucht, um etwaige Formänderung des Prüfkörpers aus Kalkhydrat beobachten zu können. Hierzu kam das EM201 der Fa. Hesse Instruments zum Einsatz (vgl. Abbildung 3.13). Das Mikroskop besteht aus einem Ofen (1), in welchem ein unter definierten Bedingungen hergestellter zylindrischer Probenkörper (in diesem Fall aus Kalkhydrat) mit 3 mm Durchmesser und 3 mm Höhe erhitzt wird, einer Lichtquelle (2) und einer Kamera (3) mit angeschlossener Auswerteeinheit (4). Diese hält die Kontur des Probenkörpers in definierten Zeit- und Temperaturintervallen fest und archiviert sie als digitales Foto.

Die Versuche wurden sowohl unter N_2 - als auch Luft-Atmosphäre durchgeführt. Als Kalkhydrat wurde das Standard-Kalkhydrat KH1 verwendet. In Abbildung 3.14 ist vergleichend dargestellt, dass in beiden Atmosphären nur eine geringfügige Reduzierung der Prüfkörperfläche zu beobachten war, wie in der überlagerten Darstellung zu sehen. Weitere Effekte, wie z. B. das „Aufsprengen“ des Prüfkörpers aufgrund des ausgetriebenen Wasserdampfes, waren auch in Wiederholungsmessungen nicht zu erkennen. Es waren somit keine makroskopischen physikalischen Auswirkungen der Dehydratisierung feststellbar.

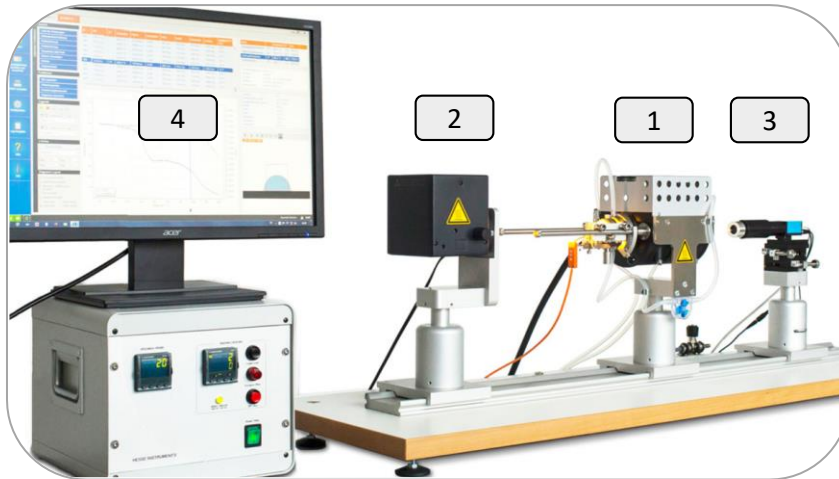


Abbildung 3.13: Erhitzungsmikroskop EM201 (Hesse Instruments): Ofen (1), Lichtquelle (2), Kamera (3) und Auswerteeinheit (4) [32].



Abbildung 3.14: Untersuchung der Dehydratisierung von Kalkhydrat im Erhitzungsmikroskop unter N₂- und O₂-Atmosphäre.

3.2.3 BET-Oberfläche

Wenn auch im Erhitzungsmikroskop keine wesentlichen physikalischen Effekte der Dehydratisierung festgestellt werden konnten, waren insbesondere bzgl. der BET-Oberfläche Einflüsse zu erwarten. In einer Versuchsreihe wurden deshalb die Kalkhydrate KH3 und SKH auf verschiedene Temperaturniveaus im Muffelofen erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre wieder abgekühlt. Anschließend wurden Proben der Produkte entnommen und Analysen der BET-Oberfläche durchgeführt.

Abbildung 3.15 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe. Die unbehandelten Kalkhydrate wiesen BET-Oberflächen von ca. 20 m²/g bzw. 43 m²/g auf. Nach Erhitzung auf 350 °C und 400 °C sank die gemessene BET-Oberfläche bei beiden Kalkhydraten ab. Im Falle des KH3 um ca. 30 % auf 13,8 m²/g, bei SKH um ca. 8 % auf 40,6 m²/g. Bei 450 °C Behandlungstemperatur stieg die BET-Oberfläche sprunghaft auf

36,2 m²/g respektive 53,4 m²/g an. Es ist davon auszugehen, dass die Dehydratisierung den wesentlichen Faktor für die beobachtete starke Erhöhung der Oberflächen darstellt. Durch die Abspaltung des Wassers aus Calciumhydroxid ist die Bildung weiterer Poren und somit eine Vergrößerung der Oberfläche zu vermuten. Gestützt wird die Annahme dadurch, dass auch das gemessene Porenvolumen deutlich zunahm, während die Porengrößen auf gleichem Niveau verblieben. Die Abnahme der BET-Oberfläche bei 350 °C und 400 °C ist ggf. auf Sinterprozesse oder die Reaktion der Proben mit CO₂ in Luft zurückzuführen. Aufgrund der Versuchsmethodik konnte ein kurzfristiger Kontakt der Proben mit der Umgebungsluft nicht vollständig vermieden werden. Dass die Dehydratisierung in dieser Versuchsreihe erst ab 450 °C zu beobachten war, ist ggf. auf Temperaturabweichungen zwischen Ofensteuerung und tatsächlicher Proben temperatur zurückzuführen. Aufgrund der Unsicherheiten, die sich für den Gesamtversuch ergeben, sind die Ergebnisse lediglich qualitativ zu werten.

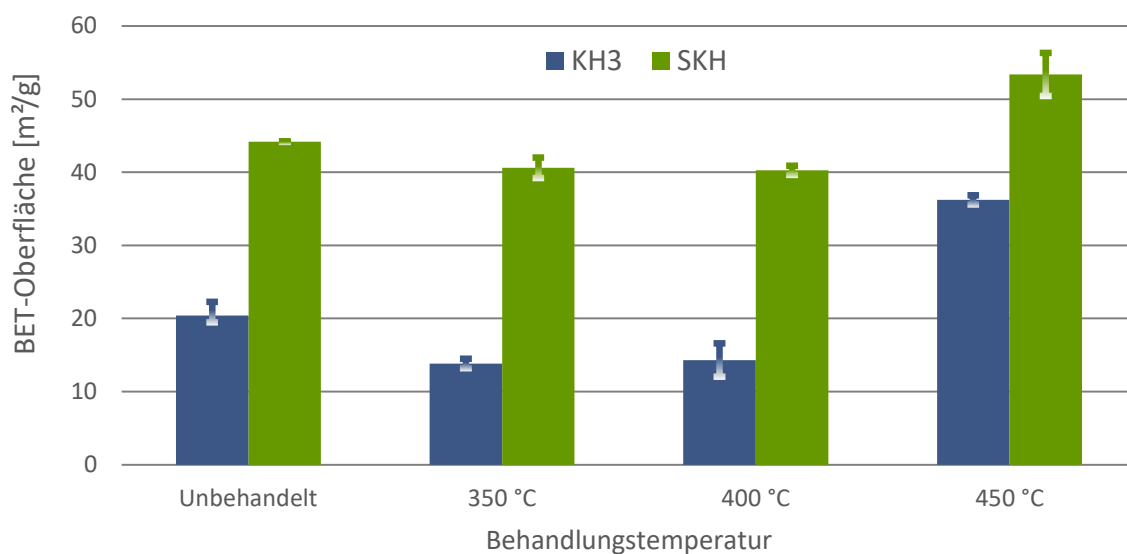


Abbildung 3.15: BET-Oberfläche des Standard-Kalkhydrats 3 (KH3) und des Super-Kalkhydrats (SKH) in Abhängigkeit unterschiedlicher Behandlungstemperaturen (n = 2-3).

3.2.4 Rasterelektronenmikroskop

Zur Untersuchung, ob die Dehydratisierung die Beschaffenheit der Partikeloberflächen verändert, wurden REM-Aufnahmen erstellt. Zu diesem Zweck wurden Kalkhydrate in der Thermogravimetrie unter Stickstoff bei 500 °C dehydratisiert. Wie bei den BET-Untersuchungen bestand auch hier die Schwierigkeit, das dehydratisierte Kalkhydrat nach Abkühlung möglichst unter CO₂-freier Atmosphäre zu halten, da sonst mit einer Karbonatisierung und damit Veränderung der Partikelbeschaffenheit zu rechnen war. Nach Entnahme der Probe aus der mit Stickstoff gespülten Thermowaage, wurde die Probe zügig vorbereitet und schließlich in mit Helium gefüllten Probenträgern zur Rasterelektronenmikroskopie transportiert. Eine Reaktion des dehydratisierten Kalkhydrats konnte allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Abbildung 3.16 zeigt ausgewählte Vergleichsbilder von unbehandeltem und dehydratisiertem Kalkhydrat. Erst bei sehr hoher Vergrößerung konnten Unterschiede festgestellt werden. Es ist erkennbar, dass die Partikeloberflächen des dehydratisierten Kalkhydrats sich zerklüfteter und unebener darstellten.

Die Aufnahmen bestätigen insofern die Annahme, dass durch das Austreiben des H_2O eine Änderung der physikalischen Oberflächeneigenschaften stattfindet, welche u. a. zu einer Erhöhung der BET-Oberfläche führt.

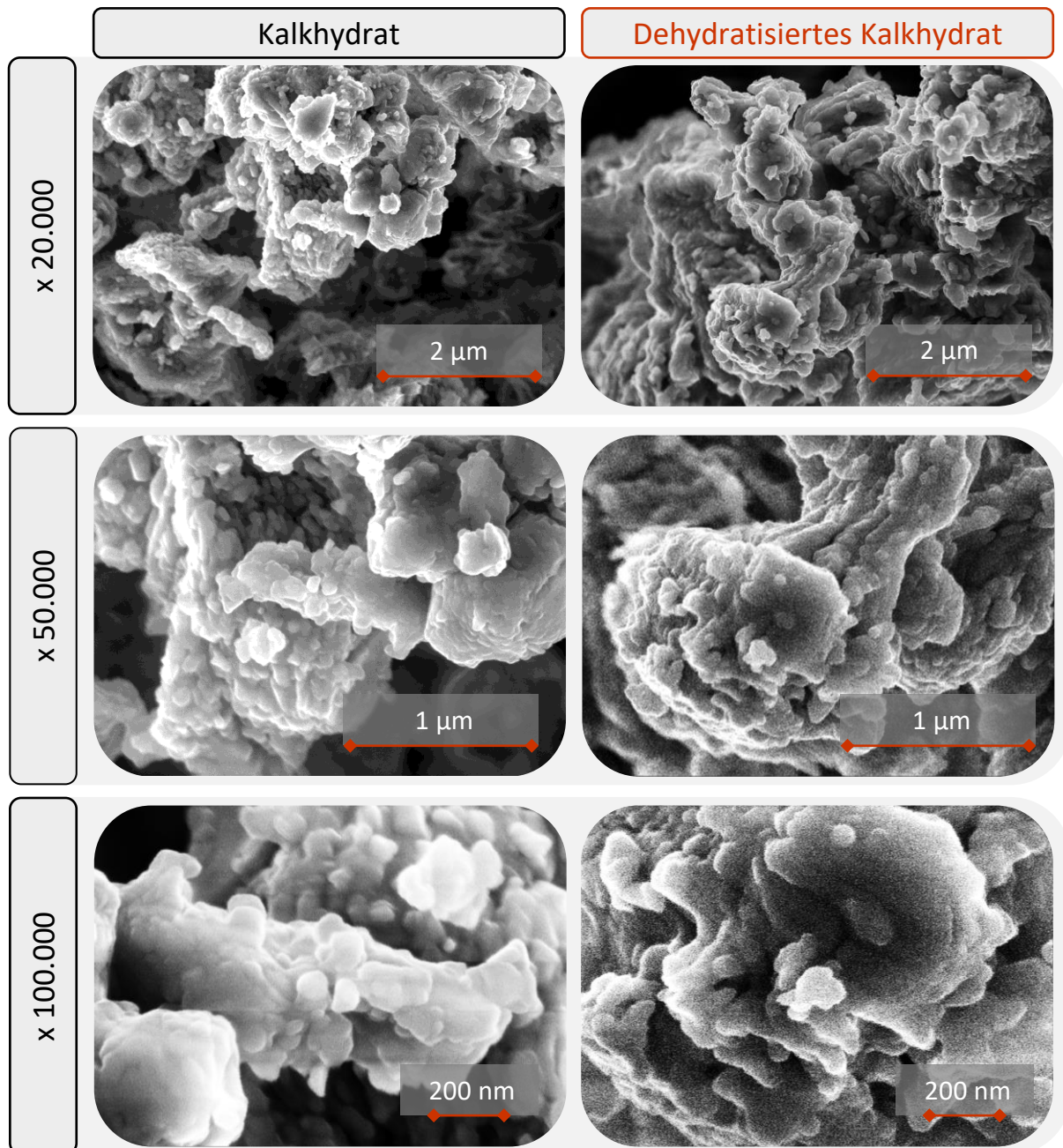


Abbildung 3.16: REM-Aufnahmen von unbehandeltem und dehydratisiertem Kalkhydrat.

3.3 Untersuchung der Karbonatisierung von Kalkhydrat

Analog zur Dehydratisierung wurde auch die Karbonatisierung von Kalkhydrat in CO_2 -Atmosphäre untersucht. Die Karbonatisierung zu $CaCO_3$ läuft sowohl in Konkurrenz zur Sauer gasabscheidung, als auch zur Dehydratisierung ab (vgl. Kapitel 2.2). Mithilfe der TGA, der Erhitzungsmikroskopie, BET-Analytik und der REM wurden im Projekt auch hierzu Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, um das Verständnis für den Prozess zu erhöhen.

3.3.1 Thermogravimetrie

Der CO₂-Gehalt in Rauchgasen ist maßgeblich vom Kohlenstoffgehalt, der Feuchte des Brennstoffs sowie vom Luftverhältnis der Verbrennung abhängig. Dabei bedingen hohe Kohlenstoffgehalte hohe CO₂-Konzentrationen. Eine hohe Brennstofffeuchte und hohe Luftzahlen führen zur Verdünnung des Rauchgases und damit zur Absenkung des CO₂-Gehalts. Als typische CO₂-Konzentrationen können in Müllverbrennungsanlagen Konzentrationen zwischen 10-15 Vol-% angenommen werden [15]. In den nachfolgend dargestellten TGA-Versuchen wurde in Abgleich mit den Technikumsversuchen (Kapitel 4) überwiegend ein CO₂-Gehalt von 11 Vol-% eingestellt. Die Analysen wurden ebenfalls mithilfe der Thermowaage von Linseis bei einer Aufheizrate von 20 K/min durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.1).

Zunächst wurde mittels TGA untersucht, wie sich die CO₂-Konzentration auf die Karbonatisierung und die Dehydratisierung eines Standard-Kalkhydrats auswirkt. Zu diesem Zweck wurden jeweils Proben unter N₂ auf 700 °C sowie unter 11 Vol-% und 100 Vol-% CO₂ auf 1000 °C erhitzt. Abbildung 3.17 zeigt die Ergebnisse. Es wird deutlich, dass die Karbonatisierung ungefähr im gleichen Temperaturfenster abläuft wie die Dehydratisierung. Allerdings ist festzustellen, dass die Starttemperatur der Karbonatisierung unterhalb jener der Dehydratisierung lag. Die Reaktion begann in diesem Fall nicht erst ab ca. 350 °C wie unter N₂. Vielmehr war bereits ab ca. 200 °C eine Massenzunahme zu verzeichnen, wenn auch vergleichsweise geringfügig. Die Geschwindigkeit der Karbonatisierung ab 350 °C war im Versuch unabhängig von der CO₂-Konzentration. Die Kurven liegen aufsteigend nahezu aufeinander. Ein Unterschied war erst ab ca. 500 °C festzustellen. Unter 100 % CO₂ wurde eine leicht höhere Endmasse erreicht. Während die Massenbilanz der Karbonatisierungsreaktion eine maximale Massenzunahme von 35,1 % erwarten lässt, lag die Massenzunahme unter 100 % CO₂ bei ca. 30 %. Dies ist erneut auf die Spurenelemente in den Kalkhydraten zurückzuführen. Es ist also von einer vollständigen Umsetzung des Ca(OH)₂ zu CaCO₃ sowohl unter 100 % Vol-% als auch unter 11 Vol-% CO₂ auszugehen.

Wie in Kapitel 3.2.1 und in der in Abbildung 3.17 gezeigten Vergleichskurve dargestellt, war unter N₂- und O₂-Atmosphäre die Kalzinierung, also die Dekarbonatisierungsreaktion, bereits ab Temperaturen von 500-600 °C zu beobachten. Bei 11 Vol-% bzw. 100 Vol-% CO₂ verschob sich der Prozess signifikant zu ca. 800 °C bzw. 950 °C. In Rauchgasen ist also davon auszugehen, dass erst bei sehr hohen Temperaturen erneut CaO aus CaCO₃ gebildet wird. Anhand der Endniveaus der beobachteten Massenabnahme ließ sich schließen, dass die Reaktion vollständig ablief.

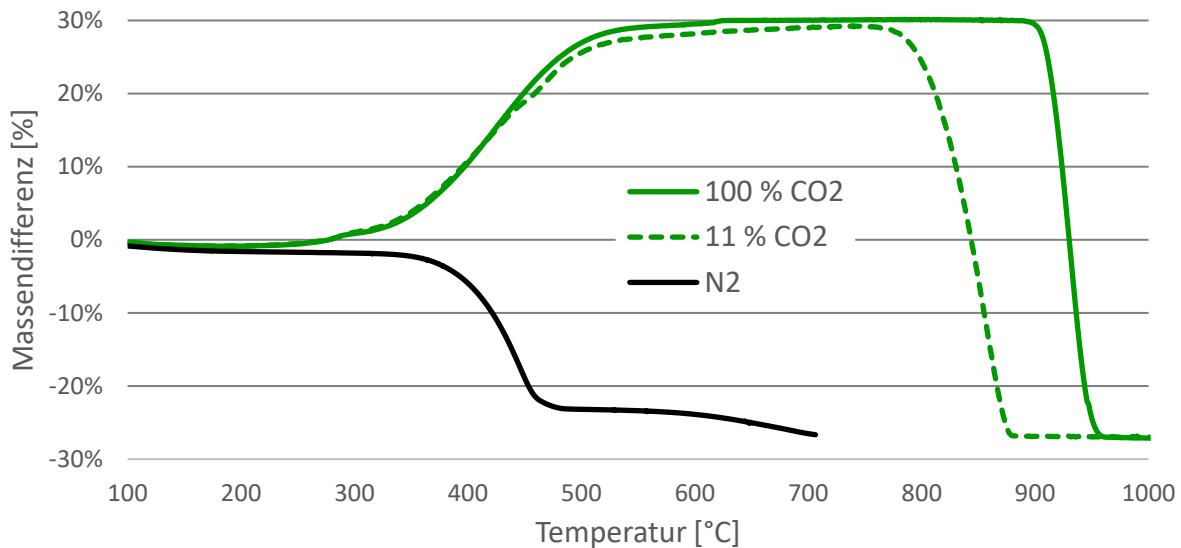


Abbildung 3.17: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter N₂ sowie 11 Vol-% und 100 Vol-% CO₂.

In weiteren TG-Versuchen wurde Kalkhydrat zunächst unter N₂ bei 450 °C vollständig dehydratisiert, daraufhin eine Atmosphäre mit 11 Vol-% CO₂ eingestellt und die Temperatur weiter auf 700 °C erhöht. Aus den Messkurven in Abbildung 3.18 wird deutlich, dass das frisch dehydratisierte Kalkhydrat unmittelbar nach Zugabe des CO₂ reagierte. Die Geschwindigkeit der Karbonatisierung nahm aber nach ca. 50 % des Umsatzes fortlaufend ab. Es ist zu vermuten, dass dies auf eine zügige Deaktivierung der Partikeloberflächen zurückzuführen und die Reaktion damit zunehmend feststoffdiffusionsgesteuert ist. In der Folge ist zu erwarten, dass auch konkurrierende Reaktionen (z. B. mit SO₂) durch die durch CO₂ deaktivierten Oberflächen gehemmt werden.

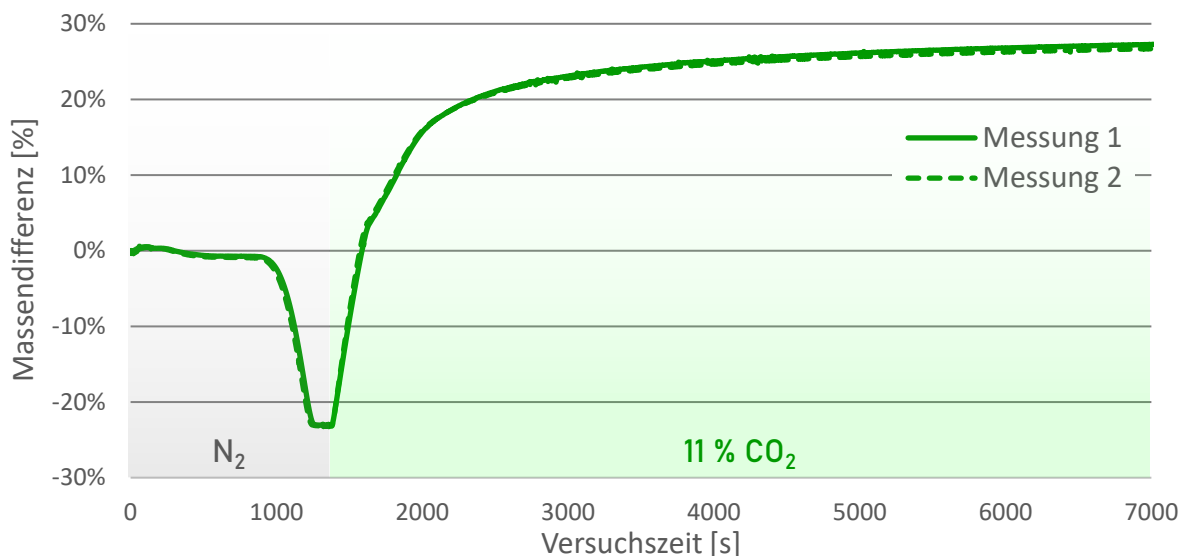


Abbildung 3.18: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter N₂ und nachfolgender Zugabe von CO₂ bei ca. 450 °C.

Analog zur Dehydratisierung wurde untersucht, ob der im Rauchgas enthaltene Sauerstoff Einfluss auf die Karbonatisierungsreaktion nimmt (vgl. Abbildung 3.19). Aus technischen Gründen konnte an der Thermowaage bei gleichzeitiger Zugabe von CO₂ nur eine minimale O₂-Konzentration von 18,7 Vol-%

eingestellt werden. Diese ist zwar nicht als repräsentativ für Rauchgase anzusehen, allerdings zeigte sich, dass auch ein sehr hoher O_2 -Gehalt im Gas die Karbonatisierung nicht beeinflusst. Somit ist dies auch für geringere O_2 -Gehalte nicht zu erwarten. Die leichten Abweichungen der Kurvenverläufe ab ca. 450 °C sind auf die Strömungsverhältnisse bei Zugabe von CO_2 und O_2 in der Linseis-Thermowaage zurückzuführen. Auch ohne Zugabe von Kalkhydrat war der Effekt messbar.

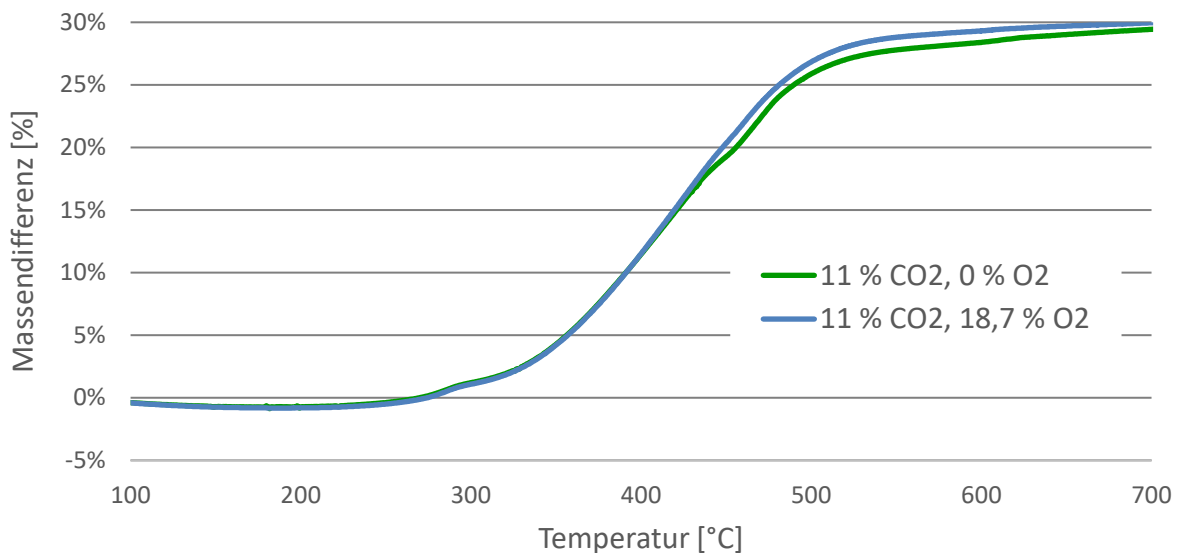


Abbildung 3.19: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter CO_2/N_2 sowie CO_2/O_2 -Atmosphäre.

In Kapitel 3.2.1 wurde erläutert, dass Wasserdampf einen signifikanten Einfluss auf die Dehydratisierung von Kalkhydrat unter N_2 hat. In Abbildung 3.20 ist diese und eine analoge Versuchsreihe unter Zugabe von CO_2 dargestellt. Es ließ sich feststellen, dass die H_2O -Konzentration des Gases keine Auswirkung auf die Karbonatisierung unter CO_2 hat. Demnach wird die Karbonatisierungsreaktion nicht durch die Dehydratisierung beschleunigt oder begünstigt.

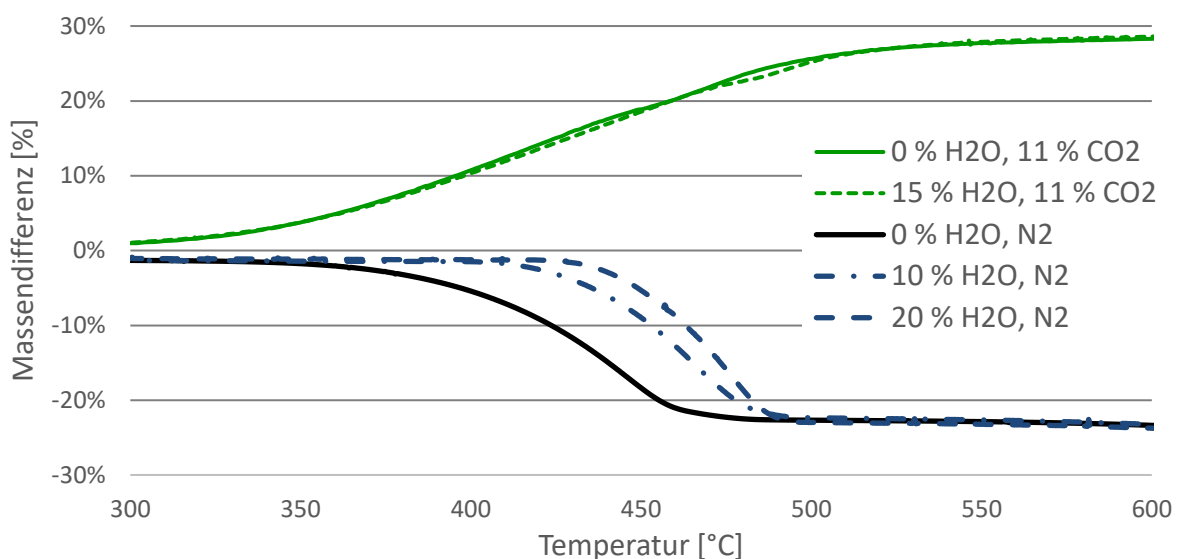


Abbildung 3.20: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter N_2/H_2O - sowie CO_2/H_2O -Atmosphären.

Abschließend wurden die bereits in Abbildung 3.12 dargestellten Halteversuche unter N_2 mit 11 Vol-% CO_2 wiederholt, um eine Zugabe des Kalkhydrats in ein CO_2 -haltiges Rauchgas unterschiedlicher Temperaturen zu simulieren. Abbildung 3.21 zeigt die Gegenüberstellung der Versuchsreihen. Während bei der Dehydratisierung unter N_2 erst ab Endtemperaturen von 350 °C signifikante Umsätze festzustellen waren, waren unter CO_2 -Atmosphäre bereits bei 250 °C und 300 °C Karbonatisierungsreaktionen zu beobachten, wenn auch in relativ geringem Umfang. Ab 350 °C nahm dieser allerdings sprunghaft zu. Bei 400 °C wurde bereits nahezu, bei 450 °C vollständig das Maximum des Umsatzes erreicht.

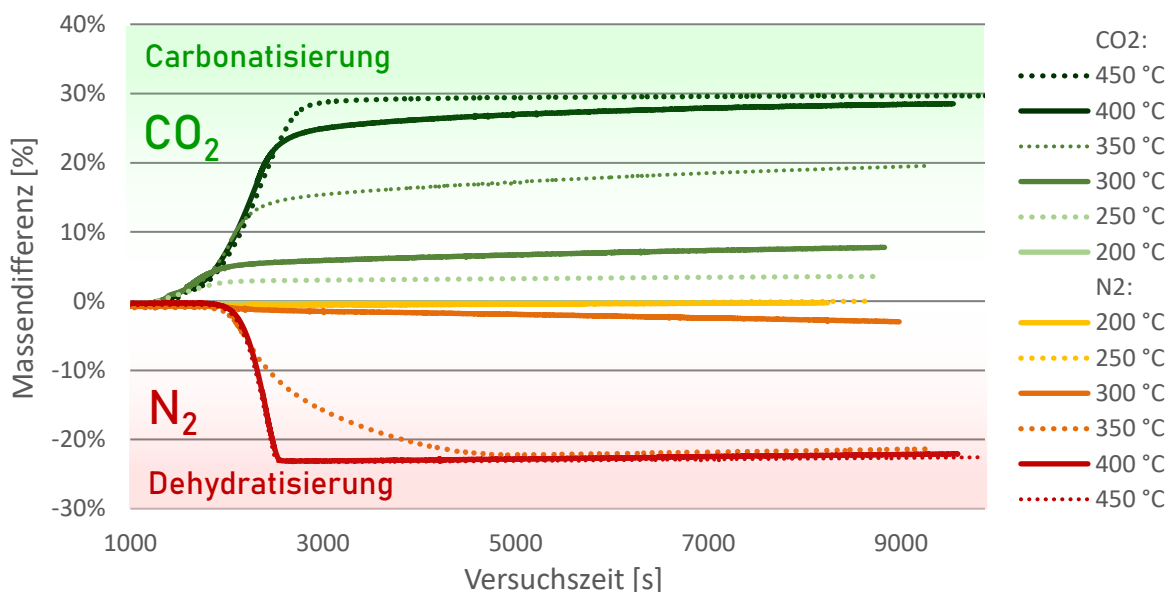


Abbildung 3.21: TG-Analyse von Kalkhydrat bei Aufheizen auf verschiedene Endtemperaturen unter N_2 und 11 Vol-% CO_2 .

3.3.2 Erhitzungsmikroskopie

Auch die Karbonatisierung wurde, wie die Dehydratisierung, mittels Erhitzungsmikroskopie unter Anwendung gleicher Methodik untersucht. Als Spülgas kam in diesem Fall reines CO_2 zum Einsatz. Erneut waren nur marginale makroskopische Auswirkungen auf den Prüfkörper feststellbar. Es kam auch bei der Karbonatisierung zum leichten Schrumpfen im Vergleich zur unbehandelten Probe. Unter CO_2 ist dieser Effekt sogar etwas ausgeprägter, was vermutlich nicht allein auf die Dichteerhöhung, sondern vielmehr auf Änderung der Porosität des Prüfkörpers bei thermischer Behandlung und chemischer Umwandlung zurückzuführen ist.

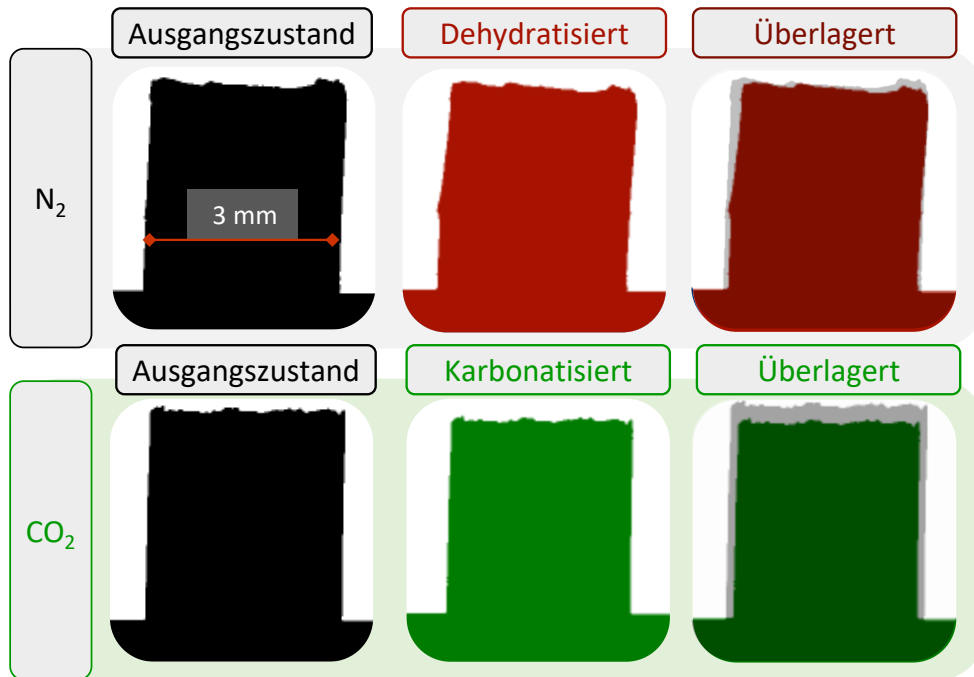


Abbildung 3.22: Untersuchung der Karbonatisierung von Kalkhydrat im Erhitzungsmikroskop unter N₂- und CO₂-Atmosphäre.

3.3.3 BET-Oberfläche

Zur Untersuchung der BET-Oberfläche des karbonatisierten Kalkhydrats wurde ein Standard-Kalkhydrat in der Thermowaage unter 100 Vol-% CO₂ auf 600 °C erhitzt und dort bis zur Massenkonstanz gehalten. Aufgrund der gemessenen Massenzunahme konnte auf eine vollständige Karbonatisierung der Probe geschlossen werden. Die Probe wurde abgekühlt und unmittelbar der BET-Analytik zugeführt.

In zwei Vergleichsmessungen wurden BET-Oberflächen von 1,82 m²/g und 1,9 m²/g (± 0,01 m²/g bzw. ± 0,005 m²/g) gemessen. Wenn auch die Bedingungen des Versuchs nicht direkt mit der Karbonatisierung im Rauchgasstrom bei ggf. geringeren Temperaturen und Verweilzeiten sowie gleichzeitigen Konkurrenzreaktionen mit Sauergasen vergleichbar sind, lässt diese Beobachtung dennoch eine signifikante Absenkung der verfügbaren Oberfläche an den Kalk-Partikeln oberhalb 350 °C erwarten.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskop

Die Ergebnisse der Untersuchung der BET-Oberfläche von karbonatisiertem Kalkhydrat bestätigten sich auch in der Rasterelektronenmikroskopie. Die Karbonatisierung hierzu lief analog zu den BET-Untersuchungen, die Probenaufbereitung analog zu den REM-Untersuchungen des dehydratisierten Kalks ab (vgl. Kapitel 3.3.3 und 3.2.4).

In Abbildung 3.23 sind REM-Aufnahmen eines dehydratisierten und eines karbonatisierten Kalkhydrats gegenübergestellt. Insbesondere bei hohen Vergrößerungsstufen ≥ 20.000 sind signifikante Unterschiede feststellbar. Während beim dehydratisierten Kalkhydrat feine, zerklüftete Partikel zu be-

obachten waren, zeigten sich nach der Karbonatisierung eher große Partikel mit verschlossenen Oberflächen. Die bei der Dehydratisierung gebildeten Risse sind nahezu vollständig geschlossen. Es ist eine deutlich weichere Textur der Partikel erkennbar.

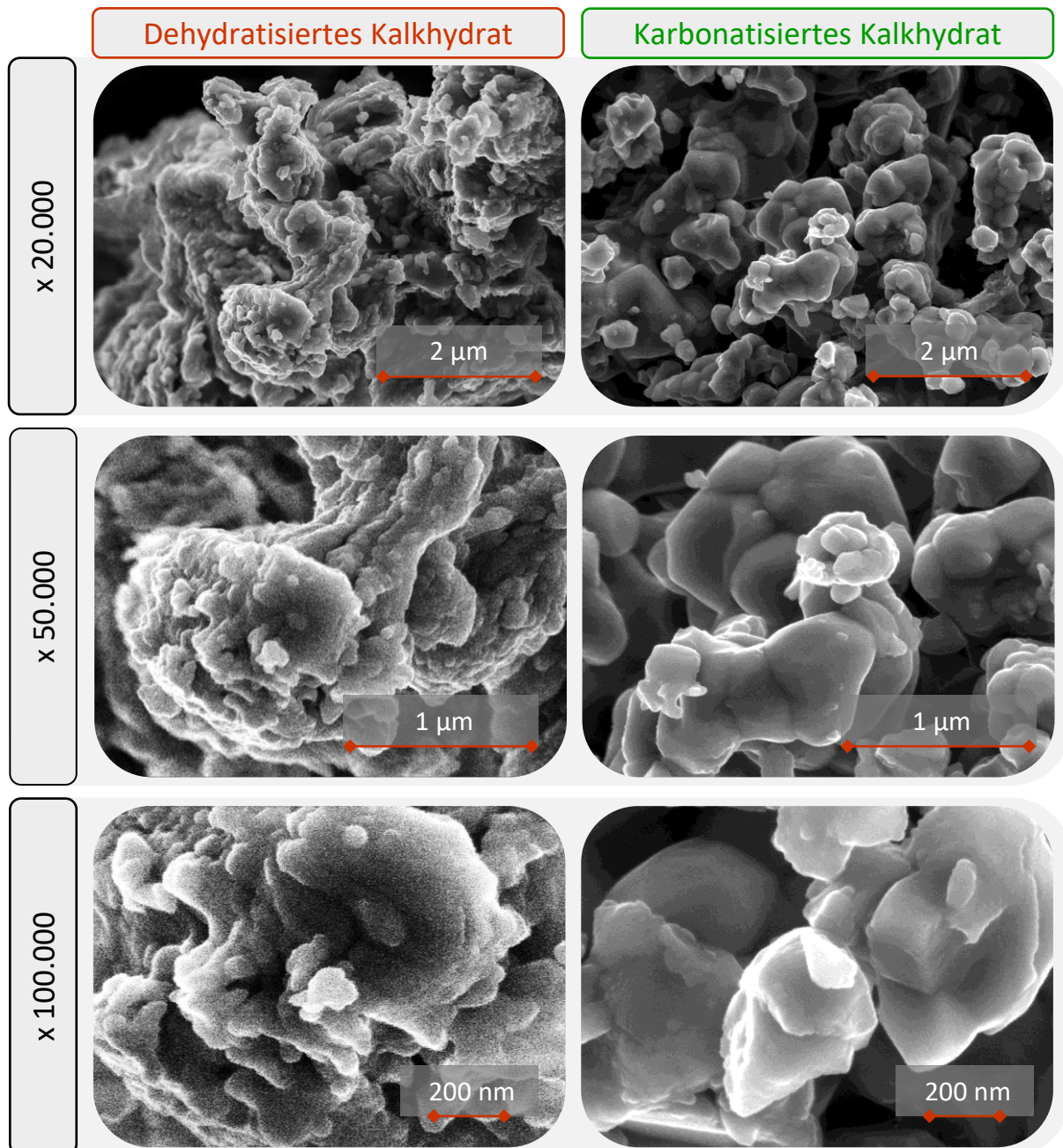


Abbildung 3.23: REM-Aufnahmen von dehydratisiertem und karbonatisiertem Kalkhydrat

4 Technikumsuntersuchungen

Ziel der Technikumsuntersuchungen war die systematische Ermittlung von Einflussparametern auf die Abscheidung von SO₂ und HCl mit Kalkhydrat im Temperaturbereich 200-450 °C. Dabei wurden folgende Größen voneinander unabhängig variiert:

- Temperatur
- Calcium/(S+Cl)-Verhältnis
- Hauptkomponenten Rohgas: O₂-, CO₂-, H₂O-Konzentration
- Sauergase Rohgas: SO₂-, HCl-Konzentration
- Weitere charakteristische Schadgase: CO-, NO-, NH₃-Konzentration
- Zugabe von Flugstäuben

Erreicht wurde dies durch die Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage mit Wirbelschichtreaktor im Technikum des TEER an der RWTH Aachen. Hierzu waren umfangreiche Arbeiten zur Anlagenauslegung und Vorversuche zur Inbetriebnahme notwendig.

4.1 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus den vier Hauptkomponenten Gaskonditionierung, Wirbelschichtreaktor, Kühlung und Gewebefilter sowie der zugehörigen Regelungs- und Messtechnik. Funktion der Gaskonditionierung ist die geregelte Mischung und das Aufheizen der verschiedenen Gaskomponenten auf die gewünschte Versuchstemperatur. Der Wirbelschichtreaktor dient als Kernstück der Anlage als Reaktionsraum für die Gaskomponenten und die zugegebene Feststoffmischung unter möglichst isothermen Bedingungen. Das aus dem Reaktor strömende Gas wird vor Ableitung gekühlt und möglicherweise austretende Feststoffpartikel werden im Gewebefilter separiert. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der Gesamtanlage als Fließbild sowie die Positionen und Art der wesentlichen erfassten Messgrößen.

Auslegungspunkt für die Komponenten war ein Betriebsvolumenstrom des Gases von ca. 240 L/min bei 200-400 °C. Anhand dieser Größe wurden alle Komponenten bilanziert und dimensioniert.

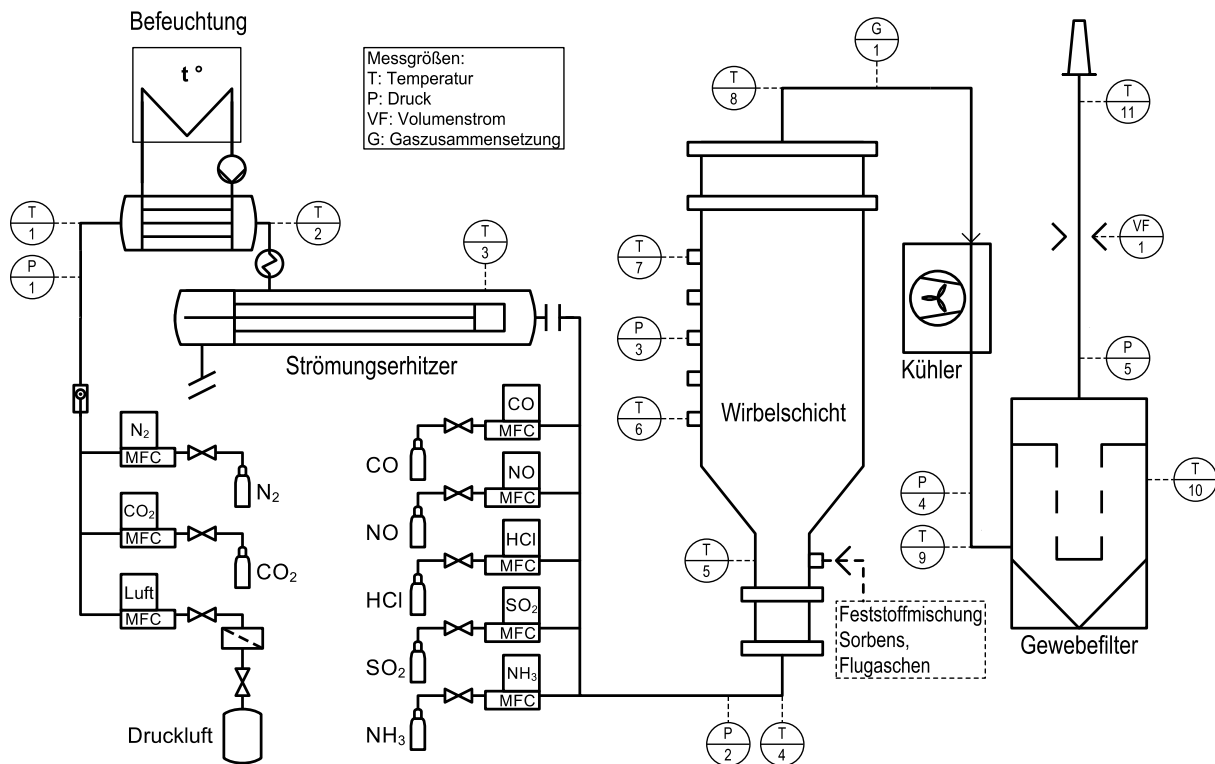


Abbildung 4.1: Fließbild des Versuchsstands zur Konditionierung und Reinigung von synthetischen Rauchgasen mit wesentlichen Messgrößen.

4.1.1 Gaskonditionierung

Die Gaskonditionierung beginnt mit Vormischung der Hauptkomponenten Luft (O_2 und N_2), Stickstoff (zur Verringerung des Sauerstoffgehalts des Gases) und CO_2 . In allen Betriebszuständen machen diese Gase über 99 Vol-% des trockenen Gesamtvolumenstroms aus. Durch Entnahme der Komponenten aus einem Druckluftsystem und separaten Gasflaschen über Mass-Flow-Controller (MFC) können die Einzelvolumenströme eingestellt (Auflösung 0,1 L/min) und die Gase gemischt werden. Die Volumenströme werden dabei über ein selbst erstelltes und in die Anlagensteuerung integriertes Berechnungsprogramm in Abhängigkeit des gewünschten Gesamtvolumenstroms berechnet (vgl. Kapitel 4.1.4).

Das vorgemischte Gas durchströmt einen Nafion-Befeuchter (Ansyco PermaPure) zur Einstellung der Gasfeuchte. Im doppelwandigen Befeuchter wird im Gegenstrom zum Gas warmes Wasser geführt, welches über ein Umwälzthermostat (Huber CC-104A) temperiert wird. Durch das Konzentrationsgefälle über die Nafion-Membran von Wasser zu trockenem Gas kommt es zur Diffusion von Wassermolekülen bei gleichzeitiger Aufwärmung des Gases. Bei Verlassen des Befeuchters ist das Gas vorgewärmt und befeuchtet. Die eingestellte Wassertemperatur definiert den Befeuchtungsgrad (Befeuchtung bis kurz unterhalb des Taupunktes). Zu beachten sind dabei etwaige Wärmeverluste sowie die Erhöhung des Gesamtvolumenstroms. Der Volumenstrom des hinzugefügten Wasserdampfs muss bei der Zudosierung der zuvor gemischten (trocknen) Hauptkomponenten berücksichtigt und abgezogen werden. Zur Kontrolle des Befeuchtungsvorgangs ist direkt hinter dem Befeuchter eine Feuchtemessung installiert. Durch elektrochemische Messung des Taupunkts kann die H_2O -Konzentration des be-

feuchteten Gases mithilfe weiterer Messgrößen ermittelt werden. Abweichungen von der Soll-Konzentration können durch Anpassung der Wassertemperatur ausgeglichen werden. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Funktion des Nafion-Befeuchters sowie den Aufbau der Befeuchtung an der Versuchsanlage.

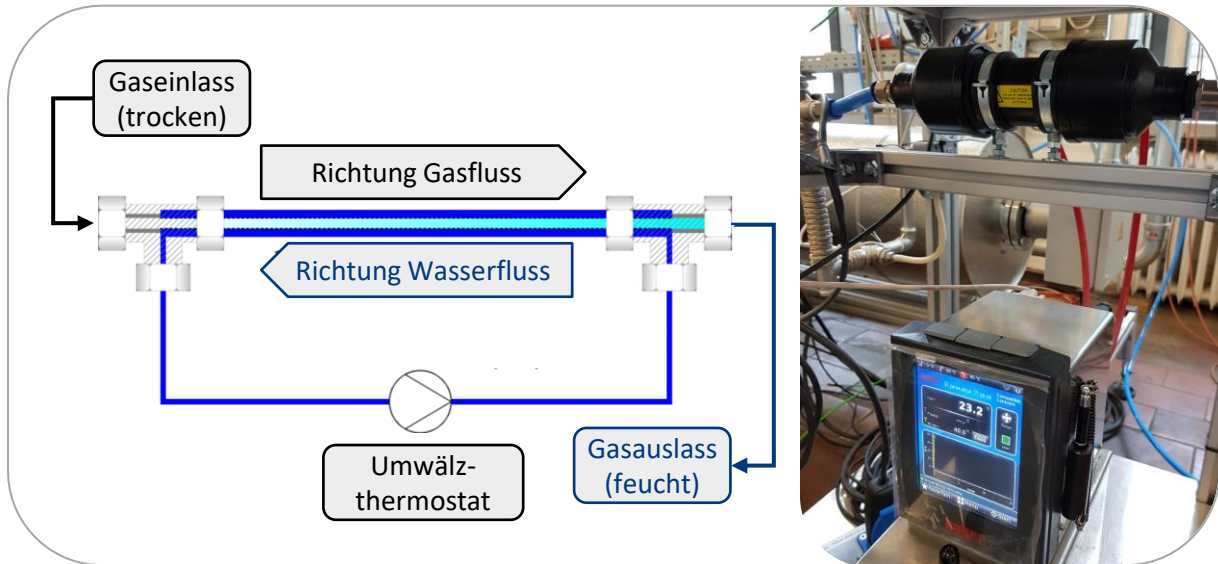


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Funktion des Nafion-Befeuchters (links), Aufbau des Befeuchters und des Umwälzthermostats am Versuchstand (rechts).

Das befeuchtete Gas wird in einen Strömungserhitzer geleitet. Der Strömungserhitzer mit einer Heizleistung von 2 kW dient der kontinuierlichen Beheizung des Gases auf bis zu 500 °C. Aufgrund der Wärmeverluste in den Rohrleitungen wird somit ein Betrieb des Wirbelschichtreaktors von bis zu 450 °C ermöglicht. Innerhalb des Strömungserhitzers umströmt das Gas horizontal angeordnete Widerstandsheizelemente, welche über elektrischen Strom beheizt werden. Die am Ausgang des Erhitzers erfasste Temperatur ist die wesentliche Regelgröße für den im Projekt parametrisierten PID-Regler. Ein PWM-Signal (Pulsweitenmodulation) über die Anlagensteuerung dient dabei als Stellgröße. Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau des Strömungserhitzers als CAD-Zeichnung.

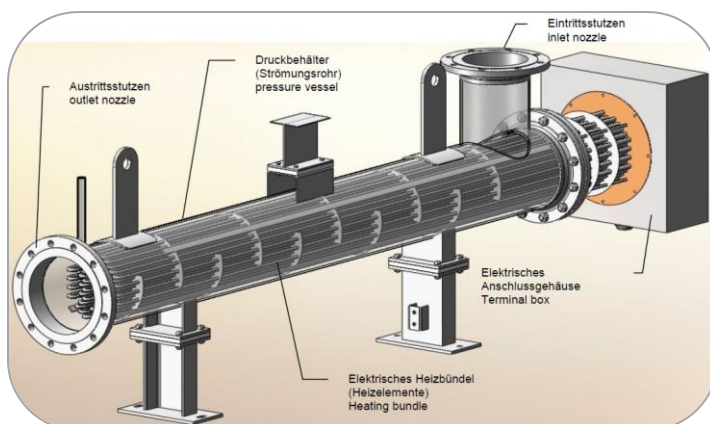


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Strömungserhitzers als 3D-CAD-Skizze.

Im letzten Schritt der Gaskonditionierung erfolgt die Injektion der Schadgase über spezielle MFC direkt in die Heißgasleitung hinter dem Strömungserhitzer (s. Abbildung 4.4). Zur Auslegung der benötigten Massen- bzw. Volumenströme diente einerseits der o. g. Gesamtvolumenstrom und andererseits für Müllverbrennungsanlagen typische Rohgaskonzentrationen der Gaskomponenten, welche sowohl auf Literatur- als auch auf Erfahrungswerten basierten. Tabelle 4.1 zeigt die festgelegten und realisierten Arbeitsbereiche. Es wird deutlich, dass die teils sehr geringen Konzentrationen und die Verwendung von Reingasen sehr kleine Volumenströme zur Folge haben. Dies macht sehr präzise MFC notwendig, deren Genauigkeit im Versuchsbetrieb überprüft werden muss.

Tabelle 4.1: Auslegungswerte für die Konditionierung der synthetischen Rauchgase.

Komponente	Gaskonzentration				MFC-Durchfluss			
	Auslegungspunkt		Maximal (ca.)		Auslegungspunkt		Maximal	
O ₂ (aus Luft)	8	Vol-%	21	Vol-%	53.3	L _N /min	100	L _N /min
N ₂	65.9	Vol-%	100	Vol-%	50.3	L _N /min	100	L _N /min
CO ₂	11	Vol-%	25	Vol-%	15.4	L _N /min	30	L _N /min
H ₂ O	15	Vol-%	30	Vol-%	[bis Taupunkt ca. 70 °C] ¹			
SO ₂	400	mg/m ³ _N	1800	mg/m ³ _N	19.3	mL _N /min	85	mL _N /min
HCl	1500	mg/m ³ _N	2400	mg/m ³ _N	126.8	mL _N /min	200	mL _N /min
NO (SNCR/SCR)	150/350	mg/m ³ _N	800	mg/m ³ _N	15,4/36	mL _N /min	80	mL _N /min
CO	15	mg/m ³ _N	75	mg/m ³ _N	1.7	mL _N /min	8	mL _N /min
NH ₃	5	mg/m ³ _N	50	mg/m ³ _N	0.9	mL _N /min	9	mL _N /min

¹: Zugabe von H₂O erfolgt nicht über MFC, sondern über den Befeuchter und die Thermostattemperatur

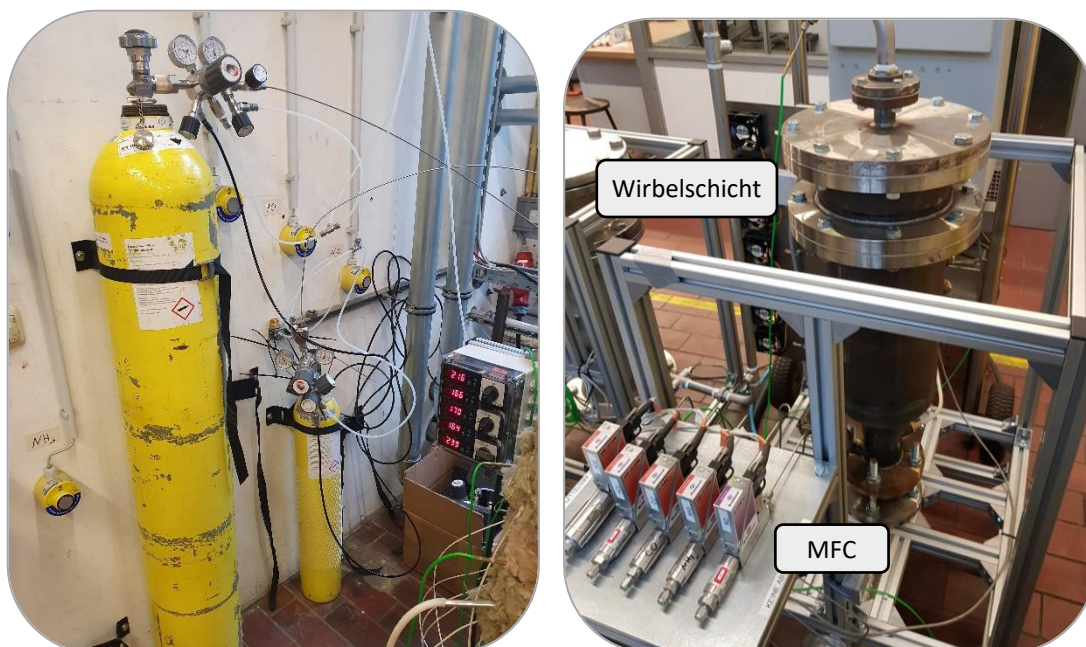


Abbildung 4.4: SO₂- und HCl-Gasflaschen im Versuchsbetrieb mit Druckminderern und Spüleinrichtungen (links), Schadgas-MFC vor (ungedämmtem) Wirbelschichtreaktor (rechts).

4.1.2 Wirbelschichtreaktor

Als Reaktor wurde bei der Anlagenkonzeptionierung das Konzept einer Wirbelschicht gewählt. Hierdurch sollte eine ideale Durchmischung von Feststoff und Gas bei den zu untersuchenden heterogenen Gas-Feststoffreaktionen gewährleistet werden. Bei der Auslegung und Dimensionierung der Wirbelschicht erwies sich insbesondere die sehr feine Körnung des Kalkhydrats als Herausforderung (vgl. Kapitel 3.1.1). In (stationären) Wirbelschichten kommen üblicherweise Partikel mit Durchmessern von mehreren Hundert μm als Bettmaterial zum Einsatz. Da Kalkhydrate ca. um den Faktor 100 feiner sind, mussten zusätzliche Überlegungen angestellt werden. Ziel war es, das Kalkhydrat als alleinigen Feststoff in der Wirbelschicht zu halten, also ein Austreten der Partikel möglichst zu verhindern.

