

Rauchgasentschwefelung mit Kalk

Dr.-Ing. M. Mehlmann, Köln

Dipl.-Ing. N. Peschen, Köln

1. Einleitung

Die Luftverschmutzung in den neuen Bundesländern wird hauptsächlich durch die energiewirtschaftlichen Anlagen verursacht. Nach der deutschen Einheit sind mit der in das Umweltrahmengesetz integrierten Bundesimmissionsschutzgesetzgebung auch die juristischen Voraussetzungen geschaffen, die Umweltbelastungen im Osten Deutschlands deutlich zu senken.

Die neuen Bundesländer gehören zu den führenden Luftverschmutzern im europäischen Raum. Dies liegt vor allem an dem Einsatz fester Brennstoffe für die Energiebedarfsdeckung ohne nachgeschaltete Abgasreinigungsanlagen.

Bei den Energieerzeugungsanlagen dominiert als Luftschadstoff Schwefeldioxid. Es folgen Stickoxide und Stäube.

Es befinden sich 1950 Dampfkessel (1) mit einer durchschnittlichen Leistung von 53,2 MW, die ab 1. Juli 1996 in den neuen Bundesländern die Anforderungen der Großfeuerungsanlagenverordnung erfüllen müssen.

Ziel wird es sein, bis 1997 die Emission an

- SO₂ um etwa 3 Mio t / (- 60 %)
- Staub um etwa 0,7 Mio t / (- 30 %)
- NO_x um etwa 0,1 Mio t / (- 14 %)

zu senken.

Neben dem Einbau moderner Umweltschutztechnologien in den Kraftwerken sind andere technologische Maßnahmen zur Erhöhung der Effizienz der Dampfkessel, wie z.B. Einsatz anderer Brennstoffe und Erhöhung der Wirkungsgrade von Nöten.

Bei der Rauchgasentschwefelung kann auf die mittlerweile vieler Orts gemachten Erfahrungen aus Westdeutschland zurückgegriffen werden, wobei der Anteil von Verfahren auf Kalkbasis mit über 95 % der installierten Anlagenkapazität, wie die Abb. 1 zeigt, überwiegt (2).

Mit 86 % haben Kalk/Kalksteinwaschverfahren bei Großfeuerungsanlagen die größte Anwendung und Akzeptanz. Der Vorteil dieser Verfahren liegt vor allem in der Herstellung wiederverwertbarer Gipse als Endprodukt. Naßverfahren auf Kalkbasis haben sich in Westdeutschland aufgrund folgender Vorteile durchgesetzt:

- hoher Entschwefelungsgrad
- große Betriebserfahrungen und Referenzen
- hohe Verfügbarkeit
- gute Versorgung mit Kalkprodukten
- Verwertung des anfallenden Gipses.

Für kleinere Kraftwerkseinheiten haben aber auch Trocken- und Halbtrockenverfahren ihren Anwenderkreis gefunden.

Nachfolgend soll aus der Sicht der Kalkindustrie die für die unterschiedlichen Verfahren optimalen Kalkprodukte dargestellt werden.

2. Kalkprodukte, Vorkommen, Eigenschaften, DIN-Normen

Kalkstein ist in Deutschland in verschiedenen Erdzeitaltern überwiegend biogen, d.h. aus den Schalen und Skeletten im Meer lebender Organismen oder chemisch durch den Abbau lokal übersättigter Lösungen entstanden. Durch die günstige Verteilung der Lagerstätten können alle Anwender in

Deutschland schnell und preiswert mit Kalkprodukten beliefert werden. Zur Erzeugung der unterschiedlichen Kalkprodukte werden folgende Verfahrensstufen unterschieden:

- Gewinnung, Aufbereitung und Veredlung des Rohsteins
- Herstellung und Veredlung des Branntkalkes
- Herstellung des Kalkhydrates.

Für die Abgasreinigung zur Entschwefelung in Kraftwerken wird Branntkalk (CaO), Kalkhydrat (Ca(OH)_2) sowie Kalksteinmehl (CaCO_3) eingesetzt.