Die Dimensionierung des Versuchsreaktors erfolgte zunächst anhand einer numerischen Auslegungsrechnung auf Basis von Literaturdaten sowie der verfahrensspezifischen Rahmenbedingungen. Auf dieser Grundlage wurden die Ausmaße des Reaktionsraumes sowie die Geometrien des Ein- und Auslasses vordefiniert. In einem zweiten Schritt wurden erste Konzeptskizzen erstellt und diese anhand von rechnergestützten Methoden überprüft (CFD-Simulationen). Dabei wurden Eingangsparameter wie Reaktordurchmesser, -höhe, Ein- und Auslassdimensionen sowie Anstellwinkel, Partikeldurchmesser, Strömungsgeschwindigkeiten und Porosität des Wirbelbetts variiert und sich iterativ an die gewünschten Reaktor- und Reaktionseigenschaften (Verweilzeit) angenähert. Es fand dabei ein ständiger Abgleich mit Literaturdaten statt (z. B. Reh-Diagramm). Zur Lösung des o. g. Problems wurde eine Einschnürung der Gasströmung am Reaktorkopf konzipiert. So sollte am Ende eines Konus das Gas an dieser Stelle einen 1-2 mm breiten Spalt passieren. In den Simulationen konnte gezeigt werden, dass diese Geometrie aufgrund der hierdurch erzeugten Ablenkung der Strömung Mindestpartikelverweilzeit von 2 Sekunden innerhalb der Wirbelschicht ermöglicht (vgl. Abbildung 4.5). Auf Basis der ca. 100 durchgeführten Simulationsrechnungen wurde diese als geeignet bewertete Reaktorgeometrie ausgewählt und im Weiteren zur Fertigung umgesetzt. Die erarbeitete Konstruktion ermöglichte einen Aufbau des Reaktors weitestgehend mit Normbauteilen. So wurden zusätzliche Anpassungen und aufwändige Individualfertigungen vermieden und die wirtschaftliche Errichtung der Anlage sichergestellt. Der Reaktor hat eine Gesamthöhe von ca. 850 mm einen Außendurchmesser von 220 mm.

Im Betrieb des fertiggestellten Wirbelschichtreaktors tritt das Gas von unten in den Reaktor ein und wird im Reaktorfuß vor einer gasdurchlässigen Metall-Sinterplatte (Durchmesser 100 mm, Stärke 5 mm, Porosität 38-43 %) aufgestaut. Der Druckverlust des Sintermaterials sorgt für eine gleichmäßige Durchströmung des Reaktors über den gesamten Querschnitt. Gleichzeitig verhindert die Sinterplatte das Rückströmen von Feststoffen, welche direkt über einen Stößel seitlich in den Reaktor zugegeben werden (vgl. Kapitel 4.2). Oberhalb der Sinterplatte wird der Feststoff aufgewirbelt und mit dem Gas turbulent durchmischt. Während der Feststoff im Reaktionsraum verbleibt, strömt das Gas am Kopf des Wirbelschichtreaktors über eine Rohrleitung Richtung Kühlung und Gewebefilter aus.

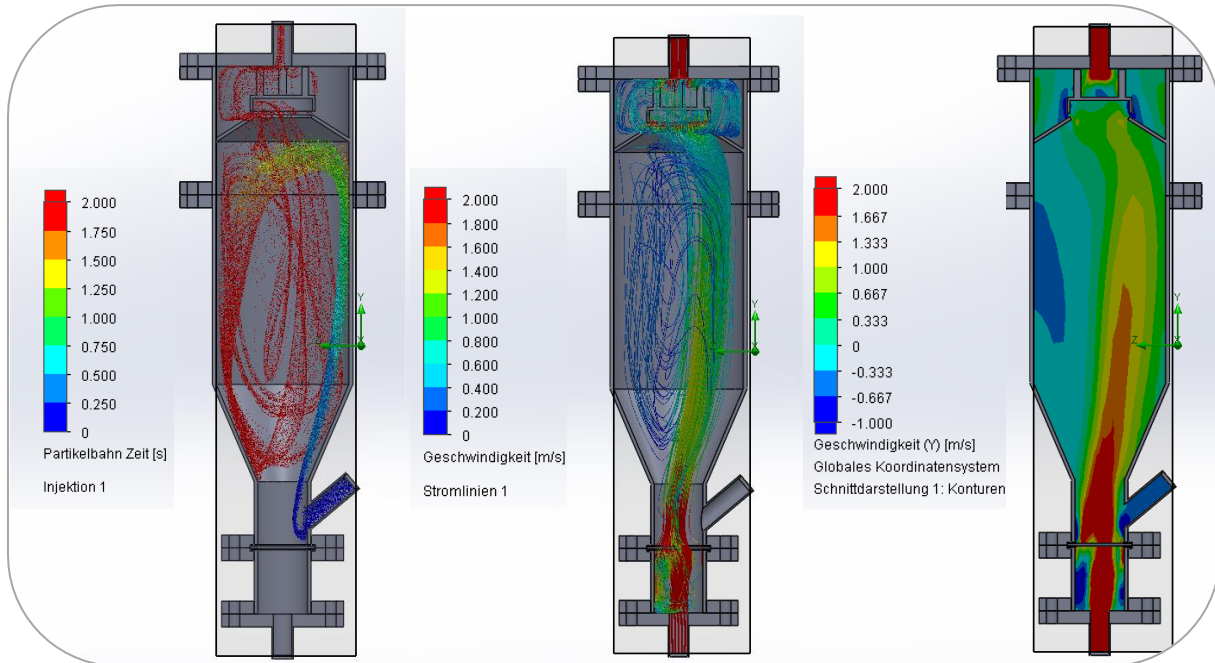


Abbildung 4.5: Partikel- und Strömungssimulation der gewählten und gefertigten Reaktorgeometrie.

4.1.3 Kühlung und Gewebefilter

Das aus dem Reaktor austretende Gas wird über eine (in den meisten Betriebszuständen) nicht gedämmte Rohrleitung in Richtung des Gewebefilters geführt. Die Rohrleitung kann zusätzlich mit Lüftern gekühlt werden, um bei Versuchen bei Reaktortemperaturen $\geq 400\text{ °C}$ die maximale Filtereintrittstemperatur von ca. 200 °C nicht zu überschreiten. Bei Versuchen mit Temperaturen $\leq 200\text{ °C}$ muss die gesamte Leitung gedämmt werden, um eine Unterschreitung des Säuretaupunkts zu verhindern (je nach Betriebspunkt ca. $100\text{--}140\text{ °C}$).

Als Gewebefilter dient ein PTFE-Filterschlauch in einem eigens konstruierten Filtergehäuse (vgl. Abbildung 4.6). Als wesentliche Auslegungsgröße wurde dabei eine Filterflächenbelastung von $1\text{--}1,5\text{ m}^3/\text{min}$ angesetzt. Daraus resultiert bei Betriebstemperaturen von ca. 200 °C und entsprechenden Gasgeschwindigkeiten eine notwendige Mantelfläche des Filterschlauchs von ca. $0,21\text{ m}^2$ (Durchmesser 125 mm , Länge 550 mm). Das Gas tritt nach Kühlung von unten in das Filtergehäuse ein und durchströmt den nach oben abgedichteten Filterschlauch von außen nach innen. Das gefilterte Gas verlässt das Filtergehäuse in Richtung Volumenstrommessung und Kamin.

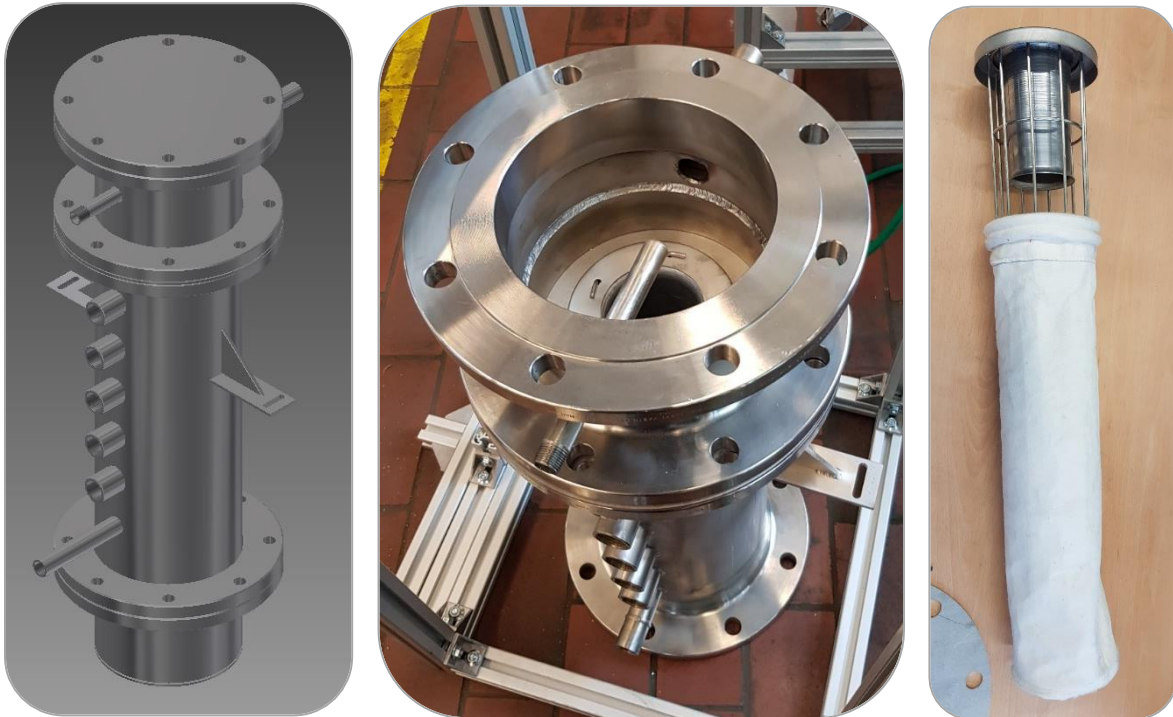


Abbildung 4.6: Filtergehäuse CAD-Zeichnung (links), mit eingesetztem Filterschlauch bei Montage (Mitte), PTFE-Filterschlauch mit Stützkorb (rechts).

4.1.4 Regelung und Messwerterfassung

Für den Betrieb und Erfassung wichtiger Prozessparameter wurde eine Anlagensteuerung auf Basis der Software LabVision programmiert (vgl. Abbildung 4.7). LabVision erlaubt neben der simultanen Umrechnung und Speicherung von Messwerten auch die Einrichtung von Reglern und Ablaufprogrammen. Somit konnte im Rahmen der Anlageninbetriebnahme der Versuchsablauf und die Messwerterfassung weitgehend automatisiert werden, um möglichst reproduzierbare Bedingungen zu schaffen. Wesentliche umgesetzte Funktionen sind:

- Temperaturerfassungen, Berechnung von Temperaturabweichungen und -korrekturen
- Druckerfassung, Berechnung von Differenzdrücken und Volumenströmen (Staudrucksonde)
- PID-Regler für Strömungserhitzer und Begleitheizungen
- Ansteuerung und Kontrolle aller MFC und des Umwälzthermostats
- Automatisierte Berechnung der Soll-Volumenströme aller Gaskomponenten sowie des Taupunkts
- Erfassung und Umrechnung der gemessenen Gaskomponenten
- Automatisierte Ablaufprogramme: Aufheizen, Temperaturwechsel, Anlagenabkühlung, Verweilzeitbestimmung
- Ausgabe von Warnmeldungen bei Sollwertabweichungen und kritischen Betriebszuständen

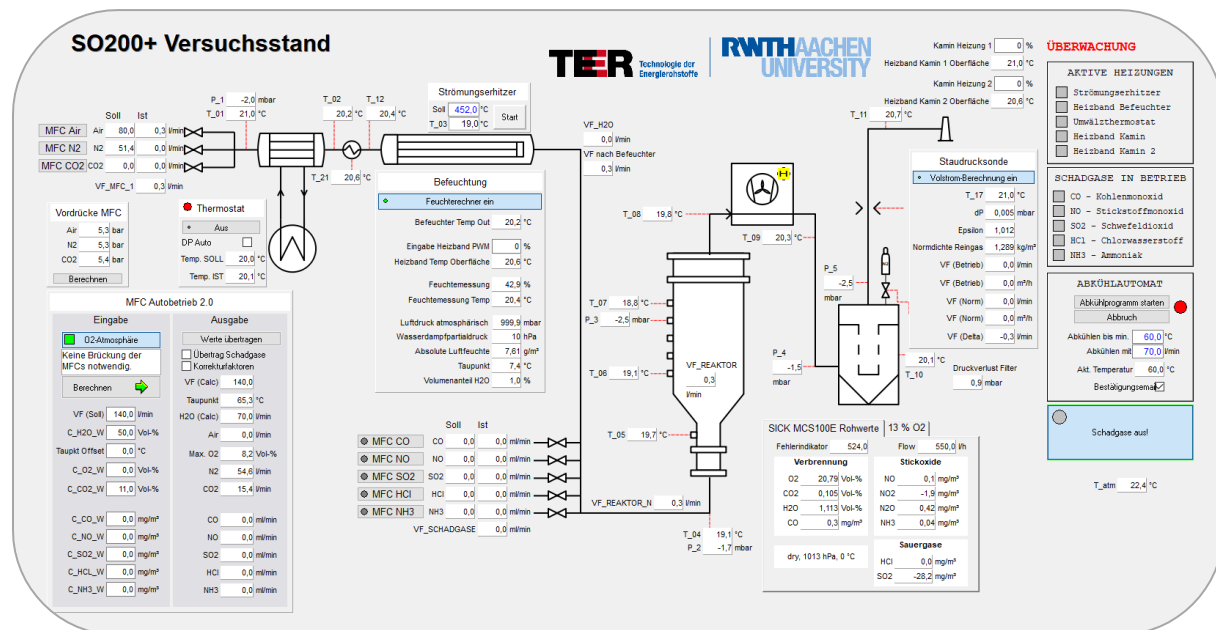


Abbildung 4.7: Screenshot der Benutzeroberfläche der entwickelten Anlagensoftware.

Alle Temperaturen werden im Versuchsbetrieb mit Thermoelementen Typ K (Durchmesser 1 und 2 mm) gemessen. Als Drucksensoren kommen Kalinsky DS2-420 Druckmessumformer (± 1000 mbar) zum Einsatz. Die Volumenstrommessung erfolgt mit Hilfe einer Staudrucksonde (Systec DF12) und einem separaten Druckmessumformer (Siemens SYS4433). Die Staudrucksonde diente im Technikum als Referenz zu den per MFC eingestellten Volumenströmen, in den großtechnischen Versuchen der alleinigen Volumenstrommessung (vgl. Kapitel 5.1).

Für die Gasmessungen wurde in allen Versuchen ein Heißgas-Fotometer der Fa. SICK (Typ MCS100E) genutzt. Hierbei wurde über eine auf 180 °C beheizte Entnahmesonde und Messgasleitung kontinuierlich ein Teilstrom des Gases abgesaugt und ebenfalls bei 180 °C thermostatisiert vermessen. Somit war die Online-Messung u. a. des Wasserdampfgehalts sowie korrosiver Gasbestandteile möglich. Der Messgasdurchfluss betrug 200-600 L/h und damit zwischen 1-10 % des Gesamtvolumenstroms in der Versuchsanlage. Tabelle 4.2 zeigt die Messbereiche und theoretischen Messabweichungen. Wenngleich diese aufgrund der teils sehr großen Endwerte theoretisch sehr hoch sind, konnten anhand der MFC im Versuchsbetrieb durch setzen von Referenzpunkten deutlich höhere Genauigkeiten und eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden. Dies wurde zusätzlich anhand der Komponente SO₂ in 15 Versuchen mit einem zweiten Messgerät (SICK GMS800) verifiziert.

Tabelle 4.2: Messbereiche sowie theoretische und gemessene Abweichungen des SICK MCS100E.

Komponente			Messbereich	Max. Messabweichung	
				theoretisch	gemessen
Sauerstoff	O ₂	Vol-%	0-21	± 0,42	± 0,2
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	Vol-%	0-15	± 0,3	± 0,1
Wasser	H ₂ O	Vol-%	0-25	± 0,5	± 0,1
Schwefeldioxid	SO ₂	mg/m ³ _{N, tr.}	0-3000	± 60	± 20
Chlorwasserstoff	HCl	mg/m ³ _{N, tr.}	0-5000	± 100	± 10

Stickstoffmonoxid	NO	mg/m ³ _{N₂,tr.}	0-1500	± 30	± 5
Stickstoffdioxid	NO ₂	mg/m ³ _{N₂,tr.}	0-300	± 6	n. b.
Distickstoffmonoxid	N ₂ O	mg/m ³ _{N₂,tr.}	0-1000	± 20	n. b.
Kohlenstoffmonoxid	CO	mg/m ³ _{N₂,tr.}	0-1000	± 20	± 7,5
Ammoniak	NH ₃	mg/m ³ _{N₂,tr.}	0-50	± 1	± 1

4.2 Methodik

4.2.1 Versuchsablauf

Im Zuge der Inbetriebnahme und in späteren Versuchsreihen wurden eine Vielzahl von Vorgehensweisen bei der Versuchsdurchführung erprobt. Die Versuche der in Kapitel 4.3 zusammengefassten Ergebnisse folgten einer festgelegten, hier beschriebenen Systematik.

Die Versuchsanlage wurde vor Versuchsbeginn mittels Begleitheizungen und Strömungserhitzer vorgeheizt und dabei vollständig mit (trockener) Druckluft bei gewähltem Volumenstrom gespült. Der Volumenstrom wurde dabei in Abhängigkeit der Reaktortemperatur auf einen Betriebsvolumenstrom von ca. 240-245 L/min im Reaktor eingestellt (entspricht ca. 98-140 L_N/min). Das Kriterium für die Beendigung des Vorheizens war das Erreichen der gewünschten Reaktortemperatur bei einer Temperaturkonstanz von ca. 1-2 K über 10-15 min. Anhand von Erfahrungswerten konnte so sichergestellt werden, dass es zu keinen weiteren relevanten Temperaturänderungen über die Versuchszeit kam.

Nach Prüfung aller Sicherheitskriterien (insb. einer stationären Gaswarnanlage und einem mobilen Gaswarngerät) konnten die im Versuch verwendeten Gase mittels Druckminderer an die jeweiligen MFC angeschlossen werden. Bei allen Schadgasen waren je nach Gas zusätzliche Spülzyklen (hochreiner Stickstoff) von 15-30 min notwendig, um Schäden an Druckminderern und Leitungen zu verhindern. Nach Abschluss der Spülung wurden mithilfe des erstellten Berechnungstools die Volumenströme der einzelnen Gase eingestellt und in einem ersten Schritt separat zudosiert. Der Vorgang diente in jedem Versuch der Kontrolle sowohl der MFC als auch des Messgeräts, welches die Gaskonzentration unmittelbar hinter dem Reaktor bestimmte. Über den so erfolgten Abgleich der Soll- und Ist-Konzentrationen konnten darüber hinaus ungewollte Reaktionen der Gase ausgeschlossen bzw. vor dem Versuchsbeginn detektiert werden. Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft die gemessenen SO₂-Konzentrationen mit den eingestellten Soll-Werten vor und nach Zugabe des Kalkhydrats zum Zeitpunkt t_0 . Der zunächst langsame Anstieg der SO₂-Konzentration bei Erstzugabe ist in dem anfänglichen Verdrängen des durch die Spülung in den Zuleitungen befindlichen Stickstoffs begründet. Die nachfolgende Nullmessung zeigt den sehr schnellen Anstieg der SO₂-Konzentration bei erneutem Anheben des Soll-Werts.

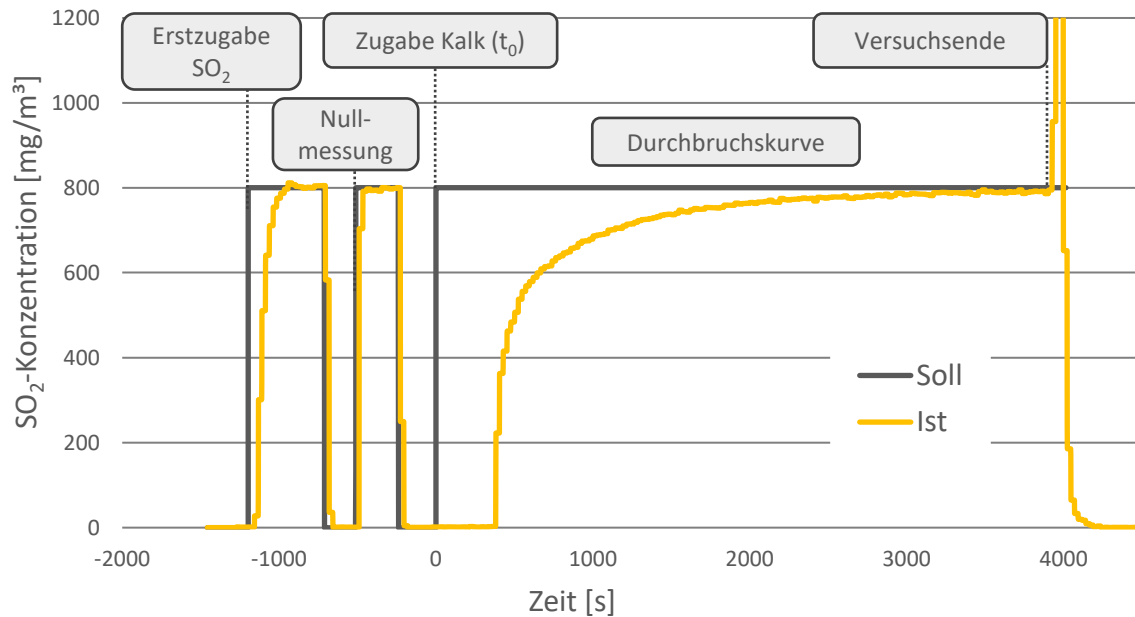


Abbildung 4.8: Beispielhafter Versuchsablauf: eingestellte und gemessene SO_2 -Konzentrationen vor und nach Kalkzugabe zum Zeitpunkt t_0 .

Bei Erfolg des Soll-/Ist-Vergleichs der jeweiligen Gaskomponenten wurden die Soll-Konzentrationen der Hauptkomponenten O_2 , CO_2 und H_2O eingestellt und ein stationärer Betrieb abgewartet. Die zuvor anhand des gewünschten $\text{Ca}/(\text{S}+\text{Cl})$ -Verhältnisses berechnete Menge Kalkhydrat wurde kurz vor Versuchsbeginn abgewogen und in ein Rohr mit Stößel („Feststoffpumpe“) gegeben. Die Feststoffpumpe diente der zügigen Zugabe des Kalkhydrats bzw. der vorbereiteten Feststoffmischung in den Wirbelschichtreaktor zu Versuchsbeginn (bei t_0).

Nach Erreichen der Stationarität der Betriebsparameter wurde die Gaszufuhr kurzzeitig abgesperrt und ein Kugelhahn im unteren Bereich der Wirbelschicht (direkt oberhalb der Sinterplatte) geöffnet. Die Feststoffpumpe wurde eingeführt und der Feststoff in die Wirbelschicht eingebracht. Die Feststoffpumpe wurde wieder gezogen, der Kugelhahn geschlossen und die Zufuhr aller Gase gleichzeitig gestartet (Zeitpunkt t_0). Der Vorgang dauerte wenige Sekunden, die Prozessstabilität wurde hierdurch nicht beeinflusst. In Vergleichsversuchen konnte gezeigt werden, dass trotz der Unterbrechung der Gaszufuhr für wenige Sekunden sich sowohl Temperaturen, Volumenströme als auch Gaskonzentrationen unmittelbar wieder stabilisierten.

Nach gleichzeitiger Zugabe des Feststoffs und der Schadgase konnten mithilfe der Gasmessung charakteristische Durchbruchskurven (vgl. Abbildung 4.8) aufgezeichnet werden. Über den gesamten Versuch fand eine permanente Kontrolle aller Betriebsparameter statt. Bei Abweichungen oder Betriebsproblemen wurde der Versuch verworfen. Der Versuch wurde im Regelbetrieb beendet, wenn entweder die nach dem Reaktor gemessenen Sauerstoffkonzentrationen ihr Ursprungsniveau erreicht hatten (Rein- gleich Rohgaskonzentration) oder die maximale Versuchszeit erreicht wurde. Die typische Versuchsdauer betrug ca. 1-2 h ab Zugabe des Kalkhydrats. Ein ganzer Versuch inkl. Vorheizen und Spülvorgänge dauerte in etwa 6-8 Stunden (ohne Vor- und Nachbereitung).

4.2.2 Auswertung

Wesentlicher Ausgangspunkt für die Auswertung der Versuche waren die gemessenen Gaskonzentrationen hinter dem Reaktor über die Zeit nach Zugabe des Kalkhydrats bzw. Feststoffs (t_0). Hieraus ergab sich die o. g. Durchbruchkurve für jeden Versuch. Für eine verbesserte Vergleichbarkeit der Kurven, wurde für jeden Versuch der Quotient der eingestellten Rohgaskonzentration (c_i) und gemessenen Reingaskonzentration ($c_{0,i}$) gebildet (vgl. Gleichung 25). Bei steigender Reingaskonzentration nähert sich der Quotient dem Wert 1. In diesem Bereich war also keinerlei Abscheidung mehr zu messen.

$$\frac{c_{SO_2}}{c_{0,SO_2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{c_{HCl}}{c_{0,HCl}} \quad (25)$$

Anhand der eingestellten Volumen- bzw. Massenströme sowie der Einwaage des Feststoffs konnten Stoffbilanzen aufgestellt werden. Dabei ergeben sich für die abzuscheidende Komponente i folgende Berechnungen.

Der ein- und ausgehende Stoffstrom der Komponente i berechnet sich aus der Rohgas- bzw. Reingaskonzentration multipliziert mit dem Quotienten aus Volumenstrom $\dot{V}$ und Molmasse M_i (Gleichungen 26 und 27). Die Differenz dieser beiden Größen ist der Stoffstrom $\dot{n}_{X,i}$, der im Reaktor sorbiert wurde (Gleichung 28).

$$\dot{n}_{i,in} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = \frac{c_{0,i} \cdot \dot{V}}{M_i} \quad (26)$$

$$\dot{n}_{i,out} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = \frac{c_i \cdot \dot{V}}{M_i} \quad (27)$$

$$\dot{n}_{X,i} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} \quad (28)$$

Aus Integration von $\dot{n}_{X,i}$ berechnet sich die abgeschiedene Stoffmenge $n_{X,i}$ (Gleichung 29).

$$n_{X,i} \left[\text{mol} \right] = \int_{t_0}^t \dot{n}_{X,i} \, dt \quad (29)$$

Unter Berücksichtigung der jeweiligen Wertigkeit Z_i des Sorbens gegenüber der abzuscheidenden Komponente, ergibt sich die Stoffmenge des umgesetzten Calciums $n_{X,Ca}$ für alle Komponenten (Gleichung 30).

$$n_{X,Ca} \left[\text{mol} \right] = \sum \frac{n_{X,i}}{Z_i} \quad (30)$$

Das Verhältnis aus verbrauchtem Calcium zu dem zu Beginn eingebrachten Calciums n_{Ca} beschreibt den Calciumumsatz U_{Ca} (Gleichung 31). Die Integration dieser Größe ergibt wiederum die Umsatzrate $\dot{U}_{Ca}$ (Gleichung 32).

$$U_{Ca} [\%] = \frac{n_{X,Ca}}{n_{Ca}} \quad (31)$$

$$\dot{U}_{Ca} [\%/s] = \frac{dU_{Ca}}{dt} \quad (32)$$

Um Versuche vergleichbar zu machen, können weiterhin charakteristische zeitbezogene Werte für den Umsatz ermittelt werden. Dabei wurden insbesondere der Umsatz nach 30 min ($U_{Ca,30}$) sowie nach 60 Minuten ($U_{Ca,60}$) herangezogen.

Wenn auch eine Vielzahl weiterer Größen bestimmt wurden, soll zum Zwecke der Übersichtlichkeit im Folgenden die Auswertung insbesondere auf die Darstellung der normierten Durchbruchkurven sowie des Umsatzes und der Umsatzrate beschränkt werden. Anhand dieser Parameter können wesentliche Unterschiede in den Versuchsergebnissen identifiziert werden.

4.3 Ergebnisse

Aufgrund der hohen Anzahl der zu variierenden Parameter soll im Folgenden auf wesentliche Ergebnisse und Erkenntnisse eingegangen werden. Bei der Auswahl wurden insbesondere praxisrelevante Größen berücksichtigt.

Um möglichst vergleichbare Bedingungen zu schaffen, waren grundlegende Parameter in den nachfolgend dargestellten Versuchen konstant (insofern nicht anders angegeben):

- Betriebsvolumenstrom Reaktor: ca. 240-250 L/min
- Verwendete Kalkhydrate: KH1 und SKH
- Ca/(S+Cl)-Verhältnis: 1-5,1
- Sauerstoffkonzentration: 10 Vol-%

Die gewählte O₂-Konzentration von 10 Vol-% war Ergebnis von Vergleichsversuchen und einer Literaturrecherche. Nur bei vollständiger Abwesenheit von O₂ ließen sich Unterschiede im Abscheideverhalten von kalkstämmigen Sorbentien gegenüber sauren Gaskomponenten feststellen. Für höhere Konzentrationen im Bereich von Volumenprozent ergaben sich keine Abweichungen [33, 34, 35]. Da typische Rauchgase aus Müllverbrennungsanlagen immer einige Prozent Sauerstoff enthalten, wurde aus technischen Gründen die O₂-Konzentration bei 10 Vol-% konstant gehalten.

4.3.1 Einfluss der Temperatur

Um den grundlegenden Einfluss der Temperatur auf die Abscheidung von SO₂ zu erfassen, wurden Versuche mit dem Standard-Kalkhydrat KH1 in den Temperaturstufen 200, 300, 400 und 450 °C durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt die gemessenen Durchbruchkurven der Versuchsreihe bei einer SO₂-Rohgaskonzentration von 400 mg/m³_N. Es wird deutlich, dass bei 200 °C und 300 °C der Durchbruch sehr

früh und unmittelbar nach Zugabe des Kalkhydrats beobachtet werden konnte. Die Reingaskonzentration näherte sich sehr schnell dem Rohgaswert an. Die Reaktion kam nach etwa 45 min nahezu zum Erliegen. Bei $\geq 400\text{ °C}$ war ein deutlich flacherer Verlauf der Durchbruchkurven und damit eine deutliche Verbesserung der SO_2 -Abscheidung feststellbar.

Der beobachtete Sprung im Abscheideergebnis von 300 °C auf 400 °C ist nicht allein auf die Temperaturerhöhung und damit günstigeren Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Ursächlich war vermutlich die in diesem Temperaturfenster einsetzende Dehydratisierung. Das frisch gebildete CaO mit hoher Oberfläche (vgl. Kapitel 3.2) reagierte deutlich besser und führte somit zu einer erhöhten Abscheidung.

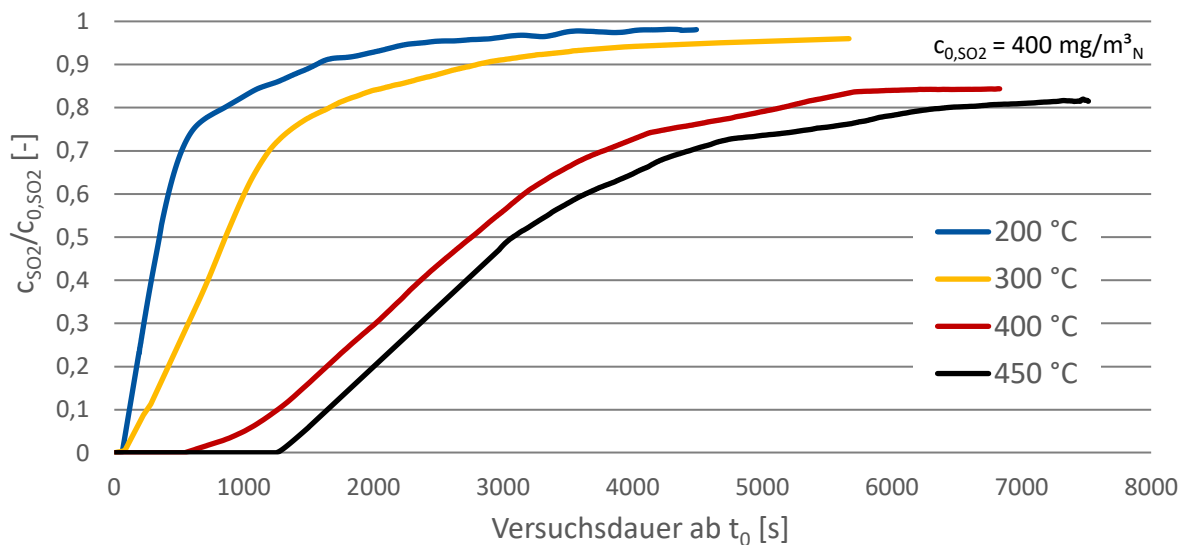
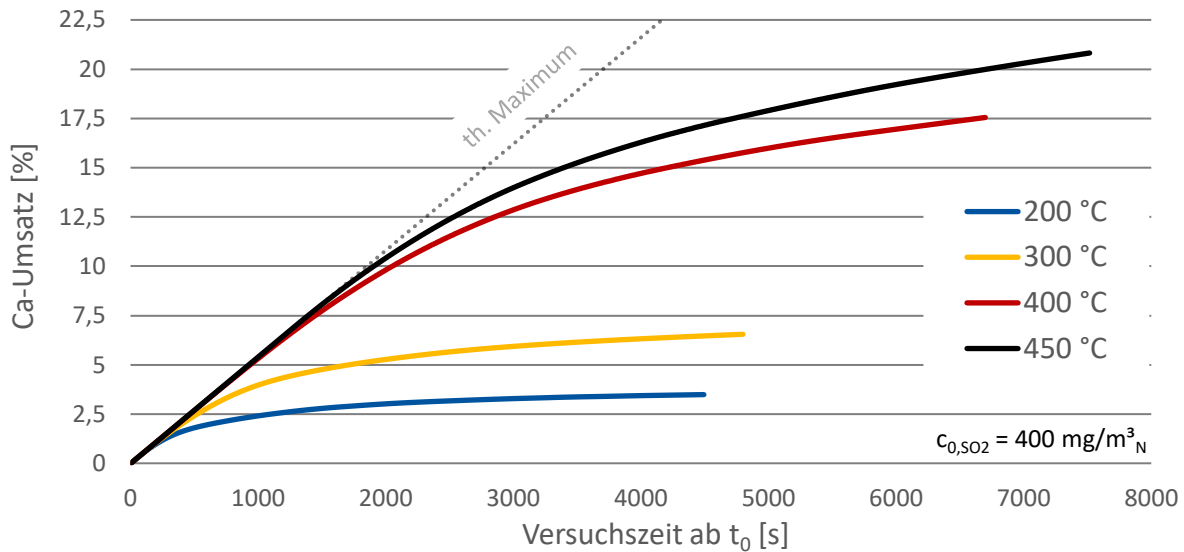
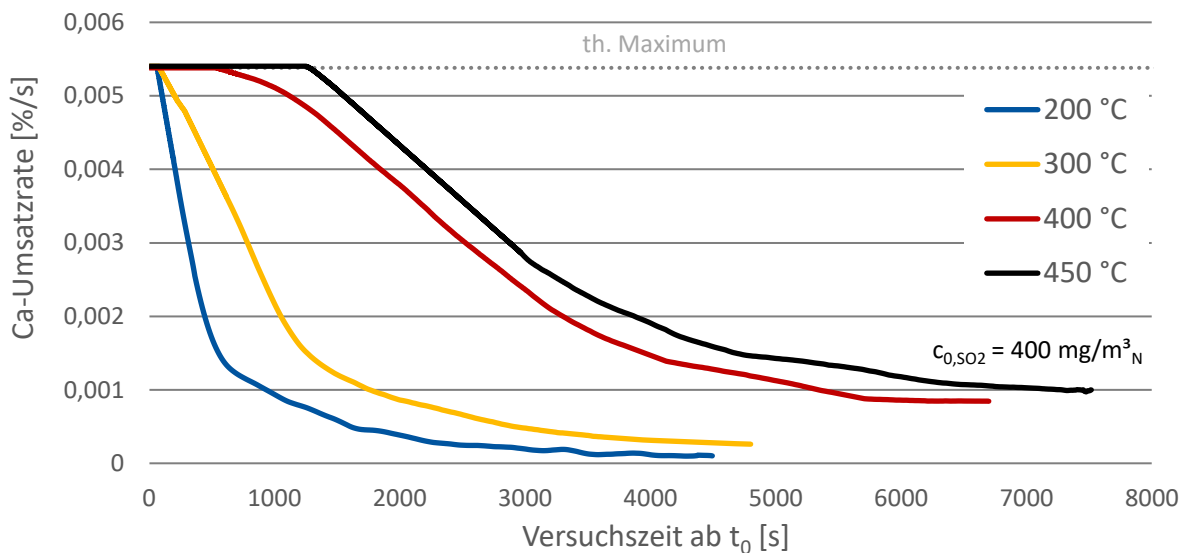


Abbildung 4.9: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO_2 unter Variation der Temperatur.

Dieser Umstand wird besonders bei Betrachtung der erzielten Umsätze deutlich (vgl. Abbildung 4.10). Während bei $200\text{--}300\text{ °C}$ auch nach einer Stunde Versuchszeit der Umsatz nur 3-6 % betrug und danach zum Erliegen kam, erhöhten sich durch Temperaturanhebung und Dehydratisierung die erzielten Umsätze im selben Vergleichszeitraum auf 14-16 %. Auch stiegen die Gesamtumsätze bei 400 °C und 450 °C noch weiter. Dieser Verlauf des kumulierten Ca-Umsatzes ist auch anhand der Durchbruchkurven nachzuvollziehen. Die sich einstellende Differenz zwischen $c/c_0 = 1$ und den Durchbruchkurven beschreibt einen fortwährenden, wenn auch verlangsamten Calciumumsatz.

Dies ist auch an den absinkenden bzw. schlussendlich stagnierenden Umsatzraten zu erkennen. Abbildung 4.11 zeigt die Annäherung der berechneten Umsatzraten auf unterschiedliche Endniveaus zwischen $0\text{--}0,001\text{ %/s}$. Es ist zu vermuten, dass dies mit der zunehmenden Deaktivierung der Oberflächen bei fortschreitender Reaktion des Kalkhydrats zu CaSO_3 und CaSO_4 zu begründen ist. Es bildete sich eine Produktschicht, die nicht reagiertes Calcium umschloss. Die Reaktion wurde zunehmend durch die Feststoffdiffusion kontrolliert, welche deutlich langsamer ist als die Porendiffusion (also der Transport der Gaskomponente an eine nicht reagierte Partikeloberfläche). Beide Phänomene sind temperaturabhängig, worin die höheren Endniveaus bei höheren Temperaturen begründet sind.

Abbildung 4.10: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur.Abbildung 4.11: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur.

Nach gleicher Vorgehensweise wurden Versuche zur Abscheidung von HCl durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt die gemessenen Durchbruchkurven bei 200 °C und 400 °C sowie einer HCl-Rohgaskonzentration von 1800 mg/m³_N. Es ist zu erkennen, dass bei der alleinigen Abscheidung von HCl die Temperatur keinen so großen Einfluss hatte, wie bei der Reaktion mit SO₂. Beide Kurven verlaufen vergleichsweise flach und nähern sich $c/c_0 = 0,9$ an. Zwar bedingt die einsetzende Dehydratisierung auch bei Abscheidung des HCl eine erhöhte Abscheideleistung. Der Effekt ist aber gegenüber der SO₂-Reaktion moderater.

Bei Betrachtung der erzielten Umsätze wird die Affinität des Ca(OH)₂ zu HCl gegenüber SO₂ deutlich (vgl. Abbildung 4.13). Die nach einer Stunde erreichten Umsätze betrugen ca. 30 % bzw. 50 % und liegen damit um den Faktor 3-10 über denen der reinen SO₂-Abscheidung.

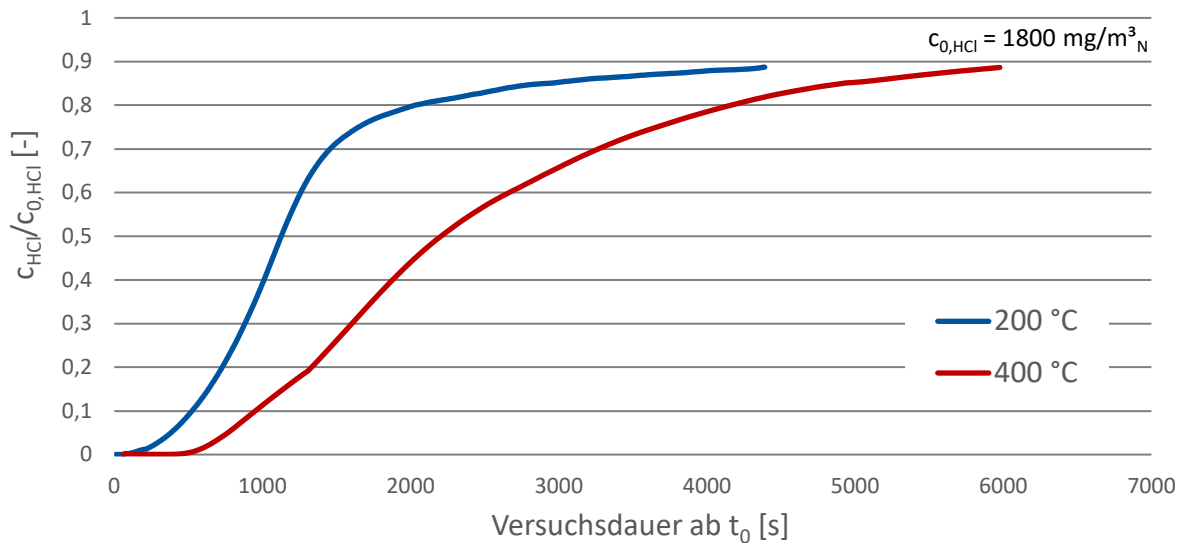


Abbildung 4.12: Durchbruchkurven für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur.

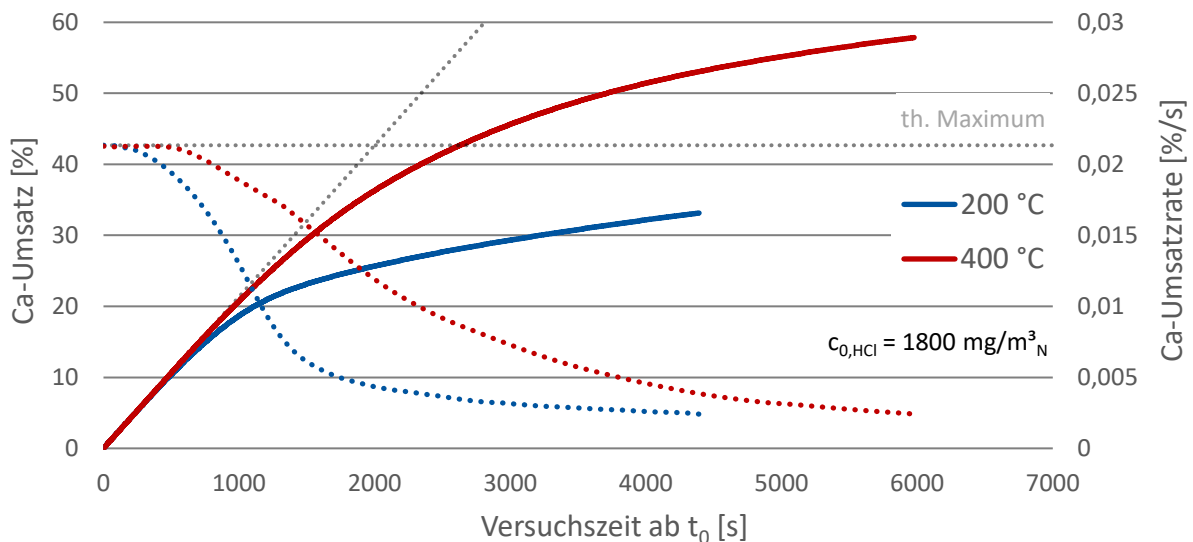


Abbildung 4.13: Calciumumsätze und -umsatzraten für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur.

Auch die Calciumumsatzraten liegen deutlich über den Vergleichswerten bei Reaktion mit SO₂. Trotz höherer Konzentrationen setzte die Stagnation der Umsatzraten deutlich später ein. Es ergaben sich nach ca. 3000 bzw. 5000 s Versuchszeit (zum Ende des Versuchs) Werte von 0,0025 %/s, die trotz der zu diesem Versuchszeitpunkt erreichten Gesamtumsätze von über 30 % und knapp 60 % weit über den mit SO₂ erreichten Umsatzraten lagen.

4.3.2 Einfluss der Kalkhydrateigenschaften

Die im Projekt betrachteten drei Standard-Kalkhydrate KH1-3 und das Super-Kalkhydrat SKH wurden in einer Versuchsreihe bei identischen Versuchsbedingungen vergleichend untersucht. Die Rohgaskonzentrationen betrugen dabei erneut $400 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ für SO_2 und $1800 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ für HCl . Es wurden die Temperaturstufen 200°C und 400°C eingestellt.

Die bei 200°C gemessenen Durchbruchskurven bei der Abscheidung von SO_2 zeigten die geringen Unterschiede der Standard-Kalkhydrate (vgl. Abbildung 4.14). Der erhöhte Ca-Gehalt des KH1 bedingte eine leichte Verzögerung des Durchbruchs. Deutlich wird aber der Unterschied zum SKH. Die größere BET-Oberfläche hatte im Versuch eine signifikante Erhöhung der Abscheideleistung zur Folge. Die Durchbruchskurve verläuft flacher, stagniert aber schlussendlich auf gleichem Niveau.

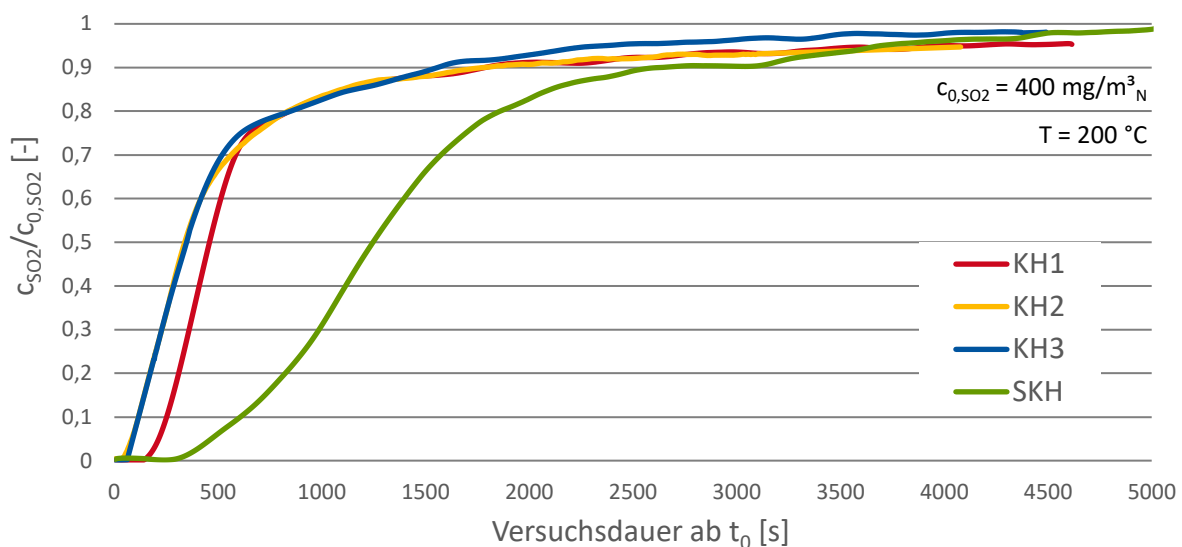
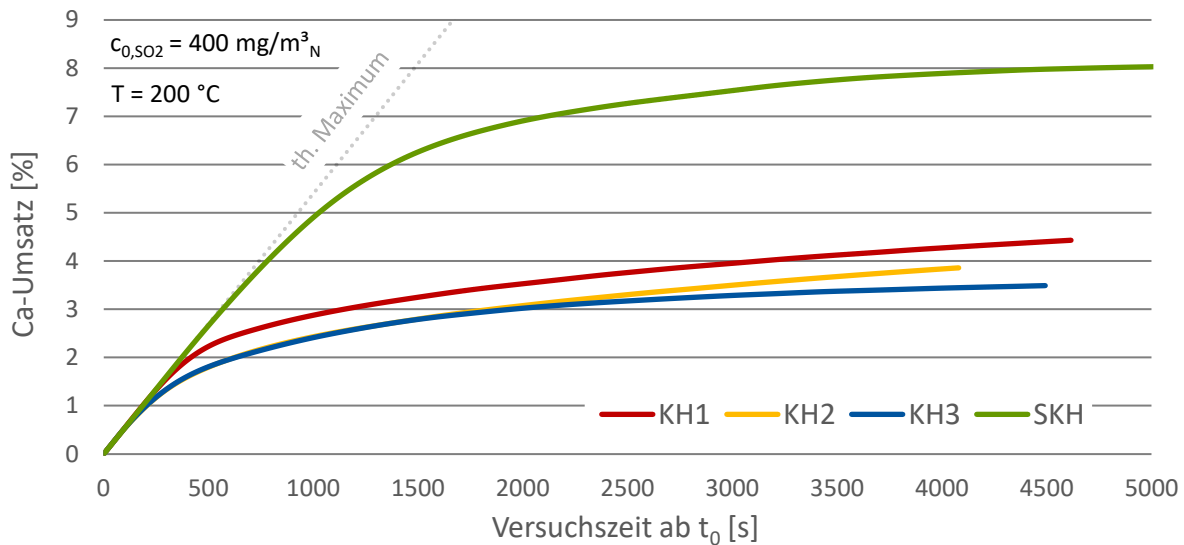
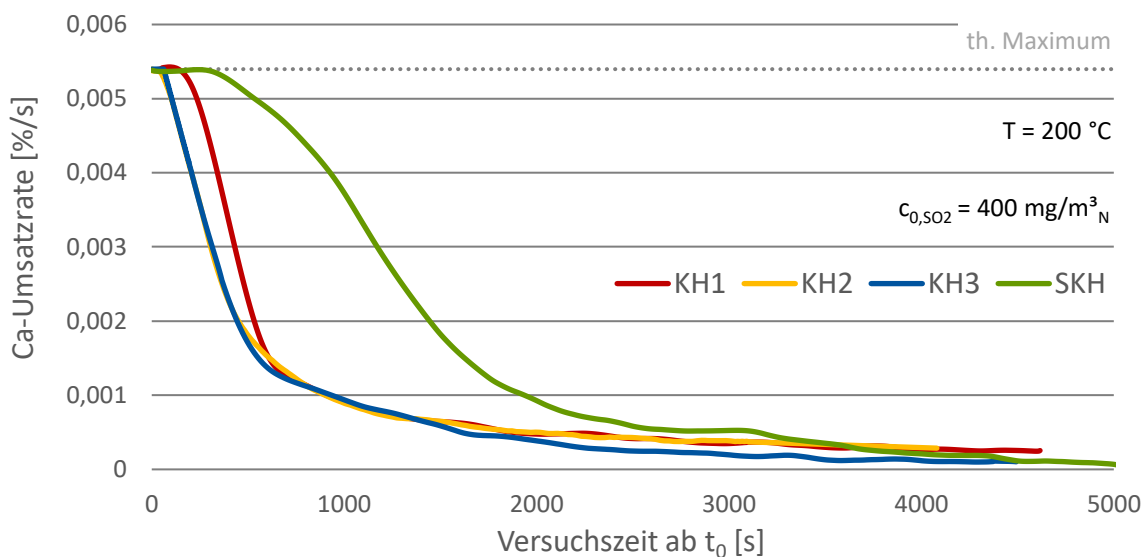


Abbildung 4.14: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO_2 bei 200°C für verschiedene Kalkhydrate.

Der Einfluss der BET-Oberfläche wird auch bei Betrachtung der erreichten Calciumumsätze deutlich (vgl. Abbildung 4.15). Die bei 200°C nach etwa einer Stunde erreichten Umsätze verdoppelten sich im Versuch mit SKH gegenüber den Standardkalkhydraten. Dennoch lag der Gesamtumsatz auch beim SKH mit 8 % zum Versuchsende auf niedrigem Niveau. Wie bereits an der Durchbruchskurve des KH1 zu erkennen, lag auch der erzielte Ca-Umsatz etwas über dem der Vergleichshydrate.

Wie in Abbildung 4.16 dargestellt, fielen die Ca-Umsatzraten bei allen Kalkhydraten nach etwa einer Stunde auf Werte $< 0,0005 \text{ \%}/\text{s}$. Im Versuch mit SKH hielten sich die Umsatzraten zwar länger auf höherem Niveau. Nach Annäherung an den maximalen erreichten Umsatz, durch Bildung von Produktschichten auf nicht reagiertem Calcium, war jedoch kein Unterschied zwischen den Kalkhydratsorten mehr messbar.

Abbildung 4.15: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO₂ bei 200 °C für verschiedene Kalkhydrate.Abbildung 4.16: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO₂ bei 200 °C für verschiedene Kalkhydrate.

Die Versuchsreihe mit SO₂ wurde mit allen Kalkhydraten bei 400 °C und bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen wiederholt. In Abbildung 4.17 sind die gemessenen Durchbruchkurven dargestellt. Erneut zeigten sich sehr ähnliche Ergebnisse für alle Standard-Kalkhydrate sowie eine deutliche Verbesserung der Abscheidung unter Einsatz des SKH.

Die nach einer Stunde erreichten Ca-Umsätze erhöhten sich für SKH auf ca. 17,5 % gegenüber ca. 14 % für KH1-3 (vgl. Abbildung 4.18). Demnach hatte die Dehydratisierung des SKH einen nicht so großen Einfluss auf das Abscheideverhalten wie die der Standard-Kalkhydrate. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen aus den Laboruntersuchungen zur Dehydratisierung der unterschiedlichen Kalkhydrate und der Auswirkung auf die BET-Oberfläche (vgl. Kapitel 3.2.3). Aufgrund des bereits sehr hohen Ausgangsniveaus des SKH fiel der Zuwachs der BET-Oberfläche bei Dehydratisierung in Relation geringer aus als bei den Standard-Kalkhydraten. Entsprechend verringerte sich im Technikumsversuch auch die Erhöhung des Umsatzes bei 400 °C für das SKH im Vergleich zu KH1-3.

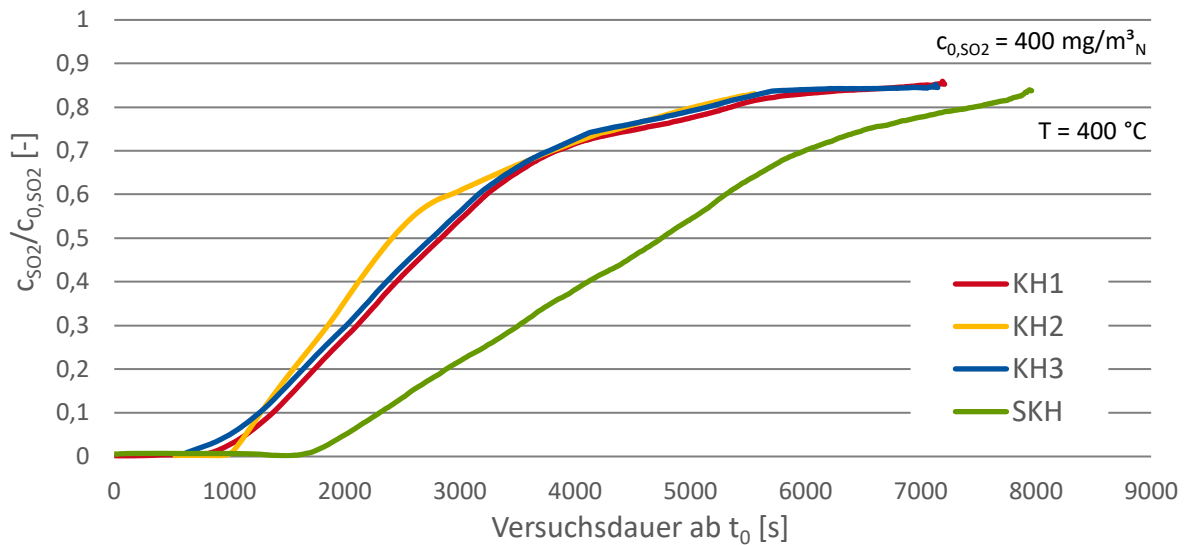


Abbildung 4.17: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO_2 bei 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.

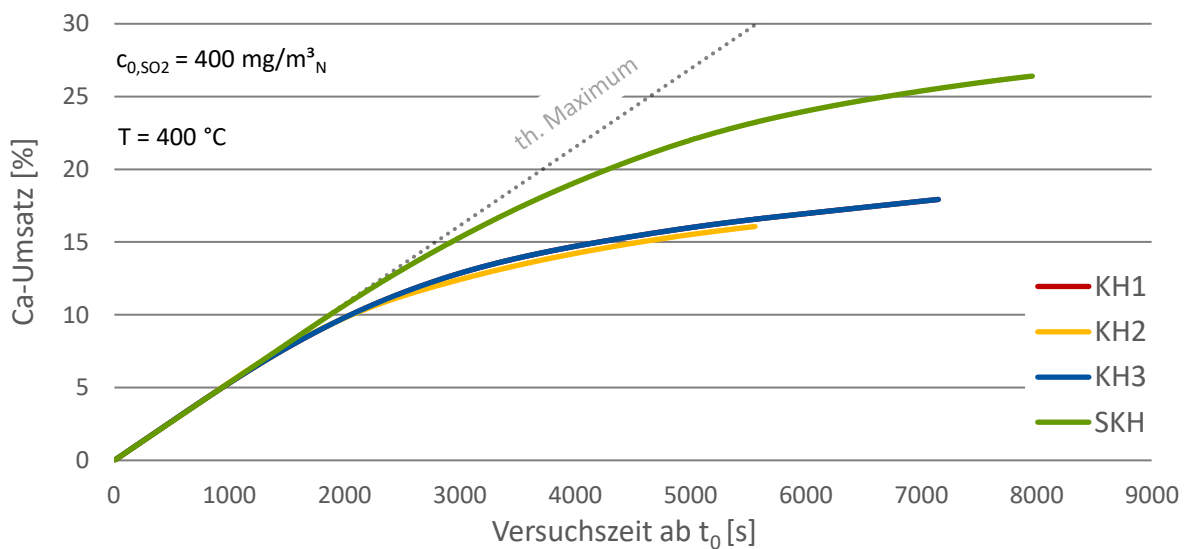


Abbildung 4.18: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO_2 bei 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.

Abschließend wurden Vergleichsversuche zur Abscheidung von HCl mit den Kalkhydraten KH1 und SKH bei 200 °C und 400 °C durchgeführt. Die Rohgaskonzentration betrug $1800\text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Wie in Abbildung 4.19 dargestellt, war erneut ein starker Anstieg der Abscheidung bei Einsatz des SKH festzustellen. Es wiederholte sich die Beobachtung, dass die Dehydratisierung einen größeren Einfluss auf die Abscheideleistung des Standard-Kalkhydrats als auf die des Super-Kalkhydrats hat.

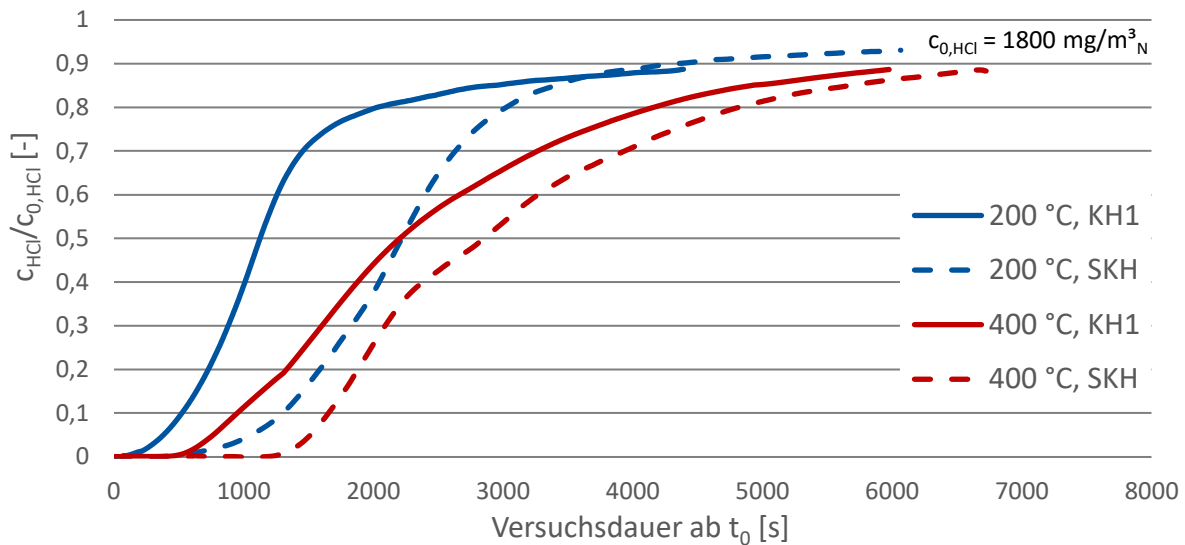


Abbildung 4.19: Durchbruchkurven für die Abscheidung von HCl bei 200 °C und 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.

Die Betrachtung der Calciumumsätze für die Versuchsreihe bestätigt dies (vgl. Abbildung 4.20). Der nach einer Stunde erreichte Umsatz erhöhte sich bei 200 °C bei Einsatz des SKH von etwa 30 % auf 50 % und damit auf das gleiche Niveau wie bei 400 °C unter Einsatz des KH1. Die Temperaturerhöhung von 200 °C auf 400 °C bewirkte beim SKH allerdings nur eine weitere Steigerung um etwa 10 % auf 60 % Umsatz nach einer Stunde.

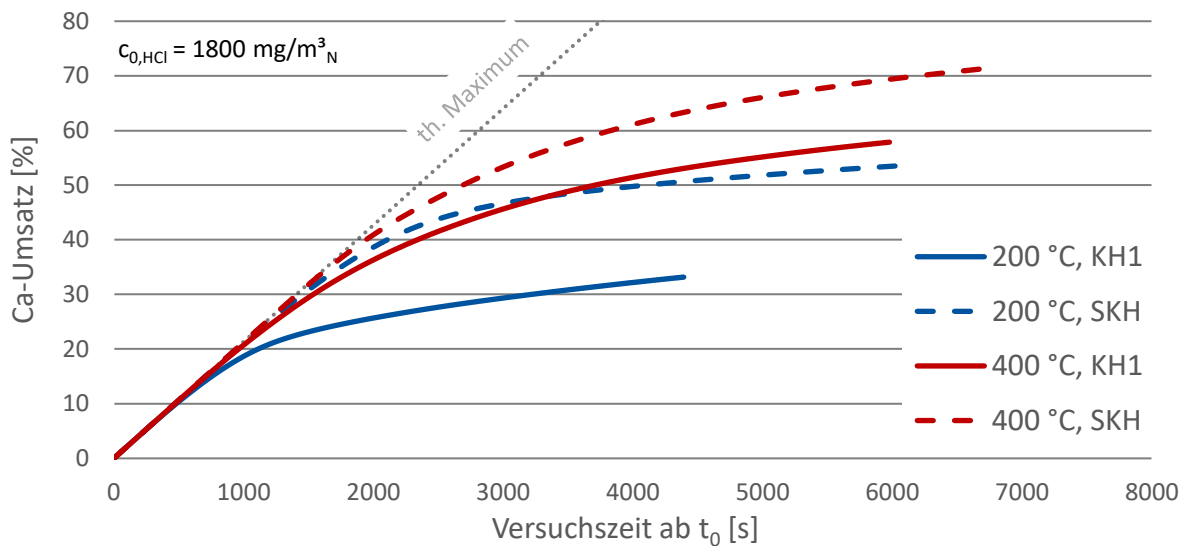


Abbildung 4.20: Calciumumsätze für die Abscheidung von HCl bei 200 °C und 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.

4.3.3 Einfluss der SO₂-Konzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der SO₂-Rohgaskonzentration wurde Versuche mit KH1 bei 200 °C und 400 °C durchgeführt. Dabei wurde die Rohgaskonzentration zwischen 400 mg/m³_N und 800 mg/m³_N variiert. Diese Konzentrationen entsprechen typischen Werten für Rohgase aus Müllverbrennungsanlagen.

Wie zu erwarten konnten bei Verdopplung der SO₂-Konzentration ein deutlich früherer Durchbruch sowie steilere Durchbruchskurven beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.21). Auch liegt das Endniveau der beiden Kurven für 800 mg/m³_N SO₂ etwas höher als im jeweiligen Vergleichsversuch bei 400 mg/m³_N. Bei dieser Darstellung sind allerdings die unterschiedlichen zugrundeliegenden Konzentrationsquotienten c/c_0 zu berücksichtigen.

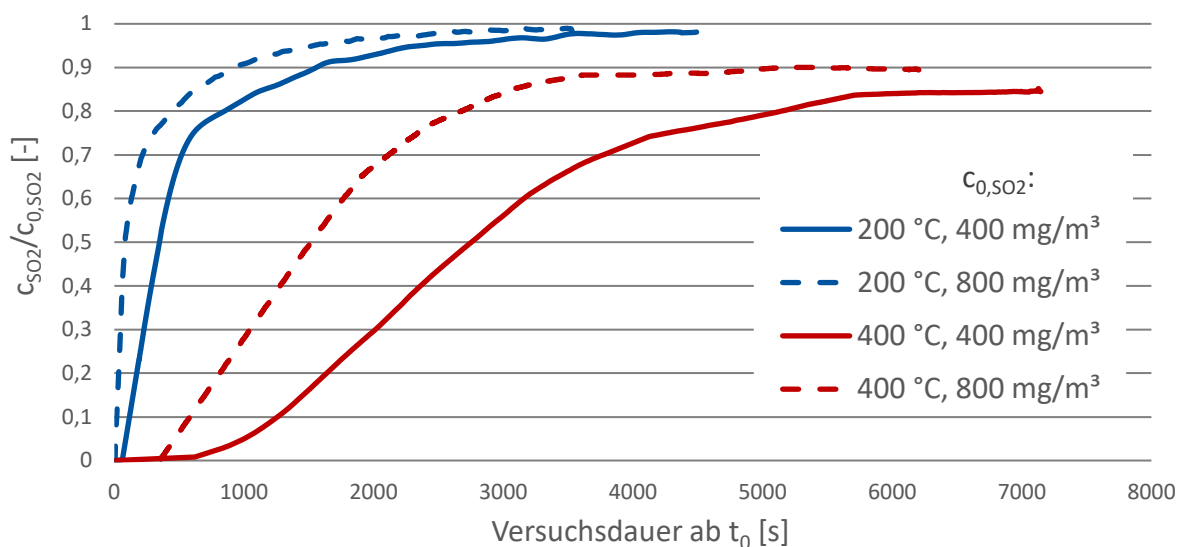


Abbildung 4.21: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO₂ bei 200 °C und 400 °C unter Variation der SO₂-Rohgaskonzentration.

Aus diesem Grund ergibt sich aus der Betrachtung der Ca-Umsätze (vgl. Abbildung 4.22) und -Umsatzraten (vgl. Abbildung 4.23) eine geeignetere Vergleichsgrundlage. Bei 200 °C konnte bereits bei 400 mg/m³_N der maximale Umsatz gemessen werden. Die Umsatzrate bei erhöhter SO₂-Konzentration fiel unmittelbar auf das gleiche Niveau des Versuchs mit 400 mg/m³_N ab. Die Temperatur scheint hier das entscheidende Kriterium zu sein und nicht das erhöhte Konzentrationsgefälle, welches ebenfalls diffusionsbeschleunigend wirkt.

Bei 400 °C hingegen war ein verstärkter Einfluss der Konzentration zu beobachten. Die berechneten Umsatzraten lagen bei 800 mg/m³_N in den ersten 1000-2000 s des Versuchs deutlich über denen im Vergleichsversuch. Daraufhin fiel die Umsatzrate jedoch stark ab und glich sich der Vergleichskurve an. Der Gesamtumsatz stieg allerdings um einige Prozent, was insbesondere auf den hohen Umsatz zu Beginn des Versuchs zurückzuführen ist. Zum Ende des Versuchs überstieg die Umsatzrate bei 800 mg/m³ trotz höherer Umsätze leicht die der anderen Versuche.

Der in der Literatur beschriebene starke Einfluss der SO_2 -Konzentration auf Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz konnte anhand der durchgeführten Versuche nur bedingt bestätigt werden [34, 36]. An dieser Stelle sei anzumerken, dass die in der Literatur durchgeführten Versuche zumeist mit extrem hohen SO_2 -Konzentrationen von mehreren tausend ppm bis hin zu mehreren Volumenprozent durchgeführt wurden. Dagegen liegen die hier untersuchten, für MVA repräsentativen Konzentrationen um ein Vielfaches darunter (140 bzw. 280 ppm). Entsprechend geringer war der gemessene Effekt.

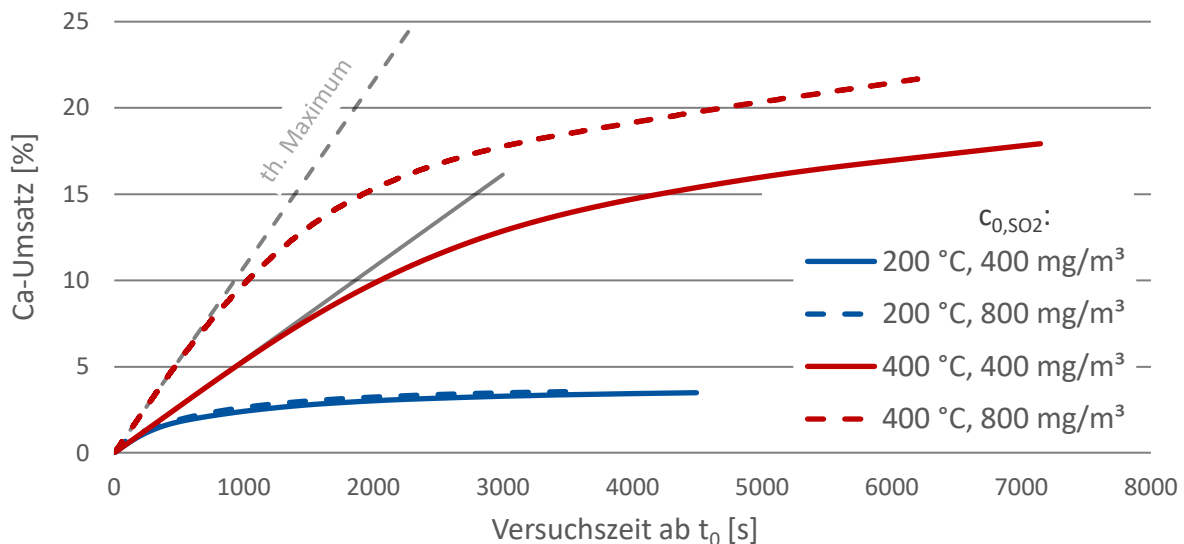


Abbildung 4.22: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO_2 bei 200 °C und 400 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.

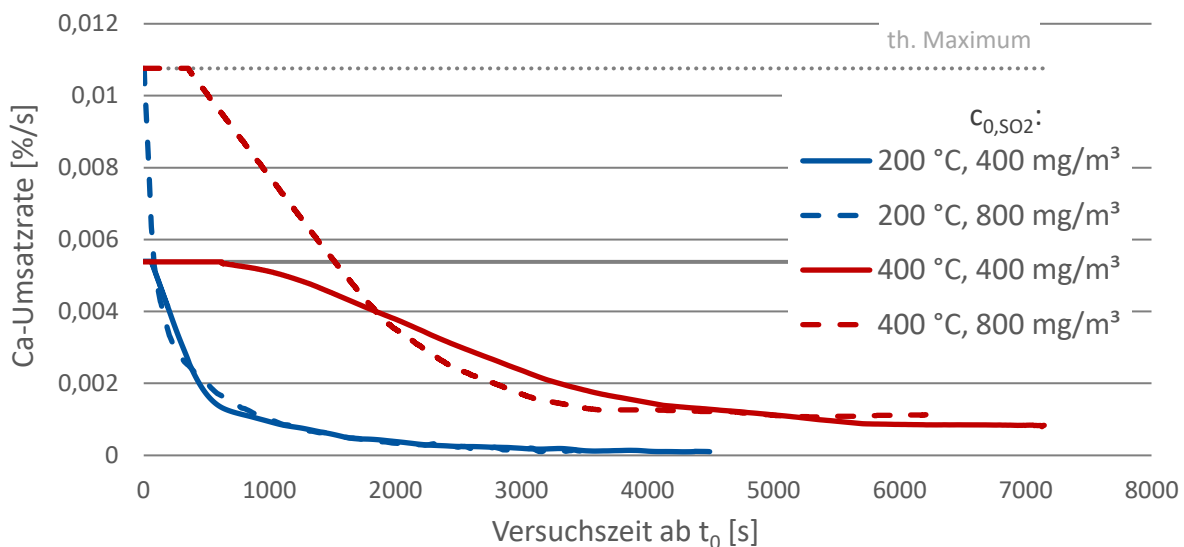


Abbildung 4.23: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO_2 bei 200 °C und 400 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.

4.3.4 Einfluss der HCl-Konzentration

Analog zu Kapitel 4.3.3 wurden Versuche bei unterschiedlichen HCl-Konzentrationen durchgeführt. Hierbei wurde die Konzentration einmal deutlich auf $450 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ reduziert und einmal um 50 % auf $2700 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ erhöht. Die Versuchstemperatur betrug in allen Versuchen 200°C .

Abbildung 4.24 zeigt die gemessenen Durchbruchkurven der Versuche. Bei verminderter Konzentration ergab sich ein Durchbruch erst nach über einer Stunde. Die Reingaskonzentration verlief daraufhin weiterhin sehr flach. Auch nach Erreichung der maximalen Versuchszeit war immer noch eine Abscheidung von etwa 75 % zu beobachten. Die Konzentrationserhöhung hingegen führte zu einem früheren Durchbruch und einem steileren Anstieg auf Endniveau.

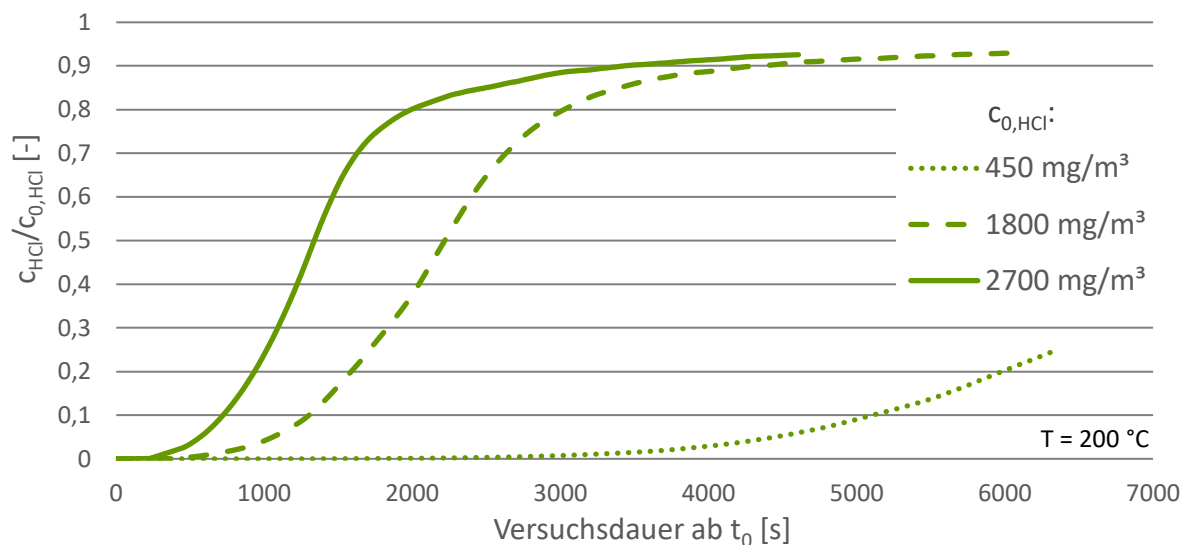


Abbildung 4.24: Durchbruchkurven für die Abscheidung von HCl bei 200°C unter Variation der Rohgaskonzentration.

Hinsichtlich der Calciumumsätze ist zu erkennen, dass trotz der Erhöhung der Rohgaskonzentration die erzielten Gesamtumsätze für die Versuche mit $1800 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ und $2700 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ sehr nah beieinander liegen (vgl. Abbildung 4.25). Im Falle der erhöhten Konzentration wurde dieses Maximum allerdings deutlich schneller erreicht, was sich auch in den Umsatzraten widerspiegelt (vgl. Abbildung 4.26). Wie schon in der Untersuchung zur Erhöhung der SO_2 -Konzentration zu beobachten war, fällt auch bei HCl bei höheren Konzentrationen die Umsatzrate schnell ab und gleicht sich zunehmend einem konstanten Niveau an. Nach Deaktivierung der freien Partikeloberflächen, welche einen schnellen Umsatz ermöglichen, bestimmt in diesem Bereich zunehmend die Feststoffdiffusion das Abscheideverhalten. Es zeigte sich auch, dass für die Geschwindigkeit dieses Schrittes die Temperatur ausschlaggebender war als das Konzentrationsgefälle (im Rahmen relevanter Konzentrationsbereiche).

Im Versuch mit $450 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ HCl zeigte sich ein gegensätzliches Verhalten. Aufgrund der geringen Konzentration und der damit einhergehenden Limitation der Umsatzrate standen im Versuchszeitraum ausreichend Partikeloberflächen freien Calciums zur Verfügung. Somit ergaben sich ein nahezu linearer

Anstieg des Gesamtumsatzes (vgl. Abbildung 4.25) sowie eine konstante Umsatzrate. Es ist zu vermuten, dass sich bei längerer Versuchszeit sowohl Umsatz als auch Umsatzrate an die gemessenen Werte der Vergleichsversuche annähern würden.

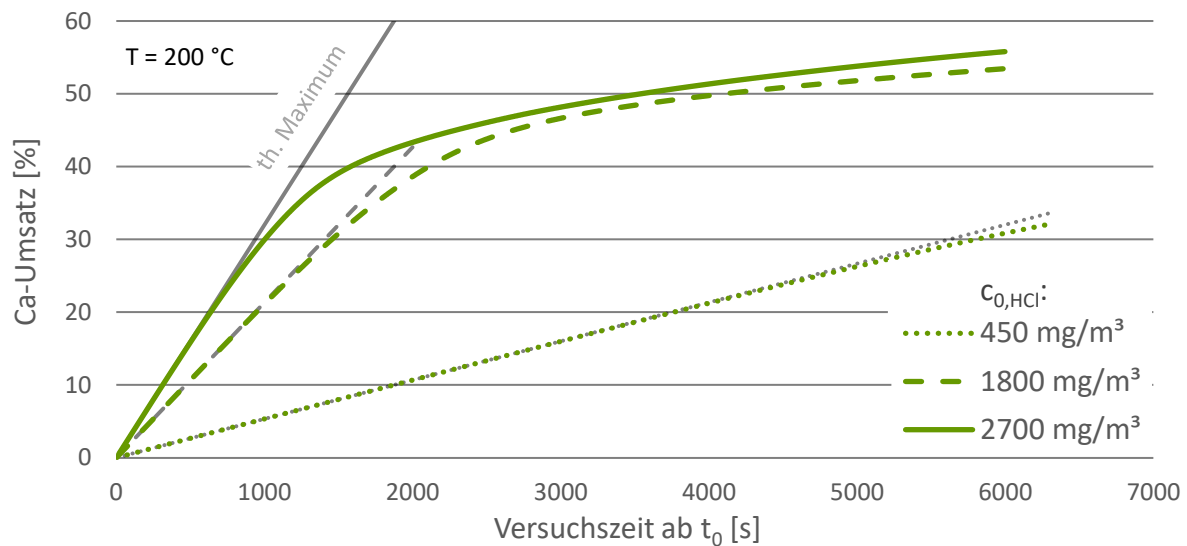


Abbildung 4.25: Calciumumsätze für die Abscheidung von HCl bei 200 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.

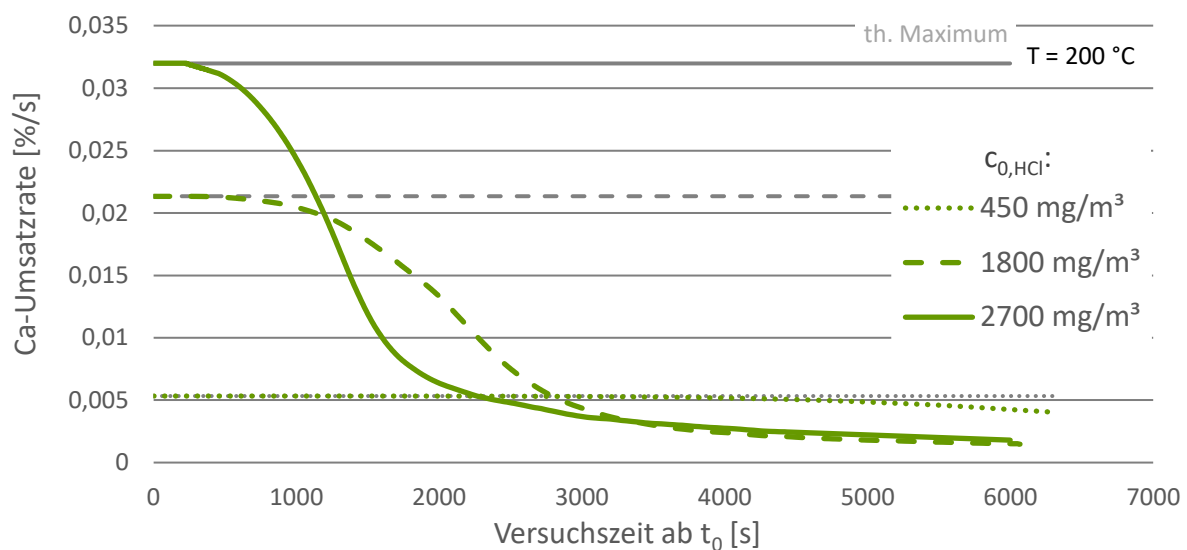


Abbildung 4.26: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von HCl bei 200 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.

4.3.5 Einfluss der gleichzeitigen SO₂-/HCl-Abscheidung

In Rauchgasen aus Müllverbrennungsanlagen kommen die Sauergase SO₂ und HCl in der Regel gleichzeitig vor. Dabei übersteigen die HCl-Konzentrationen die des SO₂ gewöhnlich um den Faktor 2-5 [5]. An diesen Verhältnissen orientierten sich bereits die dargestellten Versuche zur Abscheidung der jeweiligen Einzelkomponenten. In einer Versuchsreihe wurde der Einfluss der gemeinsamen Zugabe beider Gase auf die Abscheidung bei 200 °C und 400 °C unter Einsatz des KH1 untersucht.

Abbildung 4.27 zeigt das Ergebnis der Versuche bei 200 °C. Dargestellt sind jeweils die Durchbruchskurven für SO₂ und HCl für die gemeinsame (gestrichelt) und die alleinige Zugabe. Obwohl das Calciumangebot unverändert war, lief die Abscheidung beider Komponenten trotz der Konkurrenzsituation beinahe so effektiv ab wie im jeweiligen Vergleichsversuch. Die Durchbruchskurven waren leicht nach links bzw. oben verschoben.

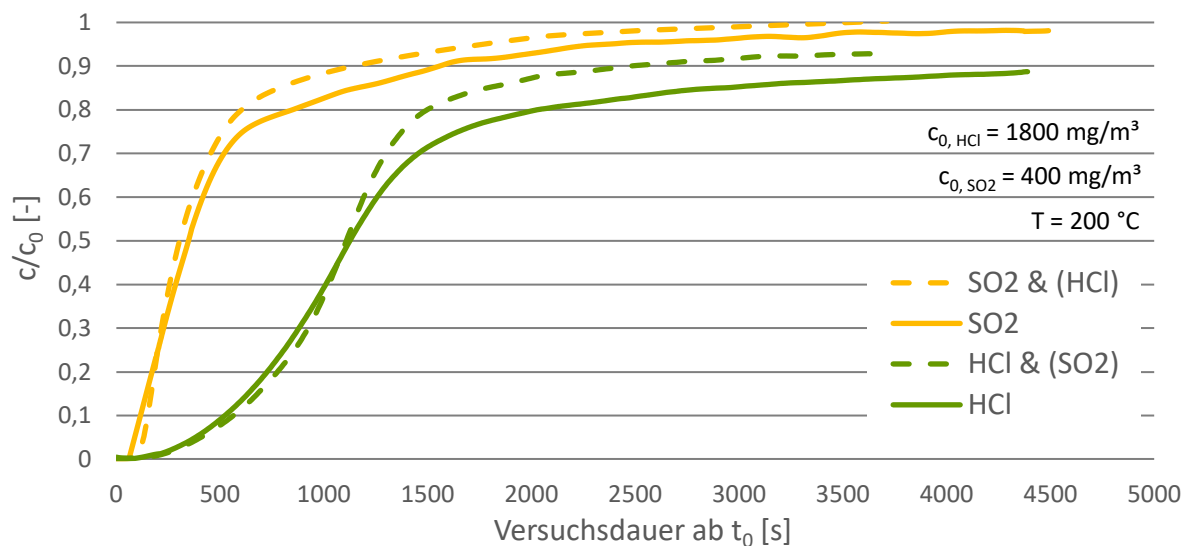
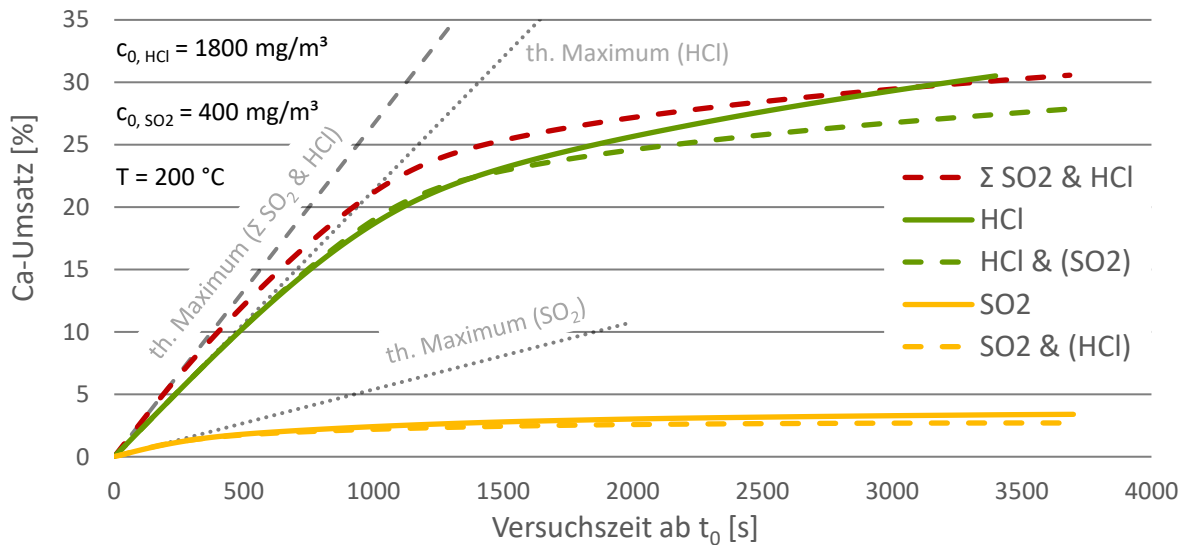
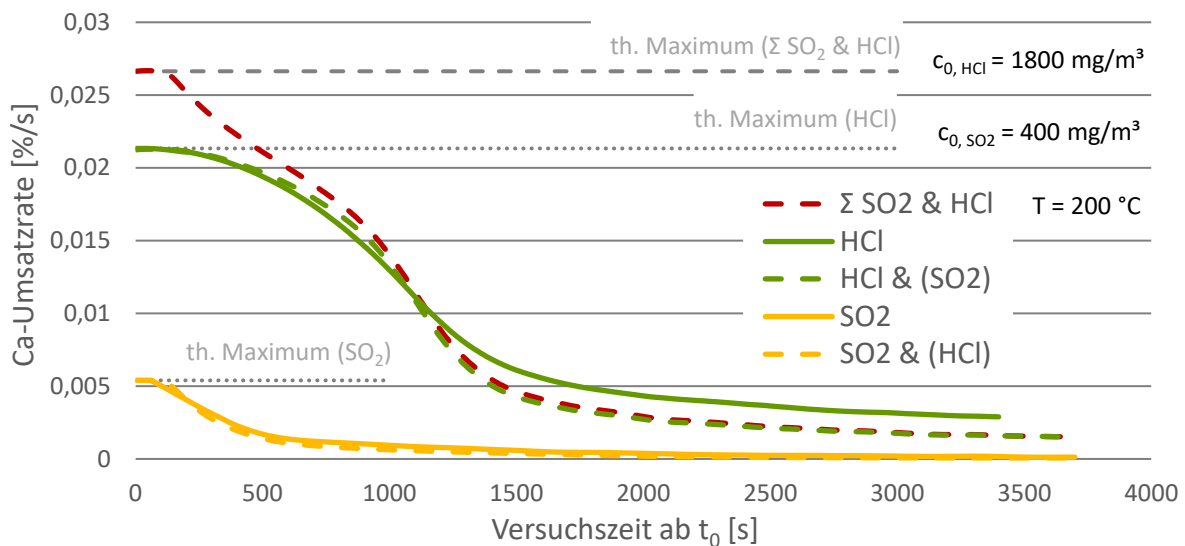
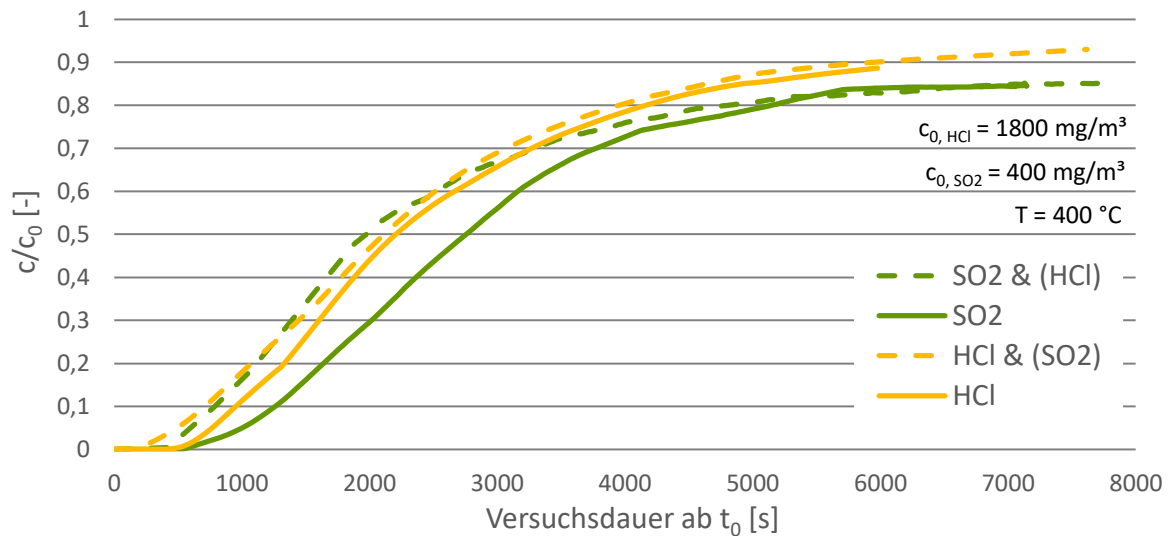
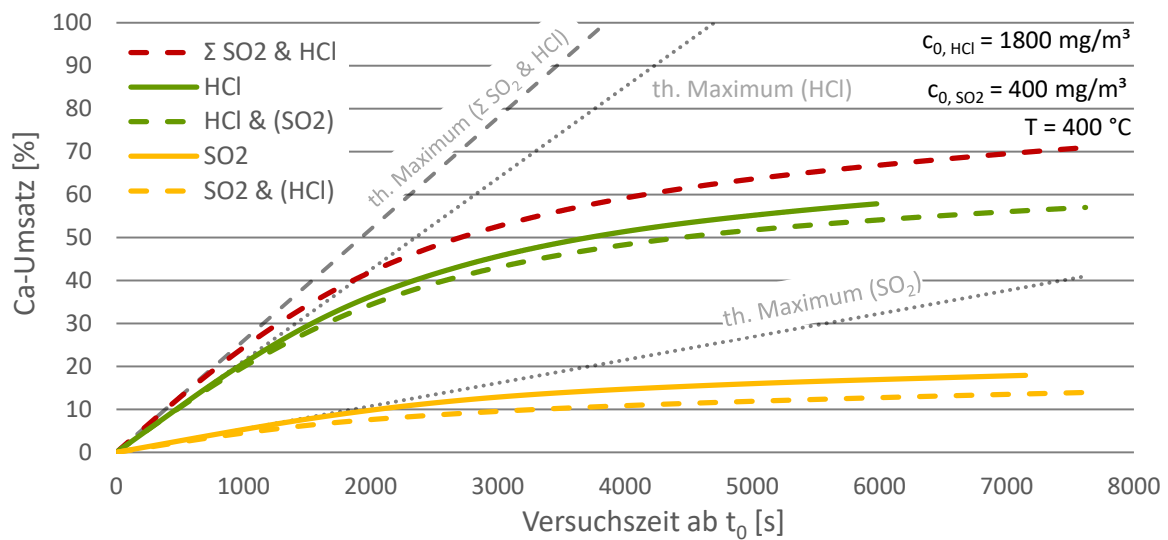
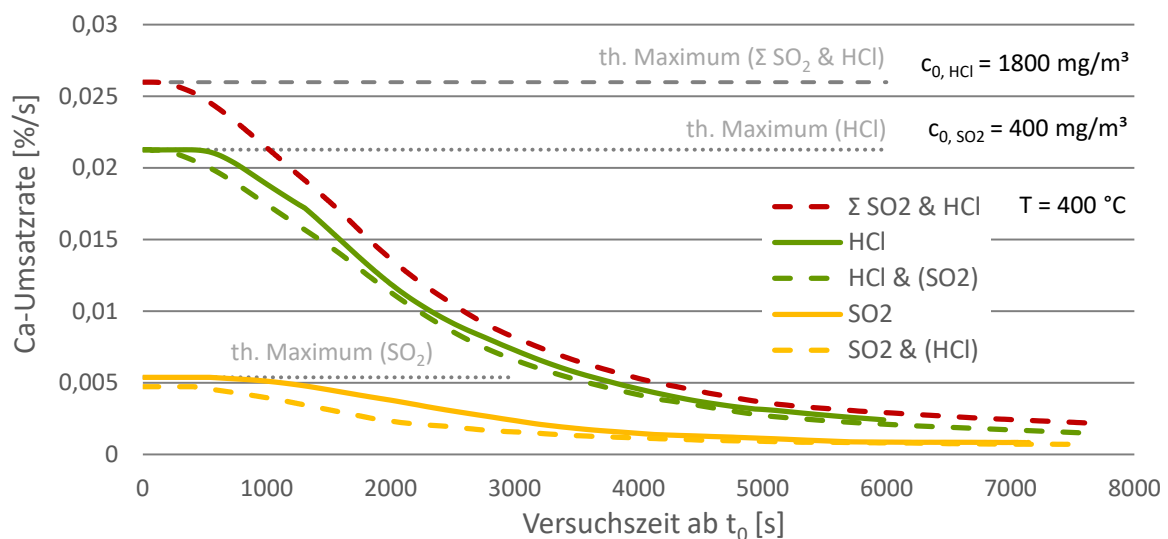


Abbildung 4.27: Durchbruchskurven für die gemeinsame und separate Abscheidung von SO₂ und HCl bei 200 °C.

In Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 sind die Calciumumsätze und -umsatzgrade sowohl für die Einzelkomponenten als auch in Summe für SO₂ und HCl dargestellt. Trotz der gleichzeitigen Abscheidung gingen die Umsätze und die Umsatzraten erst im Verlauf der Versuche moderat zurück und lagen dann leicht unterhalb der in den Einzelversuchen erzielten Ergebnissen. In Summe ergab sich ein leicht erhöhter bzw. gleicher Gesamtumsatz. Die zu Beginn des Versuchs erhöhte Umsatzrate durch gleichzeitige Abscheidung von SO₂ von HCl glich sich zunehmend der Umsatzrate der HCl-Abscheidung an, die den Gesamtprozess dominierte.

Abbildung 4.28: Calciumumsätze für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO₂ und HCl bei 200 °C.Abbildung 4.29: Calciumumsatzraten für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO₂ und HCl bei 200 °C.

Der Versuch wurde bei 400 °C wiederholt. Abbildung 4.30-Abbildung 4.32 zeigen die Durchbruchskurven sowie die berechneten Umsätze und Umsatzraten. Es wird ein sehr ähnliches Ergebnis deutlich, wobei die Durchbruchskurve des SO₂ bei gleichzeitiger Abscheidung leicht nach links verschoben ist, der Durchbruch also früher eintrat. Es ergeben sich somit stärker verminderte SO₂-Umsätze und -umsatzraten als im Versuch mit 200 °C. Der Gesamtumsatz lag auch nach langen Versuchszeiten bei 400 °C oberhalb des HCl-Umsatzes und glich sich nicht wie bei 200 °C an.

Abbildung 4.30: Durchbruchskurven für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO₂ und HCl bei 400 °C.Abbildung 4.31: Calciumumsätze für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO₂ und HCl bei 400 °C.Abbildung 4.32: Calciumumsatzraten für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO₂ und HCl bei 400 °C.

Im Ergebnis wurden trotz gleichzeitiger Abscheidung sowohl für SO_2 als auch für HCl ähnliche bzw. nur leicht verminderte Abscheideleistungen erreicht. Dies überrascht insofern, da für SO_2 verbesserte Umsätze erwartet wurden. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, wird ein (Zwischen-)Produkt der HCl -Abscheidung, das Calciumhydroxidchlorid ($\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$), häufig als Hauptreaktionspartner der SO_2 -Abscheidung mit Kalkhydrat beschrieben. Es kann sich einerseits direkt aus der Reaktion zwischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und HCl (mit und ohne Anwesenheit von Wasser, s. Gleichung 11 und 12) und andererseits aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und bereits reagiertem CaCl_2 bilden (s. Gleichung 13). Anhand der Ergebnisse ist zu schlussfolgern, dass im untersuchten Temperaturbereich entweder kein oder wenig $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ entstand, gebildetes $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ nicht mit dem SO_2 weiterreagierte oder dass die Bildung des $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ eine sonst – durch die bevorzugte Reaktion des Calciums mit HCl – verminderte SO_2 -Abscheidung wieder durch Weiterreaktion auf das ursprüngliche Niveau anhebte. Aufgrund des beobachteten gleichbleibenden bzw. leicht erhöhten Gesamtumsatzes erscheint letztere Variante plausibel. Eine thermogravimetrische Analyse des nach Abkühlung der Versuchsanlage beprobten Reaktionsprodukts war hinsichtlich der Detektion von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ uneindeutig. Es ist aber nicht auszuschließen, dass entstandenes $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ in der Zwischenzeit weiterreagierte. Eine in situ-Probenahme und Konservierung der Probe war im Rahmen des Projekts nicht möglich.

4.3.6 Einfluss der H_2O -Konzentration

Die Rauchgasfeuchte bzw. die H_2O -Konzentration wird in der Literatur häufig als wesentliche Einflussgröße der SO_2 -Abscheidung mit Kalkhydrat beschrieben. Hierbei sind allerdings die Rahmenbedingungen der beschriebenen Verfahren bzw. Untersuchungen zu berücksichtigen. In den meisten Fällen beziehen sich die veröffentlichten Arbeiten auf Betriebstemperaturen $< 150\text{ °C}$. Um den Einfluss der Gasfeuchte im erhöhten Temperaturbereich zu untersuchen, wurden Versuche bei jeweils 0 % und 10 % H_2O bei den Temperaturen 200, 400 und 450 °C durchgeführt. Dabei kam erneut das Standard-Kalkhydrat KH1 zum Einsatz.

Die Durchbruchkurven der Versuche sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen im untersuchten Temperaturbereich einen nachteiligen Einfluss der Rauchgasfeuchte auf die Abscheidung. Während bei 200 °C kein signifikanter Unterschied zwischen trockenem und feuchtem Gas gemessen wurde, kam es bei 400 °C und 10 % H_2O zu einem deutlich früheren Durchbruch des SO_2 . Die Abscheideleistung nahm in relevantem Umfang ab. Auch bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 450 °C war ein Rückgang der Abscheideleistung bei Anwesenheit von Wasserdampf zu vermerken, wenn dieser im Vergleich auch deutlich geringer ausfiel als bei 400 °C.

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben und mittels thermogravimetrischer Analyse festgestellt, hat der Wasserdampfgehalt des Gases Einfluss auf die Starttemperatur der Dehydratisierung. Bei 10 Vol-% H_2O erhöht diese sich von etwa 350 °C auf 400 °C. Es ist also davon auszugehen, dass die Dehydratisierung im Technikumsversuch bei 400 °C und 10 % H_2O nur gehemmt bzw. verzögert abgelaufen ist. Dies er-

klärt den sehr frühen Durchbruch des SO₂ in diesem Versuch, da eine geringere Oberfläche der Reaktion zur Verfügung stand. Bei Versuchen mit trockenem Gas war ein ausgeprägter H₂O-Peak aufgrund der ablaufenden Dehydratisierung messbar.

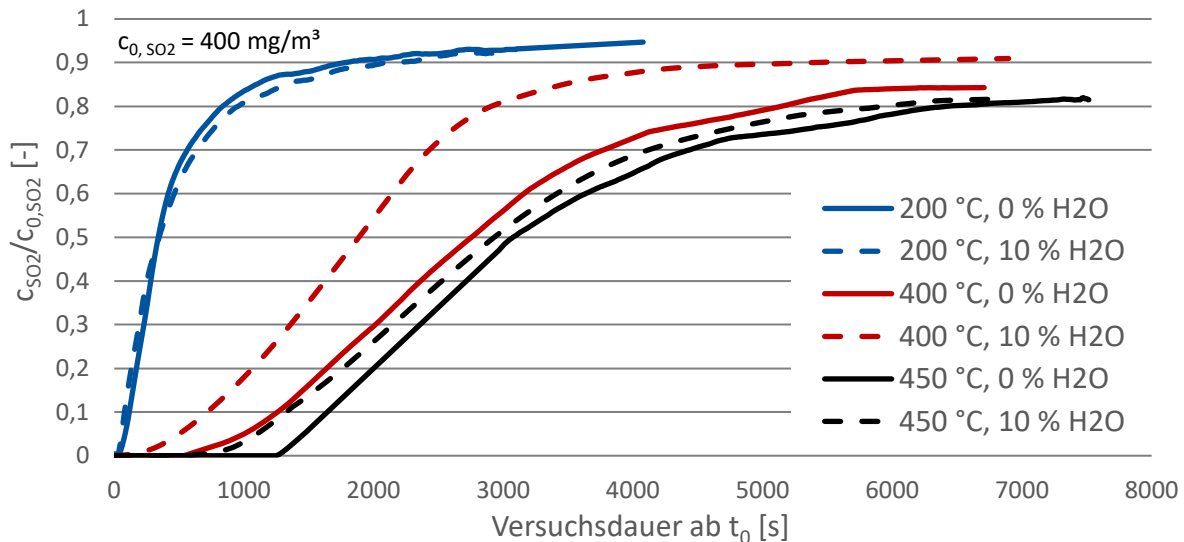


Abbildung 4.33: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur und der H₂O-Konzentration.

Im Umkehrschluss sind so auch die Ergebnisse der Versuche bei 200 °C und 450 °C erklärbar. Bei 200 °C kommt der Effekt der Dehydratisierung nicht zum Tragen. Gleichzeitig lässt sich feststellen, dass die in der Literatur beschriebenen Phänomene einer Kapillarkondensation, die für eine verbesserte Abscheidung bei den üblichen Reaktionstemperaturen von 135-145 °C verantwortlich gemacht werden, o. ä. bei 200 °C nicht auftraten. Das zugegebene Kalkhydrat wurde im Wirbelschichtreaktor so schnell aufgeheizt, dass eine Unterschreitung des Taupunkts vermutlich nur sehr kurz oder gar nicht aufgetreten ist. Entsprechend entfiel der Effekt eines verbesserten Stofftransports, die Abscheideleistung wurde durch den erhöhten Wasserdampfgehalt des Gases nicht beeinflusst.

Bei 450 °C kann dagegen auch bei Anwesenheit von 10 Vol-% H₂O davon ausgegangen werden, dass die Dehydratisierung nahezu vollständig abgelaufen ist. Dies konnte beim Versuch anhand der gemessenen H₂O-Konzentration im Reingas bestätigt werden. Entsprechend konnten bei 10 Vol-% H₂O durch nur leichte Temperaturerhöhung von 400 °C auf 450 °C deutlich höhere Umsätze erzielt werden (vgl. Abbildung 4.34).

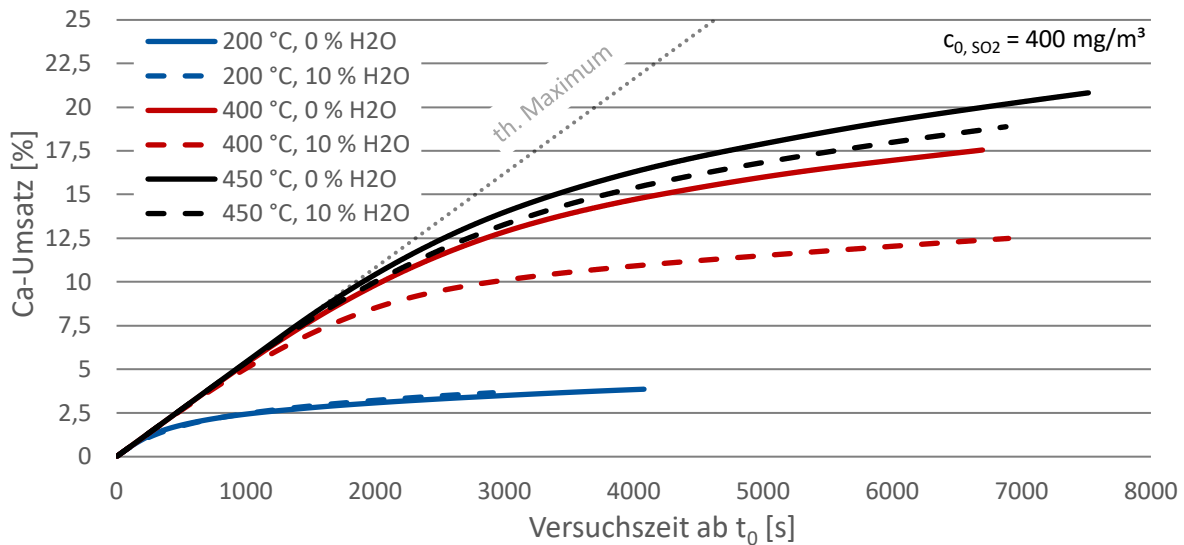


Abbildung 4.34: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur und der H₂O-Konzentration.

Bei Betrachtung der Umsatzraten ist zu vermerken, dass in den Versuchen bei 400 °C mit 0 % H₂O sowie 450 °C (mit 0 % und 10 % H₂O) – bei denen von einer vollständigen Dehydratisierung ausgegangen werden kann – die Umsatzraten zu Versuchsende ein ähnliches Niveau um 0,001 %/s erreichten. Die Umsatzrate zum Ende des Versuchs bei 400 °C und 10 % H₂O war dagegen deutlich reduziert (vgl. Abbildung 4.35). Trotz des insgesamt verringerten Umsatzes des Kalkhydrats (und somit höheren Anteils an freiem Calcium) in diesem Versuch liefen also auch die Reaktionen in dieser Phase gehemmt bzw. langsamer ab. Die Dehydratisierung begünstigte also auch im weiteren Verlauf die Abscheidung.

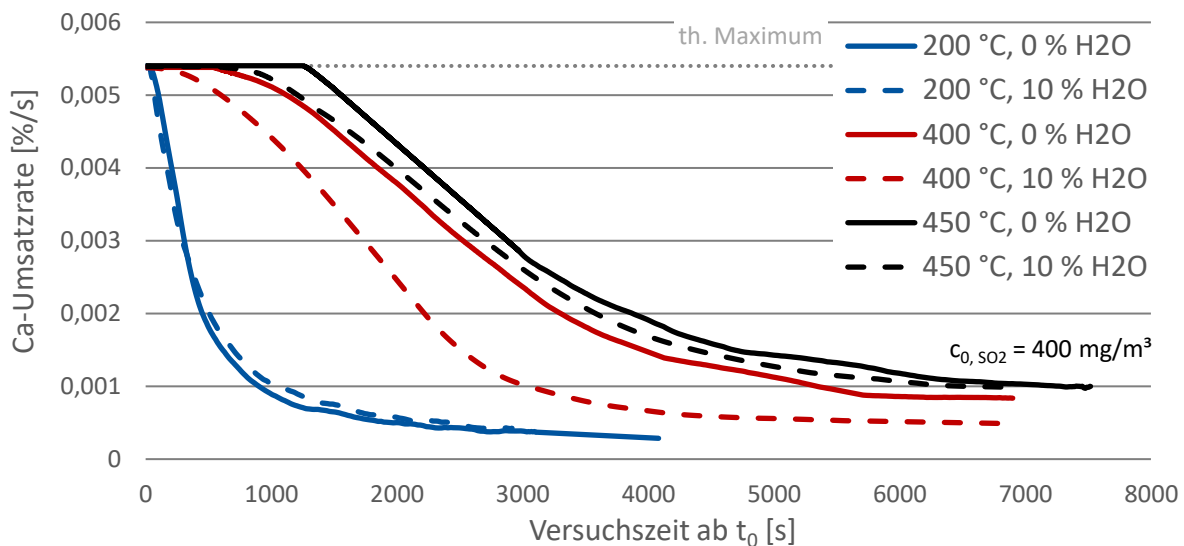


Abbildung 4.35: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur und der H₂O-Konzentration.

4.3.7 Einfluss der CO₂-Konzentration

Im Rahmen der Versuche zeigte sich, dass die Beimischung von CO₂ einen bestimmenden Einfluss auf die Abscheidung von SO₂ und HCl mittels Kalkhydrat hat. Wie in Kapitel 3.3 mithilfe von Laboruntersuchungen gezeigt, beginnt ab 200 °C bei hohen CO₂-Konzentrationen die Karbonatisierung des Kalkhydrats, was auch in den Technikumsuntersuchungen beobachtet werden konnte. Aufgrund der Signifikanz für die erreichten Abscheidegrade wurden erneut eine Vielzahl von Versuchskonstellationen mit CO₂ durchgeführt, die in den folgenden Unterkapiteln dargestellt sind. Um die Ergebnisse möglichst vergleichbar zu machen, wurde bei der überwiegenden Zahl der Versuche eine für Rauchgase aus MVA typische CO₂-Konzentration von 11 Vol-% gewählt.

4.3.7.1 SO₂-Abscheidung

Abbildung 4.36 zeigt die Durchbruchkurven für die SO₂-Abscheidung ($c_{0,SO_2} = 400 \text{ mg/m}^3_N$) bei 0 Vol-% sowie 11 Vol-% CO₂ für die Temperaturen 200 °C, 300 °C und 400 °C. Der Durchbruch erfolgte bei allen CO₂-Versuchen unmittelbar nach Zugabe des Kalkhydrats. Die SO₂-Konzentration im Reingas stieg sehr schnell auf ein hohes Niveau und stagnierte unabhängig von der Temperatur bei einem Wert von $c_{SO_2}/c_{0,SO_2} \approx 0,95$. Im Vergleich zu den ebenfalls dargestellten Durchbruchkurven bei Messung ohne CO₂ wird der extreme Einfluss der Karbonatisierung deutlich. Der ohne CO₂ bei 400 °C beobachtete Effekt der Dehydratisierung auf die Abscheidung wurde aufgrund der gleichzeitig beschleunigten Karbonatisierung aufgehoben, so dass eine Erhöhung der Temperatur von 200 °C auf 400 °C sogar einen negativen Effekt hatte.

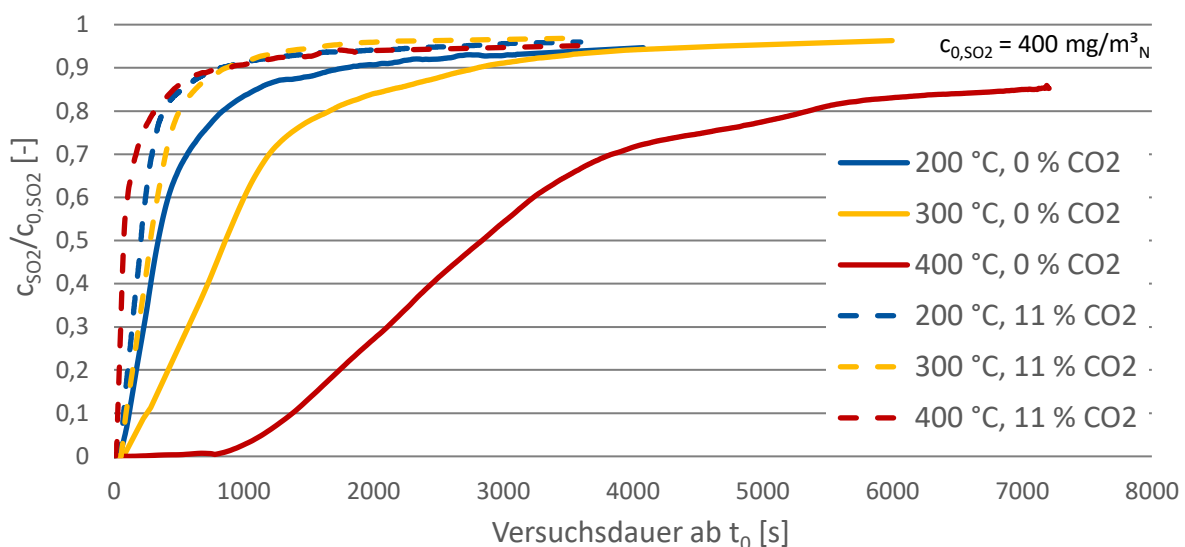


Abbildung 4.36: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur und der CO₂-Konzentration.

Dies wird auch bei Betrachtung der erreichten Ca-Umsätze deutlich (vgl. Abbildung 4.37). Der nach einer Stunde erreichte Ca-Umsatz fiel von einem Maximum von etwa 14 % bei 400 °C auf < 2,5 % für alle Versuche mit CO₂. Insofern war der relative Rückgang des Umsatzes bei 200 °C am geringsten. Auch lag der Gesamtumsatz bei 400 °C leicht unterhalb der Vergleichsversuche bei 200 °C und 300 °C.