Die Anforderungen an die Qualität der Kalkprodukte sind je nach Anwendungsbereich sehr unterschiedlich. Die unterschiedlichen Qualitätsanforderungen sind zum Teil in Normen, in vielen Fällen aber auch in den Lieferbedingungen zwischen dem Hersteller und dem Verbraucher verankert (z.B. bei Kalksteinmehlen). Die grundlegenden Anforderungen und die Begriffe der gebrannten und hydratisierten Kalkarten sind in der ältesten Kalknorm, der Norm DIN 1060 "Baukalk", festgelegt.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften unterscheidet man die folgenden Baukalkarten mit der Zunahme der Nebenbestandteile des Ausgangskalksteins:

- | | | |
|---------------------------|---|--|
| a) Weißkalk (Dolomitkalk) | ↓ | Zunahme an
SiO_2 und Al_2O_3 , Fe_2O_3 |
| b) Wasserkalk | | |
| c) Hydraulischer Kalk | | |
| d) Hochhydraulischer Kalk | | |

Für den Einsatz in der Abgasreinigung kommen nur die unter den Punkten a) und b) aufgeführten Kalke in Frage.

Unter Weißkalk versteht man einen aus möglichst reinen kohlen-sauren Kalk (CaCO_3) durch Brennen unterhalb der Sintergrenze hergestellten Branntkalk. Als Dolomitkalk bezeichnet man einen aus dolomitischem Kalkstein ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) gewonnenen Kalk. Wasserkalk wird aus mergeligem Kalkstein durch Brennen unterhalb der Sintergrenze hergestellt. Die entsprechenden

Kalkhydrate werden durch Löschen, d.h. durch die exotherme Reaktion des Branntkalkes mit Wasser gezielt hergestellt. Dabei geht das im Branntkalk enthaltene CaO in sehr feinteiliges Kalkhydrat (Ca(OH)_2) über.

Die wichtigsten Anforderungen, die sich aus der Baukalknorm für den Anwendungsbereich der Rauchgasreinigung ergeben, sind:

- der Mindest-CaO-Gehalt und die Begrenzung des MgO-, CO_2 -, SO_3 -Gehaltes,
- die Kornfeinheit (Sieb 0,63 mm und Sieb 0,1 mm),
- die Reaktionsfähigkeit (Naßlöschkurve).

3. Anforderungen und Herstellung von Kalkprodukten für die Abgasreinigung

Kalkprodukte (CaCO_3 , CaO, Ca(OH)_2) sind basische Sorbenzien, die für die unterschiedlichen Rauchgasreinigungsverfahren genutzt werden können. Grundsätzlich basieren alle Rauchgasreinigungsverfahren mit Kalk als Additiv auf zwei Grundreaktionen:

- a) Neutralisation beim Naß- und Quasi-Trockenverfahren
- b) Absorption beim Quasi-Trocken- bzw. Trockenverfahren.

Zur Verringerung der Reaktionszeiten, Reaktionsmittel und Abstoffmengen kommt der Feinteiligkeit der Kalkadditive sowie ihrer chemischen Zusammensetzung besondere Bedeutung zu.

Die vorgenannten Eigenschaften der Kalkprodukte werden zwar durch die Art des Kalkvorkommens beeinflusst, sind aber in weiten Grenzen technisch beeinflussbar (3). Möglichkeiten der Beeinflussung sind:

- Sortierung des Ausgangsmaterials
- Art des Brennaggregats und Brennbetriebes
- Auswahl und Betrieb der Mahlanlagen
- Auswahl und Betrieb der Löschanlagen.

4. Rauchgasentschwefelungsverfahren

4.1 Entschwefelung nach dem Naßwaschverfahren

Bei dieser Verfahrenstechnik wird das Rauchgas vor Eintritt in den Wäscher in einem regenerativen Gasvorwärmer (Regavo) auf 80 bis 90 °C abgekühlt. Durch Kontakt mit der kalkhydrat- bzw. kalksteinmehlhaltigen Waschlösung werden die sauren Schadgase, HF, HCl und SO₂, ausgewaschen. Das abgekühlte Rauchgas verläßt den Wasserturm, wird wiederum über den Regavo geführt und verläßt mit einer Temperatur > 72 °C den Kamin. Bei der Aufbereitung der Endprodukte fallen wiederverwertbarer Gips und noch aufzubereitendes Abwasser an.