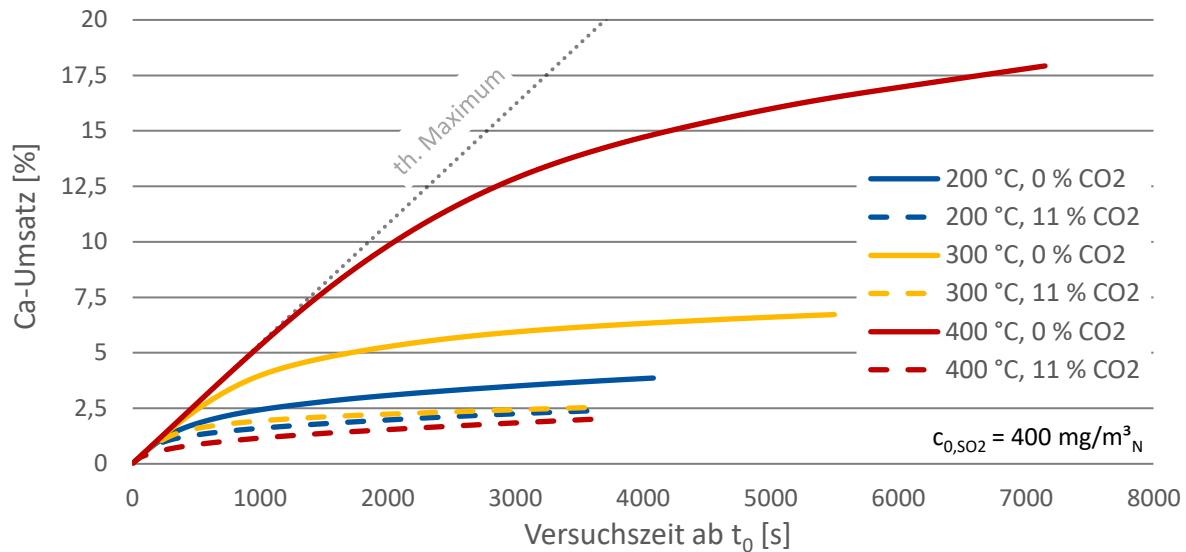


Abbildung 4.37: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO_2 unter Variation der Temperatur und der CO_2 -Konzentration.

Die in Abbildung 4.38 dargestellten Ca-Umsatzraten lassen noch besser erkennen, dass das Anheben der Temperatur von 200 °C auf 300 °C eine leicht verbesserte Abscheidung zur Folge hatte. Es ist zu vermuten, dass der positive Einfluss der erhöhten Temperatur auf die Kinetik der SO_2 -Abscheidung bei dieser Temperatur noch nicht vollständig vom ebenfalls durch die Temperaturerhöhung begünstigten Effekt der Karbonatisierung kompensiert wurde.

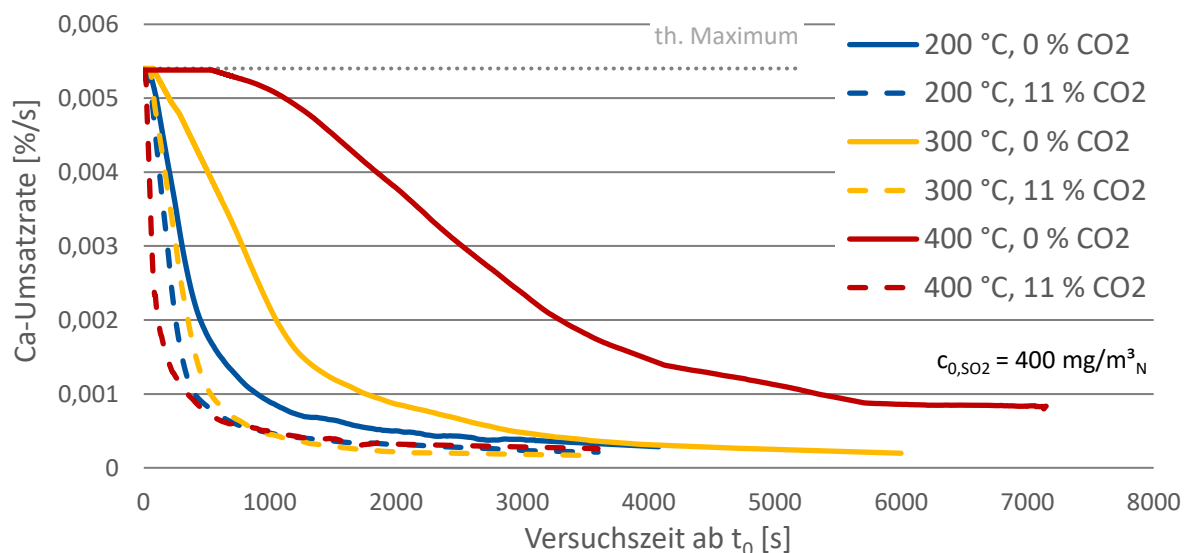


Abbildung 4.38: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO_2 unter Variation der Temperatur und der CO_2 -Konzentration.

Dennoch ist festzustellen, dass es sich hierbei um Nuancen handelte. Für die alleinige SO_2 -Abscheidung mit Kalkhydrat im Temperaturbereich 200-400 °C fiel im Technikumsversuch das Ergebnis für alle Temperaturen nahezu gleich aus. Anhand der sehr niedrigen Umsätze und des unmittelbaren Durchbruchs des SO_2 ist zu schlussfolgern, dass die Oberflächen des Kalkhydrats sehr schnell mit CO_2 reagierten und

damit vollständig für die Schwefeldioxidabscheidung deaktiviert wurden (vgl. REM-Aufnahmen in Kapitel 3.3.4).

Die Geschwindigkeit dieser Deaktivierung war dabei allerdings insbesondere bei den Temperaturen 200 °C und 300 °C unerwartet hoch. Im Rahmen der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen TGA-Versuche konnte erst oberhalb von 300 °C ein signifikanter Umsatz des Ca(OH)_2 zu CaCO_3 festgestellt werden. Im Technikumsversuch reichte offensichtlich aber bereits ein Teilumsatz von wenigen Prozent aus, um die SO_2 -Abscheidung signifikant zu hemmen.

Um diesen Unterschied weiter zu ergründen, wurden Reststoffproben aus den Versuchen bei 200 °C und 400 °C thermogravimetrisch unter N_2 -Atmosphäre analysiert. Abbildung 4.39 zeigt die Massenabnahme der Proben über der Temperatur. Die in Kapitel 3.2.1 dargestellten charakteristischen Prozesse der Dehydratisierung (rot) und der Kalzinierung (grau) sind gut erkennbar. Es wird deutlich, dass im Versuch bei 200 °C nur eine Teilkarbonatisierung erreicht wurde und noch ein großer Anteil Ca(OH)_2 in der Probe vorhanden war. Dahingegen führte der Versuch bei 400 °C zu einer nahezu vollständigen Umsetzung des Kalkhydrates zu CaCO_3 . Aufgrund der Probengengese (Abkühlung der Anlage, Spülen der Schladgasleitungen mit Stickstoff und des Reaktors mit Druckluft) sind die Ergebnisse nur qualitativ, nicht quantitativ zu bewerten.

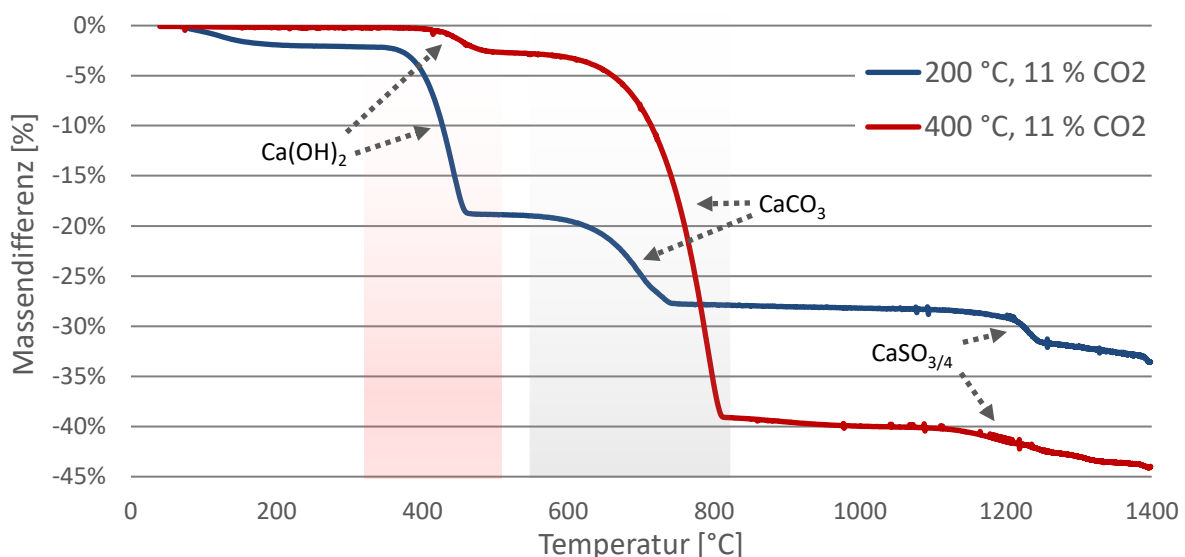


Abbildung 4.39: TG-Analyse der Reststoffe unter N_2 für die Abscheidung von SO_2 in 11 Vol-% CO_2 -Atmosphäre.

4.3.7.2 Höhe der CO_2 -Konzentration, Einfluss von H_2O

In weiteren Versuchen wurden bei 400 °C zum einen die CO_2 -Konzentration um die Hälfte auf 5,5 Vol% reduziert sowie bei 11 Vol-% CO_2 zusätzlich 10 Vol-% H_2O zugegeben. Die übrigen Versuchsparameter wurden konstant gehalten. Abbildung 4.40 zeigt die Durchbruchkurven im Vergleich zum Referenzversuch bei 0 % CO_2 .

Die Absenkung des CO_2 -Partialdrucks hatte einen gut erkennbaren Einfluss auf den Grad der Karbonatisierung. Wenn auch das Ergebnis im Vergleich erneut deutlich schlechter als ohne CO_2 ausfiel, verlief

die Durchbruchskurve flacher. Ebenso näherte sich die Kurve im späteren Versuchsverlauf einem niedrigeren c/c_0 -Verhältnis an. Entsprechend konnten höhere Umsätze bzw. Umsatzraten erreicht werden (vgl. Abbildung 4.41 Abbildung 4.42).

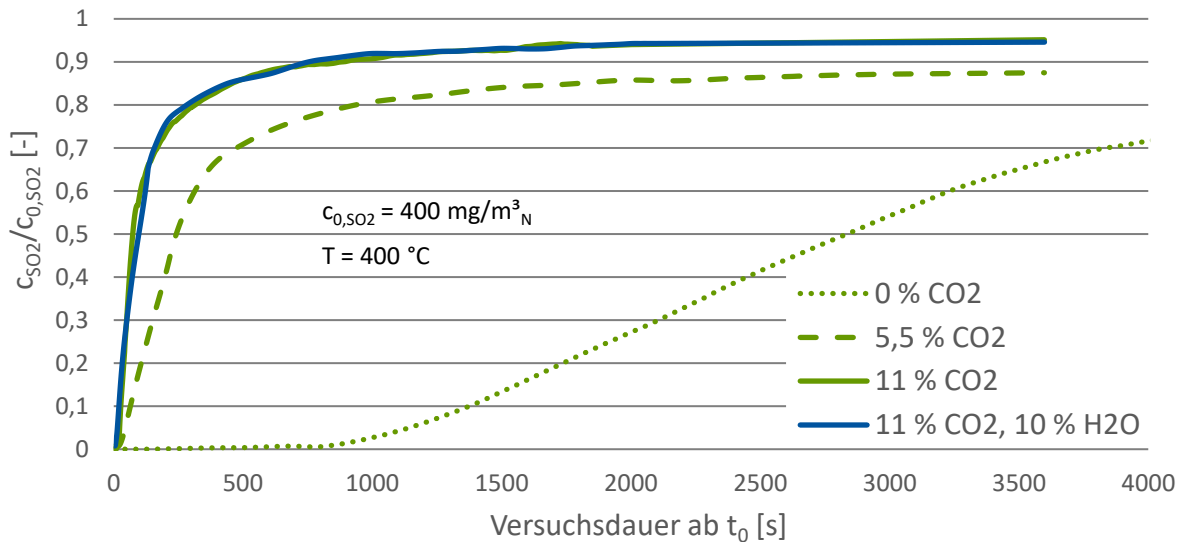


Abbildung 4.40: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO_2 bei 400 °C unter Variation der CO_2 - und H_2O -Konzentration.

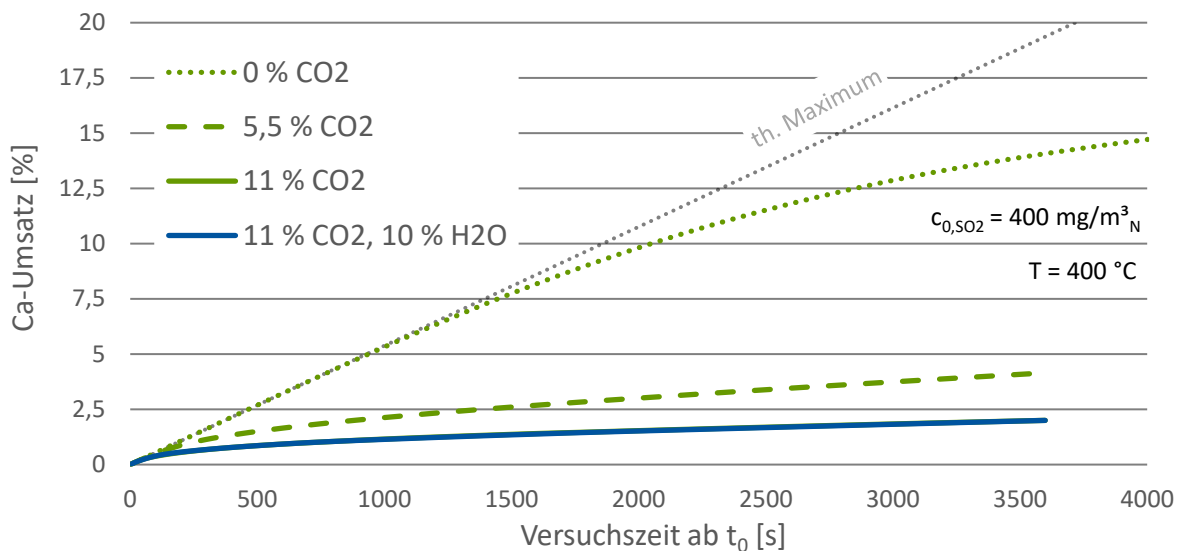


Abbildung 4.41: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO_2 bei 400 °C unter Variation der CO_2 - und H_2O -Konzentration.

Die Ergebnisse des Versuchs bei 11 Vol- CO_2 und 10 Vol-% H_2O bestätigen die Erkenntnisse der thermogravimetrischen Analyse der Karbonatisierung (vgl. Kapitel 3.3.1). Obwohl der Wasserdampfgehalt des Gases einen Einfluss auf den Prozess der Dehydratisierung nimmt, wie sowohl in der TG-Analyse als auch im Technikumsversuch bei der SO_2 -Abscheidung festgestellt wurde, waren keine Wechselwirkungen dieses Prozesses mit der Karbonatisierung zu beobachten. Entsprechend ist auch das Abscheideergebnis im Technikumsversuch unter CO_2 und H_2O identisch zum Versuch mit wasserdampffreiem, CO_2 -haltigem Gas.

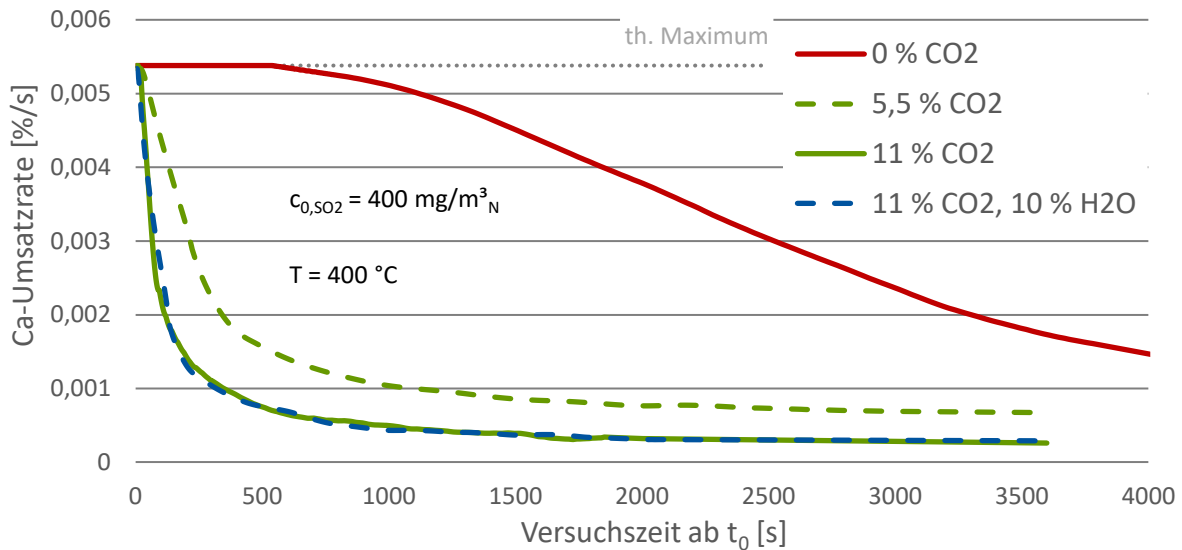


Abbildung 4.42: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO_2 bei 400°C unter Variation der CO_2 - und H_2O -Konzentration.

4.3.7.3 Kalkhydrateigenschaften

In Kapitel 4.3.2 wurde gezeigt, dass hinsichtlich der Kalkhydrateigenschaften insbesondere die BET-Oberfläche für die Abscheidung des SO_2 entscheidend war. Daher wurden Vergleichsversuche zwischen den Kalkhydraten KH1 und SKH bei 200°C und 400°C sowie 11 Vol-% CO_2 durchgeführt. Abbildung 4.43 zeigt die Durchbruchkurven der Versuche bei einer SO_2 -Rohgaskonzentration von $400 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Zusätzlich sind die Kurven der Versuche bei 0 Vol-% CO_2 bei Einsatz des SKH dargestellt (punktuelle Linien).

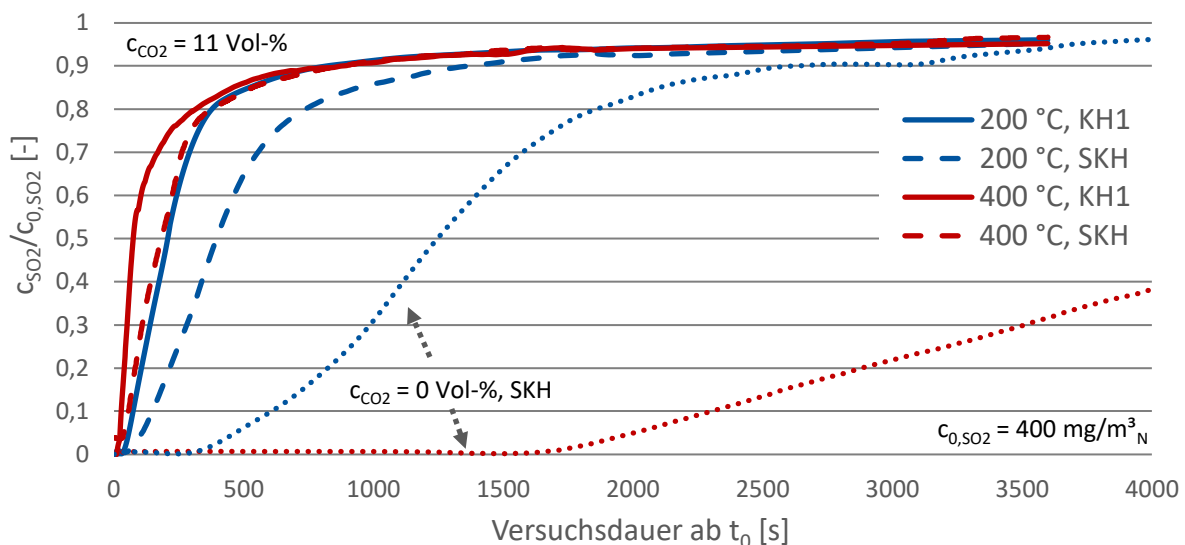


Abbildung 4.43: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO_2 bei 200°C und 400°C sowie 0 und 11 Vol-% CO_2 unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.

Bei 400°C waren für das SKH gegenüber KH1 nur geringfügige Unterschiede zu beobachten. Auch hier ergab sich ein unmittelbarer Durchbruch und ein steiler Anstieg der Reingaskonzentration. Nach ca. 500 s näherten sich die Werte zunehmend an. Die in CO_2 -freier Gasatmosphäre signifikant verbesserte

Abscheideleistung des SKH im Vergleich zu den Standardkalkhydraten wurde bei 400 °C unter CO₂ nahezu vollständig aufgehoben. Es ergaben sich nur leicht erhöhte Calciumumsätze gegenüber dem Versuch mit KH1 (vgl. Abbildung 4.44). Aufgrund des Temperaturniveaus dominierte die Karbonatisierung der Kalkhydrate.

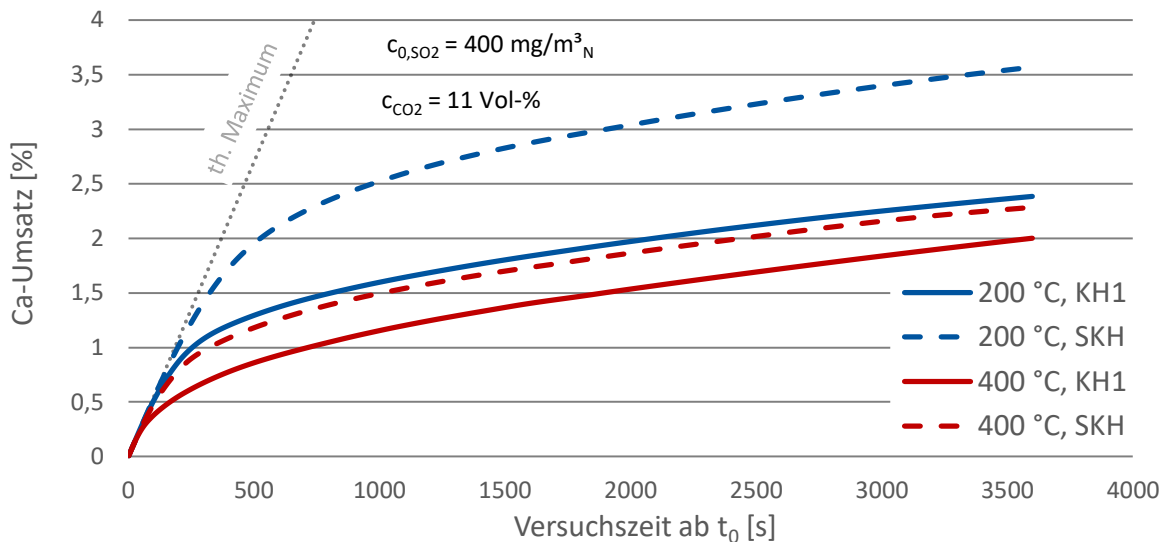


Abbildung 4.44: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO₂ bei 200 °C und 400 °C sowie 0 und 11 Vol-% CO₂ für verschiedene Kalkhydrate.

Im Vergleichsversuch bei 200 °C sind größere Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Versuche mit SKH und KH1 erkennbar. Der Durchbruch verläuft deutlich flacher, es dauert ca. 1500 s bis die Kurven sich annähern. Hierdurch bedingt blieb der Calciumumsatz mit etwa 3,5 % nach einer Stunde zwar gering, lag damit aber etwa 45 % über dem Versuch mit KH1. Die Differenz ergab sich also maßgeblich aus der Anfangsphase des Versuchs, in der die Umsatzraten mit SKH länger auf höherem Niveau verblieben (vgl. Abbildung 4.45).

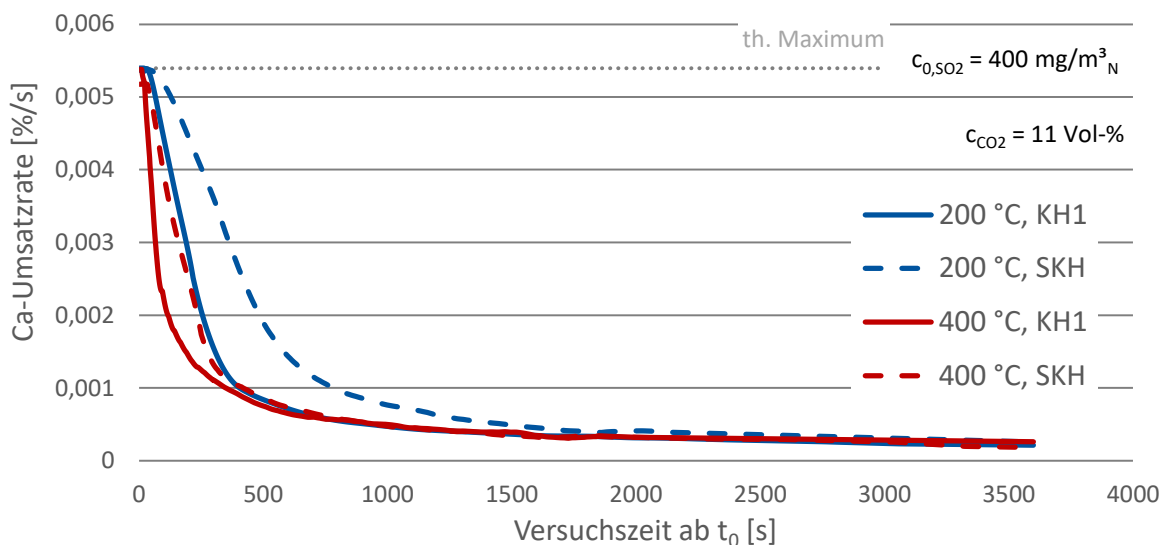


Abbildung 4.45: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO₂ bei 200 °C und 400 °C sowie 0 und 11 Vol-% CO₂ für verschiedene Kalkhydrate.

Dieser Umstand ist auf die deutlich langsamer ablaufende Karbonatisierung bei 200 °C zurückzuführen. So blieben über einen längeren Zeitraum aktive Oberflächen zur Reaktion mit SO_2 erhalten. Bei fortschreitender Versuchsdauer wurden diese aber zunehmend durch die Karbonatisierung deaktiviert, so dass schlussendlich die Umsatzrate auf den gleichen Wert abfiel wie in den Vergleichsversuchen bei 200 °C und 400 °C. Die Umsatzrate zum Versuchsende war also sowohl charakteristisch für die geringe Menge SO_2 (ca. 5 %) welches über die langsame Feststoffdiffusion weiterhin mit dem Partikelkern aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagieren konnte, als auch für die Reaktion des SO_2 mit neu gebildetem CaCO_3 .

4.3.7.4 HCl-Abscheidung

Bei 200 °C und 400 °C wurde in vergleichenden Versuchen die Abscheidung von HCl (Rohgaskonzentration $1800 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$) mit KH1 unter Zumischung von 0 Vol-% und 11 Vol% CO_2 gemessen. In Abbildung 4.46 sind die ermittelten Durchbruchkurven dargestellt.

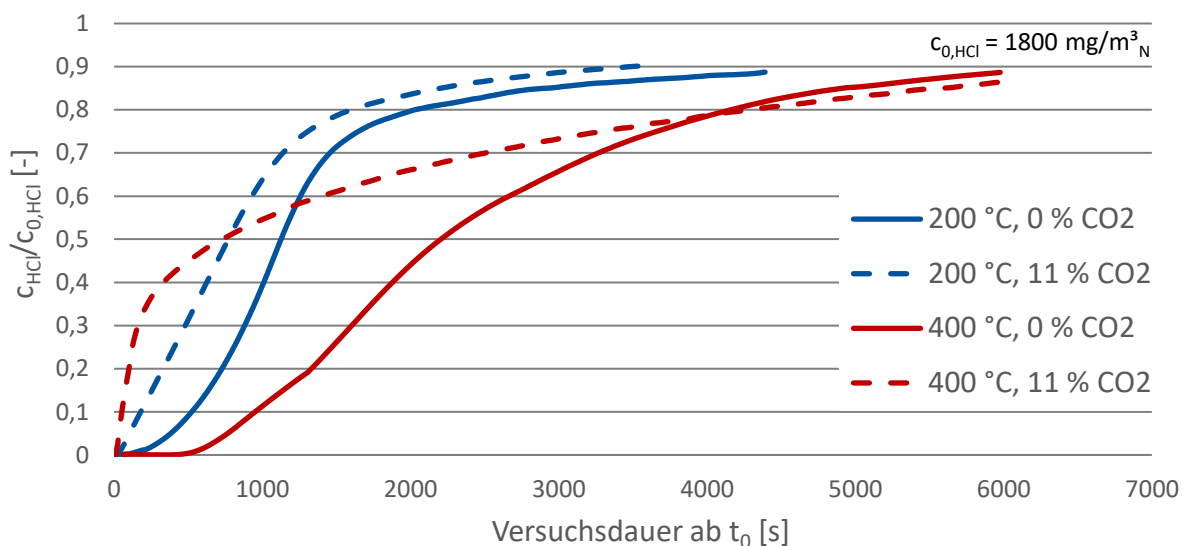


Abbildung 4.46: Durchbruchkurven für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur und der CO_2 -Konzentration.

Bei 200 °C war analog zum SO_2 eine negative Beeinflussung der Sauer gasabscheidung festzustellen, allerdings in deutlich geringerem Umfang als in den Versuchen mit SO_2 . Die gemessene Durchbruchkurve zeigt einen flacheren Verlauf und ist in ihrer Form der ohne CO_2 gemessenen Kurve sehr ähnlich. Es ergab sich für den erzielten Umsatz eine Minderung von etwa 30 % nach einer Stunde (vgl. Abbildung 4.47). Absolut wurde ein Umsatz im selben Zeitraum von etwa 24 % erreicht, also ein Vielfaches des Umsatzes von ca. 2,5 % für SO_2 (vgl. Abbildung 4.34). Die erhöhte Affinität des Kalkhydrats zum HCl sowie die höhere Rohgaskonzentration des HCl sind Gründe hierfür.

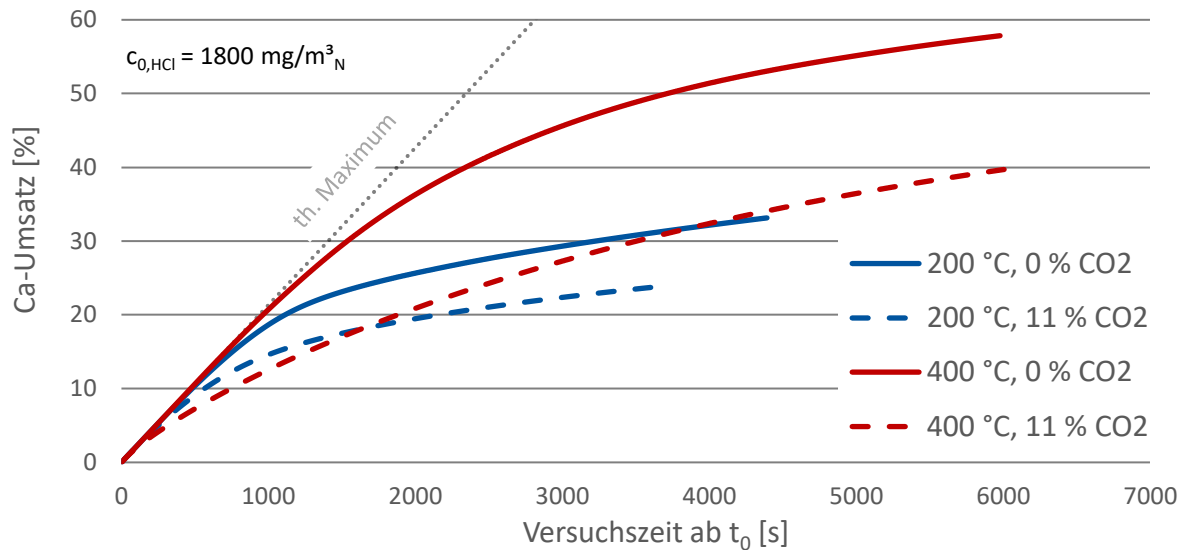


Abbildung 4.47: Calciumumsätze für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur und der CO₂-Konzentration.

Durch Erhöhung der Temperatur auf 400 °C und der damit beschleunigten Karbonatisierung wurde der starke Einfluss des CO₂ auch für die HCl-Abscheidung erneut deutlich. Wie Abbildung 4.46 zeigt, kam es auch hier zu einem direkten Durchbruch des HCl und einem zunächst sehr steilen Anstieg der Reingaskonzentration. Dieser flachte allerdings bereits nach 1-2 Minuten ab und die Umsatzraten fielen deutlich langsamer als zu Beginn des Versuchs (vgl. Abbildung 4.48). Es scheint, dass zunächst ein verstärkter Umsatz des Ca(OH)₂ zu CaCO₃ stattfand. Vermutlich stellte sich im Laufe des Versuchs zunehmend ein Gleichgewicht zur konkurrierenden bzw. gleichzeitig ablaufenden Reaktion zwischen HCl und Ca(OH)₂ und CaCO₃ ein. Somit konnte für HCl nach einer Stunde Versuchszeit ein höherer Umsatz bei 400 °C als bei 200 °C erreicht werden. Im Falle des SO₂ war dies für alle Versuche umgekehrt. Dennoch fällt der Ca-Umsatz mit CO₂ bei 400 °C etwa auf das Niveau des Umsatzes bei 200 °C zurück, was einem Rückgang von knapp 40 % entspricht.

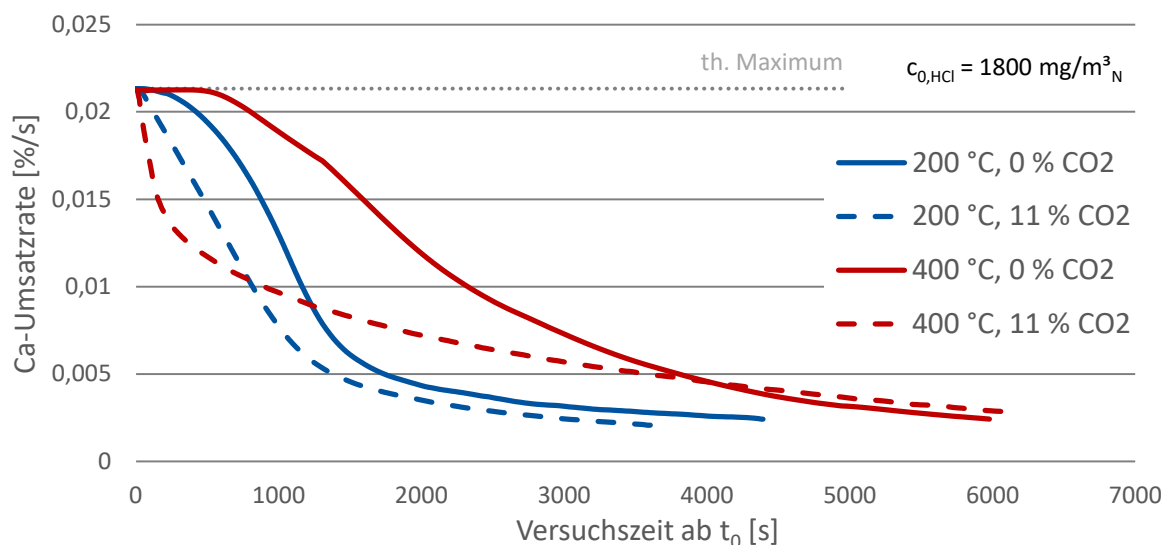


Abbildung 4.48: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur und der CO₂-Konzentration.

4.3.8 Einfluss der CO-Konzentration

In der Literatur wird die Beeinflussung der SO₂-Abscheidung durch Nebenreaktionen mit CO beschrieben, u. a. über die Reduktion von CaSO₃ und CaSO₄ mit CO zu CaS. Dieses reagiert wiederum mit SO₂ zu CaSO₄ und elementarem Schwefel und beeinflusste somit den Calciumumsatz [37]. In den beschriebenen Untersuchungen kamen – wie auch in vielen anderen Grundlagenuntersuchungen – sehr hohe SO₂- und CO-Konzentrationen zum Einsatz.

Um zu prüfen, ob diese Reaktionen im Temperaturbereich 200-450 °C und bei für MVA relevanten CO-Konzentrationen Einfluss auf die SO₂-Abscheidung haben, wurden Versuche bei 200 °C und 400 °C und CO-Konzentrationen von 10 mg/m³_N und 50 mg/m³_N sowie 400 mg/m³_N SO₂ durchgeführt. Es ergaben sich keine signifikanten Differenzen der Durchbruchkurven zu Vergleichsversuchen ohne CO, die nicht im Bereich der Wiederholbarkeit lagen. Entsprechend wird an dieser Stelle auf eine gesonderte Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

4.3.9 Einfluss der NO-Konzentration

Stickoxide spielen in der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen eine wichtige Rolle. Je nach Brennstoff und Prozessführung entstehen signifikante NO_x-Rohgaskonzentrationen, die gemindert werden müssen. Für den Prozessschritt der (trockenen) Sauergasabsorption können sich je nach Anlagengestaltung sehr unterschiedliche NO_x-Eingangskonzentrationen ergeben. Übergeordnet lassen sich zwei Szenarien unterscheiden. Kommt in der Anlage eine SNCR, also eine nicht-katalytische Reduktion, zum Einsatz, wird NO_x in der Regel bereits vor der Sauergasabscheidung auf Reingas-Niveau gemindert. Konzentrationen von 100-150 mg/m³_N sind in diesem Fall üblich (Grenzwert Jahresmittelwert 100 mg/m³_N). Werden die NO_x-Emissionen allerdings mittels SCR, also mithilfe eines Katalysators gemindert, findet die Sauergasabscheidung vor der NO_x-Reduktion statt (Tail-End SCR). So können sich in diesen Anlagen deutlich höhere NO_x-Konzentrationen von 250-400 mg/m³_N bei der Sauergasabscheidung ergeben, wobei natürlich auch bei Anwendung einer SCR versucht wird, die NO_x-Rohgaskonzentrationen durch feuerungsseitige Primärmaßnahmen gering zu halten.

Im Zusammenspiel mit Stickoxiden ergibt sich für die SO₂-Abscheidung mit Kalkhydrat auch für synthetische Gasgemische, die lediglich O₂, SO₂ und NO enthalten, ein komplexes System aus heterogenen und homogenen (Neben-)Reaktionen. Gasseitig kann es im untersuchten Temperaturbereich zur Oxidation von NO zu NO₂ sowie anderen nitrosen Gasen (N₂O) kommen. Hinsichtlich des Kalkhydrats werden in der Literatur vor allem die Bildung von Calciumnitrit Ca(NO₂)₂ und Calciumnitrat Ca(NO₃)₂ beschrieben [22, 38, 39]. Im Rauchgas aus MVA sind darüber hinaus noch eine Vielzahl sonstiger möglicher Einflüsse, wie die Bildung von HCN und diverser weiterer (Zwischen-)Produkte, zu nennen [5].

Im Technikum wurde der Einfluss der Beimischung von NO auf die SO₂-Abscheidung untersucht. In Versuchen bei jeweils 200 °C und 400 °C wurden unter Verwendung des KH3 300 mg/m³_N NO und 400 mg/m³_N SO₂ sowie wie in allen Versuchen 10 Vol-% O₂ als Rohgaskonzentrationen gewählt.

Abbildung 4.49 zeigt die gemessenen Durchbruchkurven bei 200 °C und 400 °C jeweils bei Zugabe von 400 mg/m³_N SO₂ sowie mit und ohne NO. Für 200 °C ergab sich keine signifikante Änderung der Abscheidung. Die Abweichung der Durchbruchkurven liegt im Bereich der Wiederholbarkeit. Auch die eingestellte und gemessene NO-Konzentration war vor und nach Zugabe des Kalkhydrats konstant.

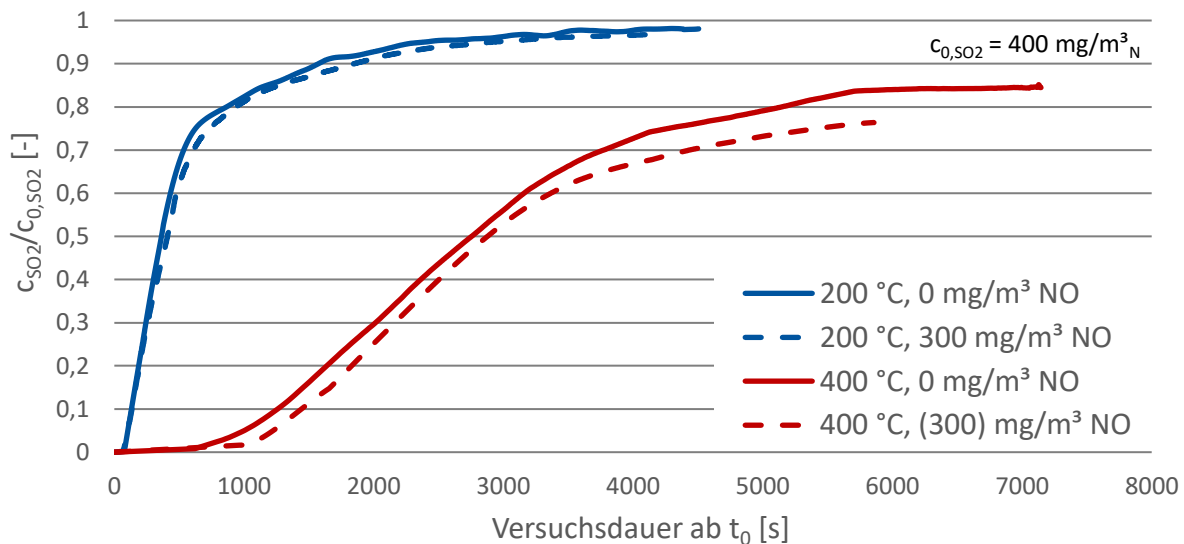


Abbildung 4.49: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur und der NO-Konzentration.

Zur Interpretation des Versuchs bei 400 °C ist anzumerken, dass es hierbei zur Teiloxidation bzw. Reaktion des NO bereits in der Gasphase kam. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, wurden in allen Versuchen die notwendigen Durchflüsse an den MFC berechnet und vor Zugabe des Kalkhydrats eingestellt. Somit konnten durch die Nullmessung technische Fehler oder ungewollte Reaktionen ausgeschlossen werden. Im beschriebenen Versuch wurden ca. 14 % weniger NO gemessen, als dem Rohgas zugegeben wurde (ca. 260-265 mg/m³_N von 300 mg/m³_N). Gleichzeitig wurden ca. 30 mg/m³_N NO₂ gemessen. Es kam also bei höheren Temperaturen zur Oxidation des NO zu NO₂. Allerdings entsprachen die gemessenen 30 mg/m³_N NO₂ nicht der Differenz zwischen zugegebener und gemessener Menge NO. Rein rechnerisch würde die vollständige Oxidation des fehlenden NO eine NO₂-Konzentration von ca. 55 mg/m³_N NO₂ ergeben. N₂O wurde vom Messgerät nicht bzw. nur in Spuren (1-2 mg/m³_N) detektiert. Die Stickstoffbilanz konnte entsprechend mit den vorhandenen Möglichkeiten nicht vollständig geschlossen werden. Der Versuch wurde dennoch bei einer gleichbleibenden (theoretischen) NO-Konzentration von 300 mg/m³_N durchgeführt, um möglichst vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

Im Versuch unter 400 °C konnte bei Zugabe von NO eine Änderung im Verlauf der Durchbruchkurve im Vergleich zum Referenzversuch ohne NO beobachtet werden. Der Durchbruch erfolgte leicht verzögert. Der weitere Kurvenverlauf war vor allem zum Ende des Versuchs flacher. Somit ergaben sich ein geringfügig erhöhter Calciumumsatz und -umsatzraten (vgl. Abbildung 4.50 und Abbildung 4.51). Ggf. führte die Bildung von Calciumnitrit bzw. -nitrat zu einer veränderten Struktur der Partikeloberflächen. In der Literatur wird auch die parallele Bildung Nitrodisulfonaten beschrieben, die eine Ein-

bindung von Schwefel ohne Verbrauch von Calcium bedingen würde [40]. In der auf Basis der Gasmessung durchgeführten Berechnung des Umsatzes und der Umsatzrate wurde unterstellt, dass abgeschiedenes SO_2 zu CaSO_3 oder CaSO_4 reagiert, was für diesen Versuch nicht mit hinreichender Sicherheit gesagt werden konnte.

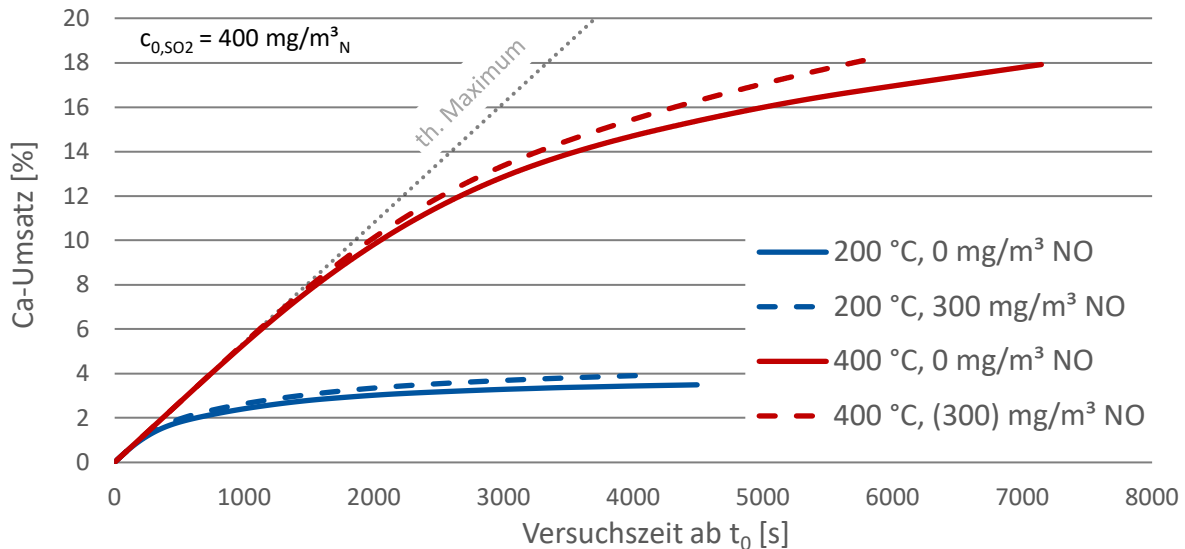


Abbildung 4.50: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO_2 unter Variation der Temperatur und der NO-Konzentration.

Aufgrund der limitierten Möglichkeiten zur Detektion von festen und gasförmigen Nebenprodukten konnte die Ursache der gemessenen, leicht verbesserten SO_2 -Abscheidung unter NO/NO_2 nicht genauer bestimmt werden. Für den Anwendungsfall in MVA ist aber festzuhalten, dass der gemessene Einfluss im Versuch selbst bei hohen NO-Konzentrationen als geringfügig einzuschätzen ist. Für eine genauere Untersuchung ist eine kontrollierte Zugabe von NO und NO_2 sowie eine aufwändige Gas- und Feststoffanalytik notwendig.

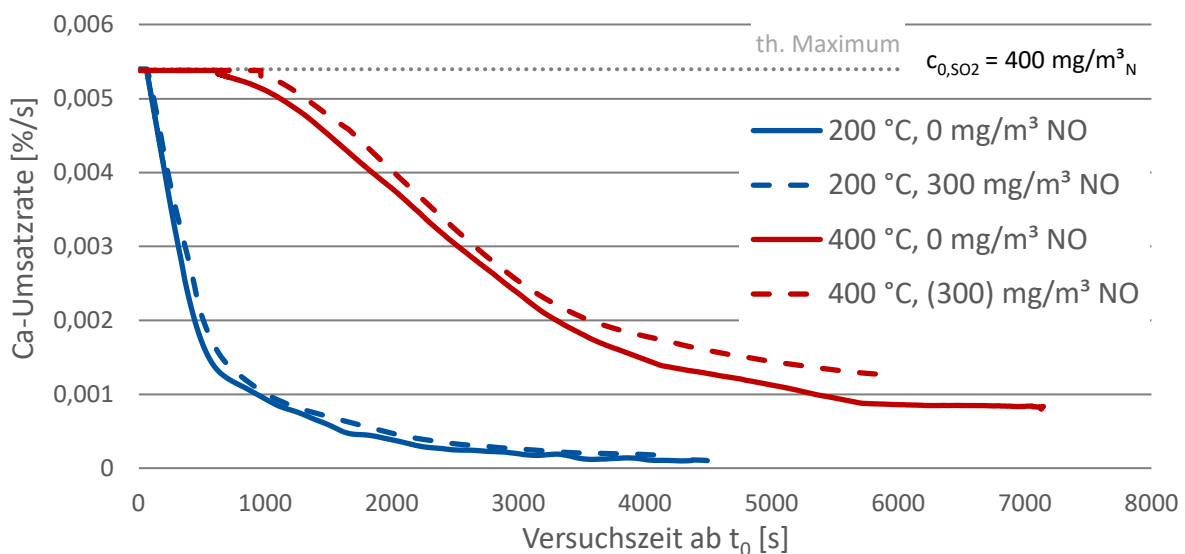


Abbildung 4.51: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO_2 unter Variation der Temperatur und der NO-Konzentration.

4.3.10 Einfluss der NH_3 -Konzentration

Eine wesentliche Einflussgröße für die NH_3 -Roh- und Reingaskonzentration in MVA ist der sogenannte NH_3 -Schlupf aus der Stickoxidreduzierung mittels der SNCR oder SCR. Hierbei gilt es ein Gleichgewicht zwischen notwendiger Zugabe des Reduktionsmittels (Harnstoff- oder NH_3 -Lösung) und damit Minimierung der NO_x -Emissionen sowie dem nicht reagierenden NH_3 einzustellen, welches, insofern es nicht in nachfolgenden Prozessen abgeschieden wird, als Emission frei wird. Der Emissionsgrenzwert nach 17. BImSchV liegt bei $10 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Aus diesem Grund werden prozessseitig hohe NH_3 -Rohgaskonzentrationen vermieden. Entsprechend sind Konzentrationen $< 10 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ als repräsentativ anzusehen.

In der Literatur sind eine Vielzahl von Untersuchungen zum Einfluss von SO_2 auf die katalytische Stickoxidreduktion mit NH_3 beschrieben [41, 42]. Daneben beschränken sich weitere Untersuchungen zumeist auf niedrige Temperaturbereiche und hohe Gasfeuchten bzw. auf Wäschersysteme, da durch Bildung von Schwefelsäure (H_2SO_4) als Zwischenprodukt eine Reaktion mit NH_3 u. a. zu Ammoniumhydrogensulfit und -sulfat $(\text{NH}_4)\text{HSO}_{3/4}$ möglich ist, so dass eine gleichzeitige Abscheidung beider Komponenten erreicht wird [43, 44]. Erneut fanden in den publizierten Untersuchungen zumeist sehr hohe Partialdrücke der Einzelgase Anwendung.

Zur Untersuchung des Einflusses von NH_3 auf die SO_2 -Abscheidung im betrachteten Prozess der Trockensorption wurden Versuche bei 200°C und 400°C mit dem Kalkhydrat KH1 durchgeführt. Die SO_2 -Rohgaskonzentration betrug $400 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Die NH_3 -Konzentration wurde mit $22 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ bewusst für MVA hoch angesetzt.

Trotz der hohen NH_3 -Konzentrationen konnte in den Versuchen keine signifikante Abweichung zu den Referenzversuchen festgestellt werden. Anders als bei der Zugabe von NO wurden auch keine Reaktionen der Gase ohne Zugabe des Kalkhydrats festgestellt. Im Versuch bei 400°C verlief die Durchbruchskurve nach Durchbruch zunächst etwas steiler, glich sich aber schnell der Referenzkurve an. Aufgrund der geringfügigen Differenzen wird auf eine individuelle Darstellung der Messungen verzichtet.

4.3.11 Einfluss von Flugstäuben

Zur Untersuchung des Einflusses von Flugstäuben (vgl. Kapitel 3.1.2) auf die SO_2 -Abscheidung wurden Versuche bei 200°C und 400°C und einer SO_2 -Rohgaskonzentration von $400 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ durchgeführt. Bei t_0 wurde anstatt des Kalkhydrats eine Kalkhydrat-Flugstaub-Mischung in die Wirbelschicht gegeben. Diese bestand aus dem Kalkhydrat KH1 sowie einer gleichen Menge Flugstaub (Mischungsverhältnis 1:1), wobei das Sorbens-/Sauergasverhältnis im Vergleich zu den vorherigen Versuchen konstant gehalten wurde. Kurz vor Versuchsbeginn wurden die Stoffe in einem Kunststoffgefäß zusammengebracht und durch Schütteln vermengt.

Abbildung 4.52 zeigt die gemessenen Durchbruchkurven der Flugstaub-Versuche neben denen der Vergleichsversuche bei 200 °C, 400 °C und 450 °C. Nicht dargestellt sind die durchgeführten Nullmessungen mit Flugstaub, in denen bei sonst gleicher Versuchsmethodik nur Flugstaub bei 200 °C und 400 °C in die Wirbelschicht zugegeben wurde. Der Durchbruch erfolgte unmittelbar, so dass keine direkte Reaktion zwischen Flugstaub und SO₂ festgestellt werden konnte.

Bei Zugabe der Kalkhydrat-Flugstaub-Mischung hingegen konnte bereits im Versuch bei 200 °C ein verzögerter Durchbruch beobachtet werden. Nachfolgend verlief die Kurve parallel zum Referenzversuch ohne Flugstaub. In vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur wird vermutet, dass feine Kalkhydratpartikel auf deutlich größeren Staubpartikeln anhaften, dadurch weniger zur Bildung von Agglomeraten neigen und somit mehr Oberfläche der Gas-Feststoff-Reaktion zur Verfügung steht (vgl. Kapitel 2.3). Im Technikumsversuch bei 200 °C konnte dies insofern nachvollzogen werden, da der nach verzögertem Durchbruch parallele Verlauf der Kurven auf eine zunehmend feststoffdiffusionskontrollierte Reaktion hinweist, die in beiden Versuchen mit ähnlicher Geschwindigkeit abläuft. Erkennbar ist dies auch hinsichtlich der Annäherung der Umsatzraten (vgl. Abbildung 4.54).

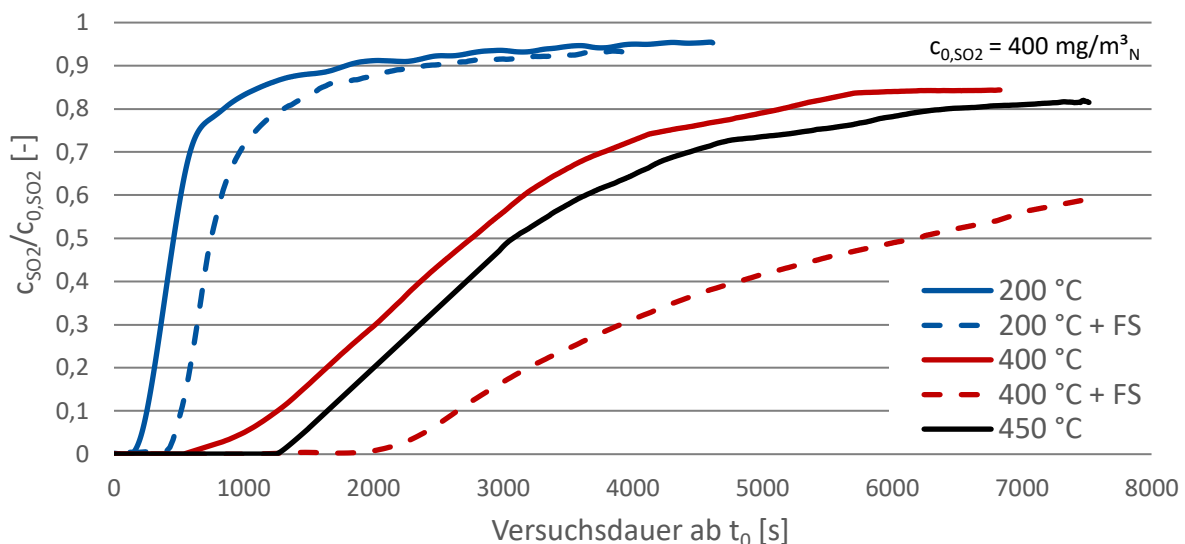


Abbildung 4.52: Durchbruchkurven für die Abscheidung von SO₂ unter Variation der Temperatur und der Zugabe von Flugstaub (FS).

Der (mit gleichem Ergebnis wiederholte) Versuch bei 400 °C unter Zugabe der Flugstaub-Kalkhydrat-Mischung zeigte dagegen eine deutlich verbesserte Einbindung des SO₂, was sich durch eine stark verzögerte Durchbruchkurve mit flacherem Verlauf zeigte. Zusätzlich war nach Zugabe des Kalkhydrats eine langanhaltende Temperaturerhöhung im unteren Bereich der Wirbelschicht zu vermerken. Gegenüber den eingestellten 400 °C stieg die Temperatur für etwa 1000 s um ca. 20 K, nahm wieder ab und fiel schlussendlich bei etwa 1500 s nach t_0 wieder auf das Ursprungsniveau von 400 °C. Demnach hat eine stark exotherme Reaktion stattgefunden. Wenngleich alle Sorptionsreaktionen exotherm sind, konnte ein vergleichbarer Verlauf in keinem der anderen Versuche beobachtet werden. Darüber hinaus ist die verbesserte Abscheidung im Versuch mit 400 °C nicht allein mit der Temperaturerhöhung

zu begründen, was die Darstellung des Referenzversuchs bei 450 °C deutlich macht. Sowohl Calciumumsatz als auch Calciumumsatzraten (vgl. Abbildung 4.54) waren im Versuch signifikant erhöht.

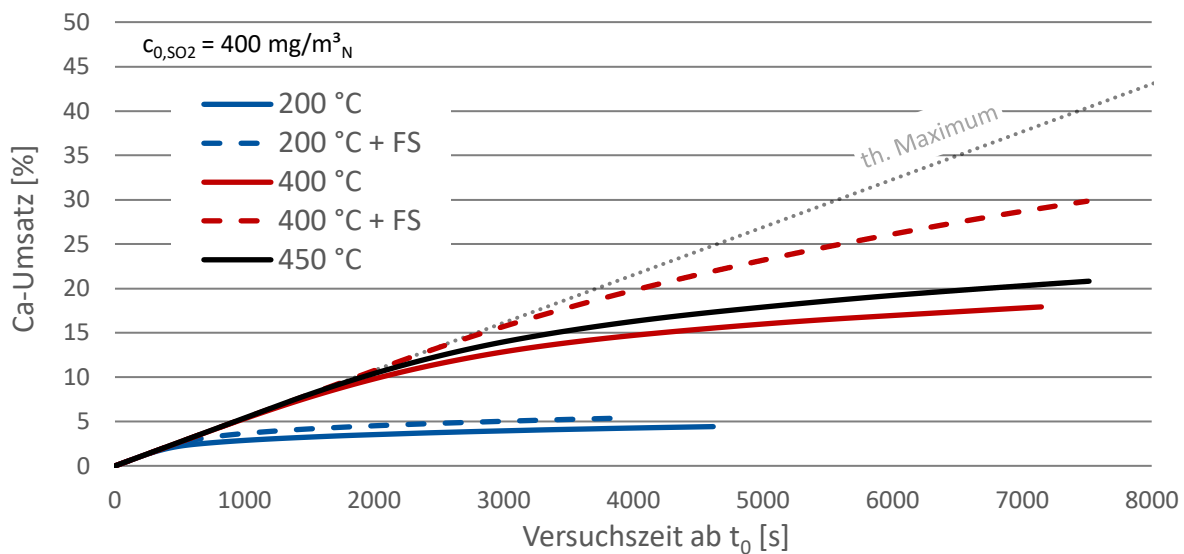


Abbildung 4.53: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO_2 unter Variation der Temperatur und der Zugabe von Flugstaub (FS).

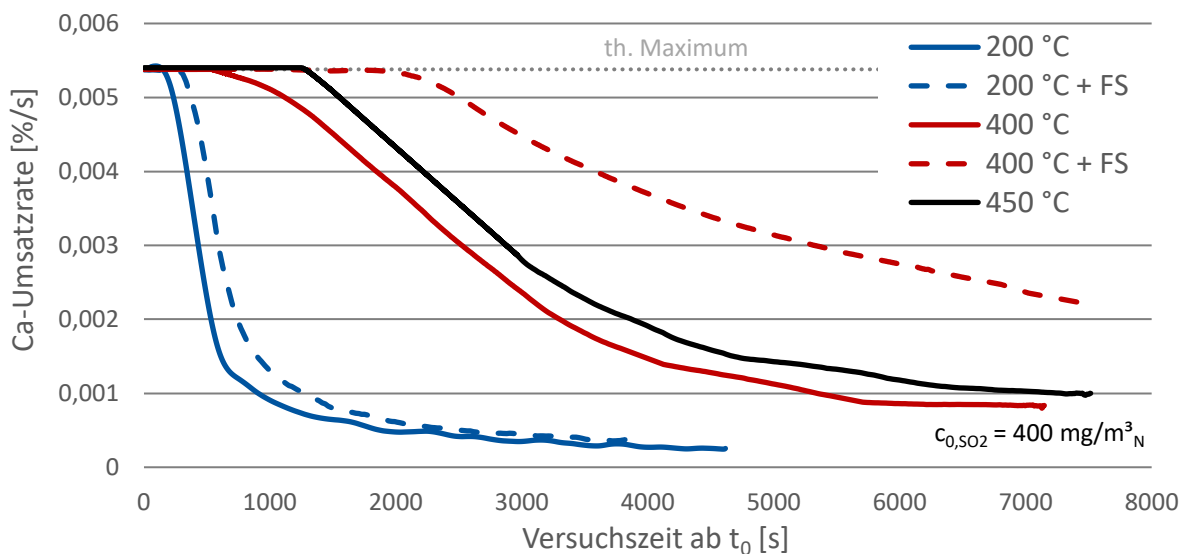


Abbildung 4.54: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO_2 unter Variation der Temperatur und der Zugabe von Flugstaub (FS).

Da sich in der durchgeführten Nullmessung bei 400 °C keine Reaktion des SO_2 mit dem Flugstaub zeigte, wurden mittels thermogravimetrischer Analyse mögliche Ursachen der Temperaturerhöhung und verbesserten Abscheideleistung untersucht.

Die Vermutung, dass es sich um freiwerdende Sorptionswärme handelte, da das aus dem Kalkhydrat bei Dehydratisierung freiwerdende Wasser vom Flugstaub adsorbiert werden könnte, bestätigte sich nicht. Im TGA-Versuch unter Zugabe von Wasserdampf konnten keine Massenzunahme oder abweichende Temperaturverläufe festgestellt werden. Auch die thermogravimetrische Untersuchung des

Kalkhydrat-Flugstaub-Gemischs zeigte keine signifikanten Abweichungen zu Referenzkurven der einzeln behandelten Stoffe. Die Dehydratisierung des Kalkhydrats konnte im erwarteten Umfang beobachtet werden.

Trotzdem erscheint eine rein physikalische Ursache der verbesserten Abscheidung (durch Anlagerung von Kalkhydrat- auf Flugstaubpartikeln) aufgrund des Umfangs und der beobachteten Temperaturerhöhung unwahrscheinlich. In der Literatur wird eine Verbesserung der SO₂-Abscheidung mit Kalkhydrat durch Zugabe verschiedener (mineralischer) Additive beschrieben. Hierbei kamen u. a. CaCl₂ aber auch eisen- und aluminiumhaltige Mischungen zum Einsatz, die teils deutliche Umsatzsteigerungen bei der Sorption von Sauer gasen beobachten ließen [45, 46, 47, 48]. Der hohe Gehalt von Zn, Fe, Al und Mg im Flugstaub lässt vermuten, dass im Technikumsversuch ein solcher Effekt beobachtet wurde. Im Rahmen des Projekts konnte der genaue Grund nicht ermittelt werden, wozu weitere Versuche unter näherer Analytik des Flugstaub notwendig wären. Die erzielten Verbesserungen machen die Zugabe von Flugstäuben zu einem der wesentlichsten beobachteten Faktoren.

5 Großtechnische Untersuchungen in der MKVA Krefeld

Die Entsorgungsgemeinschaft Krefeld GmbH & Co. KG (EGK) betreibt als Tochter der Stadtwerke Krefeld AG (SWK) in Krefeld-Uerdingen eine kommunale Müll- und Klärschlammverbrennungsanlage (MKVA Krefeld). Die Anlage wurde erstmalig 1975 in Betrieb gesetzt und seitdem mehrfach ausgebaut und modernisiert. Gegenwärtig sind von den vier Verbrennungseinheiten am Standort drei in Betrieb. Die genehmigte Gesamtkapazität beträgt 375.000 Mg/a bei einem Auslegungsheizwert von 11 MJ/kg. Über die Verbrennung der Abfälle wird Dampf bei 410 °C und 42 bar erzeugt, welcher sowohl in Turbinen verstromt als auch als Prozessdampf exportiert wird. Zusätzlich wird Wärme über verschiedene Netze ausgekoppelt.

Bei den in Krefeld verbrannten Abfällen handelt es sich im Wesentlichen um gemischte Siedlungsabfälle der Abfallschlüsselnummer (ASN) 200301 (nach Abfallverzeichnisverordnung, AVV), sonstige Siedlungsabfälle (Kapitel 20 AVV), aufbereitete Siedlungsabfälle (ASN 191210 und 191212) sowie Klärschlamm und sonstige Abfälle. Der Brennstoffmix ist damit als typisch für deutsche Müllverbrennungsanlagen anzusehen.

Die EGK erklärte sich dankenswerterweise bereit, eine Versuchsreihe des TEER im Projekt SO200+ durch Installation einer Versuchsanlage am Kessel 2 der MKVA Krefeld zu ermöglichen und zu unterstützen. Im Regelbetrieb werden in Kessel 2 pro Stunde ca. 25 Mg Abfälle sowie 1 Mg Klärschlamm verbrannt und dabei 90 Mg Dampf erzeugt. In Abbildung 5.1 sind der Kessel 2 und die zugehörige Rauchgasreinigungsanlage schematisch dargestellt. Es handelt sich um eine Feuerung mit Walzenrost (Feuerungswärmeleistung ca. 76 MW). Der Dampfkessel besteht aus drei vertikalen Strahlungszügen und einem anschließenden horizontalen Konvektionszug. Zur Abreinigung von Belägen sind in den Vertikalzügen ein Sprühreinigungssystem (Shower-Cleaning) und im Horizontalzug Klopfeinrichtungen installiert.

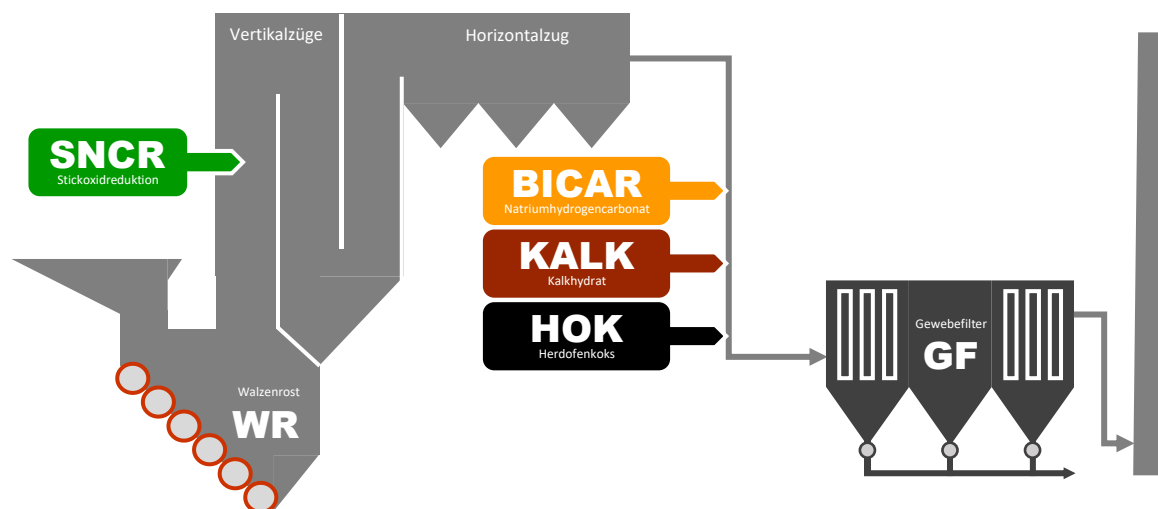


Abbildung 5.1: Schema des Kessel 2 und der angeschlossenen Rauchgasreinigungsanlage 4 der MKVA Krefeld.

Die Rauchgasreinigungsanlage des Kessel 2 besteht aus einer SNCR im ersten Vertikalzug und einer dem Kessel nachgeschalteten Trockensorption mit Gewebefilter. Die Trockensorption erfolgt bei Temperaturen von ca. 180 °C unter Einsatz von Natriumhydrogencarbonat, Kalkhydrat und Herdofenkoks. Dabei beträgt das Verhältnis von Natriumhydrogencarbonat zu Kalkhydrat etwa 4:1. Kalkhydrat wird im Wesentlichen zur Abscheidung von HF genutzt.

Ziel der Versuchsreihe war die Durchführung von vergleichenden Messungen zu den Technikumsuntersuchungen. Durch den Betrieb der Versuchsanlage mit echten Rauchgasen sollte überprüft werden, ob die im Technikum beobachteten Effekte mit den deutlich komplexeren Gasmischungen für den Realbetrieb validiert werden können.

5.1 Versuchsanlage

In Vorbereitung der Messkampagne wurde gemeinsam mit der EGK ein geeigneter Aufstellungsort für die Versuchsanlage im Kesselhaus des Kessel 2 identifiziert sowie eine Versuchsbeschreibung für die gemeinsame Abstimmung mit Betrieb und Genehmigungsbehörde ausgearbeitet. Verfahrenstechnisch entscheidend für den Aufstellungsort und die Kopplung der Anlage mit dem MVA-Kessel war insbesondere die Gastemperatur. Um Gastemperaturen von 450-500 °C im Versuchsreaktor zu erreichen, musste das Rauchgas im Kessel im Bereich der Anschlussstelle deutlich höhere Temperaturen aufweisen, um Wärmeverluste etc. auszugleichen. Aus diesem Grund wurde eine verfügbare Flanschverbindung im Bereich des zweiten Zugs gewählt. Hier beträgt die Rohgastemperatur im Normalbetrieb ca. 700 °C.

Gegenüber dem Technikumsbetrieb wurde die Versuchsanlage für die Messungen in Krefeld modifiziert. Zum einen entfiel die Gaskonditionierung, da keine Mischung von synthetischen Gasen notwendig war. Zum anderen sollte im Unterschied zum Batch-Betrieb im Technikum ein möglichst kontinuierlicher Betrieb des Reaktors ermöglicht werden. Aus diesem Grund kam nicht der Wirbelschichtreaktor, sondern ein eigens konstruierter Flugstromreaktor mit kontinuierlicher Zudosierung des Kalkhydrats über einen angeschlossenen Feststoffdosierer zum Einsatz. Hierauf folgten analog zu den Technikumsversuchen in eine Luftkühlung und ein Gewebefilter sowie die entsprechenden Messeinrichtungen zur Erfassung von Temperatur, Druck, Volumenstrom und Gaszusammensetzung. Zusätzlich wurde die Anlage noch mit einem Wasserkühler bzw. Kondensator und einem Saugzug ergänzt. Der Saugzug ermöglichte die Ansaugung des Rauchgases aus dem im Unterdruck betriebenen Kessel. Der Kondensator war notwendig, um den Saugzug vor zu hohen Temperaturen und (korrosivem) Kondensat zu schützen. Die realisierte Anlagenverschaltung ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

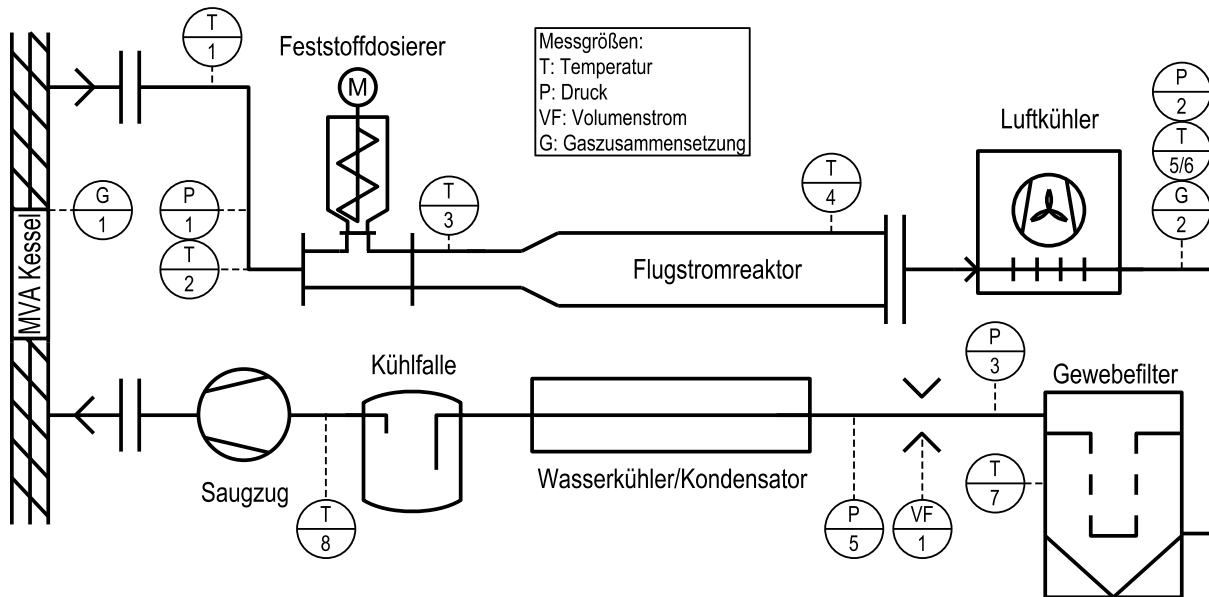


Abbildung 5.2: Fließbild des Versuchsstands zur Durchführung kontinuierlicher Versuche in der MKVA Krefeld.

Die Absaugung des Rohgases aus dem Kessel erfolgte über einen Gewindeflansch und eine angeschlossene Rohrleitung (vgl. Abbildung 5.3). Die Leitung wurde möglichst kurz gehalten, zusätzlich mit Begleitheizungen umwickelt und in Abhängigkeit der gewünschten Reaktortemperatur mit Mineralwolle gedämmt oder ohne Dämmung betrieben. So konnte je nach Betriebspunkt der Grad der Abkühlung der ca. 600-700 °C heißen Gase auf das gewünschte Temperaturniveau für die Versuche gesteuert werden.

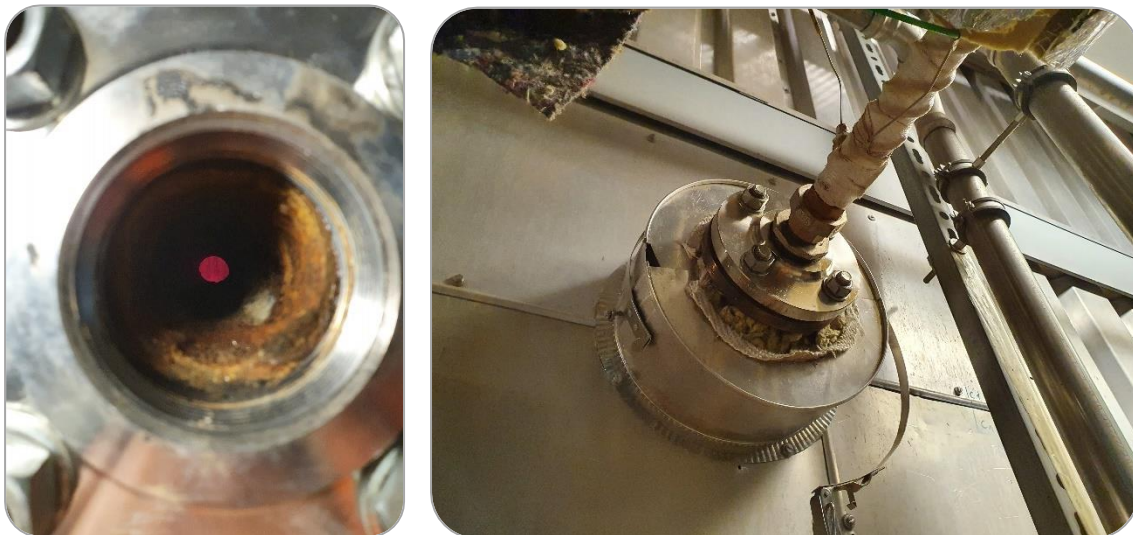


Abbildung 5.3: Geöffneter Gewindeflansch mit Blick in den Kessel (links), angeschlossene Gasleitung mit Begleitheizung vom Kessel zum Flugstromreaktor (rechts).

Der Übergang von Rohrleitung zu Reaktor erfolgte über ein T-Stück, welches die Installation des Feststoffdosierers ermöglichte. Bei dem verwendeten Feststoffdosierer handelte es sich um einen Laborschraubendosierer der Fa. HiTec Zang, welcher im Vorfeld über diverse Förderversuche als geeigneter Dosierer für die verwendeten Kalkhydrate identifiziert wurde. Problematisch waren bei der Auswahl sowohl die Konstanz der Förderraten sowie die Verblockung der getesteten Dosierer aufgrund der

starken Kohäsionsneigung von Kalkhydraten. Der vertikale Aufbau des Schraubendosierers und die im Vorlagebehälter integrierten Krählerwerke ermöglichten eine vergleichsweise konstante Förderleistung. Hierzu war jedoch jeweils eine „Einfahrphase“ des Dosierers von 10-15 Minuten notwendig, was in vorausgehenden ausführlichen Fördertests ermittelt wurde. Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen und dem unmittelbaren Kontakt des Dosierers mit dem Prozess wurde zusätzlich eine Magnetkupplung zwischen Antriebswelle und Motor sowie eine Wasserkühlung des Motors realisiert. Angesteuert wurde der Dosierer über die SPS des Versuchsstands. Dabei war die Drehzahl der Dosierschraube frei von 0-200 Umdrehungen/Minute einstellbar, was in vorher erfassten Dosieraten resultierte. Das Kalkhydrat wurde somit direkt in das durchströmte T-Stück unmittelbar vor Reaktor eindosiert. Abbildung 5.4 zeigt den eingesetzten Feststoffdosierer.

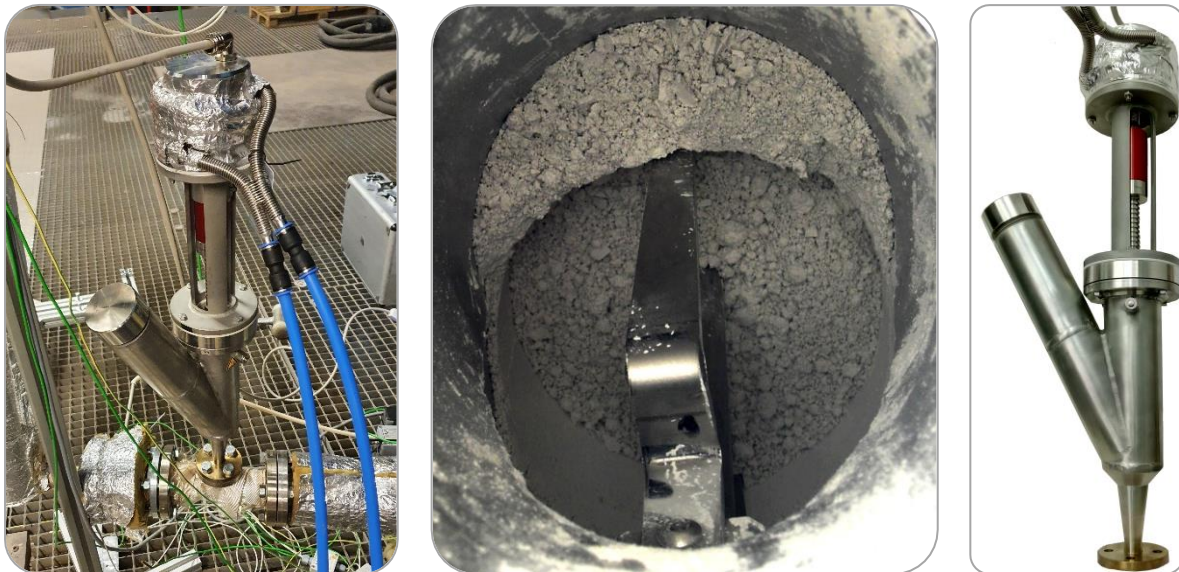


Abbildung 5.4: Feststoffdosierer mit Wasserkühlung: Auf T-Stück vor Reaktor installiert (links), Krählerwerk im Vorlagebehälter (mittig), freigestellte Abbildung (rechts).

Der verwendete Flugstromreaktor hat eine Gesamtlänge von ca. 2900 mm und besteht aus zwei Rohren unterschiedlicher Durchmesser, welche mit einem Konusstück verbunden sind. Der ca. 750 mm lange Einströmbereich hat einen Innendurchmesser von 43,1 mm, welcher sich über das 100 mm lange Konusstück auf 107,1 mm aufweitet. Der nachfolgende zweite Abschnitt des Reaktors hat eine Länge von ca. 2150 mm bei gleichbleibendem Innendurchmesser. Auf der Oberseite des Reaktors sind diverse Muffen für z. B. Durchführungen zur Druck- und Temperaturmessung aufgeschweißt.

Der Reaktor wurde über die gesamte Länge mit Begleitheizungen umwickelt sowie mit Mineralwolle gedämmt, um möglichst stationäre Reaktortemperaturen zu realisieren. Über den geringen Innendurchmesser im Einströmbereich wurden erhöhte Strömungsgeschwindigkeiten realisiert, um eine turbulente Durchmischung von Kalkhydrat und Gas zu ermöglichen und weiterhin das Absetzen von Partikeln zu verhindern. Die Aufweitung des Reaktors im hinteren Bereich diente der Verlängerung der Gesamtverweilzeiten in Abhängigkeit des Betriebsvolumenstroms (vgl. Kapitel 5.2.3).



Abbildung 5.5: Flugstromreaktor gedämmt und installiert an der MKVA Krefeld (oben), als CAD-Zeichnung (unten).

An den Reaktor schloss sich über einen Rohrbogen ein ca. 1000 mm langes, nicht isoliertes Rohrstück an, welches mithilfe von sieben Lüftern mit Umgebungsluft gekühlt wurde. So konnte die Gastemperatur im Kühler auf ca. 200-250 °C (je nach Reaktortemperatur) gesenkt werden. Dies war notwendig, um den nachfolgenden Gewebefilter nicht zu beschädigen. Weiterhin ermöglichte die Temperaturabsenkung eine einfache Gasentnahme für die Gasmessung am Ende des Kühlers. Der Aufbau ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

Der Gewebefilter wurde wie im Technikum genutzt und nicht modifiziert (vgl. Kapitel 4.1.3). Zwar ergaben sich durch die in Krefeld höheren Volumenströme auch höhere Filterflächenbelastungen. Da aber die Messung der Gaszusammensetzung vor dem Gewebefilter erfolgte, konnte dies vernachlässigt werden. Der Gewebefilter fungierte in diesem Fall als reiner Partikelabscheider, der im Zusammenhang mit den zu bewertenden Reaktionen im Rahmen des Messprogramms keine Rolle spielte. Nach dem Gewebefilter wurde der Volumenstrom mittels Staudrucksonde gemessen und daraufhin das Gas in einem vertikalen Doppelrohrwärmeübertrager mithilfe von Frischwasser gekühlt. Aufgrund der Taupunktunterschreitung wurden dabei Teile des im Gas enthaltenen Wassers und weiterer Komponenten kondensiert und diese in einem nachgeschalteten Edelstahlbehälter (Kühlfalle) aufgefangen. Das gekühlte Gas wurde über den Saugzug zurück in den Kessel 2 der MKVA Krefeld geleitet. Abbildung 5.7

zeigt den gedämmten Gewebefilter, die Volumenstrommessung mittels Staudrucksonde, den Gaskühler und Kondensator zusammen mit dem Auffangbehälter sowie den Saugzug und die Leitung zur Rückführung der Gase in den zweiten Zug des MVA Kessels.



Abbildung 5.6: Dem Reaktor nachgeschaltete Gaskühlung und Entnahmesonde für die Gasmessung.

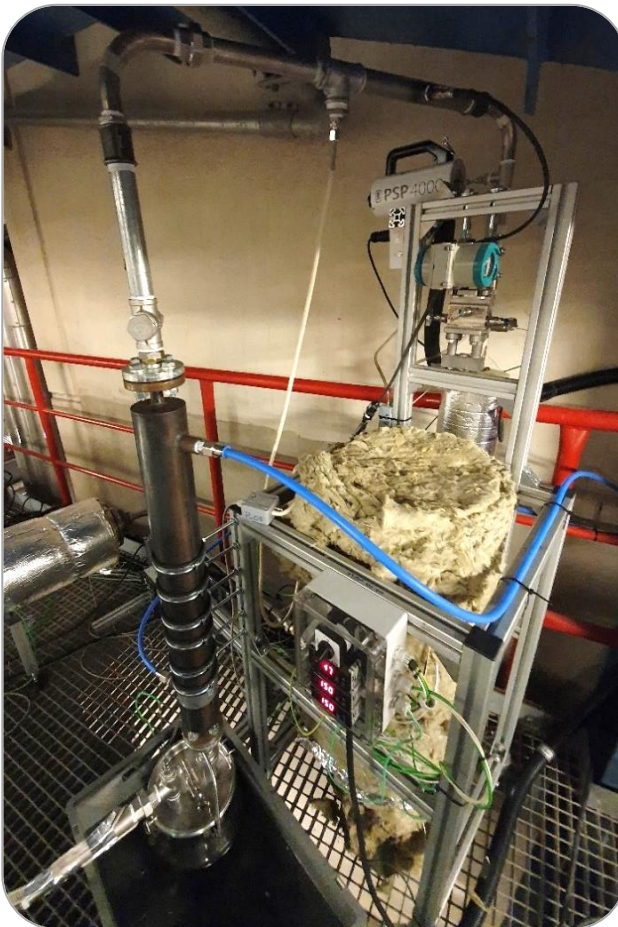


Abbildung 5.7: Gewebefilter, Volumenstrommessung und Gaskühlung/Kondensator (links), Saugzug und Leitung zur Rückführung der Rauchgase in den Kessel 2 (rechts).

5.2 Methodik

5.2.1 Messmethodik

Zur Erfassung der wesentlichen Messgrößen und Bilanzierung des Prozesses dienten unterschiedliche Messeinrichtungen und Systeme. Dabei ist zunächst zwischen den direkt an der Anlage gemessenen Prozessdaten (vgl. Abbildung 5.2), welche über die SPS der Versuchsanlage aufgenommen und umgerechnet wurden, und den zur Verfügung gestellten Betriebsdaten aus dem Leitsystem des Kessel 2 der MKVA Krefeld zu unterscheiden.

An der Versuchsanlage wurde der Prozessdruck über Differenzdruckmessungen vor dem Reaktor, vor und hinter dem Gewebefilter und vor dem Kondensator erfasst. Die Druckmessungen dienten maßgeblich der Bewertung der Betriebsstabilität und -sicherheit (z. B. zur schnellen Identifikation von Verblockungen o. ä.). Mittels Thermoelementen wurden die Gastemperaturen direkt am Kesselausgang, vor und im Reaktor (3 Messungen), hinter dem Gaskühler, im Gewebefilter, an der Staudrucksonde sowie im Kondensatbehälter erfasst. Während die Temperaturmessungen außerhalb des Reaktors auch überwiegend für die Sicherstellung eines stabilen Anlagenbetriebs genutzt wurden, waren die Reaktortemperaturmessungen wesentlich für die Bewertung der Versuchszustände (vgl. Kapitel 5.2.2). Mittels Druckmessung an der Staudrucksonde erfolgte eine Berechnung des Gas-Volumenstroms über Ermittlung der Normdichte des Gases in Kombination mit der Gasmessung und dem zusätzlich gemessenen Umgebungsdruck. Die Drehzahl des Feststoffdosierers wurde über die SPS eingestellt und im Betrieb erfasst.

Die Messung der Gaszusammensetzung nach Reaktor erfolgte mittels des Fotometers MCS100E der Fa. SICK (vgl. Kapitel 4.1.4). Durch Entnahme des Gases hinter dem Reaktor (vgl. Kapitel 5.1) konnten an dieser Stelle die Komponenten O_2 , H_2O , CO_2 , CO , NO_x , SO_2 , HCl und NH_3 erfasst werden. Im Rahmen des Anlagenaufbaus wurde vor Ort eine Kalibrierung des Messgeräts durch die Fa. SICK durchgeführt.

Die Zusammensetzung des angesaugten Rohgases wurde über die im Kessel 2 vorhandene Rohgasmessung am Ende des Vertikalzugs bestimmt. Über verschiedene an der Anlage installierten Messsysteme konnten so die O_2 -, H_2O -, CO_2 -, CO -, NO_x -, SO_2 -, HCl -, HF -, Hg -Konzentration des Rohgases ermittelt werden. Darüber hinaus wurden am Kraftwerk wichtige Betriebsparameter des Kessels gemessen: Temperaturmessungen in den aufeinanderfolgenden Kesselzügen, der Feuerraum- und Kesseldruck, der Betriebszustand der Kesselreinigungseinrichtungen, produzierte Frischdampfmenge, der Brennstoffdurchsatz und Heizwert sowie der Betrieb der Stütz- und Zündbrenner. Alle diese Größen wurden als Sekundenwerte erfasst und nach dem Betrieb der Versuchsanlage ausgewertet, um die Vergleichbarkeit der Versuche in Abhängigkeit des Feuerungsbetriebs bewerten zu können.

5.2.2 Versuchsablauf

Zu Beginn eines Messtages wurde die Anlage mittels der Begleitheizungen auf das gewünschte Temperaturniveau vorgeheizt. Aufgrund der begrenzten Anzahl an möglichen Messtagen wurde die Versuchstemperatur an einem Tag nicht umgestellt, sondern so viele Versuche wie möglich an einem Arbeitstag bei einer Temperaturstufe durchgeführt.

Nach Vorheizen der Anlage wurde diese nach Freigabe durch den Leitstand mit dem MVA-Kessel gekoppelt. Daraufhin konnte der Saugzug angefahren und die Anlage mit Rauchgas gespült werden. Dies diente einerseits der Überprüfung des Erreichens der gewünschten Reaktortemperatur und andererseits einer Plausibilitätsprüfung der Gasmessung am Versuchsstand (in Abgleich mit der Rohgasmessung des Kessels). So konnten Leckagen oder sonstige Einflüsse ausgeschlossen werden. Aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentrationen des angesaugten Rauchgases führte dieser Betriebszustand zu erheblichen Korrosionsschäden im Bereich des Wasserkühlers. Aus diesem Grund wurde die beschriebene, tägliche Inbetriebnahme durch Spülen der Anlage mit Rauchgas ohne Zugabe mit Kalkhydrat im weiteren Verlauf auf ein Minimum reduziert.

Nach Abgleich der Gasmessung sowie der Reaktortemperaturen und Behebung möglicher Einflüsse bei Abweichungen wurde der vorbereitete, mit dem jeweiligen Kalkhydrat gefüllte Feststoffdosierer auf das T-Stück montiert. Durch Anfahren von Saugzug und Feststoffdosierer wurde der Versuchsbetrieb aufgenommen.

Im Zuge der Inbetriebnahme zeigte sich, dass über eine ungefähre Versuchszeit von jeweils ca. 10 min hinreichend konstante Temperaturen und ein stabiler Versuchsbetrieb gewährleistet werden konnten. Längere Messzeiten führten zu Temperaturabweichungen sowie einem abnehmendem Volumenstrom aufgrund des ansteigenden Druckverlusts über den Gewebefilter. Darüber hinaus stieg insbesondere die Gastemperatur vor dem Saugzug innerhalb dieses Zeitfensters schnell an. Um die Versuche möglichst vergleichbar zu machen, Anlagenbeschädigungen zu vermeiden und gleichzeitig an einem Versuchstag möglichst viele Zustände einstellen zu können, wurde die Versuchszeit im Mittel auf etwa 10 Minuten begrenzt (kürzester Versuch: 5 min, längster Versuch: 19 min).

Über die Gasmessung wurde vor jedem Versuch ein ungefähres Verhältnis zwischen zudosiertem Kalkhydrat (Calcium) und den gemessenen Sauergasen (SO_2 , HCl und HF) abgeschätzt. Aufgrund der teils schwankenden Rohgaszusammensetzung im Müllkessel konnte die tatsächliche Sorbensstöchiometrie allerdings erst nach dem Versuch bestimmt werden und war im Versuchsbetrieb selbst nicht unmittelbar regelbar. Bei Versuchsbeginn wurden der festgelegte Volumenstrom über Anfahren des Saugzugs (in Abhängigkeit der Umrichterfrequenz) eingestellt und der Dosierer bei definierter Drehzahl gestartet. Das Rauchgas wurde so durch den Flugstromreaktor geleitet und Kalkhydrat kontinuierlich zudosiert. Während des Versuchs wurden die Versuchsparameter kontinuierlich überwacht und nach der o. g. Versuchszeit zuerst der Feststoffdosierer und daraufhin der Saugzug heruntergefahren. Nach Abkühlen der Anlage (Temperatur vor Saugzug) konnte der nächste Versuch begonnen werden. Die Abkühlphasen zwischen den Versuchen betrug je nach Temperaturniveau zwischen 5-30 min. Auf

diese Art konnten an insgesamt neun Messtagen 70 Messungen durchgeführt werden, die im Nachgang ausgewertet wurden.

Nach Beendigung des letzten Versuchs eines jeweiligen Tages wurde die Anlage vom MVA-Kessel getrennt und mit Umgebungsluft gespült. Nach Abkühlung aller Anlagenkomponenten wurden der Reaktor, Luftkühler, Gewebefilter sowie der Wasserkühler und die Kühlfalle demontiert und vollständig gereinigt. Nach der Reinigung wurden alle Komponenten wieder installiert und für den Versuchsbetrieb vorbereitet.

5.2.3 Anlagenbetrieb

Analog zu den Technikumsuntersuchungen wurden die Temperaturstufen 200 °C, 300 °C, 400 °C und 450 °C gewählt und an jeweils zwei Messtagen eingestellt. Zusätzlich wurde an einem der beiden Messtage bei gleicher Temperatur das Kalkhydrat gewechselt (KH3 und SKH). Bei niedrigeren Temperaturen war die Einstellung einer konstanten Reaktortemperatur aufgrund des großen Temperaturgefälles zwischen MVA-Kessel und Reaktor schwieriger als bei höheren Temperaturen. So betrug die Differenz zwischen niedrigster und höchster mittlerer Reaktortemperatur bei 200 °C ca. 10-30 K, bei 450 °C weniger als 10 K. Abbildung 5.8 zeigt die mittleren Reaktortemperaturen als Box-Plot über alle Versuche, sortiert nach den entsprechenden Solltemperaturen.

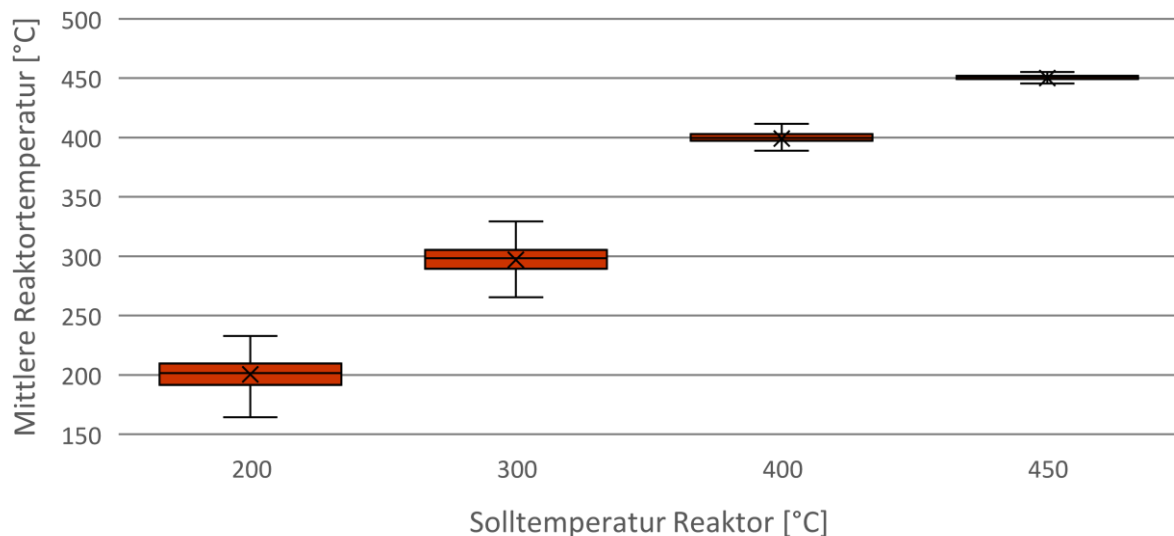


Abbildung 5.8: Mittlere Reaktortemperaturen über alle Versuche gegenüber den Solltemperaturen.

Um in den Versuchen ähnliche Verweilzeiten zu erreichen, wurde der Betriebsvolumenstrom in allen Versuchen möglichst konstant gehalten. Entsprechend wurde der mittels Staudrucksonde gemessene Normvolumenstrom in Abhängigkeit der Reaktortemperatur über Einstellung der Saugzug-Frequenz angepasst. Ziel war die Einstellung einer mittleren Gasverweilzeit von ca. 2 s. Anhand der Reaktorgeometrie ergab sich somit ein Betriebssollvolumenstrom von ca. 600 L/min. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht der wesentlichen Betriebsparameter der Versuchsanlage bei den großtechnischen Untersuchungen in der MKVA Krefeld.

Tabelle 5.1: Übersicht wesentlicher Betriebsparameter nach Temperatur und eingesetztem Kalkhydrat.

Reaktor- temperatur	Kalkhydrat	Anzahl Versuche	Dauer [mm:ss]	Mittelwerte		VWZ [s]
				Vol.-Strom Betrieb [L/min]	Vol.-Strom Norm [L _N /min]	
200 °C	KH3	7	08:01	660,4	370,0	1,89
	SKH	8	06:10	588,8	339,5	2,08
300 °C	KH3	8	08:44	603,4	288,4	2,04
	SKH	8	08:51	598,4	286,3	2,05
400 °C	KH3	9	08:59	611,5	247,9	2,01
	SKH	8	09:15	608,5	246,4	2,02
450 °C	KH3	9	10:01	607,6	229,1	2,02
	SKH	7	09:17	610,0	230,1	2,02

5.2.4 Auswertung

Von den insgesamt 70 durchgeführten Versuchen gingen 64 in die Auswertung ein. Die sechs ausgeschlossenen Versuche fanden zu Beginn der Kampagne bei Anlageninbetriebnahme unter nicht vergleichbaren Bedingungen statt.

Die Versuchszeiten wurden anhand der Dosiererdrehzahl sekundengenau bestimmt. Dabei bestimmte eine Dosiererdrehzahl > 0 den Versuchszeitraum. Für alle 64 Versuche wurden daraufhin die Daten aus Messwerterfassung am Versuchsstand sowie den im Nachgang übermittelten Daten für die entsprechenden Zeiträume synchronisiert. Mithilfe zuvor erfassten durchschnittlichen Dosierraten in Abhängigkeit der Drehzahl sowie der Erfassung der Masse des sich im Dosierer befindlichen Kalkhydrats vor und nach Versuch konnte die Menge zudosierten Kalkhydrats berechnet werden. Anhand dieser Daten konnten eine Vielzahl von charakteristischen Parametern ermittelt und eine Stoff- bzw. Massenbilanz aufgestellt werden.

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit erfolgt die Darstellung der Ergebnisse im Rahmen dieses Berichts maßgeblich anhand der Mittelwerte für die einzelnen Versuche. Dabei werden die gleichen Kenngrößen wie in der Auswertung der Technikumsversuche genutzt (vgl. Kapitel 4.2.2). Neben den dort aufgestellten Gleichungen 25-32 wird im Folgenden für die kontinuierlichen Versuche der stöchiometrische Faktor σ zur Beschreibung der Sorbensangebots genutzt. Dieser beschreibt das Verhältnis der zugegebenen Menge Kalkhydrat bzw. Calciums zum theoretischen Sorbensbedarf $\dot{S}_{th.}$ bei vollständiger Abscheidung der gemessenen Sauergase (vgl. Gleichung 33).

$$\sigma [-] = \frac{\dot{m}_{Ca}}{\dot{S}_{th.}} \quad (33)$$

Der theoretische Sorbensbedarf wurde angesetzt, da vor Versuchsdurchführung der Abscheidegrad unbekannt war und somit in Abhängigkeit der variierenden Rohgaskonzentrationen vergleichbare Verhältnisse geschaffen werden sollten.

Da das Sauergas Fluorwasserstoff (HF) im Roh- aber nicht im Reingas gemessen wurde, gab es keine Kenntnis über die Abscheidung des HF im Reaktor. Gegenüber HF ist $\text{Ca}(\text{OH})_2$ allerdings sehr reaktiv, so dass grundsätzlich von einer hohen Abscheideleistung auszugehen war (vgl. Kapitel 6.3). In der Auswertung wurde angenommen, dass 90 % des HF mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagierten und dies entsprechend bei der Berechnung des Umsatzes berücksichtigt.

5.3 Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt maßgeblich durch Korrelation der Mittelwerte charakteristischer Größen, welche für die Praxis relevant sind. Neben der Versuchstemperatur und der BET-Oberfläche des Kalkhydrats betrifft dies insbesondere die Stöchiometrie bzw. den Ca-Umsatz.

5.3.1 Charakterisierung der Rohgase

Da im Gegensatz zum Technikumsversuch bei den großtechnischen Untersuchungen die Rohgaszusammensetzung nicht zu beeinflussen war, ergaben sich für die eingestellten Betriebszustände teils sehr unterschiedliche Rohgasbeladungen. Aus diesem Grund werden zunächst die gemessenen Konzentrationen während der Versuchszeiten kategorisiert nach Reaktortemperatur und eingesetztem Kalkhydrat dargestellt. In den nachfolgenden Diagrammen (Abbildung 5.9 - Abbildung 5.11) entspricht ein Balken (z. B. HCl) in der jeweiligen Kategorie (z. B. 200 °C, KH3) den gemessenen durchschnittlichen Konzentrationen der jeweiligen Komponente in den Versuchen an einem Messtag. Die Fehlerbalken zeigen die maximale bzw. minimale Abweichung im gleichen Zeitraum an.

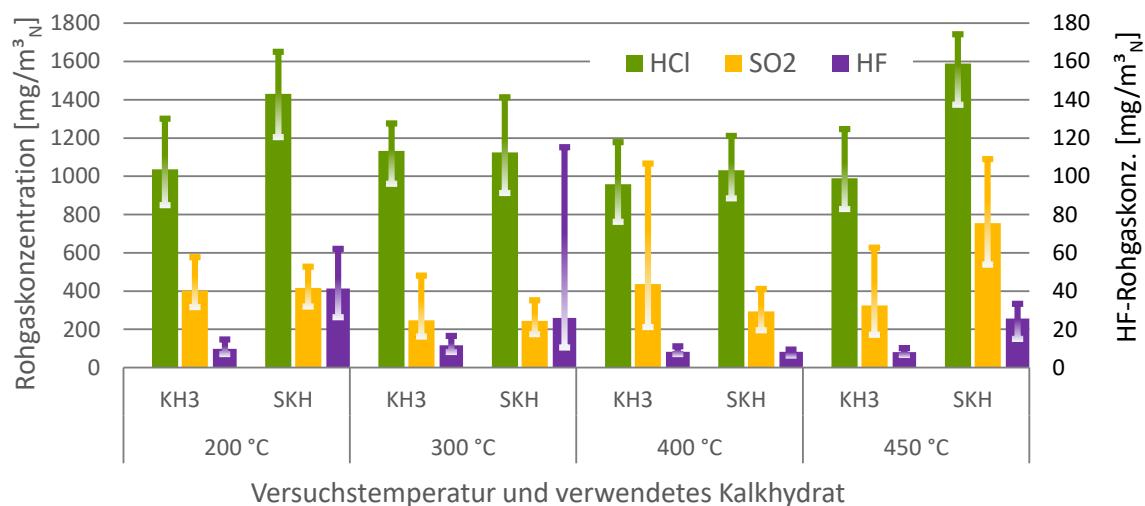


Abbildung 5.9: Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen der Sauergase HCl, SO₂ und HF während der Versuche in der MKVA Krefeld.

Hinsichtlich der Sauergase HCl, SO₂ und HF wurden für MVA-typische Durchschnittskonzentrationen gemessen. Im Mittel betrug die HCl-Konzentration ca. 1000-1600 mg/m³_{N, tr.}, die Schwankung über einen Messtag ca. 400-500 mg/m³_{N, tr.}. Bei Gegenüberstellung einzelner Versuchstage ergaben sich allerdings relativ große Abweichungen. Während die mittlere HCl-Konzentration bei 450 °C bei Einsatz des

KH3 bei ungefähr $1000 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr.}}$ lag, wurden z. B. im Versuch bei gleicher Temperatur und Einsatz des SKH im Mittel $1600 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr.}}$ erreicht.

Ein ähnliches Bild ergab sich auch für SO_2 . Zwar lagen die mittleren Konzentrationen – wie für MVA charakteristisch – in einem Bereich von ca. $300\text{--}400 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr.}}$, für einzelne Versuche wurden aber Peaks von $> 1000 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr.}}$ gemessen. Auch am letzten Messtag (450°C , SKH) ergaben sich im Mittel höhere Konzentrationen von ca. $800 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr.}}$. Ursächlich für die starken Schwankungen war vermutlich die Mitverbrennung von Klärschlamm im Kessel 2. Dies konnte auch anhand des berechneten Durchschnittsheizwertes des verbrannten Abfalls nachvollzogen werden. Weiterhin ist anzumerken, dass in den Versuchen bei 300°C an beiden Messtagen die SO_2 -Gehalte eher niedrig waren.

Neben den saueren Gasen SO_2 und HCl wurde im Rohgas des Kessel 2 auch HF gemessen. Kennzeichnend für MVA-Rohgase sind dabei gegenüber SO_2 und HCl deutlich niedrigere durchschnittliche Konzentrationen, geprägt von einzelnen Peaks. Auch dieses Muster konnte in der Versuchskampagne nachvollzogen werden. Somit ergaben sich für die meisten Versuchstage HF -Konzentrationen $< 20\text{--}30 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr.}}$. Einzelne Versuche fanden aber unter deutlich höheren Beladungen von bis zu $120 \text{ mg/m}^3_{\text{N, tr.}}$ statt.

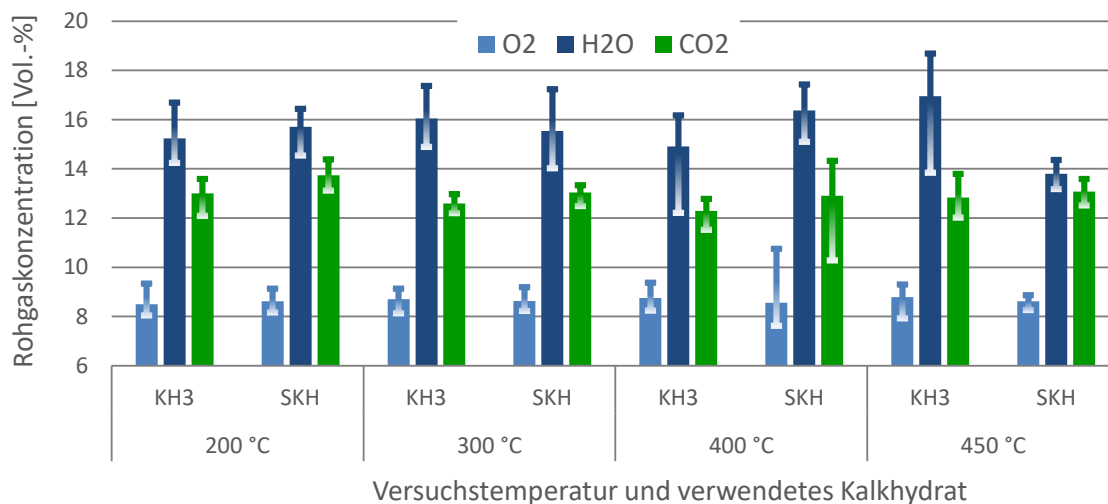


Abbildung 5.10: Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen der Hauptkomponenten O_2 , H_2O und CO_2 während der Versuche in der MKVA Krefeld.

Auch die Konzentrationen der Hauptkomponenten O_2 , H_2O und CO_2 lagen im Erwartungsbereich (vgl. Abbildung 5.10). Die O_2 -Konzentrationen des Rohgases betrugen im Mittel ca. $8\text{--}9 \text{ Vol.-%}$. Da kein Einfluss des Sauerstoffgehalts des Rohgases auf die Sauer gasabscheidung zu erwarten war (vgl. Kapitel 4.3), wird dieser im Weiteren nicht betrachtet. Gleiches gilt für die erfassten H_2O -Gehalte des Rohgases, welche allerdings mit $15\text{--}17 \text{ Vol.-%}$ im Mittel vergleichsweise hoch waren.

Wie in Kapitel 4.3.7 erläutert, hatte der CO_2 -Gehalt des Rohgases in den Technikumsversuchen einen erheblichen Einfluss insbesondere auf die SO_2 -Abscheidung. Dabei wurde auch festgestellt, dass die Höhe der CO_2 -Konzentration des Gases weniger ausschlaggebend war, sondern diese bereits bei (für Verbrennungsprozesse) niedrigen Konzentrationen $< 10 \text{ Vol.-%}$ die Sorption signifikant verschlechterte.

Aus diesem Grund waren für die in Krefeld gemessenen CO_2 -Konzentrationen von ca. 12-14 Vol-% (mit Schwankungen zwischen 10-14 Vol-%) Auswirkungen auf die Sauer gasabscheidung zu erwarten, jedoch konnte ein gleichbleibender Effekt vermutet werden.

Weiterhin wurden die Schadgase NO_x , NH_3 und CO erfasst (vgl. Abbildung 5.11). Da im Kessel 2 eine SNCR-Anlage betrieben wird, entsprechen die gemessenen NO_x -Konzentrationen von ca. 90-100 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N, tr.}}$ dem eingestellten Reingasniveau zur Einhaltung des Jahresmittelwerts von 100 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N, tr.}}$. Einzelne Peaks zeigten Abweichungen von maximal 10 %. Aufgrund der hohen Konstanz war ein gleichbleibender Einfluss des NO_x auf die Sauer gasabscheidung zu erwarten. Der gemessene NH_3 -Schlupf betrug ca. 2-6 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N, tr.}}$. Die CO -Emissionen von 2-4 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N, tr.}}$ sind als sehr gering einzuschätzen und deuten auf einen guten Ausbrand und stabilen Anlagenbetrieb hin.

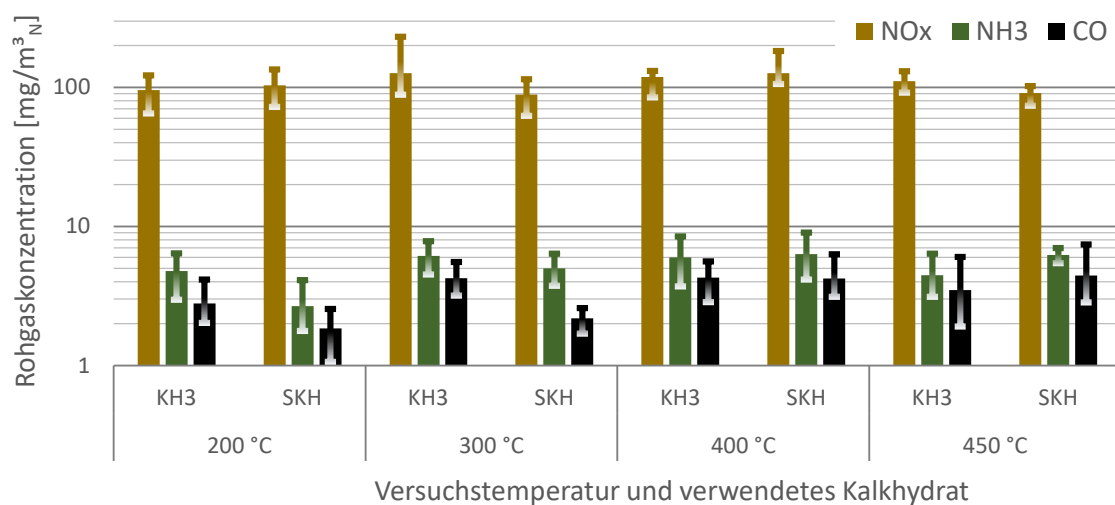


Abbildung 5.11: Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen der Schadgase NO_x , NH_3 und CO während der Versuche in der MKVA Krefeld.

5.3.2 Abscheidung von HCl und SO_2

Vor Gegenüberstellung der erreichten Abscheideleistungen und spezifischer Einflussparameter in den nachfolgenden Kapiteln, wird zunächst übergreifend die Abscheidung von HCl und SO_2 für die gesamte Versuchskampagne charakterisiert.

Abbildung 5.12 zeigt die absolute und relative Abscheidung von HCl in den ausgewerteten Versuchen, aufsteigend nach zunehmender absoluter Abscheidung sortiert. Es wird deutlich, dass beim HCl zum Teil hohe Abscheideraten von > 90 % und Konzentrationsänderungen > 1000 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ erreicht wurden. Dabei sank die mittlere Reingaskonzentration im besten Versuch bei 200 °C auf 11 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$. Im Kontrast hierzu stehen allerdings Versuche, in denen die relative Abscheidung deutlich geringer ausfiel und nur 30-60 % des HCl abgeschieden werden konnte. Die maximale gemessene Reingaskonzentration betrug in einem dieser Versuche 1197 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$. Wie an den Relationen bereits zu erkennen ist, zeigten nicht nur Versuche bei hohen HCl -Rohgaskonzentrationen solch geringe Abscheidegrade. Das Niveau der Rohgaskonzentrationen war somit offensichtlich nicht ausschlaggebend für die niedrigen Werte. Allerdings ist eine eingeschränkte Korrelation zwischen absoluter und relativer Abscheidung festzustellen.