4.2 Halbtrockenverfahren/Trockenverfahren

Das besondere Merkmal von Trocken/Halbtrockenverfahren ist, daß die Temperatur während des Reaktionsprozesses nur soweit verändert wird, daß sie nach Austritt aus der Entschwefelungsanlage in jedem Fall über dem Wasserdampftaupunkt bleibt. Für die Verfahren wird Kalkhydrat entweder trocken oder als Kalkmilch eingesetzt. Die trockenen Reaktionsprodukte werden anschließend auf Elektro- oder Gewebefilter abgeschieden. Durch Einsatz flächenaktiver Kalkhydrate (4,5) oder feindisperser Kalkhydratsuspensionen können die SO₂-Abscheideleistungen des Verfahrens entscheidend verbessern. Die bei diesem Verfahren anfallenden Reststoffe können bislang noch nicht in technischen Kreisläufen wiederverwendet werden.

4.3 Trockenadditivverfahren

Beim Trockenadditivverfahren wird das Kalkadditiv entweder zusammen mit der Kohle in den Brennraum oder alleine in den Verbrennungsraum eingebracht. Im Rahmen eines vom BMWI geförderten Forschungsvorhabens wurde das Verfahren der trockenen Abgasreinigung näher untersucht (6). Die erforderliche 60 %-ige Entschwefelung der Abgase kann bei Verwendung von Kalkhydraten mit Ca/S-Verhältnissen von 1 : 1,5 und bei Kalksteinmehlen

mit Ca/S-Verhältnissen von 1 : 2,5 erreicht werden.

In einem beheizten Rohrreaktor wurden Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Im Temperaturbereich von 850 bis 1150 °C ist eine wirksame Entschwefelung im Reaktor je nach Additiv innerhalb einer Verweilzeit von 0,2 bis 0,5 sec. möglich. Diese Verweilzeit liegt somit deutlich unterhalb der in technischen Kesseln anzutreffenden Verweilzeiten der Additive, die bis zu 5 sec. betragen. Eine Kostenbetrachtung zeigt, daß bei der Wahl des Additivs vornehmlich Kosten für die Abstoffdeponierung in die Kalkulation eingeht. Aus der Modellrechnung wird deutlich, daß die Behandlung, Verwertung oder die Entsorgung der Abstoffe entscheidend die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinflusst. Nachstehend wird eine Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt.

Als Grundlage wurden folgende Kesseldata angenommen:

Kesselleistung (thermisch): 50 MW

Kohle

Steinkohle (1 % S, 6 % Asche)

Betriebsstunden: 4000

Kohleverbrauch: 24000 t/a = 240 t S/a

60 %-ige Abscheidung mit Klakhydrat: Ca/S-Verhältnis 1,5

60 %-ige Abscheidung mit Kalkstienmehl: Ca/S-Verhältnis 2,5

Hieraus errechnet sich der in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 angegebene Additivverbrauch und der daraus resultierende Abstoffanteil. Es wird ersichtlich, daß aufgrund des niedrigeren Ca/S-Verhältnisses und der geringen Abstoffmenge die Betriebskosten für beide Additivarten in etwa gleich sind. Da in Zukunft mit höheren Entschwefelungsraten gerechnet werden muß, sollte die Anlage so ausgerüstet werden, daß beide Additivsorten bevorratet und dosiert werden können.

Tabelle 1: Kalkverbrauch, Additivkosten

Randparameter	Kalkhydrat	Kalksteinmehl
Additivverbrauch (t/a)	830	1880
Additivkosten (DM/t) einschließlich 100 km Fracht	160,--	60,--
Additivkosten (DM/a)	133000,--	113000,--

Tabelle 2: Abstoffmenge, Deponie- und Gesamtkosten

Randparameter	Direktentschwefelung mit	
	Kalk- hydrat	Kalk- steinmehl
Asche (t/a)	1440	1440
Gips (t/a)	612	612
Rest-CaO (t/a)	376	800
Deponierprodukt (Asche + Reaktionsprodukte (t/a)	2428	2852
Deponiekosten einschl. Fracht (50,-- DM/t)	121400	142600
Gesamtkosten (DM/a) (Deponie + Additive)	254400	255600

5. Zusammenfassung

Bei der Rauchgasentschwefelung in Westdeutschland haben Verfahren auf Kalkbasis mit über 96 % den größten Marktanteil.