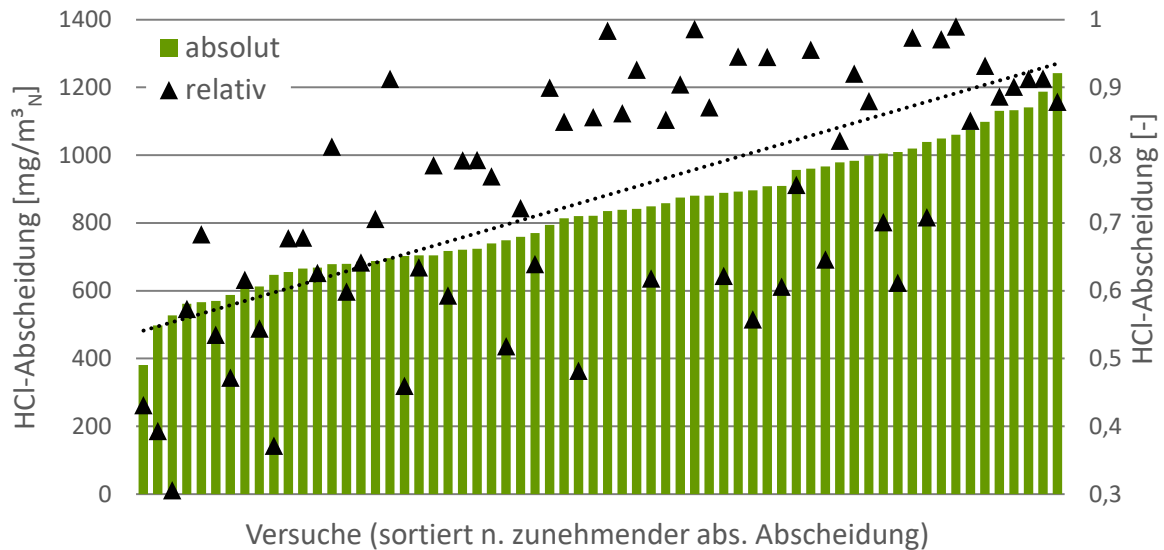
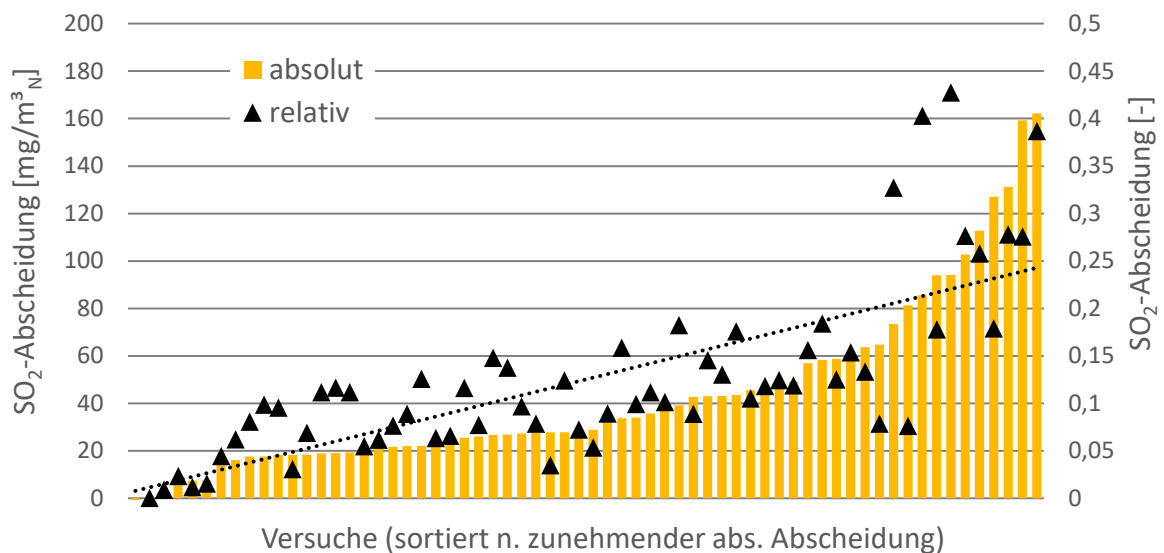
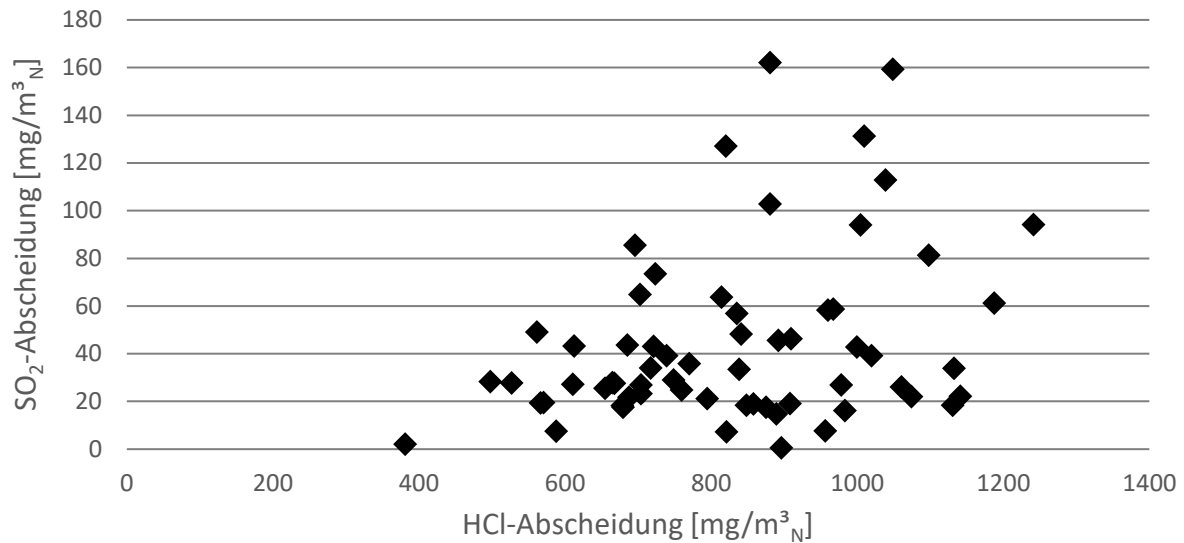


Abbildung 5.12: Absolute und relative HCl-Abscheidung in den Versuchen in der MKVA Krefeld.

Die Abscheidung des SO_2 verlief im Vergleich zum HCl deutlich schlechter, wie in Abbildung 5.13 dargestellt. Nur in wenigen Versuchen wurden mehr als 20-30 % des SO_2 umgesetzt. Insbesondere in den Versuchen bei hohen Temperaturen fiel die Abscheidung auf wenige Prozent ab. Wie beim HCl konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Höhe der SO_2 -Rohgaskonzentration und der Abscheideleistung festgestellt werden. Die gemessenen Reingaskonzentrationen lagen zwischen $125 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ und $1091 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ und damit deutlich oberhalb des Grenzwertes der 17. BImSchV. Erneut ist eine schwache Korrelation zwischen absoluter und relativer Abscheidung zu erkennen.

Abbildung 5.13: Absolute und relative SO_2 -Abscheidung in den Versuchen in der MKVA Krefeld.

Bei Gegenüberstellung der erreichten absoluten SO_2 - und HCl-Abscheidung ergibt sich die Tendenz, dass bei Umsetzung größerer Mengen HCl auch die Menge des eingebundenen SO_2 stieg (vgl. Abbildung 5.14). Dies könnte in der vermehrten Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ und der Weiterreaktion mit SO_2 begründet sein. Ein eindeutiger Zusammenhang ist allerdings nicht festzustellen.

Abbildung 5.14: Absolute HCl- und SO₂-Abscheidung in den Versuchen in der MKVA Krefeld.

Über die im Nachgang erfolgte Berechnung des stöchiometrischen Faktors σ und den erreichten Calciumumsatz wird ein gegenläufiger Zusammenhang (vgl. Abbildung 5.15) deutlich. Es ergaben sich Stöchiometrien von 1,2-30 (Mittelwert: 9,5). Die erreichten Calciumumsätze betrugen 2-19 %. Der gegenläufige Trend zeigt, dass eine vermehrte Zugabe von Kalkhydrat den Calciumumsatz zunehmend verschlechterte. Der wachsende Anteil überschüssigen Calciums reagierte also nicht im gleichen Maße mit den Sauergasen.

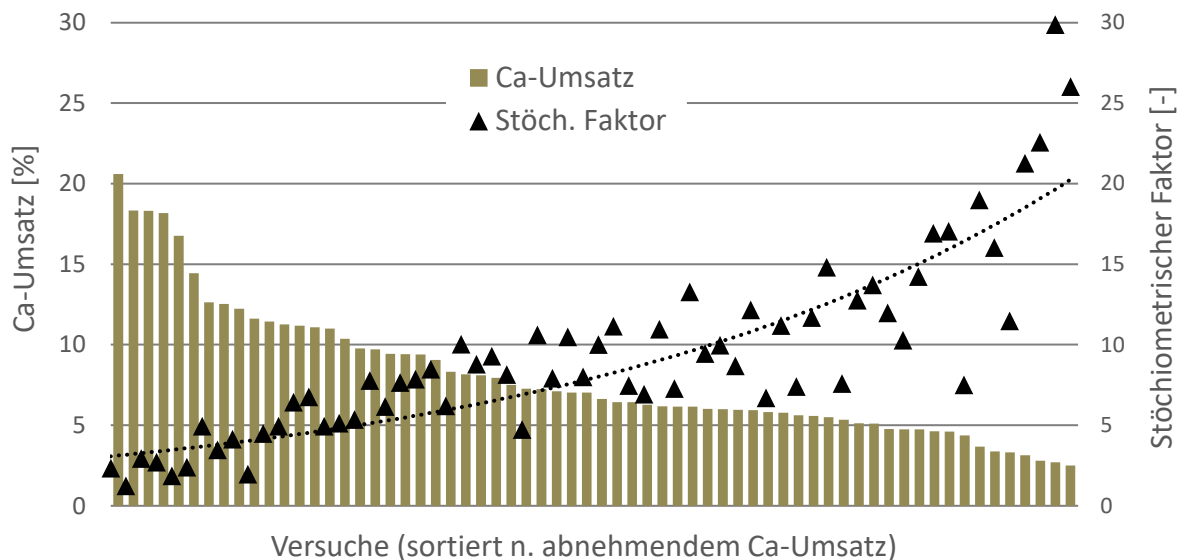


Abbildung 5.15: Stöchiometrische Faktoren und Calciumumsätze in den Versuchen in der MKVA Krefeld.

5.3.3 Einfluss der Temperatur

Die Erhöhung der Reaktortemperatur hatte sowohl für HCl als auch für SO₂ einen Rückgang der erreichten Abscheidung der Komponenten zur Folge (vgl. Abbildung 5.16). Dabei wurden zwischen 200 °C und 300 °C nur geringfügige Unterschiede gemessen. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 400 °C und 450 °C nahm die Abscheidung für beide Komponenten merklich ab.

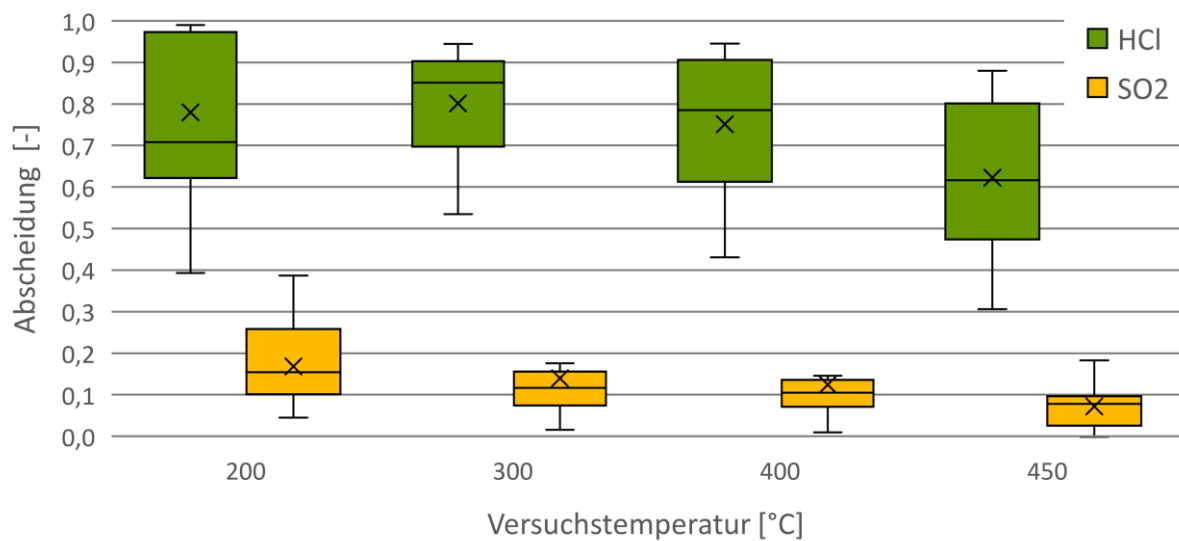


Abbildung 5.16: Abscheidung von HCl und SO₂ unter Variation der Versuchstemperatur in der MKVA Krefeld.

Wie in Kapitel Abbildung 4.37 beschrieben, hat in CO₂-haltigen Gasen die steigende Temperatur eine zunehmende Karbonatisierung des Kalkhydrats und damit eine Minderung der Abscheideleistung zur Folge. Diese Beobachtungen in den Technikumsversuchen konnten im großtechnischen Versuch verifiziert werden. Ein Zusammenhang zwischen Höhe der CO₂-Konzentration und Abscheidung konnte im Rahmen der auftretenden Schwankungen nicht festgestellt werden.

Im Gegensatz zur abnehmenden Abscheidung bei steigenden Temperaturen konnte kein Zusammenhang zwischen Temperatur und Calciumumsatz festgestellt werden (vgl. Abbildung 5.17). Hierbei sind aber die zum Teil sehr unregelmäßigen Niveaus der Rohgaskonzentrationen in den Versuchen bei unterschiedlichen Temperaturen zu berücksichtigen. Entsprechend bestanden diesbezüglich ungleiche Bedingungen, die einen Vergleich erschweren.

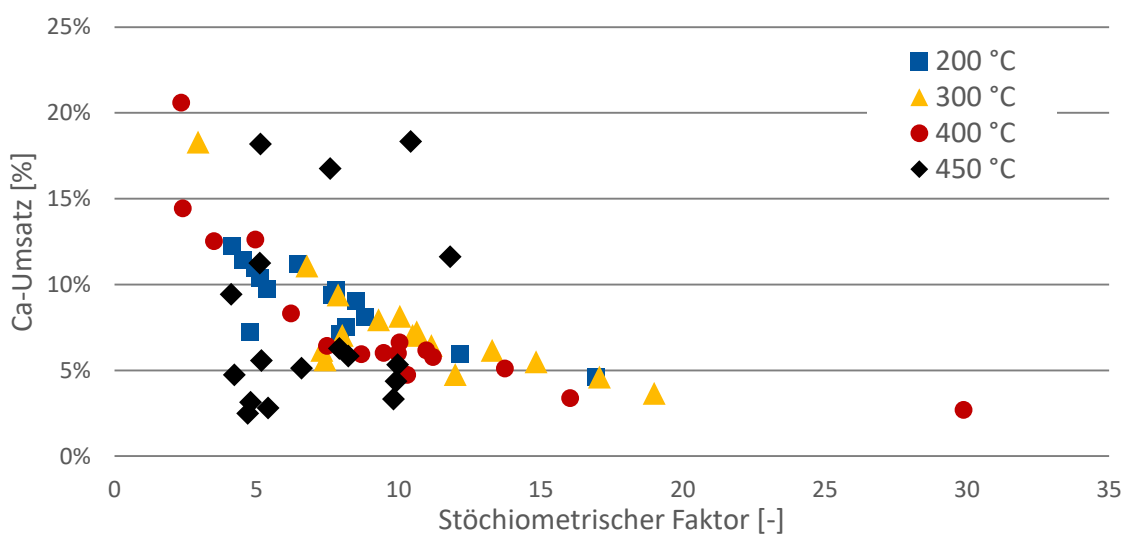


Abbildung 5.17: Stöchiometrische Faktoren und Calciumumsätze in Abhängigkeit der Temperatur in der MKVA Krefeld.

5.3.4 Einfluss der BET-Oberfläche

Alle Versuche in der MKVA Krefeld wurden sowohl mit dem Standard-Kalkhydrat KH3 als auch dem Super-Kalkhydrat SKH durchgeführt, um hinsichtlich des Praxiseinsatzes einen Performancevergleich anstellen zu können. In Kapitel 3.1.1 wurde gezeigt, dass der wesentliche Unterschied zwischen den Kalkhydratsorten die BET-Oberfläche ist. Für KH3 lag diese bei ca. $21 \text{ m}^2/\text{g}$, für SKH bei ca. $43 \text{ m}^2/\text{g}$.

Entgegen der Erwartungen ergaben sich für das SKH durchweg schlechtere Ergebnisse, insbesondere hinsichtlich der HCl-Abscheidung (vgl. Abbildung 5.18). Im Technikum wurden dagegen auch unter CO_2 deutlich höhere Umsätze für das SKH gemessen (vgl. Kapitel 4.3.2). Dies konnte im großtechnischen Versuch nicht reproduziert werden.

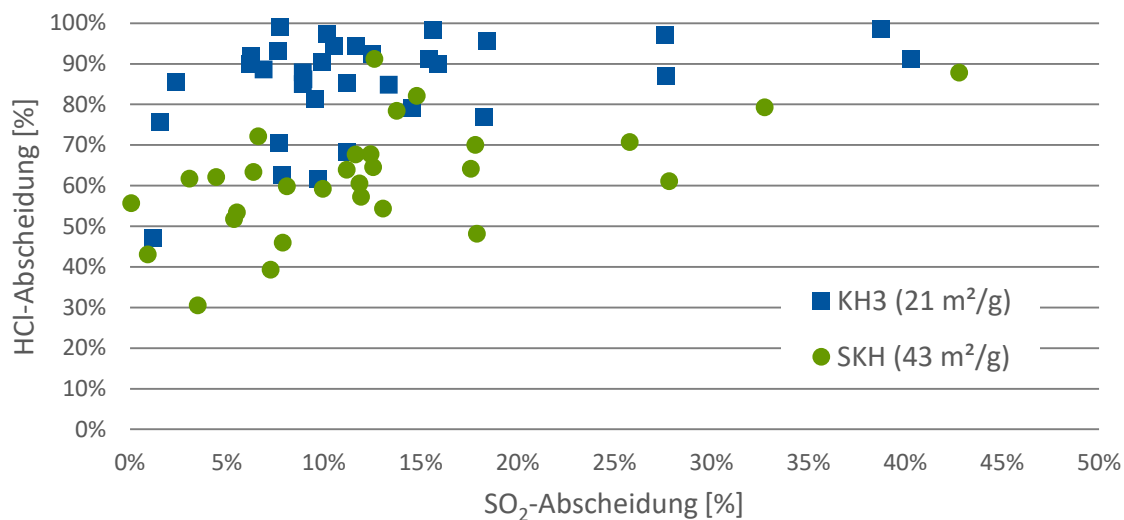


Abbildung 5.18: HCl- und SO₂-Abscheidung unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats in der MKVA Krefeld.

Da die Kalkhydrate nur an aufeinanderfolgenden Tagen und nicht parallel eingesetzt werden konnten, ist zu beachten, dass die Rahmenbedingungen der Versuche nur bedingt vergleichbar sind. So ergaben sich im Durchschnitt für die Versuche mit SKH ca. 25 % höhere HCl- sowie 17 % höhere SO₂-Rohgaskonzentrationen. Wie in Abbildung 5.19 dargestellt, sind auch die Umsätze und aufgrund der höheren Rohgasbeladung die stöchiometrischen Faktoren für das SKH niedriger. Insgesamt lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Kalkhydraten im Großversuch nachweisen, wenn er auch im Technikumsmaßstab messbar war. Für abschließende Aussagen sind weiterführende und längerfristige Messungen notwendig.

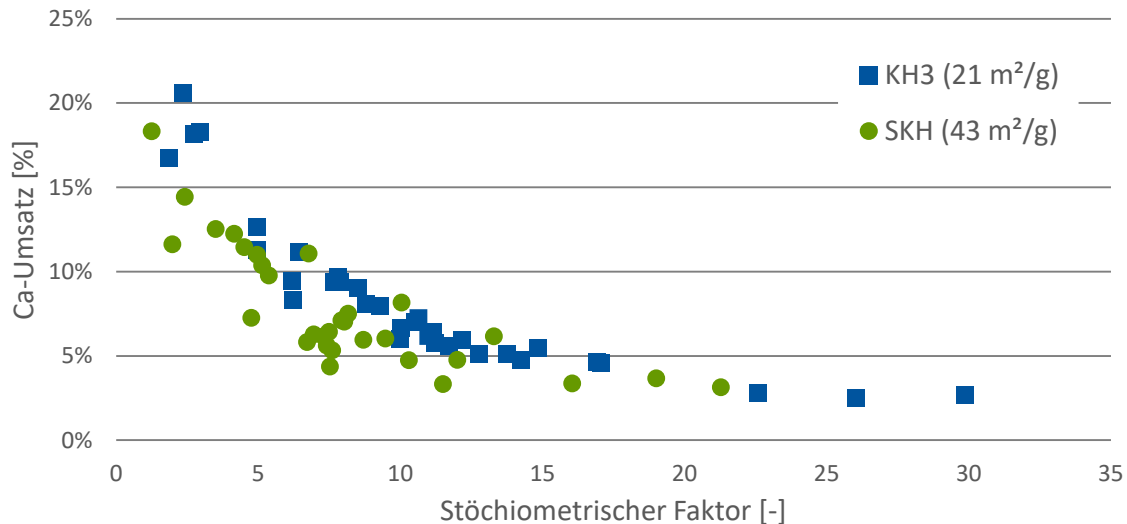


Abbildung 5.19: Stöchiometrische Faktoren und Calciumumsätze in Abhängigkeit des eingesetzten Kalkhydrats in der MKVA Krefeld.

5.3.5 Einfluss der Stöchiometrie

In Kapitel 5.3.2 wurde gezeigt, dass mit steigendem stöchiometrischem Faktor ein Rückgang des Calciumumsatzes verbunden war. Für die erreichten Abscheidegrade für HCl und SO₂ zeigte sich, dass eine Erhöhung des Kalkmassenstroms zunächst zu einer Verbesserung der Abscheidung führte (vgl. Abbildung 5.20).

Für HCl ist diese Zunahme deutlich ausgeprägt, wobei für Stöchiometrien > 5 in mehreren Versuchen mehr als 90 % des HCl umgesetzt werden konnten. Entsprechend war kein weiterer Zuwachs hinsichtlich der Abscheidegrade zu erwarten. Die Anzahl der Messungen bei sehr hohen stöchiometrischen Faktoren > 20 ist zu gering, um eine pauschalisierte Aussage bezüglich der in diesem Bereich leicht zurückgehenden Abscheidung treffen zu können. Ein Zusammenhang zwischen sehr hohen stöchiometrischen Faktoren und Rückgang der Abscheidung ist nicht zu erwarten.

Auch für SO₂ erhöhte sich die Abscheideleistung mit steigender Stöchiometrie. Allerdings ist auch hier zu erkennen, dass ab Faktor 5 die Zunahme stagniert. Dennoch wurden die höchsten gemessenen SO₂-Abscheidegrade bei Faktoren > 10 gemessen. Auch hier ist aber die Aussagekraft aufgrund der geringen Versuchsanzahl als begrenzt einzuschätzen.

Die insgesamt erreichten Abscheidegrade bzw. Reingaskonzentrationen im Zusammenspiel mit den eingestellten stöchiometrischen Faktoren sind im Vergleich zum Stand der Technik als ungenügend zu bezeichnen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Versuche in einer nicht optimierten Pilotanlage durchgeführt wurden. Durch Verbesserung der Vermischung von Feststoff und Gas sowie Rezirkulation des Kalkhydrats, wie in Großanlagen üblich, wären eine deutliche Herabsetzung der Stöchiometrie sowie Erhöhung der Abscheideleistung und des Calciumumsatzes zu erwarten.

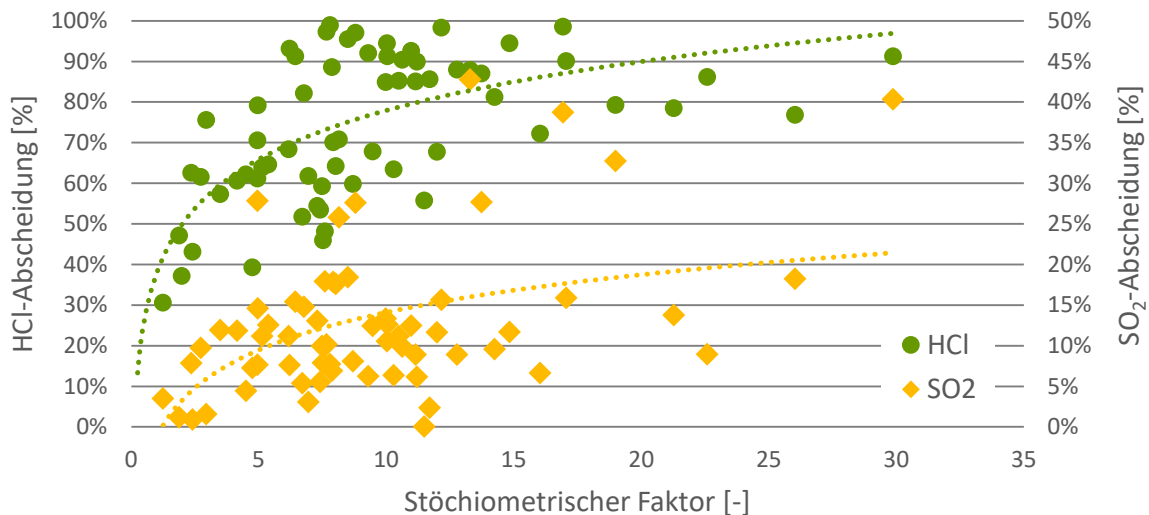


Abbildung 5.20: HCl- und SO₂-Abscheidung in Abhängigkeit der stöchiometrischen Faktoren in der MKVA Krefeld.

5.3.6 Einfluss der Rauchgaszusammensetzung

Für keine der weiteren gemessenen Rauchgaskomponenten (O₂, H₂O, CO₂, CO, NO, NH₃ und HF) konnte im Rahmen der Messkampagne ein Zusammenhang mit der SO₂- oder HCl-Abscheidung festgestellt werden.

Wenn auch die Bedeutung der CO₂-Konzentration bekannt ist, ließ sie sich aufgrund der geringen Varianz in der Praxis nicht herausstellen. Es ist davon auszugehen, dass im Rahmen der gemessenen Werte die Änderung des Einflusses zu gering war, um ihn direkt zu den Ergebnissen korrelieren zu können.

Relevant ist auch, dass trotz der teils stark unterschiedlichen H₂O-Konzentrationen von ca. 12-20 % keinerlei Einwirkung auf das Abscheideergebnis feststellbar war. Dies bekräftigt die Ergebnisse aus den Technikumsversuchen und die Vermutung, dass der häufig postulierte Einfluss des H₂O auf die Sauer-gasabscheidung mit Kalkhydrat nur bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielt.

Der in der Literatur beschriebene positive Effekt der Anwesenheit von NO_x konnte ebenfalls nicht signifikant nachgewiesen werden. Analog zum CO₂ bestimmt auch hier die geringe Schwankungsbreite der Rohgaskonzentrationen die Nachweisbarkeit.

Hinsichtlich CO und NH₃ waren die gemessenen Konzentrationen so gering, dass selbst bei vollständigem Umsatz dieser Komponenten kein erheblicher Einfluss zu erwarten wäre. Entsprechend konnte kein Zusammenhang zwischen den gemessenen CO- und NH₃-Konzentrationen und der Sauer-gasabscheidung nachgewiesen werden.

6 Großtechnische Untersuchungen im EBS-Kraftwerk Weener

Die Klingele Papierwerke GmbH & Co. KG betreibt ein EBS-Kraftwerk in Weener. Das Müllheizkraftwerk hat einen Jahresdurchsatz von ca. 190.000 Mg/a mit einem Auslesungsheizwert von ca. 14 MJ/kg und stellt Dampf für die Klingele Papierwerke bereit. Ein Teil des Dampfes wird verstromt.

Die Brennstoffpalette in Weener umfasst hauptsächlich mechanisch aufbereitete Abfälle und weitgehend unbehandelte Siedlungsabfälle sowie Sonderfraktionen, wie Papier- und Klärschlämme. Hinsichtlich der Rohgaszusammensetzung ergeben sich somit Werte, die typisch für die Abfallverbrennung sind (HCl 1-3 g/m^3_{N} , SO_2 300-600 mg/m^3_{N}). Feuerung und Kessel sind technisch baugleich mit klassischen Müllverbrennungsanlagen.

Untypisch ist hingegen der Aufbau der Rauchgasreinigungsanlage. Es handelt sich um eine dreistufige (konditionierte) Trockensorption mit Kalkhydrat (vgl. Abbildung 6.1). Dabei wird in der ersten Stufe rezykliertes Kalkhydrat vor dem Economizer in das dort ca. 320-340 °C heiße Rauchgas eingedüst. Darauf folgen in den zwei weiteren Stufen jeweils ein Umlenkreaktor mit nachgeschaltetem Gewebefilter. Aufgrund der Dreistufigkeit des Systems werden insgesamt sehr hohe Abscheidegrade erreicht (SO_2 -Reingaskonzentration teils unterhalb der Nachweisgrenze). Allerdings war bisher unbekannt, welchen Einfluss die einzelnen Stufen, insbesondere die Stufe 1, auf die Gesamtabseidung haben.

Aufgrund des ungewöhnlich hohen Temperaturniveaus im Bereich der Kalkhydrateindüsung vor dem Economizer war eine Untersuchung dieser Stufe im Projekt SO200+ von hohem Interesse. In Kooperation mit dem EBS-Kraftwerk Weener führte das TEER eine Messkampagne zur Vermessung der Rauchgasreinigungsanlage durch.

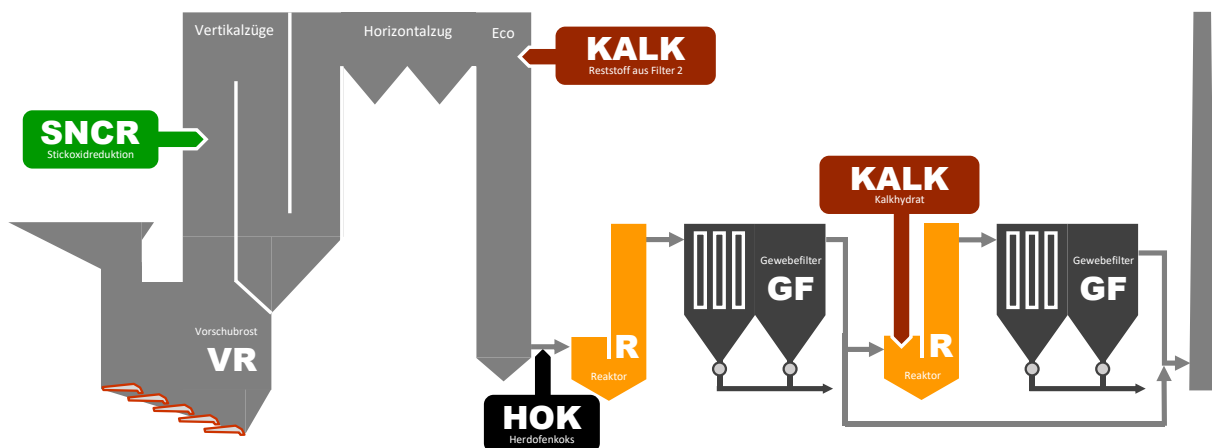


Abbildung 6.1: Schema des EBS-Kraftwerks Weener.

6.1 Rauchgasreinigungsanlage

Fokus der Arbeiten war die Rauchgasreinigungsanlage des EBS-Kraftwerks Weener, weshalb sich nachfolgende Darstellungen und Beschreibungen maßgeblich auf diesen Anlagenteil konzentrieren. Schnittstelle war dabei der Übergang des Horizontalzugs des Kessels in den vertikalen Economizer. An dieser Stelle wird erstmals Kalkhydrat zugegeben.

Die Rauchgasreinigungsanlage des Kraftwerks Weener besteht aus einem dreistufigen System (vergleiche Abbildung 6.2):

- Stufe 1: Eindüsung von Sorbens bzw. Reststoff aus Stufe 3 vor dem Economizer
- Stufe 2: Zugabe von Herdofenkoks und des Reststoffes aus Stufe 1 in einen Kugelrotor-/Umlenkreaktor hinter Economizer mit anschließendem Gewebefilter
- Stufe 3: Zugabe von frischem Kalkhydrat in einen nachgeschalteten zweiten Kugelrotor-/Umlenkreaktor mit anschließendem Gewebefilter

Das Rauchgas (ca. $150.000 \text{ m}^3_{\text{N, feucht}}/\text{h}$ im Normalbetrieb) durchströmt nacheinander diese Stufen. Dabei wird es in Stufe 1 im Economizer von ca. 340°C auf 145°C abgekühlt. In den nachfolgenden Stufen bleibt diese Temperatur konstant. Etwa 10 % des Rauchgases werden über einen Bypass vor Stufe 3 direkt zum Kamin geleitet und durchströmen diese dadurch nicht.

Die verschiedenen Zustände des Rauchgases innerhalb der Rauchgasreinigung wurden zur Vereinfachung folgendermaßen benannt:

- Rohgas: das vom Horizontalzug in den Economizer eintretende Rauchgas
- Ecogas: das aus dem Economizer bzw. Stufe 1 aus- und in die Stufe 2 eintretende Rauchgas
- Zwischengas: das aus dem Filter der Stufe 2 ein- und in die Stufe 3 eintretende Rauchgas
- Reingas: das Gasgemisch am Kamin, welches aus dem aus Stufe 3 austretenden Rauchgas und dem aus dem Bypass direkt abgeleiteten Rauchgas (Teilstrom des Zwischengases) besteht

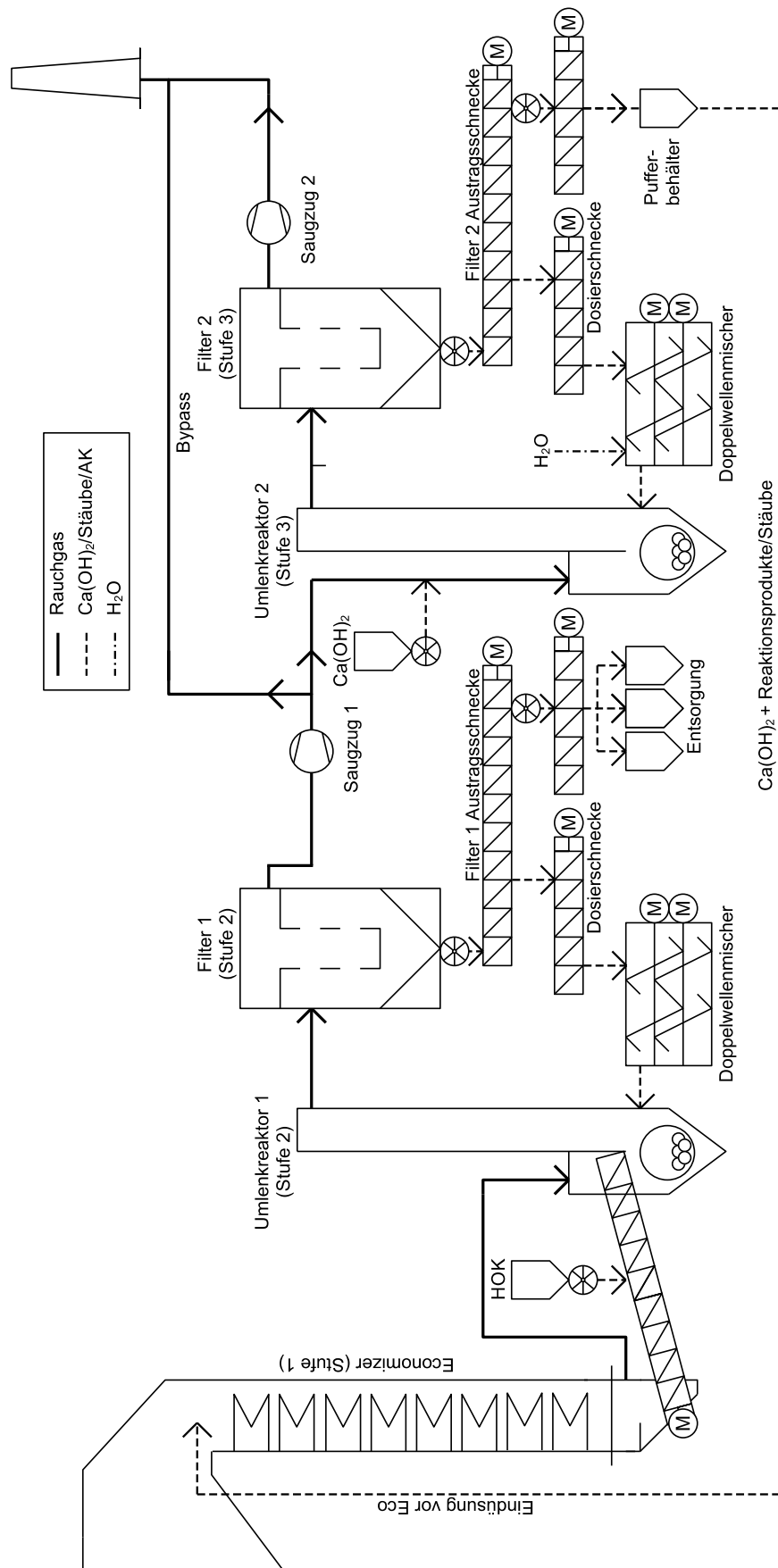


Abbildung 6.2: Rauchgasreinigung des EBS-Kraftwerks Weener.

6.1.1 Stufe 1: Economizer

Die Stufe 1 der Rauchgasreinigung ist apparatetechnisch dem Kessel zuzuordnen. Das heißt die Abscheidereaktionen in dieser Stufe finden nicht, wie für Rauchgasreinigungssysteme üblich, in Reaktoren, Rohrleitungen oder in einem Filter statt sondern im Flugstrom in einem Bereich, der primär für die Funktion eines Kessels (also Wärmeübertragung von Rauchgas auf das Dampfsystem) ausgelegt wurde.

Der vertikal aufgebaute Economizer (Eco) beginnt mit einer Umlenkung aus dem vorhergehenden Horizontalzug (vgl. Abbildung 6.3). Vor dort aus strömt das Rauchgas von oben nach unten über eine Länge von ca. 20 Metern durch die acht seitwärts eingeschobenen Eco-Rohrbündel. Der Rauchgaskanal hat eine Breite von ca. 6 m und eine Tiefe von 3,2 m. Unter Berücksichtigung der Temperaturabsenkung und Annahme einer homogenen Durchströmung beträgt die mittlere Verweilzeit des Rauchgases bei Normalbetrieb ca. 5 Sekunden. Die Eco-Rohrbündel haben jeweils eine Einbauhöhe von 1,6 m, zwischen den Bündeln beträgt der Freiraum in der Höhe jeweils 1 m. Über die Querschnittsfläche füllen die Rohrbündel die Fläche allerdings vollständig aus.

Vor den Eco-Rohrbündeln 8, 7, 2 und 1, also auf einer Höhe von 26,2 m, 23,6 m, 10,6 m und 8 m (die Bündel werden von unten nach oben entgegen dem Rauchgasstrom durchgezählt) befinden sich jeweils Rußbläser, die periodisch für Zyklen von 15-20 min die Heizflächen durch Einblasen von Dampf reinigen. Zusätzlich werden die Heizflächen im Eco-Bereich mithilfe von zwei Infra-Schallhörnern (jeweils auf Höhe Ebene 7, kesselseitig rechts, respektive Ebene 3, kesselseitig links) sowie eines Explosionsgenerators (zwischen Eco 5 und 4) gereinigt.

Die Eindüsung des von Stufe 3 pneumatisch geförderten Kalkhydrats erfolgt in der Umlenkung zum Economizer, ca. 2 m vor Eco-Bündel 8 auf beiden Seiten des Kessels quer zur nach unten gerichteten Strömung des Rauchgases (vgl. Abbildung 6.3). Der Feststoff verteilt sich über den Querschnitt des Economizers und wird durch Gravitation und Strömung durch den Economizer nach unten transportiert. Die Verteilung des Feststoffes in der Strömung ist unbekannt. Aufgrund der engen Zwischenräume zwischen den Eco-Rohren innerhalb der Bündel (wenige cm) und der hohen Anzahl an Eco-Rohren (74 in der Tiefe und 21 in der Höhe eines jeden der 8 Bündel) ergibt sich eine große Fläche, auf der es zu Ablagerungen großer Mengen Flugstaub und Sorbens kommt. Aus diesem Grund ist die hohe Anzahl der beschriebenen Maßnahmen zur Heizflächenreinigung in diesem Bereich notwendig. Hinsichtlich der Sorption von Schadgasen wie SO_2 und HCl ist vor diesem Hintergrund zu berücksichtigen, dass für das Kalkhydrat insgesamt sehr lange Verweilzeiten im Economizer anzunehmen sind. Sorbens und Flugstaub können sich immer wieder absetzen und werden durch die Reinigungsmechanismen erneut mit dem Rauchgas vermischt.

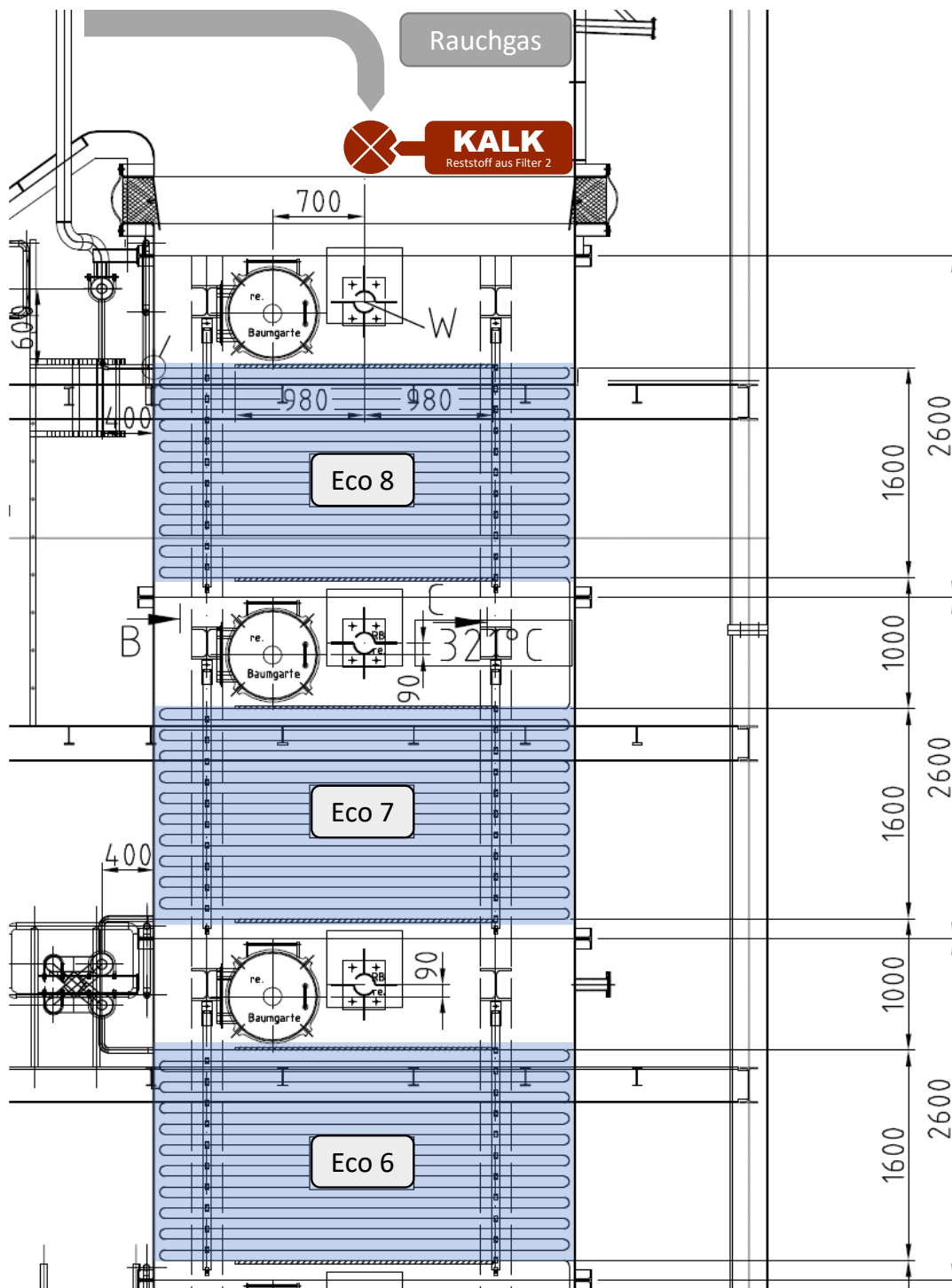


Abbildung 6.3: Ausschnitt aus technischer Zeichnung des oberen Teils des Economizers im Kraftwerk Weener.

Der Economizer schließt im unteren Bereich trichterförmig ab (vgl. Abbildung 6.4). An dieser Stelle tritt das Rauchgas stirnseitig aus dem Kessel bzw. Economizer in Richtung Stufe 2 der Rauchgasreinigung aus. Herabfallender Feststoff wird im Trichter gesammelt und über zwei Schnecken in die Stufe 2 der Rauchgasreinigung weitergefordert.

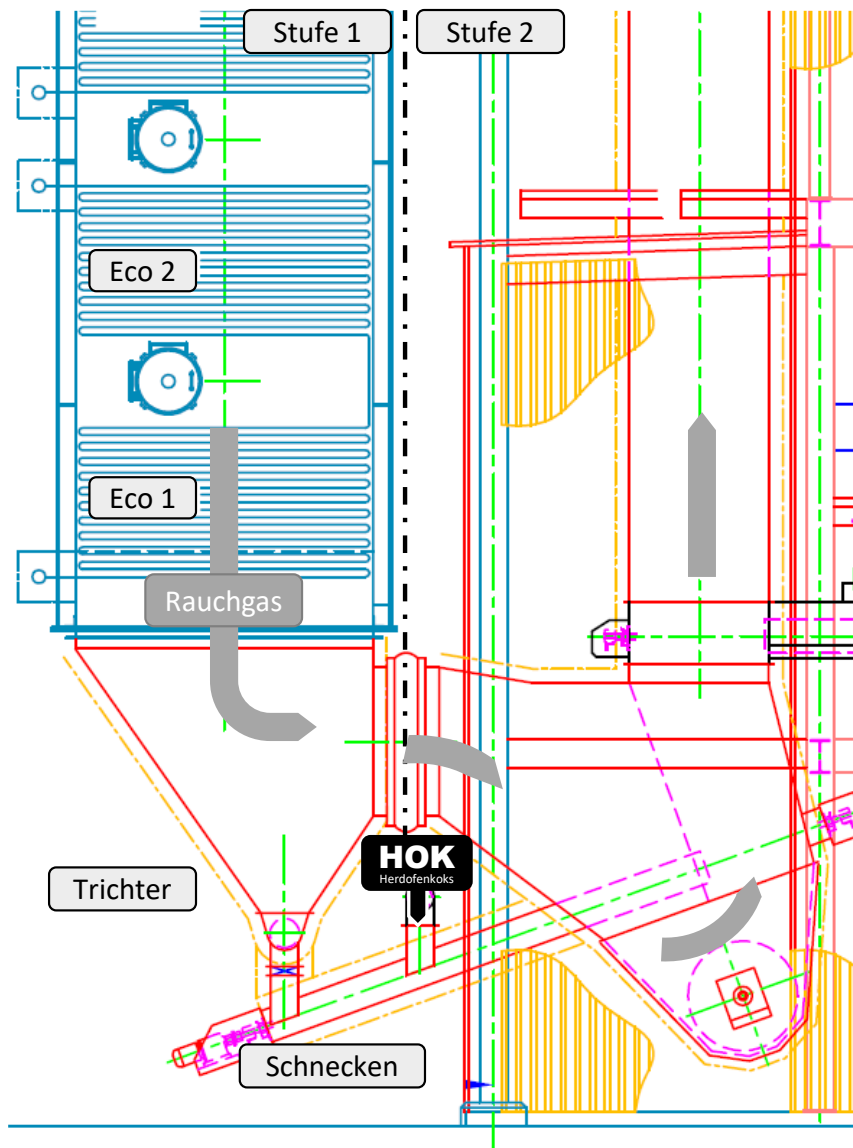


Abbildung 6.4: Ausschnitt aus technischer Zeichnung des unteren Teils des Economizers und des Umlenkreaktors der Stufe 2 der Rauchgasreinigung im Kraftwerk Weener.

6.1.2 Stufe 2: Umlenkreaktor 1 und Filter 1

Die Schnittstelle zwischen Stufe 1 und 2 der Rauchgasreinigung bildet ein Kompensator zwischen dem Trichter unterhalb des Ecos und dem Eintritt in den Umlenkreaktor 1. Das Rauchgas wird im Eintritt des Umlenkreaktors nach unten abgelenkt (vgl. Abbildung 6.4). Dabei umströmt es das offene Ende der Transportschnecke, welche das im Trichter des Economizers gesammelte Kalkhydrat sowie Flugstaub in die Stufe 2 transportiert. In diese Schnecke wird darüber hinaus das Adsorbens Herdofenkoks zur Abscheidung von z. B. Schwermetallen und organischen Schadstoffen zugegeben.

Die Feststoffmischung aus der Schnecke wird im Eintritt des Umlenkreaktors vom Gasstrom mitgetragen und durchströmt daraufhin mit dem Rauchgas den am Fuß des Reaktors befindlichen Kugelrotor. Der Kugelrotor sorgt für eine Zerkleinerung von ggf. entstehenden Feststoffagglomeraten sowie eine allgemein verbesserte Durchmischung von Feststoff und Gas. Das Gas verlässt den Kugelrotor durch einen vertikal nach oben gerichteten ca. 14 m langen Kanal in Richtung Filter 1.

Bei Filter 1 handelt es sich um einen Gewebefilter mit sechs Kammern, die gleichmäßig durchströmt werden. Auf den Filterschläuchen wird der Feststoff abgeschieden und das Gas verlässt den Filter in Richtung Stufe 3 der Rauchgasreinigung. In den Filterkammern wird der bei periodischer Reinigung der Filterschläuche gesammelte Staub über mehrere Sammelschnecken weitertransportiert. Ein Teil des Staubes wird über eine Dosierschnecke und einen Doppelwellenmischer in den Umlenkreaktor 1 rezykliert. Der Rest des Staubes wird zur Entsorgung zunächst in einen Pufferbehälter und von dort pneumatisch in Reststoffsilos gefördert.

6.1.3 Stufe 3: Umlenkreaktor 2 und Filter 2

Das Rauchgas wird nach Austritt aus der Stufe 2 bzw. Filter 1 in zwei Ströme aufgeteilt. Ein kleinerer Teil des Rauchgases (ca. 10 %) wird über einen Bypass direkt an den Kamin geleitet. Der Rest des Rauchgases strömt in die Stufe 3 der Rauchgasreinigung. Diese Stufe ist baugleich mit Stufe 2, besteht also wiederum aus einem Umlenkreaktor mit Kugelrotor und einem Gewebefilter (vgl. Abbildung 6.5). Dabei unterscheidet sich die Stufe 3 in wenigen Punkten:

- Aufgrund der vorgeschalteten Stufe 2 ist das Rauchgas in diesem Bereich nahezu staubfrei.
- In Stufe 3 erfolgt die Zugabe des Frischkalkhydrats aus dem Kalksilo. Das Kalkhydrat wird pneumatisch in den Umlenkreaktor 2 gefördert.
- Das aus dem Filter in den Umlenkreaktor rezyklierte Kalkhydrat wird im Bereich des Doppelwellenmischers durch Zugabe von Wasser angefeuchtet. An dieser Stelle erfolgt also eine Konditionierung des Rauchgasstromes.
- Das aus dem Filter ausgetragene, nicht rezyklierte Material wird über Pufferbehälter zur Stufe 1 gefördert. Es stellt damit das Eingangsmaterial im Economizer dar.

Das Rauchgas verlässt die Stufe 3 in Richtung Kamin und wird dort mit dem durch den Bypass geleiteten Rauchgas zusammengeführt und abgeleitet.

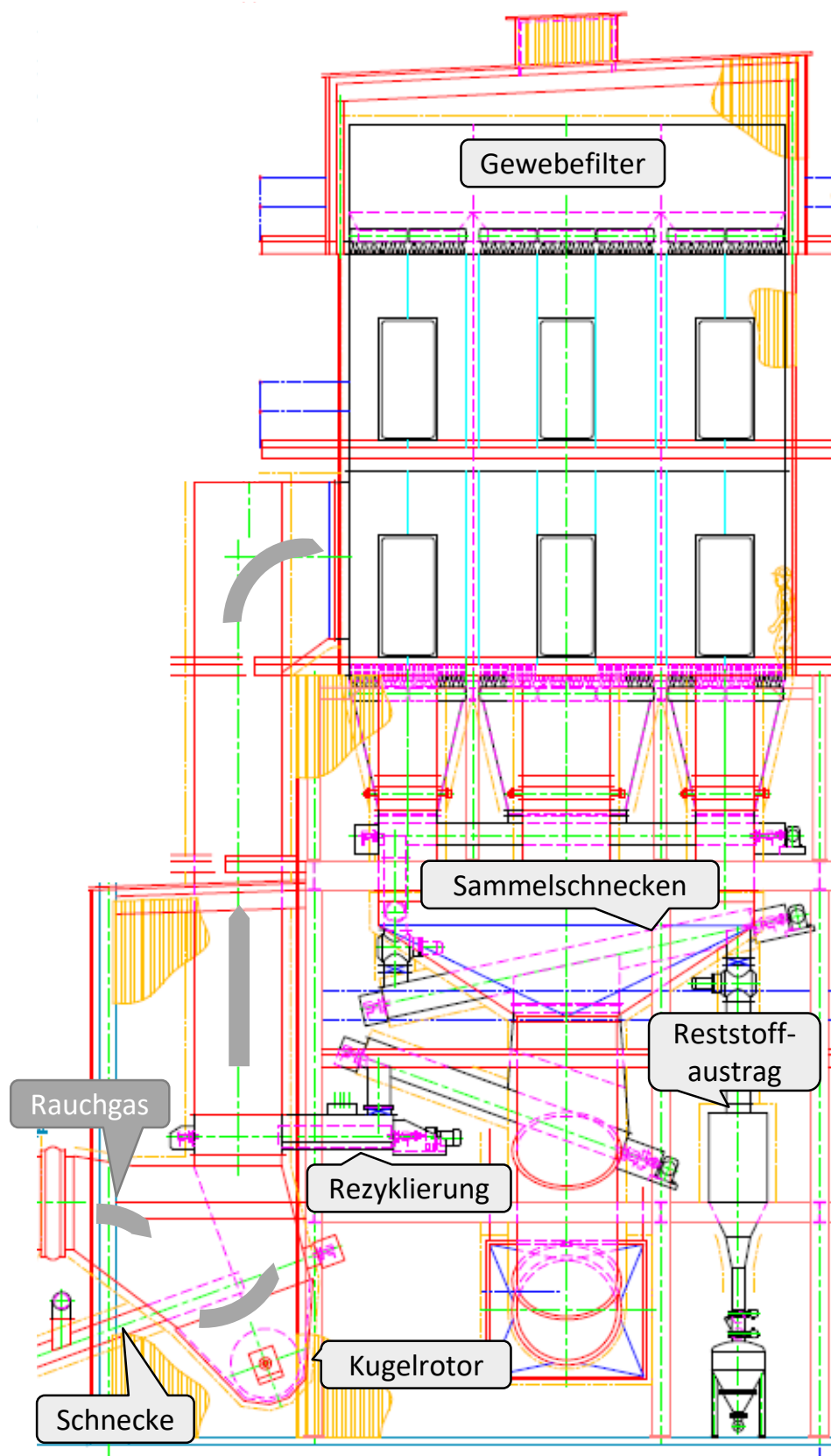


Abbildung 6.5: Ausschnitt aus technischer Zeichnung der Stufe 2 der Rauchgasreinigung (Stufe 3 baugleich).

6.2 Methodik

Ziel der durchgeführten Kampagne war die Untersuchung der Abscheidung der Schadgase SO_2 , HCl und HF über die gesamte Rauchgasreinigungsanlage über einen relevanten Zeitraum mit Fokus auf Stufe 1, dem Economizer. Während die Gaszusammensetzung im Rohgas vor Economizer (vor Stufe 1), im Zwischengas hinter Filter 1 (nach Stufe 2) sowie am Kamin (nach Stufe 3) durch Messungen bereits bekannt war, gab es keine Kenntnisse über die Gaszusammensetzungen hinter Stufe 1. Es konnte also vor den Messungen keine Aussage darüber getroffen werden, in welchem Umfang die Abscheidung der sauren Gaskomponenten im Economizer stattfindet.

In Zusammenarbeit mit dem Personal des EBS-Kraftwerks Weener erfolgte eine Bestandsaufnahme vorhandener Sensorik und Analysatoren zur Charakterisierung der Rauchgase in den verschiedenen Stufen der Rauchgasreinigung. Hierauf aufbauend wurden zusätzlich notwendige Messungen, Sensoren und Probenahmestellen definiert. Einen Überblick und die Kennzeichnung der Messstellen zeigt Abbildung 6.6. Die dort dargestellten Bezeichnungen werden im Weiteren übernommen. Eine detaillierte Beschreibung der erfassten Größen erfolgt in den Kapiteln 6.2.1-6.2.4.

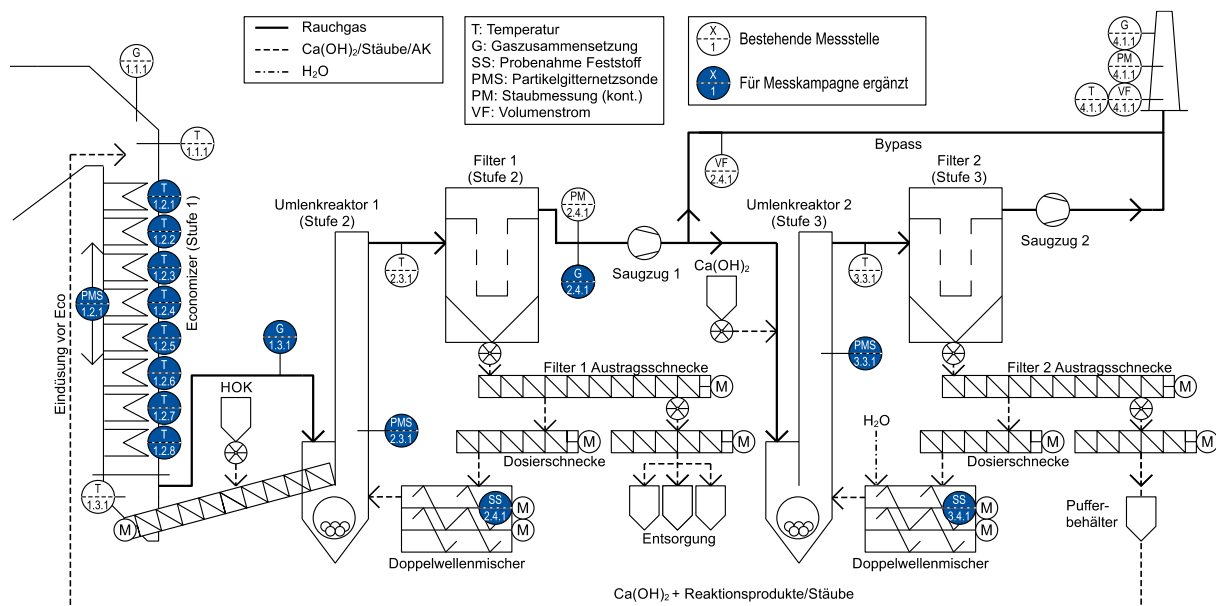


Abbildung 6.6: Verfahrensfliessbild der Rauchgasreinigungsanlage in Weener mit Art und Position der verwendeten Messgrößen.

6.2.1 Messung der Gaszusammensetzung

Das Kraftwerk Weener ist mit zwei Mehrkomponenten-Gasanalysatoren ausgestattet. Der erste Analysator der Fa. Födisch (MCA10-HWIR) misst im Wechsel das Roh- und sogenannte Zwischengas (vgl. Abbildung 6.6, Gas 1.1.1 und Gas 2.4.1). Im Regelbetrieb wechselt der Analysator die Messstelle ungefähr alle 5 min. Um eine simultane Messung des Roh- und Zwischengases zu ermöglichen, wurde im Rahmen der Messkampagne der Analysator ausschließlich für die kontinuierliche Messung des Rohgases genutzt und entsprechend umkonfiguriert. Erfasst wurden die Komponenten H_2O , SO_2 , HCl , NO ,

CO, CO₂, NH₃ und O₂. Abbildung 6.7 zeigt den Analysator und die bestehenden Entnahmestellen der Rohgas- bzw. Zwischengasmessung.



Abbildung 6.7: Analysator Födisch MCA10-HWIR (links), Position der Entnahmesonde (rechts) zur Messung der Zusammensetzung des Rohgases an Position Gas 1.1.1.

Für die Messkampagne wurden zwei zusätzliche Gasanalysatoren installiert, einer hiervon im Übergang von Stufe 1 und 2 (Economizer zu Umlenkreaktor 1, Gas 1.3.1). An dieser Position erfolgten bisher keine Messungen, weshalb Zugänge und Flansche nachgerüstet werden mussten (vgl. Abbildung 6.8). Die Messungen erfolgten mittels eines Gasmet FTIR DX4000, welches von der Fa. Lhoist Rheinkalk zur Verfügung gestellt wurde. Erfasst wurden die Komponenten H₂O, SO₂, HCl, HF, NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, NH₃ und O₂. In einer zweiten Phase der Messkampagne kam das Gerät zeitweise auch zur vergleichenden Messung des Rohgases zum Einsatz (vgl. Kapitel 6.2.7).



Abbildung 6.8: Position der Eco-Gasmessung (Gas 1.3.1) zwischen Austritt Economizer und Stufe 2 der Rauchgasreinigung.

Darüber hinaus wurde an der Position Gas 2.4.1 das umkonfigurierte, normalerweise umschaltende Messgerät um einen weiteren Analysator ergänzt, um die kontinuierliche, simultane Messung von Roh- und Zwischengas zu ermöglichen. Hierbei wurde das mobile Messgerät MCA10m der Fa. Födisch eingesetzt. Der Prozessanschluss erfolgte über die bestehende Entnahmesonde am Rauchgaskanal zwischen Stufe 2 und 3 (Zwischengas). Erfasst wurden die Komponenten H_2O , SO_2 , HCl , NO , CO , CO_2 , NH_3 und O_2 .

Abschließend wurde die Reingaszusammensetzung am Kamin (Gas 4.1.1) mittels der bestehenden Emissionsmessung (ACF-NT der Fa. ABB) bestimmt. Gemessen wurden SO_2 , HCl , NH_3 , NO_x , O_2 , H_2O und CO . An dieser Messebene befinden sich zusätzlich noch Analysatoren zur kontinuierlichen Messung von Hg (Durag HM 1400 TR), Staub (ABB Cemas) und C_{ges} (ABB Multi-FID 14).

6.2.2 Staub- und Partikelmessungen

Im Kraftwerk Weener wird im Reingas am Kamin der Staubgehalt des Rauchgases mittels einer optischen Sonde ermittelt und überwacht (PM 4.1.1). Zusätzlich befindet sich hinter Filter 1 eine Staubbmesssonde (PM 2.4.1), die aufgrund ihrer Position hinter dem Gewebefilter auf sehr geringe Staubmengen kalibriert ist. Sie wird aus diesem Grund als „binäre“ Überwachung genutzt. Größere Staubkonzentrationen können nicht quantifiziert werden. Diese Werte zur Staubbeladung des Rauchgases wurden im Versuchsbetrieb kontinuierlich durch die Prozessleittechnik erfasst.

Weiterhin wurden im Rahmen der Messkampagne durch den Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik der TU Dresden Messungen mit einer Partikelgitternetzsonde (PGNS) durchgeführt. Bei diesem Messverfahren werden mittels der PGNS Partikelproben aus dem Rauchgas im Flugstrom gewonnen, welche

unmittelbar nach Probenahme konserviert werden können. Ziel ist es, ein möglichst unverfälschtes Bild der Partikelzusammensetzung im Rauchgaskanal zu erhalten. Hierzu wird die PGNS in den Rauchgaskanal eingeführt, vorgewärmt und daraufhin Partikel aus dem Rauchgas durch Anlegen eines Unterdrucks angesaugt und auf einem Gitternetz aus Edelstahl fixiert (vgl. Abbildung 6.9). Die Probenahmezeit beträgt je nach Partikelbeladung < 1-2 Sekunden. Voraussetzung für die anschließende Analytik mittels REM-EDX ist eine möglichst gleichmäßige und dünne Partikelschicht auf dem Gitternetz.

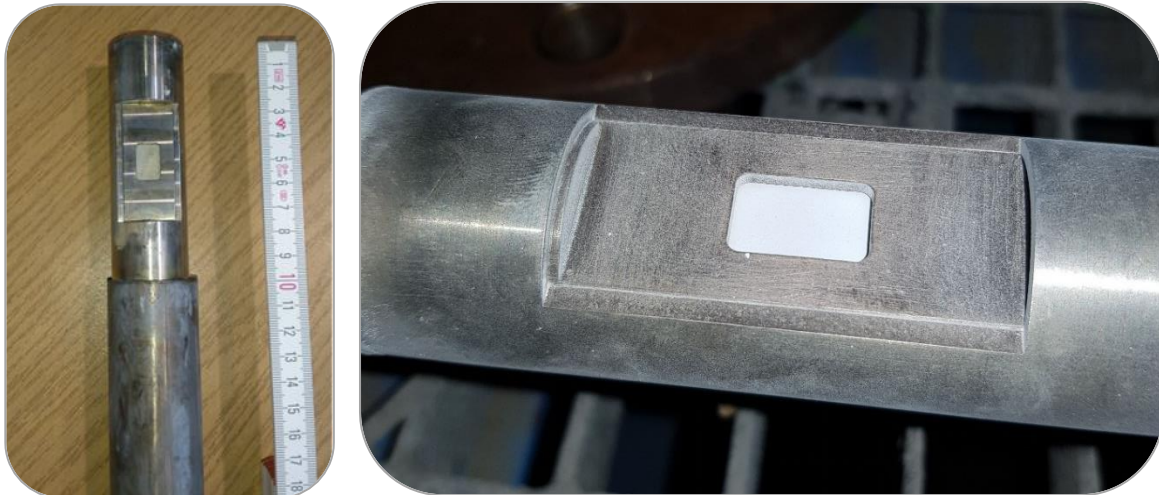


Abbildung 6.9: Partikelgitternetzsonde vor (links) und nach Probenahme (rechts).

In der Messkampagne wurden an folgenden Positionen Proben mittels PGNS gezogen:

- Eintritt Stufe 1 / Economizer (PMS 1.2.1)
- In Stufe 1 zwischen Eco 2 und 3 (PMS 1.2.2)
- In Stufe 2 im Umlenkrektor 1 (PMS 2.3.1)
- In Stufe 3 im Umlenkrektor 2 (PMS 3.3.1)

Die Messungen mittels PGNS wurden von der TU Dresden im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Forschungsprojekts „Weiterentwicklung der Methode der Partikel-Gitter-Netz-Sonde (PGNS) für den Einsatz im vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich bei Abgasreinigungungsverfahren“ durchgeführt. Für Ergebnisse wird an dieser Stelle auf den veröffentlichten Abschlussbericht des Projekts verwiesen [49].

6.2.3 Reststoffprobenahme

Mit dem Ziel der punktuellen Charakterisierung der Fest- und Reststoffe, die in den drei Stufen der Rauchgasreinigung anfallen, wurde eine kontinuierliche Beprobung an diesen Stellen geplant bzw. durchgeführt:

- Nach Stufe 1 aus der Schnecke zwischen Trichter und Umlenkrektor 1 (SS 1.3.1)
- Nach Stufe 2 unterhalb des Filter 1 im Bereich der Rezyklierung (SS 2.4.1)
- Nach Stufe 3 unterhalb des Filter 2 im Bereich der Rezyklierung (SS 3.4.1)

Im Versuchsbetrieb zeigte sich, dass an der Position SS 1.3.1, am Fuß des Economizers, keine Probenahme möglich war. Die hohen Strömungsgeschwindigkeiten in diesem Bereich führten dazu, dass sich hier keinerlei Reststoff in der Transportschnecke zwischen Trichter und Umlenkreaktor sammelte (vgl. Abbildung 6.10). Stattdessen wurde sämtlicher Feststoff über den Gasstrom in die Stufe 2 transportiert. Eine alternative Probenahmestelle stand in diesem Bereich nicht zur Verfügung.



Abbildung 6.10: Probenahmestelle SS 1.3.1 zur Entnahme von Feststoff unterhalb des Economizers (links), im Betrieb freigelegte, leere Schnecke (rechts).



Abbildung 6.11: Probenahmestelle SS 3.4.1 unterhalb Filter 2 zur Entnahme von im Filter 2 abgeschiedenem Feststoff (links), genutzter Probenehmer (rechts).

Die Probenahme unterhalb der Filter 1 und 2 verlief dagegen problemlos jeweils oberhalb der Doppelwellenmischer mittels eines Probenehmers (vgl. Abbildung 6.11). Es wurden über den gesamten Versuchszeitraum alle 8 Stunden (0, 8 und 16 Uhr) Proben gezogen. Die Proben wurden einzeln in 1 L-Eimern luftdicht verschlossen. Nach Auswertung der Gasanalytik und Definition charakteristischer Betriebszustände wurden ausgewählte Proben durch die Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel mittels nasschemischer Verfahren sowie Röntgendiffraktion analysiert.

6.2.4 Erfassung weiterer Betriebsgrößen

Neben den beschriebenen Parametern wurden diverse weitere Betriebsgrößen erfasst, um den Anlagenbetrieb im Versuchszeitraum bewerten zu können. Hierzu gehörten Temperaturen, Silo-Füllstände, Dosierwaagen, Volumenstrom- und Durchflussmessungen sowie die produzierte Dampfmenge als Maß für den Lastzustand der Anlage.

Wesentlich war insbesondere die Messung der Temperaturen über die Rauchgasreinigung. Dies machte die Nachrüstung diverser Sensoren im Bereich des Economizers notwendig. Wichtige erfasste Temperaturen waren:

- Economizer-Eintritt (T 1.1.1)
- Eco 1-8 (T 1.2.1-1.2.8)
- Economizer-Austritt (T 1.3.1)
- Vor Filter 1, nach Kugelrotorreaktor in Stufe 2 (T 2.3.1)
- Vor Filter 2, nach Kugelrotorreaktor in Stufe 3 (T 3.3.1)
- Hinter Filter 2, vor Kamin (T 4.1.1)

6.2.5 Datenkorrektur und Auswertung

Über die Versuchszeit wurden über verschiedene Systeme die Messwerte von > 100 Messtellen erfasst. Die wesentlichen Quellen waren dabei:

- Rohgas-Analysator Födisch MCA10-HWIR
- Ecogas-Analysator Gasmet FTIR DX4000
- Zwischengas-Analysator Födisch MCA10m
- Reingas-Analysator ABB ACF-NT
- Wonderware-Server zur Erfassung von Daten aus dem Prozessleitsystem

Die Problemstellung bei der Auswertung der zusammengetragenen Daten war, dass zum einen bestimmte Analysatoren, z. B. bei Nullpunkt-Kalibrierungen, periodisch unerwünschte Abweichungen aufzeichneten. Zum anderen mussten alle Messsysteme zeitlich synchronisiert werden, um eine vergleichende Darstellung und Auswertung zu ermöglichen.

Aus diesem Grund fand eine Korrektur der Datensätze statt. Wesentliche Schritte dabei waren:

- Synchronisierung aller Datensätze auf Minutenwerte über die gesamte Versuchszeit über lineare Regression
- Regression von Werten in Perioden der Nullpunkt-Kalibrierung von Analysatoren
- Identifikation und Entfernung von fehlenden Messpunkten und Ausreißern
- Berechnung von Halbstundenmittelwerten, ggf. fehlenden Bezugszuständen (trocken/feucht, 11 % O₂)

Diese korrigierten Datensätze waren Eingang für die nachfolgende Auswertung, z. B. zur Berechnung der Abscheidegrade und der Massenbilanzen.

Zur Bewertung der Sauergasabscheidung wurden die in Kapitel 4.2.2 aufgestellten Gleichungen genutzt. Darüber hinaus wurde für den kontinuierlichen Prozess der stöchiometrische Faktor ν berechnet, welcher das Verhältnis zwischen Calciumzugabe und Sorbensverbrauch $\dot{S}$ beschreibt (vgl. Gleichung 34). ν entspricht damit dem Kehrwert des Umsatzes (s. Gleichung 31)

$$\nu [-] = \frac{\dot{m}_{Ca}}{\dot{S}} \quad (34)$$

6.2.6 Massenbilanzierung

Auf Basis der beschriebenen Messungen und Erfassung von Betriebsparametern wurden die ein- und ausgehenden Gas- und Feststoffmassenströme bilanziert. Abbildung 6.12 zeigt das Fließschema der aufgestellten Massenbilanz. Tabelle 6.1 beschreibt die Massenströme, die bilanziell erfasst wurden.

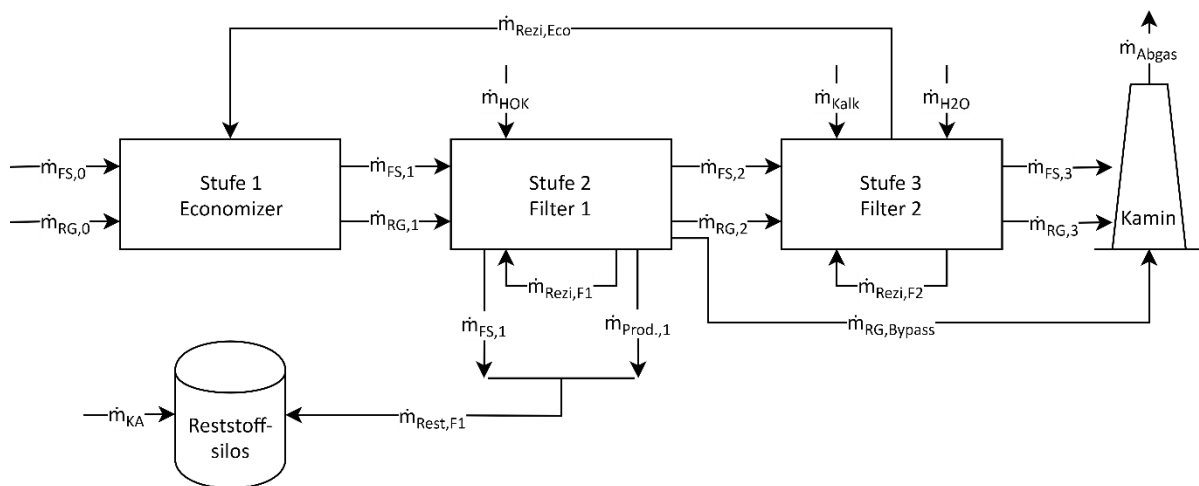


Abbildung 6.12: Massenbilanz der dreistufigen Rauchgasreinigung des Kraftwerks Weener.

Tabelle 6.1: Relevante Massenströme zur Bilanzierung der Rauchgasreinigungsanlage des Kraftwerks Weener.

Formelzeichen	Beschreibung Massenstrom
Feststoffe/Wasserszugabe	
$\dot{m}_{KA}$	Kesselaschen, die in die Reststoffsilos gefördert wird
$\dot{m}_{Rezi,Eco}$	Von Stufe 3 zum Economizer rezyklierter Feststoff
$\dot{m}_{FS,0}$	Flugstaub vom Kessel zum Economizer
$\dot{m}_{FS,1}$	Flugstaub vom Economizer (Stufe 1), der in Stufe 2 abgeschieden wird
$\dot{m}_{HOK}$	Herdofenkoks, der in Stufe 2 zugegeben wird
$\dot{m}_{Prod.,1}$	Reaktionsprodukte, die in Stufe 2 abgeschieden werden
$\dot{m}_{Rezi,F1}$	In Stufe 2 bzw. Filter 1 rezyklierter Feststoff
$\dot{m}_{Rest,F1}$	In Stufe 2 bzw. Filter 1 ausgeschleuster Feststoff
$\dot{m}_{FS,2}$	Flugstaub hinter Stufe 2 (Filter 1) der in Stufe 3 abgeschieden wird
$\dot{m}_{Kalk}$	Friskalkhydrat, welches in Stufe 3 zugegeben wird
$\dot{m}_{H2O}$	Wasserszugabe Stufe 3
$\dot{m}_{Rezi,F2}$	In Stufe 3 bzw. Filter 2 rezyklierter Feststoff

$\dot{m}_{FS,3}$	Flugstaub hinter Stufe 3 (Filter 2)
Gasphase	
$\dot{m}_{RG,0}$	Rauchgas vor Economizer
$\dot{m}_{RG,1}$	Rauchgas hinter Economizer
$\dot{m}_{RG,2}$	Rauchgas hinter Stufe 2 zu Stufe 3
$\dot{m}_{RG,Bypass}$	Rauchgas, welches über den Bypass an Stufe 3 vorbei zum Kamin geleitet wird
$\dot{m}_{RG,3}$	Rauchgas hinter Stufe 3 zu Kamin
$\dot{m}_{Abgas}$	Rauchgas am Kamin

Zur Schließung der Massenbilanz wurden folgende Randbedingungen gesetzt:

- Hinter den Stufen 2 und 3 sind nahezu keine Flugstäube mehr im Rauchgas:

$$\dot{m}_{FS,1} \approx \dot{m}_{FS,2} \approx 0 \quad (35)$$

- Die Änderung der Masse des Rauchgases über den Economizer und die Stufe 1 ist vernachlässigbar:

$$\dot{m}_{RG,0} \approx \dot{m}_{RG,1} \quad (36)$$

- Das in Stufe 3 zugegebene Wasser verdampft vollständig:

$$\dot{m}_{RG,3} \approx \dot{m}_{RG,2} + \dot{m}_{H_2O} \quad (37)$$

- Der zum Economizer zurückgeführte Feststoff entspricht bilanziell der Menge des zugegebenen Kalkhydrats, da in Stufe 3 keine Flugstäube anfallen:

$$\dot{m}_{Rezi,Eco} \approx \dot{m}_{Kalk} + \dot{m}_{FS,2} \approx \dot{m}_{Kalk} \quad (38)$$

- Der in Stufe 2 ausgeschleuste Reststoff ist die Summe aus den Flugstäuben und den Reaktionsprodukten:

$$\dot{m}_{Rest,F1} = \dot{m}_{Prod,1} + \dot{m}_{FS,1} \quad (39)$$

- Die in Stufe 2 und 3 von Filter zu Umlenkreaktor rezirkulierten Stäube sind gesamtbilanziell zu vernachlässigen.

Die genannten Größen wurden teils messtechnisch, teils rechnerisch ermittelt (vgl. Tabelle 6.2). Mittels dieser Annahmen und Rahmenbedingungen wurden die dargestellten Massenströme berechnet und Minutenwerte für die gesamte Messkampagne bestimmt, die als Basis für die weitere Auswertung dienen.

Tabelle 6.2: Ermittlung der Teilmassenströme in der Rauchgasreinigungsanlage des Kraftwerks Weener.

Formelzeichen	Vorgehen Ermittlung / Berechnung
Messtechnisch erfasst	
$\dot{m}_{Kalk}$	Ermittelt über Dosierwaage sowie über angelieferte Mengen über den Versuchszeitraum
$\dot{m}_{Rezi,Eco}$	Entspricht $\dot{m}_{Kalk}$
$\dot{m}_{Rest,F1}$	Ermittelt über Austrag der Pufferbehälter zwischen Filter und Reststoffsilo
$\dot{m}_{HOK}$	Ermittelt über Dosierwaage sowie über angelieferte Mengen über den Versuchszeitraum
$\dot{m}_{H_2O}$	Ermittelt über Durchflussmessung

$\dot{m}_{RG,Bypass}$	Ermittelt über Volumenstrommessung und Abgasdichte
$\dot{m}_{Abgas}$	Ermittelt über Volumenstrommessung und Abgasdichte
$\dot{m}_{Prod.,1}$	Ermittelt aus gemessener Abscheidung über Stufe 1 und 2 und den resultierenden Produktmengen
Rechnerisch ermittelt	
$\dot{m}_{RG,0}$	Entspricht $\dot{m}_{RG,2}$
$\dot{m}_{FS,0}$	Berechnet aus Differenz des Flugstaubs in Stufe 2 $\dot{m}_{FS,1}$ und dem zum Economizer aus Stufe 3 rezirkulierten Feststoff $\dot{m}_{Rezi,Eco}$
$\dot{m}_{FS,1}$	Berechnet aus Differenz der Reststoffe in Filter 1 $\dot{m}_{Rest,F1}$ und den berechneten Produkten $\dot{m}_{Prod.,1}$
$\dot{m}_{KA}$	Berechnet aus Differenz der Menge im Reststoffsilo und $\dot{m}_{Rest,F1}$
$\dot{m}_{RG,1}$	Entspricht $\dot{m}_{RG,2}$
$\dot{m}_{RG,2}$	Berechnet aus Differenz $\dot{m}_{RG,3}$ und $\dot{m}_{H2O}$
$\dot{m}_{RG,3}$	Berechnet aus Differenz $\dot{m}_{Abgas}$ und $\dot{m}_{RG,Bypass}$

6.2.7 Versuchsdauer und -ablauf

Die Gesamtversuchsdauer betrug 30 Tage. In diesem Zeitraum befand sich das Kraftwerk an drei einzelnen Tagen in Teillast (ca. 70 %), an den übrigen in Volllast. Aufgrund verschiedener technischer Umstände kam es zeitweise zum (Teil-)Ausfall einzelner Gasanalysatoren. Ein Überblick über den Versuchszeitraum und die erfolgten Messungen ist in Tabelle 6.3 dargestellt.

Tabelle 6.3: Zeitplan der Messkampagne – Regelbetrieb (grün), Störung (gelb), Ausfall (rot).

Parameter	Versuchstage 1-10										Versuchstage 11-20										Versuchstage 21-30									
Anlagenbetrieb																														
Rohgasmessung																														
Rohgasmessung 2 ¹																														
Ecogasmessung																														
Zwischengasmessung																														
Reingasmessung																														
PGNS-Probenahme																														
Probenahme Filter																														

¹: Vergleichende Messung des Rohgases mit dem Ecogas-Analysator

6.3 Ergebnisse

Nach Durchführung der Kampagne wurden die aufgenommenen Messdaten ausgewertet und ausgewählte Feststoffanalysen durchgeführt. Im Folgenden werden die Messergebnisse zusammenfassend diskutiert.

6.3.1 Charakterisierung des Anlagenbetriebs

Während der 30 Tage dauernden Messkampagne war das EBS-Kraftwerk Weener durchgängig in Betrieb. Aufgrund der direkten dampfseitigen Kopplung mit dem benachbarten Papierwerk wurde drei Mal innerhalb dieses Zeitraums die Kesselleistung reduziert. In Abbildung 6.13 sind der für den Anlagenbetrieb charakteristische Frischdampf-Massenstrom sowie die Feuerraumtemperatur dargestellt. Die Teillastperioden sind anhand des reduzierten Dampfmassenstroms erkennbar.

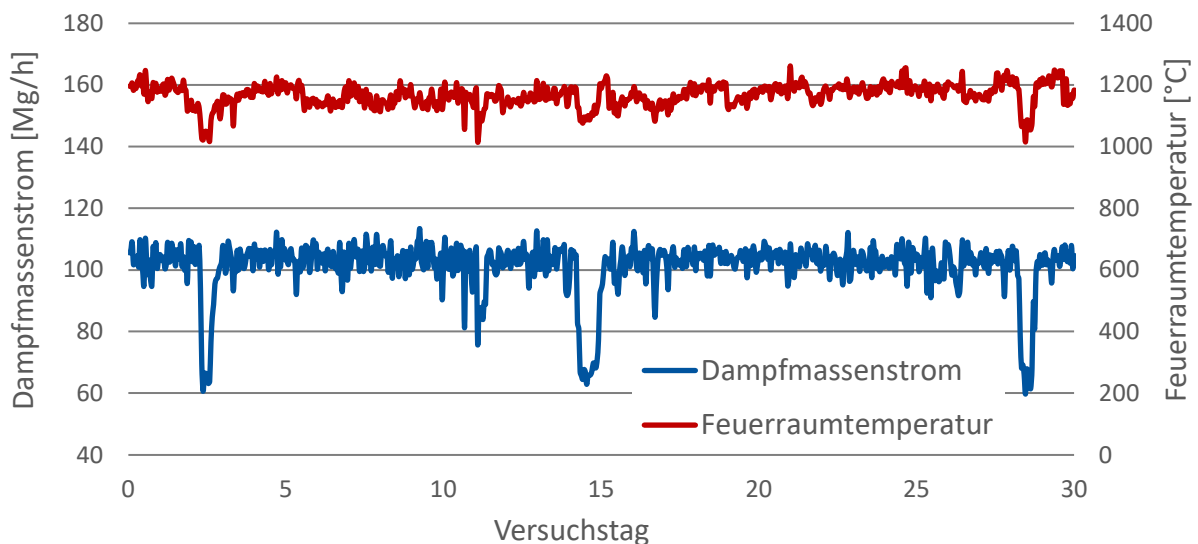


Abbildung 6.13: Dampfmassenstrom und Feuerraumtemperatur über die gesamte Messzeit im EBS-Kraftwerk Weener.

Abbildung 6.14 zeigt den Temperaturverlauf über die Rauchgasreinigung in Weener für den gesamten Messzeitraum. Das Rohgas hatte vor Eintritt in den Economizer eine mittlere Temperatur von ca. 335 °C. Im Economizer fiel diese bereits nach dem ersten Eco-Bündel in einem relativ großen Sprung auf 270 °C und daraufhin sukzessive um ca. 20 °C pro Bündel. Im unteren Bereich des Economizers nahm der Temperaturgradient stetig ab, bis die Eco-Ausgangstemperatur von ca. 160 °C erreicht war. Nach dem Economizer blieb die Temperatur für alle nachfolgenden Apparate und Prozesse konstant bei ca. 140-150 °C. Der leichte Temperaturanstieg von Reaktor 1 zu Reaktor 2 ist auf Messungenauigkeiten zurückzuführen.

Insgesamt ist festzuhalten, dass in Weener das Kalkhydrat zwar bei hohen Temperaturen eingedüst wird, die Reaktionstemperatur über den Economizer aber schnell sinkt. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass sich mit abnehmender Temperatur die Gasgeschwindigkeit reduziert, also die Verweilzeiten

bei niedrigeren Temperaturen tendenziell höher sind. Die mittlere Gastemperatur im Economizer betrug für den gesamten Versuch ca. 220 °C.

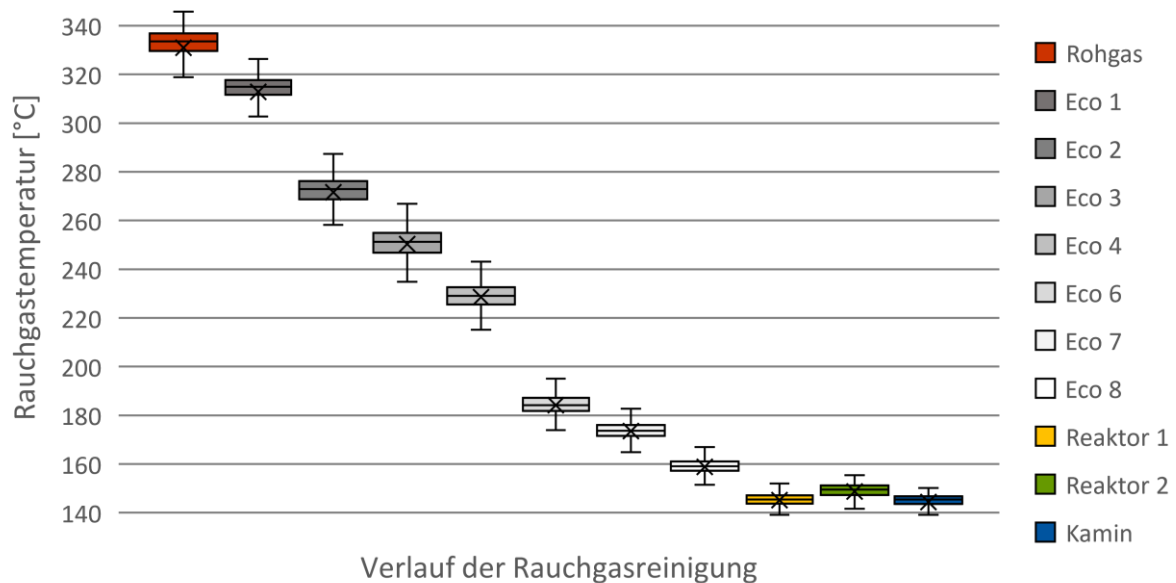


Abbildung 6.14: Temperaturverlauf über die Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

Die Rohgaskonzentrationen während der Messungen waren durch hohe und teils stark schwankende H_2O -Konzentrationen geprägt (vgl. Abbildung 6.15). Im Mittel betrugen diese ca. 16 Vol-%, minimal und maximal wurden 12 Vol-% bzw. 23 Vol-% gemessen. Fluktuierend waren ebenso die O_2 -Konzentrationen, die im Mittel bei ca. 6 Vol-% lagen, zeitweise aber auf 3-5 % sanken bzw. auf bis zu 8 Vol-% stiegen. Der CO_2 -Gehalt des Rauchgases lag dagegen vergleichsweise konstant bei ca. 10 Vol-%.

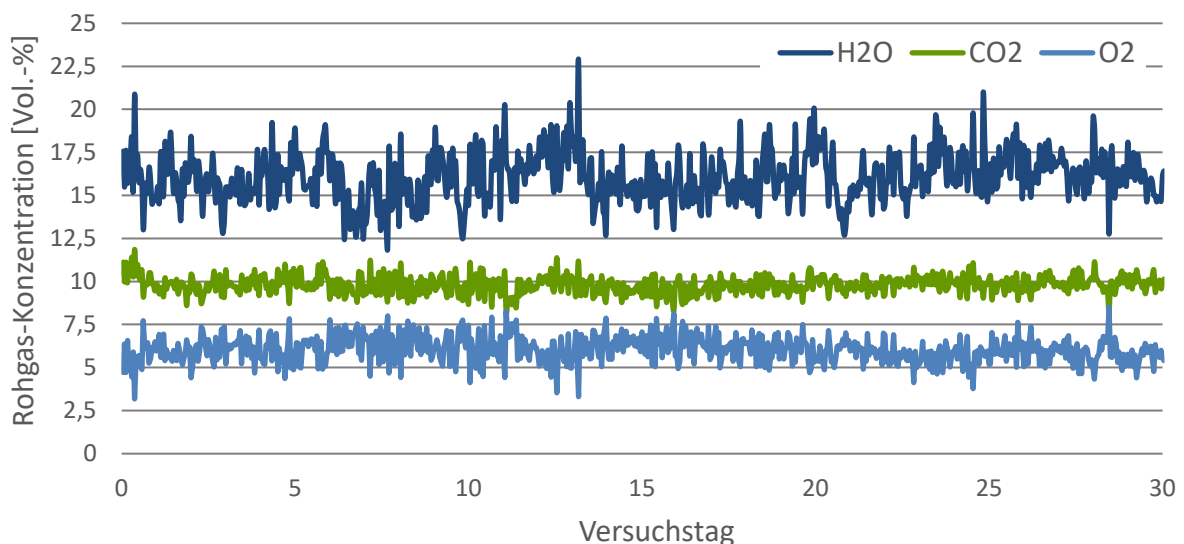


Abbildung 6.15: Rohgaskonzentrationen der Hauptkomponenten O_2 , H_2O und CO_2 während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

Hinsichtlich der Stickoxide ergaben sich analog zur MKVA Krefeld typische Werte für Müllverbrennungsanlagen mit SNCR. Im Mittel wurden dem Grenzwert entsprechende $100 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ gemessen (vgl.

Abbildung 6.16). Der NH_3 -Schlupf betrug im Durchschnitt $4 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Kurzzeitig wurden allerdings Peaks von bis zu $40 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ registriert. Dennoch waren die Konzentrationen zu niedrig, als dass eine Beeinflussung der Sauer gasabscheidung zu erwarten gewesen wäre (vgl. Kapitel 4.3.10). Korrespondierend zum schwankenden O_2 -Gehalt des Rohgases wurden auch teils instabile CO -Konzentrationen erfasst. Dabei wurden Werte von $7\text{-}105 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ gemessen, im Mittel ergaben sich $32 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$.

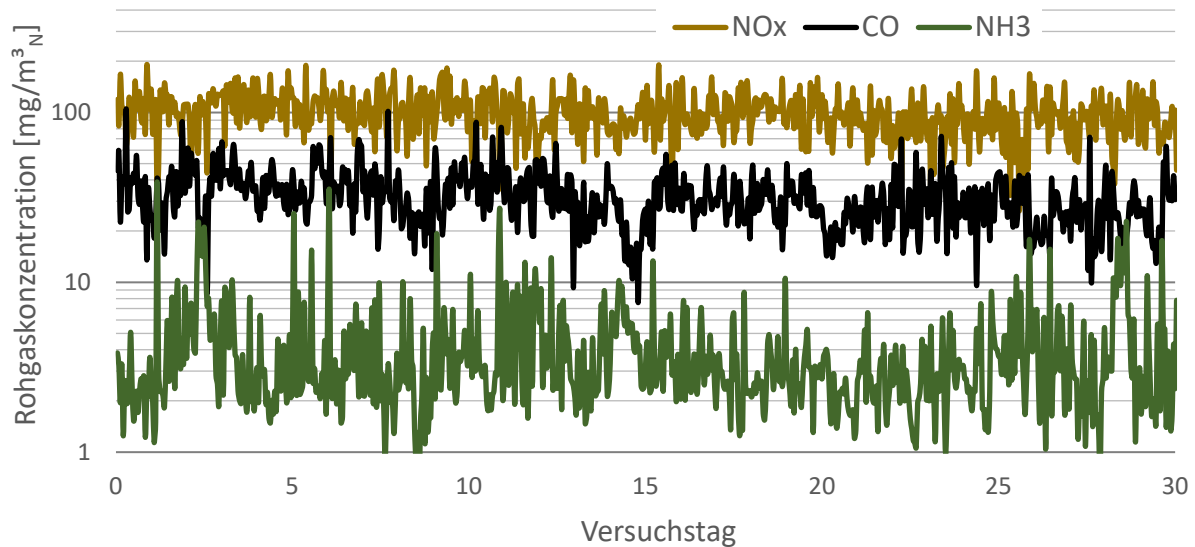


Abbildung 6.16: Rohgaskonzentrationen der Schadgase NO_x , CO und NH_3 während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

Im Fokus der Untersuchungen standen die Sauer gasse HCl und SO_2 . Abbildung 6.17 zeigt die Rohgaskonzentration der Komponenten sowie die des gegen Ende der Kampagne noch zusätzlich gemessenen Fluorwasserstoffs (HF). Die HCl -Konzentrationen waren im EBS-Kraftwerk Weener mit durchschnittlich gemessenen $2300 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ im Vergleich zu üblichen in MVA gemessenen Werten hoch. Es wurden mehrfach Peaks von bis zu $3700 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ erfasst. Nur in wenigen Stunden fiel die Konzentration unter $2000 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Hinsichtlich des SO_2 ergaben sich im Mittel knapp $400 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Der SO_2 -Gehalt lag damit auf üblichem Niveau. Da auch im EBS-Kraftwerk Weener im Zeitraum der Messkampagne Klärschlämme mitverbrannt wurden, erhöhten sich die SO_2 -Konzentrationen zeitweise auf $600\text{-}1000 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$, in Spitzen auf bis zu $1800 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Die HF -Konzentrationen von ca. $7\text{-}14 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ sind als eher gering zu bezeichnen. In Relation zu den SO_2 - und HCl -Gehalten ist der Einfluss des HF daher vernachlässigbar.

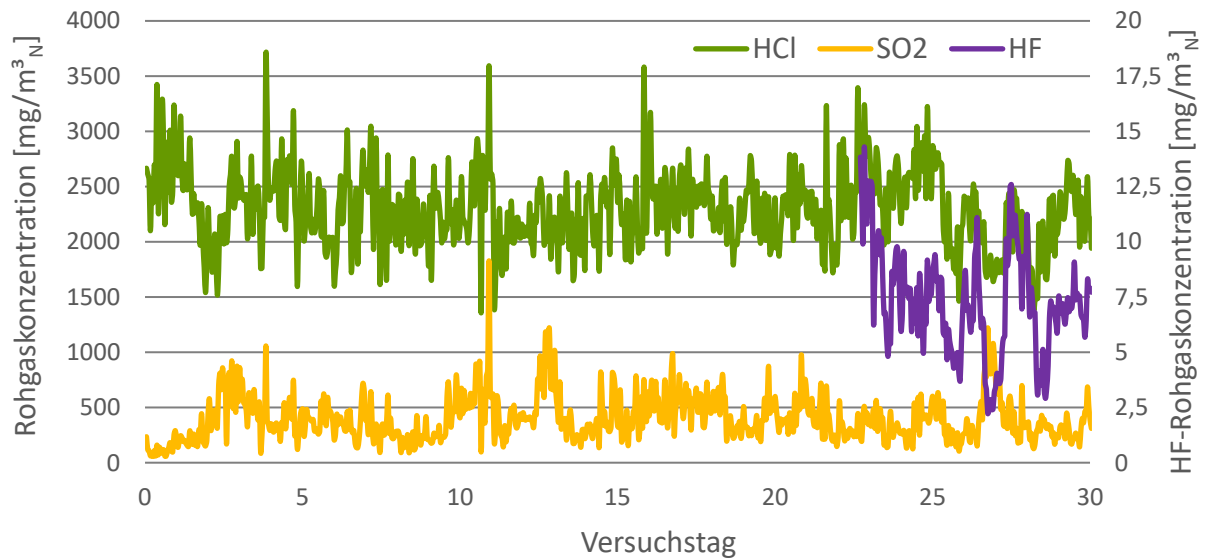


Abbildung 6.17: Rohgaskonzentrationen der Sauergase HCl, SO₂ und HF während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

6.3.2 Sauergasabscheidung

Anhand der durchgeführten Messungen und aufgestellten Bilanzen konnte eine nach Stufen und Komponenten aufgelöste Auswertung der Abscheidung der sauren Gaskomponenten erfolgen.

Abbildung 6.18 zeigt die HCl-Konzentrationen vor und nach den drei Stufen der Rauchgasreinigung in Weener für die Tage 1-22 (vgl. Kapitel 6.2.7). Die verwendeten Bezeichnungen wurden in Kapitel 6.1 erläutert. An den Tagen 8-15 konnte das Ecogas aufgrund eines technischen Problems nicht gemessen werden.

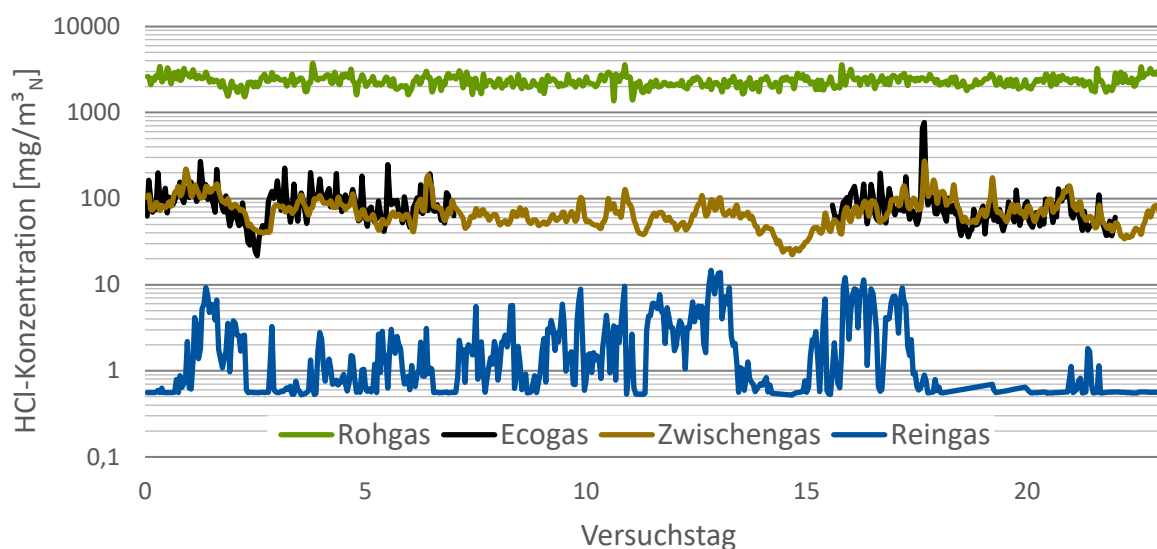


Abbildung 6.18: HCl-Konzentrationen über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener (Tag 1-22).

Es wird deutlich, dass bereits im Economizer ein großer Teil des HCl abgeschieden wurde. Die Konzentrationen sanken in diesem Bereich von durchschnittlich $2300 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ auf ca. $90 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ ab. Bemerkenswert ist, dass diese Konzentrationen über die Stufe 2, also nach Durchlaufen des Reaktors 1 sowie des Filter 1, nicht weiter sanken. In Stufe 2 war hinsichtlich des HCl somit keinerlei Abscheidung zu messen. Erst in Stufe 3, also bei Zugabe des frischen Kalkhydrats, konnte die HCl-Konzentration weiter gesenkt werden. Hierdurch wurden Reingas-Konzentrationen von durchschnittlich $1,5 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ erreicht.

Die relativen Anteile der gemessenen HCl-Abscheidung über die drei Stufen der Rauchgasreinigung in Weener sind in Abbildung 6.19 gegenübergestellt. Nur einmal kurzzeitig fiel die Abscheidung des HCl im Economizer unter 90 %. Im Mittel wurden 96,7 % erreicht. Der zu vernachlässigende Beitrag der Stufe 2 (Filter 1) ist offensichtlich. Es ist zu vermerken, dass trotz der hohen Abscheidegrade im Economizer die notwendigen Reingaswerte von $< 10 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ (Grenzwert 17. BImSchV) nie erreicht wurden. D. h. die restliche, im Filter 2 stattfindende Minderung der HCl-Konzentration war im Messzeitraum für den vorschriftsmäßigen Betrieb unabdingbar.

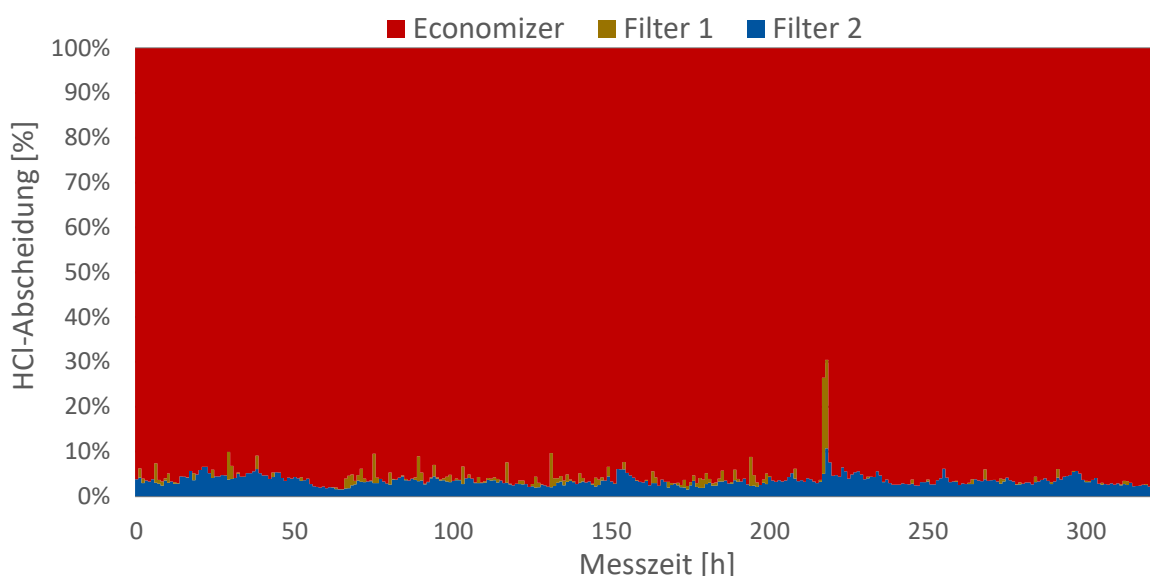


Abbildung 6.19: Relative HCl-Abscheidung über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

Bei der Betrachtung der SO_2 -Abscheidung über die Rauchgasreinigung ergibt sich ein differenziertes Bild. In Abbildung 6.20 sind die während der Tage 1-22 gemessenen Konzentrationen dargestellt. Durch den teils sehr nah beieinanderliegenden Verlauf der Kurven für Roh-, Eco- und Zwischengas zeigt sich, dass der Anteil der über den Economizer stattfindenden Abscheidung des SO_2 deutlich geringer als beim HCl ausfiel. In den ersten Tagen war sogar nahezu keine Abscheidung des SO_2 in Stufe 1 registrierbar, was auf die zu dieser Zeit sehr niedrigen SO_2 -Rohgaskonzentrationen zurückzuführen ist.

Erneut fällt auf, dass in Stufe 2 (Reaktor 1 und Filter 1) fast über den ganzen Messzeitraum keine Umsetzung von SO_2 stattfand. Analog zum HCl ist somit auch hier festzustellen, dass trotz der zusätzlichen

Vermischung von Gas und Feststoff im Umlenkreaktor bzw. Kugelrotor, der Rezirkulation von Kalkhydrat im Filter 1 und der sich bildenden Sorbensschicht auf den Filterschläuchen keine Wirkung detektierbar war. Zeitweise wurden sogar über längere Zeiträume im Zwischengas höhere Konzentrationen gemessen als im Rohgas. Ob dies durch ungewollte Rückreaktionen, also dem Austreiben von SO_2 aus dem Reaktionsprodukt in Stufe 2, oder durch Verzögerungen und Abweichungen zwischen den Messgeräten verursacht wurde, kann nicht abschließend bewertet werden.

Die aufgrund der nur eingeschränkten Abscheidung des SO_2 in Stufe 1 und 2 noch signifikanten Konzentrationen im Zwischengas wurden durch Zugabe des (angefeuchteten) frischen Kalkhydrats in Stufe 3 auf $0\text{--}10\text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ und damit deutlich unter Grenzwert ($50\text{ mg/m}^3_{\text{N}}$) gesenkt. Allerdings fällt auf, dass die Gesamtanlage hinsichtlich SO_2 deutlich empfindlicher auf kurzzeitige Spitzen reagierte. Bei schnellem Anstieg der Rohgaskonzentrationen konnte beobachtet werden, dass sowohl die Eco- und Zwischengas- als auch die Reingaskonzentrationen anstiegen und der Grenzwert überschritten wurde. Nur durch Erhöhung der Frischkalkdosierung in Stufe 3 konnte der Reingaswert in diesen Zuständen stabilisiert werden. Trotz deutlich höherer Peaks wurde dies für HCl nicht beobachtet.

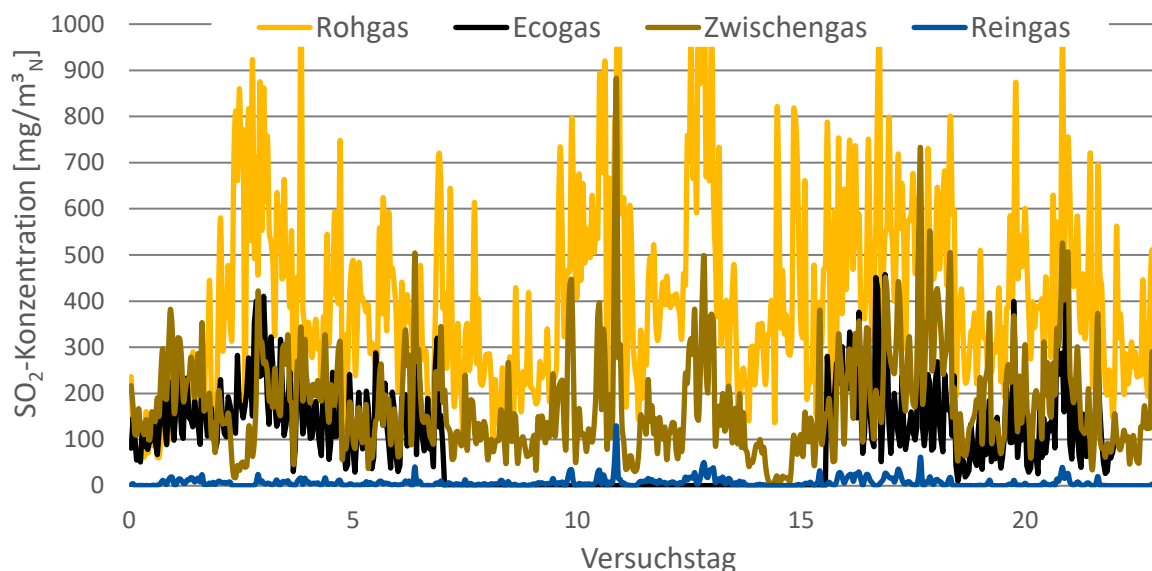


Abbildung 6.20: SO_2 -Konzentrationen über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener (Tag 1-22).

Die Darstellung der relativen SO_2 -Abscheidung über die Rauchgasreinigung zeigt, dass im Mittel etwa 50-60 % des SO_2 im Economizer und der Rest in Stufe 3 umgesetzt wurden (vgl. Abbildung 6.21). Lediglich im Bereich von ca. 50-65 Stunden ab Messbeginn konnte für einen relevanten Zeitraum eine signifikante Aufnahme von SO_2 in Stufe 2 gemessen werden. In diesem Zeitraum kam es aufgrund des Teillastbetriebs (vgl. Abbildung 6.13) zu einer Absenkung der Temperaturen in Reaktor und Filter 1 auf $< 135^\circ\text{C}$. Damit reduzierte sich die Temperaturdifferenz zum Wasser- und Säuretaupunkt. Vermutlich kam es so zu einem verbesserten Stofftransport, welcher für das Abscheideergebnis von konditionierten Trockensorptionsverfahren wesentlich ist. Nachdem die Leistung des Kraftwerks nach wenigen Stunden wieder angehoben wurde, stiegen auch die Temperaturen in Stufe 2 wieder auf Ausgangsniveau (ca. 145°C). Erneut sank der Umsatz des Kalkhydrats in dieser Stufe auf null.

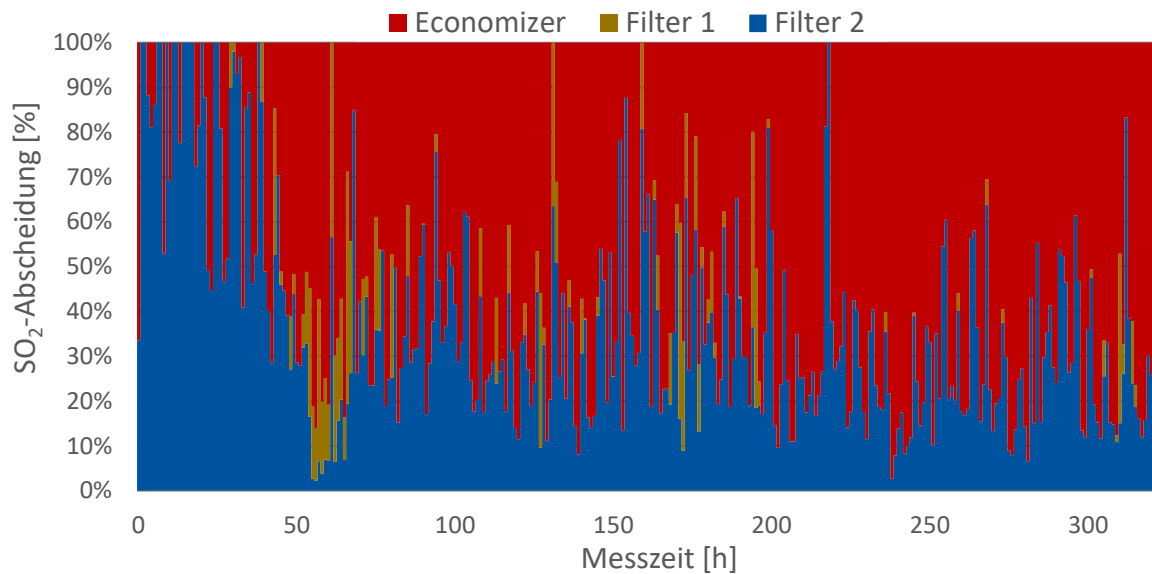


Abbildung 6.21: Relative SO₂-Abscheidung über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

Die jeweiligen Anteile an der Gesamtabsecheidung von HCl und SO₂ in den drei Stufen der Rauchgasreinigungsanlage sind für die im Rahmen der Messkampagne erfassten Werte in Abbildung 6.22 vergleichend gegenübergestellt. Sowohl für HCl als auch für SO₂ konnte eine sehr hohe Bedeutung der Stufe 1 bzw. des Economizers festgestellt werden. Während in Stufe 2 annähernd keine Abscheidung stattfand, war Stufe 3 insbesondere für SO₂ aber auch zur Einhaltung der Grenzwerte für beide Komponenten entscheidend.

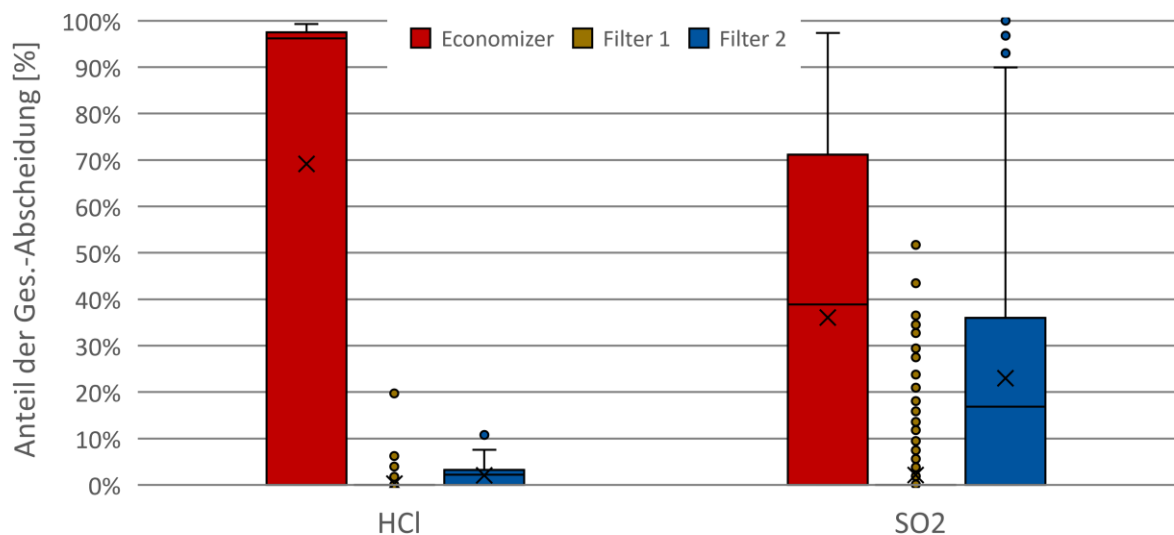


Abbildung 6.22: Anteil der Gesamtabsecheidung von HCl und SO₂ über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

HF wurde in den ersten 22 Tagen der Messkampagne im Ecogas und daraufhin über die nachfolgenden acht Tage im Rohgas gemessen (vgl. Abbildung 6.17). Dabei wurden im Rohgas sehr geringe Konzentrationen und im Ecogas durchgängig 0 mg/m³_N registriert. Aufgrund des hohen HCl-Abscheidegrads im

Economizer und der generell höheren Reaktivität zwischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und HF kann trotz der nicht simultanen Messungen mit hoher Sicherheit davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Abscheidung des HF im Economizer stattfand.