In Großfeuerungsanlagen werden die SO₂-haltigen Abgase gewaschen und zu Gips umgewandelt, der in der Baustoff- und Zementindustrie wiederverwertet wird.

Die Endprodukte des Sprühsorptions- und Trockenadditivverfahren sind zur Zeit noch kaum zu verwerten. Hier kann der noch verbleibende Kalkanteil für puzzolane Reaktionen genutzt werden und so Möglichkeiten einer unter-

geordneten Verwertung eröffnen.

Die Kalkindustrie kann aufgrund langjähriger praktischer Erfahrung und eigener Untersuchungen den Betreibern optimale Kalkprodukte für alle Entschwefelungsverfahren zur Verfügung stellen.

Literatur:

- (1) Voigtländer, P. Stand der Emissionen aus DDR-Kraftwerken
- SO_2 , NO_x , Staub, Abwasser, Reststoffe -
Vortrag anlässlich des VGB-Seminars
"Rauchgasreinigung und Reststoffentsorgung in
Kraftwerken, Industrie- und Heizkraftwerken" am
29. und 30. November 1990 in Cottbus
- (2) Hildebrand, M. Stand der Rauchgasreinigung in den westlichen
Ländern der Bundesrepublik Deutschland
Vortrag anlässlich des VGB-Seminars
"Rauchgasreinigung und Reststoffentsorgung in
Kraftwerken, Industrie- und Heizkraftwerken" am
29. und 30. November 1990 in Cottbus
- (3) Oppermann, B.; Produkte der Kalkindustrie für den Umwelt-
Mehlmann, M.; schutz. Vortrag anlässlich des
Peschen, N. "7. Internationalen Kalkkongresses vom 13. bis
14. September 1990 in Rom
- (4) Schmitz, F.; Trocken gelöstes Kalkhydrat mit großer Ober-
Hennecke, H.P.; fläche - Ein wirksamer Reagenz zur Bindung
Bestek, K.U.; saurer Abgasbestandteile.
Roeder, A. Zement-Kalk-Gips, 37 (1984), Nr. 10,
S. 530 - 533

- (5) Hörster, E. Bevorratung und Dosierung gebrauchsfertiger
Kalkmilch.
Vortrag anlässlich der Fachtagung
"Wasseraufbereitung" in Wülfrath, 1988
- (6) Mehlmann, M.; Kalkprodukte für die trockene Rauchgasreinigung
Peschen, N.; Brennstoff-Wärme-Kraft, 39 (1987), Nr. 11,
Jeschar, R.; S. 479/481
Schopf, N.

Köln, den 25.2.1991
Pe/ku1

Entschwefelungsverfahren und Restprodukte im EVU-Bereich



Verfahren	Leistung ¹⁾ (MW _{el})	Anteil ¹⁾ (%)	Restprodukte	Verwendungsart
a) <u>Washverfahren</u>				
Kalk-/Kalksteinwäsche	32 870	86	Gips	Weiterverwertung, teilw. Deponie
Wellmann-Lord-Verfahren	675	1,8	Gips-Asche-Gemisch	Deponie
Ammoniakwäsche	191 MW _{th}	0,2	Schwefel	Weiterverwertung
Katalytisches Desnoxvert.	94 MW _{th}	0,1	Ammoniumsulfat	Weiterverwertung
			Schwefelsäure	Weiterverwertung
b) <u>Trockenverfahren bzw. Halbtrocken</u>				
Sprühabsorption	2 250	6	Sulfit/Anhydrit, techn. Anhydrit, Sulfit/Sulfat-Gemisch	Weiterverwertung bzw. Weiterverwertung angestrebt
Direktentschwefelung, TAV, WSF	1 400	3,7	Sulfit/Sulfat, techn. Sulfat	Deponie, teilw. Weiterverwertung
			Gips-Asche-Gemisch, Stabilisat	Deponie
			Asche-Anhydrit, kalkhaltige Flugasche, Staub/Kalkhydrat	Weiterverwertung bzw. Weiterverwertung angestrebt
Quasitrockenes Verfahren	645	1,7	Sulfit/Sulfat	Weiterverwertung
Aktivkoksverfahren	237	0,6	Schwefelsäure	Weiterverwertung

1) Angaben teilweise gerundet

TAV = Trocken-Additiv-Verfahren

WSF = Wirbelschichtfeuerung

Quelle: VDEW