Anhand der aufgestellten Massenbilanz konnten für alle Stufen die stöchiometrischen Faktoren bestimmt werden. Abbildung 6.23 zeigt die statistische Verteilung der ermittelten Stundenmittelwerte. Im Mittel lag der berechnete stöchiometrische Faktor für die Gesamtanlage bei knapp 1,6. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der erreichten Reingaskonzentrationen als sehr gut zu bewerten. Höhere Stöchiometriefaktoren wurden insbesondere bei erhöhten SO_2 -Rohgaskonzentrationen ermittelt, da diese den vermehrten Einsatz von frischem Kalkhydrat in Stufe 3 notwendig machten. Da ein überwiegender Teil der Abscheidung in Stufe 1 bzw. dem Economizer stattfand, liegt der stöchiometrische Faktor in dieser Stufe nur knapp über dem der Gesamtanlage.

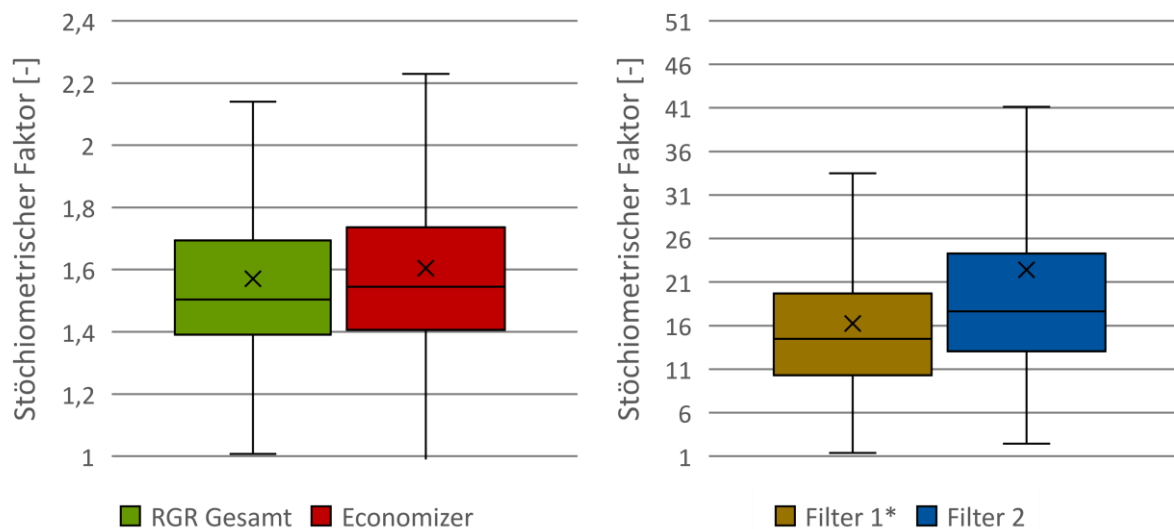


Abbildung 6.23: Stöchiometrische Faktoren für die gesamte sowie für die drei Stufen der Rauchgasreinigungsanlage im EBS-Kraftwerk Weener während der Messkampagne (*: Faktor Filter 1 basiert auf th. Sorbensbedarf).

Für Stufe 2 konnte der Stöchiometriefaktor v , also der Quotient aus Calciumangebot und tatsächlichem Sorbensumsatz, nicht berechnet werden. Da über weite Zeiträume die Abscheidung in dieser Stufe nahe null lag, lief v gegen unendlich. Vergleichend wurde deshalb in Abbildung 6.23 für Stufe 2 der Faktor σ dargestellt, welcher das Verhältnis aus Ca-Angebot und theoretischem Sorbensverbrauch bei vollständiger Abscheidung beschreibt. Es wird deutlich, dass die geringe Abscheideleistung in Stufe 2 nicht mit zu niedriger Verfügbarkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu begründen ist. Selbst bei vollständiger Abscheidung lag σ im Mittel bei etwa 16. D. h. es war 16-mal mehr Kalkhydrat verfügbar, als zur Abscheidung des Restkonzentrationen von HCl und SO_2 notwendig waren.

In Stufe 3 ergaben sich durch Zugabe des Frischkalkhydrats und der niedrigen Eingangskonzentrationen hohe Stöchiometriefaktoren (v) von durchschnittlich > 20 . Der hohe Kalküberschuss ermöglichte das Absenken der Reingaskonzentrationen auf wenige $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$. Wie bereits dargestellt, kam es trotz der hohen Überschüsse zu gelegentlichen Durchbrüchen von SO_2 .

Bei der Bewertung der Sauergasabscheidung in Weener ist eine genauere Beschäftigung mit der apparatetechnischen Ausführung der Stufen unerlässlich. Das dargestellte Ergebnis lässt zunächst vermuten, dass die erhöhten Temperaturen im Economizer Ursache für den gemessenen hohen Abscheidegrad in diesem Bereich waren. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse deuten jedoch darauf hin, dass diese Reaktionsbedingungen eher nachteilig sind. Ursache scheint vielmehr der Aufbau des Economizers und der damit zusammenhängende Transport des Kalkhydrats innerhalb der Rauchgasreinigung zu sein.

Wenn auch bilanziell nicht direkt erfassbar, berichtete der Anlagenbetreiber von großen Mengen Kalkhydrat, die sich im Economizer auf den engen Rohrbündeln ablagern und dort verweilen. Unter anderem dies macht den Einsatz der vielen mechanischen Abreinigungsmechanismen in diesem Bereich notwendig. Hinsichtlich der Sauergasabscheidung ist der Economizer somit nicht als Flugstromsondern vielmehr als Festbettreaktor zu betrachten. Insgesamt ergeben sich sehr lange Aufenthaltszeiten des Kalkhydrats im Rauchgas, welches dabei durch Rußblasen, Infraschall und Explosionsgenerator immer wieder aufgewirbelt und weitertransportiert wird.

Um diese Theorie anhand der gemessenen Gaskonzentrationen näher zu prüfen, wurden anhand des Rußbläservordrucks die 146 Abreinigungszyklen im Messzeitraum erfasst und im Einzelnen näher betrachtet. Es zeigte sich in vielen (wenn auch nicht in allen) Zyklen ein zügiger Anstieg sowohl der H_2O -Konzentration im Eco- und Zwischengas als auch der SO_2 -Abscheidung über diese Stufen. Es ist daher naheliegend, dass sowohl die erneute Vermischung von Kalkhydrat im Economizer als auch die lokale Erhöhung des Wasserdampfgehalts insbesondere bei niedrigeren Temperaturen im unteren Bereich des Eco zumindest in Teilen ursächlich für die hohen Abscheideleistungen in Stufe 1 war. Aufgrund von z. B. schwankenden Rohgaskonzentrationen wurde dies allerdings in einigen Messungen überlagert. Zur Verifizierung der Theorie bedarf es genauerer Untersuchungen, bei denen mittels mehrerer Messungen über der Höhe des Economizers und gezieltes An- und Abfahren der mechanischen Reinigungsmechanismen der jeweilige Effekt erfasst werden kann.

6.3.3 Feststoffanalytik

Wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, wurden über den gesamten Versuchszeitraum die Reststoffe aus Filter 1 und Filter 2 beprobt. Dabei wurden jeweils 79 Proben in jeder Filterstufe gewonnen (insgesamt 158). Im Nachgang der Kampagne wurde der Zeitpunkt der Probenahme mit spezifischen Beobachtungen in den Messwerten abgeglichen. Auf dieser Basis wurden sechs bzw. zwölf Proben ausgewählt und laboranalytisch untersucht. In Tabelle 6.4 sind die definierten Proben den Uhrzeiten der Probenahme und dem jeweiligen Betriebszustand gegenübergestellt.

Die Röntgendiffraktion (XRD) kam nur zur Analytik eines Probenpaares zum Einsatz. Aufgrund der Vermischung mit Flugstäuben war das Ergebnis für die Probe aus Filter 1 uneindeutig und nicht interpretierbar. Für Filter 2 ergaben sich infolge des hohen Frischkalküberschusses mittels XRD keine weiteren Erkenntnisse gegenüber der nasschemischen Analytik.

Tabelle 6.4: Übersicht der analysierten Reststoffproben im Rahmen der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

Probe-Nr.	Versuchstag	Uhrzeit Probenahme	Analytik	Betriebszustand
4	2	16:00	Nasschemie	Abgleich Probenahme PGNS
11	4	16:00	Nasschemie	Normalbetrieb
16	6	08:00	Nasschemie	Erhöhte Abscheideleistung Eco
32	12	00:00	Nasschemie	Verminderte Abscheidung, Peaks
52	18	16:00	Nasschemie	HCl- und SO ₂ -Peaks in allen Stufen
62	22	00:00	Nasschemie, XRD	Normalbetrieb

Tabelle 6.5 zeigt die zusammengefassten Ergebnisse der durchgeführten Analysen. Hinsichtlich des Carbonatgehalts der Proben fällt auf, dass dieser für die Reststoffe in Filter 1 deutlich höher ausfiel. Obwohl große Mengen unreaktierten Kalkhydrats in Filter 2 mit CO₂ in Kontakt kamen, ist die hohe Temperatur im Economizer als wesentlicher Einfluss der Karbonatisierung des Kalks anzusehen. Dennoch reagierten bereits in Filter 2 im Mittel 8,3 % zu CaCO₃. Das Abscheidevermögen und der Umsatz wurden damit entsprechend reduziert.

Tabelle 6.5: Ergebnis der nasschemischen Analytik der Reststoffproben im Rahmen der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.

Probe [M.-%]	Filter 1							Filter 2						
	4	11	16	32	52	62	$\bar{x}$	4	11	16	32	52	62	$\bar{x}$
Feuchte	4,1	0,7	2,5	2,9	0,6	1,1	2,0	0,7	0,6	1,2	0,8	0,9	1,0	0,9
CaCO ₃	21,0	15,1	19,0	16,7	15,6	18,0	17,6	6,1	7,0	13,4	7,4	10,3	5,8	8,3
Ca(OH) ₂	14,0	12,3	15,0	8,8	9,1	13,4	12,1	62,0	66,5	47,0	63,0	57,0	63,1	59,8
CaSO _{3/4}	14,6	17,2	16,4	19,5	18,3	17,4	17,2	10,0	8,8	10,3	9,4	11,0	12,3	10,3
CaCl ₂	16,0	15,0	12,6	14,3	15,6	30,3	17,3	3,9	2,7	2,7	2,3	4,0	3,4	3,2
CaF ₂	0,18	0,16	0,10	0,13	0,15	0,21	0,16	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
Sonstige Elemente	16,2	18,0	14,4	15,9	18,9	18,0	16,9	5,8	4,3	3,6	4,4	6,2	4,4	4,8

Im Reststoff des Filter 1 waren durchschnittlich 12,1 % freies Ca(OH)₂ messbar, das damit durch die nachfolgende Entsorgung verloren ging. Der hohe Ca(OH)₂-Gehalt der Proben aus Filter 2 korrespondiert mit den errechneten stöchiometrischen Faktoren in der Stufe 3. Auch die gegenüber dem Chlorid hohen Sulfid- und Sulfatgehalte entsprechen den Gasmessungen, da in dieser Stufe überwiegend SO₂ abgeschieden wurde. Hierdurch ergaben sich nur geringe CaCl₂-Gehalte im Rückstand, während in Filter 1 das Verhältnis von CaSO_{3/4} und CaCl₂ im Mittel ungefähr gleich war. Auch die Fluoridgehalte in allen Proben passen zur These, dass das HF im Rohgas direkt im Economizer abgeschieden wurde. Der deutlich höhere Anteil sonstiger Elemente im Filter 1 ist durch die Vermischung des Kalkhydrats mit Flugstäuben in Stufe 1/2 zu erklären.

Die Korrelation von gemessenen Betriebszuständen mit der nachfolgenden Feststoffanalytik ergab keine eindeutigen Muster. Ursache hierfür sind vermutlich unter anderem die langen Zeiträume zwischen den gasseitig gemessenen Ereignissen und der Probenahme unterhalb sowie die Rückvermischung innerhalb der Filter. Der Ansatz musste entsprechend verworfen werden.

7 Zusammenfassung und Bewertung

Gegenstand der Untersuchungen im Projekt SO200+ war die Untersuchung des Abscheideverhaltens von Kalkhydrat gegenüber sauren Schadgasen (insb. SO_2 und HCl) im Temperaturbereich 200-450 °C. Dabei lag der Fokus auf Rauchgasen aus Müllverbrennungsanlagen. Diese sind unter anderem durch hohe HCl/SO_2 -Verhältnisse, hohe Wasserdampfgehalte und die Anwesenheit einer Vielzahl weiterer Komponenten gekennzeichnet.

Die Arbeiten wurden in drei Maßstäben durchgeführt. Während im Labor grundlegende Untersuchungen zur Dehydratisierung und Karbonatisierung sowie Begleitanalytik stattfanden, konnten durch Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage eine Vielzahl von Versuchen unter Variation der Einflussparameter im Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Variiert wurden dabei u. a. die Temperatur, die Eigenschaften und Mengen des Kalkhydrats sowie die Zusammensetzung des konditionierten synthetischen Rauchgases. Zusätzlich wurden Versuche zur Beimischung von Flugstäuben durchgeführt. In einem weiteren Schritt wurden mit der modifizierten Technikumsanlage Versuche mit echten Rauchgasen in der MKVA Krefeld durchgeführt. Durch Ansaugen von Rauchgas aus dem Kessel konnten so in einem Flugstromreaktor vergleichende Experimente angestellt werden. Abschließend fand eine Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener statt, bei der der großtechnische Einsatz von Kalkhydrat bei Temperaturen > 200 °C untersucht wurde.

Neben der Charakterisierung der Kalkhydrate und des im Technikum eingesetzten Flugstaubs gaben im Rahmen der Laborversuche insbesondere die thermogravimetrischen Analysen Aufschluss über die thermische Zersetzung des Kalkhydrats in Abhängigkeit der umgebenden Gasatmosphäre. Unter Stickstoff konnte eine Dehydratisierung der Kalkhydrate ab ca. 350 °C festgestellt werden, was in deutlich vergrößerten BET-Oberflächen resultierte. Durch Zugabe von Wasserdampf verschob sich der Prozess zu höheren Temperaturen > 400 °C, jedoch mit gleichem Ergebnis. Unter CO_2 -Atmosphäre konnte allerdings keine Dehydratisierung beobachtet werden. Bereits ab 200 °C kam es zur Karbonatisierung des Kalkhydrats zu CaCO_3 und damit zur Deaktivierung aktiver Oberflächen. Ab 300-350 °C wurden signifikante Umsetzungsgrade erreicht, ab 400 °C reagierte nahezu das gesamte Kalkhydrat in kurzer Zeit zu Calciumcarbonat. Die Analyse der BET-Oberfläche der Reaktionsprodukte zeigte, dass die BET-Oberfläche durch die Karbonatisierung von Werten um 20 m^2/g auf unter 2 m^2/g absank. Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte der Rückgang der Partikeloberflächenstrukturierung dokumentiert werden.

In den Technikumsversuchen wurde durch Messung von Durchbruchkurven und Bestimmung des Calciumumsatzes das Abscheideverhalten des Kalkhydrats im Wirbelschichtreaktor unter Variation der Temperatur, der Kalkhydrateigenschaften, der SO_2 -, HCl -, H_2O -, CO_2 -, CO -, NO - und NH_3 -Konzentrationen sowie unter Zugabe von Flugstäuben untersucht. Dabei zeigte sich zunächst ein signifikanter Einfluss sowohl der Dehydratisierung als auch der BET-Oberfläche des eingesetzten Kalkhydrats. Durch Dehydratisierung kam es zum Zerfall des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu CaO unter Ausbildung erhöhter Partikeloberflä-

chen, was in einer deutlichen Steigerung des Ca-Umsatzes resultierte. Entgegen der verbreiteten Theorie, dass das HCl/SO₂-Verhältnis und die H₂O-Konzentration entscheidenden Einfluss auf die SO₂-Abscheidung haben, konnten im Technikum nur geringfügige bzw. keine derartigen Effekte nachgewiesen werden. Ein positiver Einfluss wurde durch Erhöhung der NO-Konzentration sowie die Zugabe von Flugstäuben beobachtet. Analog zu den Laborversuchen zeigte sich allerdings, dass die Anwesenheit von CO₂ für den untersuchten Prozess von entscheidender Bedeutung ist. Aufgrund der gegenüber den abzuscheidenden Sauergasen sehr hohen CO₂-Konzentrationen kam es zu einer zunehmenden Karbonatisierung und damit zur Deaktivierung des Kalkhydrats. Die Umsätze fielen für alle untersuchten Temperaturen auf mehr oder weniger das gleiche (niedrige) Niveau ab.

Im Rahmen der großtechnischen Untersuchungen in der MKVA Krefeld konnten für HCl insbesondere bei 200 °C und 300 °C hohe Abscheidegrade gemessen werden. Im Mittel wurden dabei 80 % des HCl abgeschieden. Hinsichtlich des SO₂ fiel der Umsatz allerdings deutlich geringer aus. Während bei 200 °C noch Werte von 30-45 % beobachtet wurden, fiel die Abscheidung des SO₂ bei 400 °C und 450 °C aufgrund der fortschreitenden Karbonatisierung auf unter 10 %. Entsprechend sank der erreichte Calciumumsatz von bis zu 20 % auf weniger als 5 %. Im Praxisversuch konnte entgegen der Beobachtungen im Technikum kein Unterschied zwischen den Kalkhydraten mit unterschiedlichen BET-Oberflächen festgestellt werden. Mit realen Rauchgasen konnten Anhand der Ergebnisse keine signifikanten Auswirkungen auf die SO₂-Abscheidung durch Einflüsse weiterer Rauchgaskomponenten festgestellt werden.

Die dreistufige Rauchgasreinigungsanlage des EBS-Kraftwerks Weener wurde in einer 30-tägigen Messkampagne mittels Gasanalytik vermessen. Dabei lag der Fokus auf der ersten Stufe, in welcher Kalkhydrat bei > 300 °C vor dem Economizer eingedüst wird. Die Untersuchungen zeigten, dass ein wesentlicher Anteil der Abscheidung direkt in dieser ersten Stufe stattfand. Dort wurden durchschnittlich mehr als 90 % des HCl und ca. 40 % des SO₂ umgesetzt. In der zweiten Stufe der Rauchgasreinigung, einem Umlenkreaktor und nachgeschaltetem Gewebefilter fand hinsichtlich der sauren Gase keine weitere Abscheidung statt. Erst in der letzten Stufe, in welcher Frischkalkhydrat in einem zweiten Umlenkreaktor und Gewebefilter zudosiert wird, konnte eine weitere Minderung der SO₂- und HCl-Konzentrationen festgestellt werden. Insgesamt war die Abscheidung des SO₂ insbesondere in Stufe 1 deutlicher instationärer als die des HCl. SO₂-Spitzen bedingten die vermehrte Zugabe von Frischkalkhydrat aufgrund kurzfristiger signifikanter Anstiege der Reingaskonzentrationen. Der berechnete stöchiometrische Faktor von 1,6 für die Gesamtanlage ist als sehr gut zu bezeichnen. Allerdings ist aufgrund der Erkenntnisse aus den vorherigen Untersuchungen in Frage zu stellen, ob dies in der Zugabe des Kalkhydrats bei erhöhten Temperaturen begründet liegt. Vielmehr erscheint der Aufbau des Economizers, in welchem sich große Mengen Kalkhydrat ablagern, die durch mechanische Abreinigungsmechanismen zyklisch erneut mit dem Rohgas vermischt und weitertransportiert werden, ursächlich für die hohe Abscheideleistung des Gesamtsystems zu sein. Auch die hohen CaCO₃-Gehalte des Feststoffes nach Stufe 1-2 weisen auf einen eher nachteiligen Einfluss der Temperatur hin. Es ist festzuhalten, dass ohne die erneute Zugabe von Kalkhydrat in Stufe 3 kein vorschriftsgemäßes Niveau der Reingaskonzentrationen erreicht werden könnte.

Auf Grundlage der umfänglichen Untersuchungen ist festzustellen, dass die auf Literaturstudien basierte Vermutung einer möglicherweise vorteilhaften Abscheide- und Umsatzsteigerung bei der Trockensorption mit Kalkhydrat durch Temperaturerhöhung $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur eingeschränkt bestätigt werden konnte. Zwar konnte der eminente Einfluss der Dehydratisierung auf die Umsetzung von SO_2 und HCl unter Technikumsbedingungen und unter Abwesenheit von CO_2 eindeutig nachgewiesen werden. Bei Zumischung von CO_2 wurde dieser Effekt allerdings überkompensiert. Dies bestätigte sich auch in den großtechnischen Untersuchungen in der MKVA Krefeld. Da in Abgasen aus Verbrennungsprozessen immer CO_2 in hohen Konzentrationen vorhanden ist, muss dieser Aspekt als entscheidend bewertet werden. Für die weiteren untersuchten Verfahrensparameter konnten sowohl negative und als auch positive Auswirkungen nachgewiesen werden, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß gegenüber der Signifikanz des CO_2 -Gehaltes.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Betrieb von kalkbasierten Abgasreinigungsverfahren bei erhöhten Temperaturen über $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinter Verbrennungsanlagen nicht zielführend ist. Der Verfahrensansatz bietet keine Vorteile gegenüber dem Stand der Technik.

Dementsprechend erscheint eine mögliche Umrüstung von Bestandsanlagen sowohl technisch als auch ökonomisch als nicht sinnvoll. In Spezialanwendungen könnte bei sehr hohen HCl -Konzentrationen des Rohgases die Anwendung des Verfahrens sinnvoll sein. Aufgrund der eingeschränkten Vergleichbarkeit stellt sich eine allgemeingültige ökonomische Gegenüberstellung des Stands der Technik und dem untersuchten Verfahrensansatz als nicht zweckmäßig dar.

Die durchgeführten Untersuchungen haben dennoch wertvolle Erkenntnisse zum Betrieb von Abgasreinigungsverfahren mit kalkbasierten Adsorbenzien geliefert und den diesbezüglichen Stand des Wissens insbesondere im Hinblick auf die Praxisrelevanz erweitert.

8 Verwendung der Zuwendung

Im Folgenden wird die Verwendung der Zuwendung an den beteiligten Forschungsstellen sowie die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit dargestellt.

Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

- Wissenschaftlich-technisches Personal (A.1): Im Rahmen der Projektdurchführung war 1 Mitarbeiter im Umfang von 6 Personenmonaten beschäftigt.
- Gerätebeschaffung: Die bewilligten Mittel für das Lab-Manager System mit Lüftersteuerung, den gravimetrischen Feststoffdosierer mit Steuersystem, den Strömungserhitzer, die Wirbelschichtanlage sowie die Gewebefilteranlage wurden gemäß Finanzierungsplan zweckgebunden verausgabt.

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe, RWTH Aachen

- Wissenschaftlich-technisches Personal (A.1): Im Rahmen der Projektdurchführung waren 5 Mitarbeiter im Umfang von 36,6 Personenmonaten beschäftigt.

8.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit entspricht den im Projektantrag definierten Aufgabenstellungen bzw. den Inhalten der einzelnen Arbeitspakete und war somit angemessen. Der erzielte Erkenntnisgewinn folgt dabei den formulierten Erwartungen.

9 Ergebnistransfer

9.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen der erzielten Ergebnisse für KMU

Wenn auch die Forschungshypothese einer verbesserten und effizienteren Abscheidung von Sauergasen mit Kalkhydrat bei Temperaturen zwischen 200 °C und 500 °C nicht bestätigt werden konnte, tragen die Ergebnisse maßgeblich zum Verständnis der Prozesse bei. Entsprechend können diese umfassend verwertet werden.

Anlagenbauer und -betreiber sowie Ingenieurbüros können die Erkenntnisse auf ihre spezifischen Problemstellungen übertragen. Somit können Prozesse gezielter optimiert und damit ungewollte Effekte reduziert werden. Insbesondere die dedizierten Untersuchungen der Einzelparameter können von den Akteuren für die in der Praxis sehr unterschiedlichen Fragestellungen genutzt werden. Damit können die Arbeiten einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung von effizienteren Verfahrensweisen in bestehenden oder neu zu errichtenden Anlagen beitragen.

Die untersuchten Auswirkungen der Kalkhydrateigenschaften können von der durch KMU-geprägten Kalkindustrie genutzt werden, um Produkte und die verbundenen Herstellungsprozesse für den Bedarf zu optimieren. Hierdurch können sich Steigerungen in der Energie- und Ressourceneffizienz ergeben.

Auch beschränkt sich die Verwertung der Ergebnisse nicht nur auf die Branche der Abfallverbrennungsanlagen. Der zunehmende Fokus und die weitere Absenkung der Emissionen von sauren Schadgasen auch in anderen Verfahren und Wirtschaftszeigen führt zur Adaption bestehender Technologien in diesen Segmenten. Hieraus ergeben sich zum Teil sehr unterschiedliche Anforderungen an die Verfahren, wie z. B. höhere Rauchgastemperaturen oder gänzlich andere Rauchgaszusammensetzungen. Durch die vertiefte Kenntnis der zugrundeliegenden Zusammenhänge profitieren die jeweiligen Unternehmen bei der Übertragung der Technologien. Somit ergibt sich ein branchenübergreifender und volkswirtschaftlicher Nutzen.

9.2 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Maßnahmen für den Ergebnistransfer während sowie nach der Laufzeit sind in Tabelle 9.1 und Tabelle 9.2 dargestellt.

Tabelle 9.1: Ergebnistransfer in die Wirtschaft (während der Laufzeit).

Ort/Rahmen	Zeitraum	Zielpersonen	Maßnahme	Ziele
Projektbegleitender Ausschuss (PA), AK Kalk im Umweltschutz	halbjährlich	Techniker/Anwender der KMU, Industrievertreter, UBA	Statusbericht	Diskussion, Kenntnisstand, Abstimmung weiteres Vorgehen
AK Prüftechnik	jährlich	KMU, Industrievertreter	Statusbericht	
Ausschuss Kalk	jährlich	Vertriebler KMU u. Industrie	Statusbericht	
Seminare RWTH Aachen	jährlich	Studenten, interessiertes Fachpublikum	Vorträge und Poster	Diskussion, Kenntnisstand

Tabelle 9.2: Ergebnistransfer in die Wirtschaft (nach der Laufzeit).

Ort/Rahmen	Zeitraum	Zielpersonen	Maßnahme	Ziele
Abschlussbericht	mit Abschluss	Mitglieder, KMU, interessierte Personen	Veröffentlichung, Verteilung	Präsentation der Ergebnisse
Kurzinformationen BVK, FG u. TEER	drei Monate nach Abschluss	Mitglieder, KMU, interessierte Personen	Infobroschüre, Internetbeitrag	Präsentation der Ergebnisse
Universitäre Lehre	mit Abschluss	Studenten, wiss. Mitarbeiter	Lehrtätigkeit	Schulung, Lehre
Fachzeitschriften	neun Monate nach Abschluss	interessiertes Fachpublikum, KMU	Beitragsveröffentlichung	Präsentation der Ergebnisse
Fachtagungen	ab Abschluss	Forschung und Fachpublikum	Vorträge, Poster	Präsentation der Ergebnisse

9.3 Umsetzung des Transferkonzepts

Durch Kombination unterschiedlicher Maßnahmen wurde während der Projektlaufzeit und nach Projektabschluss der Ergebnistransfer in die Wirtschaft gewährleistet und gefördert. Einzelne Maßnahmen umfassten:

- Der Stand der Arbeiten sowie die (Zwischen-)Ergebnisse der Projektarbeiten wurden wie geplant im projektbegleitenden Ausschuss im Rahmen des Arbeitskreises „Kalk im Umweltschutz“ sowie im Arbeitskreis „Prüftechnik“, dem Ausschuss „Kalk“ sowie in Seminaren an der RWTH Aachen vorgestellt und diskutiert. Anregungen und konkrete Problemstellungen aus

den Gremien wurden im Vorhaben berücksichtigt, so dass eine gemeinschaftliche Daten- und Erkenntnisbasis sichergestellt wurde.

- Das Projekt wurde auf folgenden Konferenzen und Tagungen vorgestellt:
 - Poster auf dem Wissenschaftskongress der Deutschen Gesellschaft für Abfallwirtschaft (DGAW, 16.-17.03.2017, Aachen)
 - Vortrag auf der Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz (03.-04.02.2020, Berlin)
 - Vortrag beim VDI-Wissensforum Emissionsminderung (26.-27.05.2020, Nürnberg, pandemiebedingt abgesagt)
 - Vortrag auf dem Wissenschaftskongress der DGAW (DGAW, 08.-09.10.2020, online)
 - Vortrag auf der 18. Potsdamer Fachtagung 2021 (25.-26.02.2021, Potsdam, geplant)
 - Vortrag auf der 13. Tagung „Fortschritte und Erfahrungen bei der Abgasreinigung von Feuerungsanlagen und thermischen Prozessen“ (06.-07.05.2021, Essen, geplant)
- Im Rahmen des Projekts wurden folgende Fachbeiträge veröffentlicht bzw. sind Fachbeiträge geplant:
 - Horst, Thomas; Quicker, Peter: Untersuchungen zur Abscheidung saurer Schadgase mit Kalkhydrat bei Temperaturen > 200 °C. In „Energie aus Abfall“, Karl J. Thomé-Kozmiensky; Michael Beckmann. Band 17. / Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker, Alexander Gosten, Seite: 687-705.
 - Peer-reviewed Journal-Beitrag nach Einreichung des Abschlussberichts
 - Horst, Thomas: Untersuchungen zur Abscheidung saurer Schadgase mit Kalkhydrat im Temperaturbereich 200-450 °C (Dissertation, 2021).
- Auf dem Gebiet der Ausbildung wurden und werden die Ergebnisse im Rahmen der Lehrtätigkeit an der RWTH Aachen vermittelt. Durch Mitarbeit studentischer Hilfskräfte und der Betreuung studentischer Arbeiten zum Projektinhalt (2 Bachelor- und 3 Masterarbeiten) wurde und wird die intensive Einarbeitung zukünftiger Absolventen in die Thematik gefördert, über den Personaltransfer werden Erkenntnisse in die Industrie transferiert.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Kalkhydrate.	15
Abbildung 3.2: Probe des Kalkhydrats KH3 (Lichtmikroskopie, Vergrößerung links x30, rechts x200).	15
Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen eines Standard-Kalkhydrats und des Super-Kalkhydrats.	16
Abbildung 3.4: ICP-OES-Analytik des Flugstaubs (Elemente mit Massenanteil > 0,1 %).	17
Abbildung 3.5: Partikelgrößenverteilung der Kalkhydrate (Mittelwert, Anzahl Messungen n = 4) und des Flugstaubs (n = 4).	18
Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen des Flugstaubs und einer Flugstaub-Kalkhydrat-Mischung (1:1).	19
Abbildung 3.7: Aufbau der Thermowaage Linseis STA PT1600 im Labor des TEER.	20
Abbildung 3.8: TG-Analyse der Standard-Kalkhydrate und des Super-Kalkhydrats unter N ₂	21
Abbildung 3.9: TG-Analyse von Kalkhydrat unter N ₂ bei unterschiedlichen Heizraten.	22
Abbildung 3.10: TG-Analyse von Kalkhydrat unter N ₂ - und O ₂ -Atmosphäre.	22
Abbildung 3.11: TG-Analyse von Kalkhydrat unter N ₂ - und unterschiedlichen H ₂ O-Atmosphären.	23
Abbildung 3.12: TG-Analyse von Kalkhydrat bei Aufheizen auf verschiedene Endtemperaturen.	24
Abbildung 3.13: Erhitzungsmikroskop EM201 (Hesse Instruments): Ofen (1), Lichtquelle (2), Kamera (3) und Auswerteeinheit (4) [32].	25
Abbildung 3.14: Untersuchung der Dehydratisierung von Kalkhydrat im Erhitzungsmikroskop unter N ₂ - und O ₂ - Atmosphäre.	25
Abbildung 3.15: BET-Oberfläche des Standard-Kalkhydrats 3 (KH3) und des Super-Kalkhydrats (SKH) in Abhängigkeit unterschiedlicher Behandlungstemperaturen (n = 2-3).	26
Abbildung 3.16: REM-Aufnahmen von unbehandeltem und dehydratisiertem Kalkhydrat.	27
Abbildung 3.17: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter N ₂ sowie 11 Vol-% und 100 Vol-% CO ₂	29
Abbildung 3.18: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter N ₂ und nachfolgender Zugabe von CO ₂ bei ca. 450 C.	29
Abbildung 3.19: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter CO ₂ /N ₂ sowie CO ₂ -/O ₂ -Atmosphäre.	30
Abbildung 3.20: TG-Analyse eines Standard-Kalkhydrats unter N ₂ /H ₂ O- sowie CO ₂ -/H ₂ O -Atmosphären.	30
Abbildung 3.21: TG-Analyse von Kalkhydrat bei Aufheizen auf verschiedene Endtemperaturen unter N ₂ und 11 Vol-% CO ₂	31
Abbildung 3.22: Untersuchung der Karbonatisierung von Kalkhydrat im Erhitzungsmikroskop unter N ₂ - und CO ₂ - Atmosphäre.	32
Abbildung 3.23: REM-Aufnahmen von dehydratisiertem und karbonatisiertem Kalkhydrat.	33
Abbildung 4.1: Fließbild des Versuchsstands zur Konditionierung und Reinigung von synthetischen Rauchgasen mit wesentlichen Messgrößen.	35
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Funktion des Nafion-Befeuchters (links), Aufbau des Befeuchters und des Umwälzthermostats am Versuchsstand (rechts).	36
Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Strömungserhitzers als 3D-CAD-Skizze.	36
Abbildung 4.4: SO ₂ - und HCl-Gasflaschen im Versuchsbetrieb mit Druckminderern und Spüleinrichtungen (links), Schadgas-MFC vor (ungedämmtem) Wirbelschichtreaktor (rechts).	37
Abbildung 4.5: Partikel- und Strömungssimulation der gewählten und gefertigten Reaktorgeometrie.	39
Abbildung 4.6: Filtergehäuse CAD-Zeichnung (links), mit eingesetztem Filterschlauch bei Montage (Mitte), PTFE- Filterschlauch mit Stützkorb (rechts).	40
Abbildung 4.7: Screenshot der Benutzeroberfläche der entwickelten Anlagensoftware.	41
Abbildung 4.8: Beispielhafter Versuchsablauf: eingestellte und gemessene SO ₂ -Konzentrationen vor und nach Kalkzugabe zum Zeitpunkt t ₀	43

Abbildung 4.9: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur.	46
Abbildung 4.10: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur.	47
Abbildung 4.11: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur.	47
Abbildung 4.12: Durchbruchskurven für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur.	48
Abbildung 4.13: Calciumumsätze und -umsatzraten für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur.	48
Abbildung 4.14: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C für verschiedene Kalkhydrate.	49
Abbildung 4.15: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C für verschiedene Kalkhydrate.	50
Abbildung 4.16: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C für verschiedene Kalkhydrate. ..	50
Abbildung 4.17: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ bei 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.	51
Abbildung 4.18: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ bei 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.	51
Abbildung 4.19: Durchbruchskurven für die Abscheidung von HCl bei 200 °C und 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.	52
Abbildung 4.20: Calciumumsätze für die Abscheidung von HCl bei 200 °C und 400 °C unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.	52
Abbildung 4.21: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C und 400 °C unter Variation der SO ₂ - Rohgaskonzentration.	53
Abbildung 4.22: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C und 400 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.	54
Abbildung 4.23: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C und 400 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.	54
Abbildung 4.24: Durchbruchskurven für die Abscheidung von HCl bei 200 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.	55
Abbildung 4.25: Calciumumsätze für die Abscheidung von HCl bei 200 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.	56
Abbildung 4.26: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von HCl bei 200 °C unter Variation der Rohgaskonzentration.	56
Abbildung 4.27: Durchbruchskurven für die gemeinsame und separate Abscheidung von SO ₂ und HCl bei 200 °C.	57
Abbildung 4.28: Calciumumsätze für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO ₂ und HCl bei 200 °C. .	58
Abbildung 4.29: Calciumumsatzraten für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO ₂ und HCl bei 200 °C.	58
Abbildung 4.30: Durchbruchskurven für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO ₂ und HCl bei 400 °C.	59
Abbildung 4.31: Calciumumsätze für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO ₂ und HCl bei 400 °C. .	59
Abbildung 4.32: Calciumumsatzraten für die gleichzeitige und alleinige Abscheidung von SO ₂ und HCl bei 400 °C.	59
Abbildung 4.33: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der H ₂ O- Konzentration.	61
Abbildung 4.34: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der H ₂ O- Konzentration.	62
Abbildung 4.35: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der H ₂ O- Konzentration.	62

Abbildung 4.36: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der CO ₂ -Konzentration.....	63
Abbildung 4.37: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der CO ₂ -Konzentration.....	64
Abbildung 4.38: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der CO ₂ -Konzentration.....	64
Abbildung 4.39: TG-Analyse der Reststoffe unter N ₂ für die Abscheidung von SO ₂ in 11 Vol-% CO ₂ -Atmosphäre.	65
Abbildung 4.40: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ bei 400 °C unter Variation der CO ₂ - und H ₂ O-Konzentration.....	66
Abbildung 4.41: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ bei 400 °C unter Variation der CO ₂ - und H ₂ O-Konzentration.....	66
Abbildung 4.42: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ bei 400 °C unter Variation der CO ₂ - und H ₂ O-Konzentration.....	67
Abbildung 4.43: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C und 400 °C sowie 0 und 11 Vol-% CO ₂ unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats.	67
Abbildung 4.44: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C und 400 °C sowie 0 und 11 Vol-% CO ₂ für verschiedene Kalkhydrate.	68
Abbildung 4.45: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ bei 200 °C und 400 °C sowie 0 und 11 Vol-% CO ₂ für verschiedene Kalkhydrate.	68
Abbildung 4.46: Durchbruchskurven für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur und der CO ₂ -Konzentration.....	69
Abbildung 4.47: Calciumumsätze für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur und der CO ₂ -Konzentration.....	70
Abbildung 4.48: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von HCl unter Variation der Temperatur und der CO ₂ -Konzentration.....	70
Abbildung 4.49: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der NO-Konzentration.....	72
Abbildung 4.50: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der NO-Konzentration.....	73
Abbildung 4.51: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der NO-Konzentration.....	73
Abbildung 4.52: Durchbruchskurven für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der Zugabe von Flugstaub (FS).	75
Abbildung 4.53: Calciumumsätze für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der Zugabe von Flugstaub (FS).	76
Abbildung 4.54: Calciumumsatzraten für die Abscheidung von SO ₂ unter Variation der Temperatur und der Zugabe von Flugstaub (FS).	76
Abbildung 5.1: Schema des Kessel 2 und der angeschlossenen Rauchgasreinigungslinie 4 der MKVA Krefeld. ..	78
Abbildung 5.2: Fließbild des Versuchsstands zur Durchführung kontinuierlicher Versuche in der MKVA Krefeld.	80
Abbildung 5.3: Geöffneter Gewindeflansch mit Blick in den Kessel (links), angeschlossene Gasleitung mit Begleitheizung vom Kessel zum Flugstromreaktor (rechts).	80
Abbildung 5.4: Feststoffdosierer mit Wasserkühlung: Auf T-Stück vor Reaktor installiert (links), Krähwerk im Vorlagebehälter (mittig), freigestellte Abbildung (rechts).	81

Abbildung 5.5: Flugstromreaktor gedämmt und installiert an der MKVA Krefeld (oben), als CAD-Zeichnung (unten).....	82
Abbildung 5.6: Dem Reaktor nachgeschaltete Gaskühlung und Entnahmesonde für die Gasmessung.	83
Abbildung 5.7: Gewebefilter, Volumenstrommessung und Gaskühlung/Kondensator (links), Saugzug und Leitung zur Rückführung der Rauchgase in den Kessel 2 (rechts).....	83
Abbildung 5.8: Mittlere Reaktortemperaturen über alle Versuche gegenüber den Solltemperaturen.	86
Abbildung 5.9: Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen der Sauer gases HCl, SO ₂ und HF während der Versuche in der MKVA Krefeld.	88
Abbildung 5.10: Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen der Hauptkomponenten O ₂ , H ₂ O und CO ₂ während der Versuche in der MKVA Krefeld.	89
Abbildung 5.11: Durchschnittliche Rohgaskonzentrationen der Schad gases NO _x , NH ₃ und CO während der Versuche in der MKVA Krefeld.	90
Abbildung 5.12: Absolute und relative HCl-Abscheidung in den Versuchen in der MKVA Krefeld.	91
Abbildung 5.13: Absolute und relative SO ₂ -Abscheidung in den Versuchen in der MKVA Krefeld.	91
Abbildung 5.14: Absolute HCl- und SO ₂ -Abscheidung in den Versuchen in der MKVA Krefeld.	92
Abbildung 5.15: Stöchiometrische Faktoren und Calciumumsätze in den Versuchen in der MKVA Krefeld.	92
Abbildung 5.16: Abscheidung von HCl und SO ₂ unter Variation der Versuchstemperatur in der MKVA Krefeld.	93
Abbildung 5.17: Stöchiometrische Faktoren und Calciumumsätze in Abhängigkeit der Temperatur in der MKVA Krefeld.	93
Abbildung 5.18: HCl- und SO ₂ -Abscheidung unter Variation des eingesetzten Kalkhydrats in der MKVA Krefeld.	94
Abbildung 5.19: Stöchiometrische Faktoren und Calciumumsätze in Abhängigkeit des eingesetzten Kalkhydrats in der MKVA Krefeld.	95
Abbildung 5.20: HCl- und SO ₂ -Abscheidung in Abhängigkeit der stöchiometrischen Faktoren in der MKVA Krefeld.	96
Abbildung 6.1: Schema des EBS-Kraftwerks Weener.	97
Abbildung 6.2: Rauchgasreinigung des EBS-Kraftwerks Weener.	99
Abbildung 6.3: Ausschnitt aus technischer Zeichnung des oberen Teils des Economizers im Kraftwerk Weener.	101
Abbildung 6.4: Ausschnitt aus technischer Zeichnung des unteren Teils des Economizers und des Umlenkreaktors der Stufe 2 der Rauchgasreinigung im Kraftwerk Weener.	102
Abbildung 6.5: Ausschnitt aus technischer Zeichnung der Stufe 2 der Rauchgasreinigung (Stufe 3 baugleich).	104
Abbildung 6.6: Verfahrensfließbild der Rauchgasreinigungsanlage in Weener mit Art und Position der verwendeten Messgrößen.	105
Abbildung 6.7: Analysator Födisch MCA10-HWIR (links), Position der Entnahmesonde (rechts) zur Messung der Zusammensetzung des Rohgases an Position Gas 1.1.1.	106
Abbildung 6.8: Position der Eco-Gasmessung (Gas 1.3.1) zwischen Austritt Economizer und Stufe 2 der Rauchgasreinigung.	107
Abbildung 6.9: Partikelgitternetzsonde vor (links) und nach Probenahme (rechts).	108
Abbildung 6.10: Probenahmestelle SS 1.3.1 zur Entnahme von Feststoff unterhalb des Economizers (links), im Betrieb freigelegte, leere Schnecke (rechts).	109
Abbildung 6.11: Probenahmestelle SS 3.4.1 unterhalb Filter 2 zur Entnahme von im Filter 2 abgeschiedenem Feststoff (links), genutzter Probenehmer (rechts).	109
Abbildung 6.12: Massenbilanz der dreistufigen Rauchgasreinigung des Kraftwerks Weener.	111

Abbildung 6.13: Dampfmassenstrom und Feuerraumtemperatur über die gesamte Messzeit im EBS-Kraftwerk Weener.....	114
Abbildung 6.14: Temperaturverlauf über die Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.....	115
Abbildung 6.15: Rohgaskonzentrationen der Hauptkomponenten O ₂ , H ₂ O und CO ₂ während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.....	115
Abbildung 6.16: Rohgaskonzentrationen der Schadgase NO _x , CO und NH ₃ während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.....	116
Abbildung 6.17: Rohgaskonzentrationen der Sauergase HCl, SO ₂ und HF während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.....	117
Abbildung 6.18: HCl-Konzentrationen über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener (Tag 1-22).....	117
Abbildung 6.19: Relative HCl-Abscheidung über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.....	118
Abbildung 6.20: SO ₂ -Konzentrationen über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener (Tag 1-22).....	119
Abbildung 6.21: Relative SO ₂ -Abscheidung über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.....	120
Abbildung 6.22: Anteil der Gesamtabcheidung von HCl und SO ₂ über die Stufen der Rauchgasreinigung während der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.....	120
Abbildung 6.23: Stöchiometrische Faktoren für die gesamte sowie für die drei Stufen der Rauchgasreinigungsanlage im EBS-Kraftwerk Weener während der Messkampagne (*: Faktor Filter 1 basiert auf th. Sorbensbedarf).	121

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Physikalische und chemische Eigenschaften der Kalkhydrate.....	14
Tabelle 4.1: Auslegungswerte für die Konditionierung der synthetischen Rauchgase.	37
Tabelle 4.2: Messbereiche sowie theoretische und gemessene Abweichungen des SICK MCS100E.	41
Tabelle 5.1: Übersicht wesentlicher Betriebsparameter nach Temperatur und eingesetztem Kalkhydrat.	87
Tabelle 6.1: Relevante Massenströme zur Bilanzierung der Rauchgasreinigungsanlage des Kraftwerks Weener.	111
Tabelle 6.2: Ermittlung der Teilmassenströme in der Rauchgasreinigungsanlage des Kraftwerks Weener.	112
Tabelle 6.3: Zeitplan der Messkampagne – Regelbetrieb (grün), Störung (gelb), Ausfall (rot).	113
Tabelle 6.4: Übersicht der analysierten Reststoffproben im Rahmen der Messkampagne im EBS-Kraftwerk Weener.	123
Tabelle 6.5: Ergebnis der nasschemischen Analytik der Reststoffproben im Rahmen der Messkampagne im EBS- Kraftwerk Weener.	123
Tabelle 9.1: Ergebnistransfer in die Wirtschaft (während der Laufzeit).	130
Tabelle 9.2: Ergebnistransfer in die Wirtschaft (nach der Laufzeit).	130

Literaturverzeichnis

- [1] Karpf, R.; Krüger, T.; Conrad, Y.: Konzepte der Abgasreinigungsverfahren. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 10. Neuruppin: TK Verlag, 2013, S. 537–557
- [2] Schultes, M.: Abgasreinigung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996 - ISBN: 978-3-642-62112-3.
- [3] Beckmann, M.; Karpf, R.; Dütge, V.; Wen, T.: Vergleichende ökonomische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Abgasreinigung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 8. Neuruppin: TK Verlag, 2011, S. 584–628
- [4] Quicker, P.; Rotheut, M.; Athmann, U.; Schulten, M.: Abgasreinigung mit Natriumhydrogencarbonat. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 10. Neuruppin: TK Verlag, 2013, S. 615–652
- [5] VDI-Richtlinie 3460 Blatt 1. Anmeldung: Februar 2014. Emissionsminderung - Thermische Abfallbehandlung - Grundlagen
- [6] Matsushima, N.; Li, Y.; Nishioka, M.; Sadakata, M.; Qi, H.; Xu, X.: Novel dry-desulfurization process using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /fly ash sorbent in a circulating fluidized bed. In: Environmental science & technology. 38. Jg., 2004, Nr. 24, S. 6867–6874
- [7] Fernández, I.; Garea, A.; Irabien, J. A.: SO_2 reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at medium temperatures (300–425°C). In: Chemical Engineering Science. 53. Jg., 1998, Nr. 10, S. 1869–1881
- [8] Fernández, I.; Garea, A.; Angel, I.: Flue-gas desulfurization at medium temperatures. Kinetic model validation from thermogravimetric data. In: Fuel. 77. Jg., 1998, Nr. 7, S. 749–755
- [9] Oates, J.: Lime and Limestone: Wiley, 1998 - ISBN: 9783527295272.
- [10] Ghosh-Dastidar, A.; Mahuli, S. K.; Agnihotri, R.; Fan, L.-S.: Investigation of High-Reactivity Calcium Carbonate Sorbent for Enhanced SO_2 Capture. In: Industrial & Engineering Chemistry Research. 35. Jg., 1996, Nr. 2, S. 598–606
- [11] Li, Y.; Loh, B. C.; Matsushima, N.; Nishioka, M.; Sadakata, M.: Chain Reaction Mechanism by NO_x in SO_2 Removal Process. In: Energy & Fuels. 16. Jg., 2002, Nr. 1, S. 155–160
- [12] Pacher, C.; Weber-Blaschke, G.; Mocker, M.; Quicker, P.; Faulstich, M.; Dimaczek, G.: Vergleichende ökologische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Rauchgasreinigung. TU München; ATZ Entwicklungszentrum, Juli 2009
- [13] VDI-Richtlinie 3928. Anmeldung: Januar 2017. Abgasreinigung durch Chemisorption
- [14] VDI-Richtlinie 3927 Blatt 2. Anmeldung: 2015-05-00. Abgasreinigung - Minderung von anorganischen und organischen Spurenstoffen in Abgasen von Verbrennungsprozessen (Rauchgasen)

- [15] Löschau, M.: Reinigung von Abgasen. Unter besonderer Berücksichtigung der thermischen Abfallbehandlung. Neuruppin: TK, 2014 - ISBN: 978-3-944310-13-8.
- [16] Frey, R.: Umbau der Abgasreinigung KVA Horgen. Horgen, 13.09.2016
- [17] Naffin, B.: Einflüsse von Gaszusammensetzung und Temperatur auf das Durchströmungsverhalten von Kalkfilterschichten und die Schwefeldioxidabscheidung. Dissertation. Dortmund, 1998
- [18] Margraf, R.: Bewertung trockener und quasitrockener Sorptionsverfahren anhand von Praxisbeispielen aus dem Anwendungsbereich Verbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 10. Neuruppin: TK Verlag, 2013, S. 703–724
- [19] Sindram, M. und Walter, D.: Rohgasmessungen zur Steuerung und Optimierung von Abgasreinigungsprozessen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall. Neuruppin: TK Verlag, 2014, S. 326–351
- [20] Mehlmann, M.: Untersuchung der Effektivität von Kalkprodukten für die trockene Rauchgasreinigung. Dissertation, 1988
- [21] Schladör, C.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen an einer trockenen Entschwefelungsanlage für Schiffsabgase. Dissertation, 2013
- [22] Oguz, H.; Schmitt, R.; Weisweiler, W.: Modellbetrachtungen zur Sorption von SO₂ an CaO unter Verwendung eines CO₂, NO_x und H₂O enthaltenden Rauchgases. In: Chemie Ingenieur Technik. 63. Jg., 1991, Nr. 4, S. 373–376
- [23] Seidler, T.: Minderung rohmaterialbedingter SO₂-Emissionen in der Zementindustrie. Dissertation, 2005
- [24] Hünlich, T.: Sorptionskinetik von SO₂ aus Verbrennungsgasen bei niedrigen Temperaturen. Dissertation. Clausthal-Zellerfeld, 1986
- [25] Garea, A.; Fernández, I.; Viguri, J. R.; Ortiz, M. I.; Fernández, J.; Renedo, M. J.; Irabien, J. A.: Fly-ash/calcium hydroxide mixtures for SO₂ removal. Structural properties and maximum yield. In: Chemical Engineering Journal. 66. Jg., 1997, Nr. 3, S. 171–179
- [26] Shi, L. und Xu, X.: Study of the effect of fly ash on desulfurization by lime. In: Fuel. 80. Jg., 2001, Nr. 13, S. 1969–1973
- [27] Yamamoto, M.; Komaki, S.; Nakajima, D.; Matsushima, N.; Liu, D.; Nishioka, M.; Sadakata, M.: Enhancement of Ca(OH)₂ /Fly Ash Sorbent for the Dry-Desulfurization Process. In: Energy & Fuels. 20. Jg., 2006, Nr. 5, S. 1901–1905
- [28] DIN EN 459-1. Anmeldung: 2015-07-00. Baukalk - Teil 1: Begriffe, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 459-1:2015
- [29] DIN EN 459-2. Anmeldung: 2010-12-00. Baukalk - Teil 2: Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 459-2:2010

- [30] Birnbaum, L.; Richers, U.; Köppel, W.: Untersuchung der physikalisch / chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen (MVA). Forschungszentrum Karlsruhe. Karlsruhe, 1996 (FZKA 5693)
- [31] Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg: Informationsportal Abfallbewertung. URL: <https://www.abfallbewertung.org/ipa.php> [Stand: 17.11.2020]
- [32] Hesse Instruments: Abbildung des Erhitzungsmikroskops EM201. URL: <https://www.hesse-instruments.de/produkte.html> [Stand: 14.11.2020]
- [33] Schulte, A.: Direktentschwefelung in Oxyfuel-Prozessen. Dissertation. Aachen, 2014
- [34] Gäng, P.: Die kombinierte Abscheidung von Stäuben und Gasen mit Abreinigungsfiltern bei hohen Temperaturen. Dissertation, 1990
- [35] Klingspor, J.; Karlsson, H. T.; Bjerle, I.: A Kinetic Study Of The Dry SO₂-Limestone Reaction At Low Temperature. In: Chemical Engineering Communications. 22. Jg., 1982, Nr. 1-2, S. 81–103
- [36] Leubner, H.: Die simultane Abscheidung von Stäuben und sauren Gasen (HCl, SO₂) aus Abgasströmen durch Precoatfiltration bei 150-300 °C. Dissertation. Cottbus, 2004
- [37] Ghardashkhani, S. und Cooper, D. A.: A thermogravimetric study of the reaction between sulfur dioxide and calcium oxide. In: Thermochimica Acta. 161. Jg., 1990, Nr. 2, S. 327–337
- [38] Schmitt, R.: Simultane trockene Schwefeldioxidsorption und katalytische Stickoxid-Reduktion in einem Wirbelschichtreaktor. Dissertation, 1990
- [39] Chisholm, P. N. und Rochelle, G. T.: Absorption of HCl and SO₂ from Humidified Flue Gas with Calcium Silicate Solids. In: Industrial & Engineering Chemistry Research. 39. Jg., 2000, Nr. 4, S. 1048–1060
- [40] Nelli, C. H. und Rochelle, G. T.: Simultaneous sulfur dioxide and nitrogen dioxide removal by calcium hydroxide and calcium silicate solids. In: Journal of the Air & Waste Management Association. 48. Jg., 1998, Nr. 9, S. 819–828
- [41] Xiao, X.; Xiong, S.; Shi, Y.; Shan, W.; Yang, S.: Effect of H₂O and SO₂ on the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ Over Ce/TiO₂ Catalyst: Mechanism and Kinetic Study. In: The Journal of Physical Chemistry C. 120. Jg., 2016, Nr. 2, S. 1066–1076
- [42] Zhang, L.; Li, L.; Cao, Y.; Yao, X.; Ge, C.; Gao, F.; Deng, Y.; Tang, C.; Dong, L.: Getting insight into the influence of SO₂ on TiO₂/CeO₂ for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. In: Applied Catalysis B: Environmental. 165. Jg., 2015, S. 589–598
- [43] Bai, H.; Biswas, P.; Keener, T. C.: SO₂ Removal by NH₃ Gas Injection: Effects of Temperature and Moisture Content. In: Industrial & Engineering Chemistry Research. 33. Jg., 1994, Nr. 5, S. 1231–1236
- [44] Dong, R.; Lu, H.; Yu, Y.; Zhang, Z.: A feasible process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x in the cement industry by NH₃ scrubbing. In: Applied Energy. 97. Jg., 2012, S. 185–191

- [45] Slaughter, D. M.; Chen, S. L.; Seeker, W. R.; Pershing, D. W.; Kirchgessner, D. A.: Increased SO₂ removal with the addition of alkali metals and chromium to calcium-based sorbents. In: Symposium (International) on Combustion. 22. Jg., 1989, Nr. 1, S. 1155–1164
- [46] Bardakci, T.: The effect of sodium chloride on the surface area of calcined limestone. part 1. In: Thermochemica Acta. 106. Jg., 1986, S. 35–42
- [47] Peukert, W.: Die kombinierte Abscheidung von Partikeln und Gasen in Schütttschichtfiltern. Dissertation. Karlsruhe, 1990
- [48] Stein, R.: Trockene Schwefeldioxid-Sorption mit Dolomit, Dolomitkalk und Dolomitkalkhydrat im Wirbelschicht-Reaktor. Dissertation. Karlsruhe, 1988
- [49] Beckmann, M.; Spiegel, W.; Hammerschmidt, S.; Köhler, M.; Kaiser, M.: Weiterentwicklung der Methode der PartikelGitterNetzSonde (PGNS) für den Einsatz im vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich bei Abgasreinigungsverfahren - Phase II, August 2020