

Technikforum

Betriebsmittel in der Rauchgasreinigung

Grundlagen - Chemie - Anwendung - Optimierung

01. und 02. Dezember 2008, Köln

Die Abgasreinigung als Wertstoffproduzent der Zukunft?

*Dipl.-Ing. Udo Seiler, Geschäftsführender Gesellschafter Schwaben-ING Stuttgart
GmbH, Stuttgart*

***Politische Voraussetzungen,
Wertstoffe aus HCl, SO_x, NO_x und Schwermetallen,
Potentiale, Kosten und Erlöse,
dazugehörige Abgasreinigungssysteme, Fallbeispiele***

Schwaben-ING Stuttgart GmbH

Heilbronnerstraße 190 • 70191 Stuttgart

Tel.: (07 11) 89 66 – 31 41
Fax: (07 11) 89 66 – 31 50
mobil (0178) 8995 685
Ansprechpartner: Herr Udo Seiler
Durchwahl: - 31 42
e-mail: info@schwaben-ing.de

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Wertstoffe aus Anlagen zur Abgasreinigung	4
2.1.	Allgemeines	4
2.2.	Flugasche	6
2.3.	Abscheidung gasförmiger Komponenten	8
2.3.1.	HCl- Abscheidung	8
2.3.1.1.	Nasse Verfahren	8
2.3.1.2.	Adsorptionsverfahren für HCl	9
2.3.2.	SO _x -Abscheidung	10
2.3.2.1.	Trockene Verfahren	10
2.3.2.2.	Quasitrockene Verfahren	10
2.3.2.3.	Nasse Verfahren	10
2.3.2.4.	Quasitrockene Verfahren	12
2.3.2.5.	Sonstige Verfahren	12
2.3.2.6.	Adsorptionsverfahren für SO _x	12
2.3.3.	NO _x -Abscheidung	13
2.4.	Kombinierte Verfahren mit Wertstoffgewinnung	13
2.4.1.	Walther-Verfahren	13
2.4.2.	DeSONO _x -Verfahren	14
2.5.	Regenerative Verfahren	14
2.5.1.	NEUTREC-Verfahren	14
2.5.2.	Wellmann-Lord-Verfahren	15
3.	Beispielhafte Verfahrenskette mit Wertstoffherzeugung	16
4.	Resümee	19

1. Einleitung

Im Rahmen der Verschärfung der Gesetze zum Umweltschutz, zusammengefasst unter dem Bundes-Immissionsschutz-Gesetz, BImSchG, werden für die verschiedensten Prozesse, welche Auswirkungen auf die Immission haben Vorgaben gemacht. Für jeden Industriezweig wurden bestimmte Grenzwerte für Emissionen festgelegt, die aus einem Prozess der Umwelt maximal zugeführt werden dürfen. Im Rahmen dieses Vortrages werden nur die Stoffe betrachtet, welche im unbehandelten Abgas aus der Anlage anfallen und aus diesem vor Erreichen der Atmosphäre zu entfernen sind.

In Verbrennungsanlagen fallen neben der Rost- und Kesselasche Flugstäube und flüssige und/oder feste Reststoffe aus der Abgasreinigung an. Nach Inkrafttreten des KrW-/AbfG September 1994 wurde der Begriff Reststoffe durch die Formulierungen „Abfälle zur Verwertung“ bzw. „Abfälle zur Beseitigung“ ersetzt.

Mit Inbetriebnahme der GRUBE TEUTSCHENTHAL im Mai 1995 mit Entsorgungskosten von 185 DM/t Flugasche und Reaktionsprodukten aus der Rauchgasreinigung von MVA hat sich der Markt neu orientiert. Planungen für Einschmelzverfahren wurden eingestellt. Deutschland ist heute Verwertungsmonopolist in Europa für Abfälle aus der Rauchgasreinigung von MVA und SVA.

Die EU-Kommission hat das von ihr gegen Deutschland im Jahre 1998 eingeleitete Vertragsverletzungsverfahren wegen der Verwertung von Abfällen im Bergbau 2003 eingestellt. Nach der seit 24. Juli 2002 geltenden Versatzverordnung dürfen schadstoffhaltige Abfälle nur noch in Salzbergwerken genutzt werden. Enthalten Abfälle Metalle wie Zink, Blei, Kupfer, Zinn, Chrom, Nickel und Eisen, müssen diese vorrangig recycelt werden, soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist.

Als Bergversatzmaterial wurden 2005 ca. 2,2 Mio. t Abfälle verwendet. Davon sind ca. 59 % (ca. 1,3 Mio t) gefährliche Abfälle. Das entspricht ca. 7 % des Gesamtaufkommens gefährlicher Abfälle (18,5 Mio t) in Deutschland. Daneben werden Filterstäube aus MVA aus Frankreich, Dänemark, Holland, Österreich, Luxemburg, Italien, Schweiz und aus noch anderen europäischen Ländern in Deutschland verwertet. Wobei dieses Produkt bei einem weiter gefassten Verwertungsbegriff ebenfalls ein Wertstoff ist, da dieser einer stofflichen Verwertung zugeführt wird.

In diesem Vortrag sollen dem gegenüber alle Stoffe aus der Abgasreinigung betrachtet werden, die heute oder zukünftig ein Wirtschaftsgut darstellen und in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden können.

Es handelt sich hierbei im speziellen um Stoffe aus Anlage mit thermischen Prozessen, wie beispielsweise Verbrennungsanlagen für

- Hausmüll oder hausmüllähnlichem Gewerbeabfall
- Sonderabfall, Industriemüll
- Ersatzbrennstoff aus Hausmüll und/oder hausmüllähnlichem Gewerbeabfall
- Klärschlamm
- fossile Brennstoffe (Kohle, Erdöl, etc)

sowie Anlagen zur Metallgewinnung und Verarbeitung.

2. Wertstoffe aus Anlagen zur Abgasreinigung

2.1. Allgemeines

In letzten 20 Jahren wurden viele Verfahren, welche aus den Stoffen der Abgasreinigung Wertstoffe produzierten aus der Taufe gehoben und sind anschließend wieder in der Versenkung verschwunden. Manche mit großen Knall, manchmal still und leise.

Bis Mitte der 90er Jahre wurden in Deutschland beispielsweise für Flugstaub Entsorgungspreise von 400 - 600 DM/t verlangt. Das war die Zeit der Erprobung von alternativen Verfahren zur Verwertung von Flugstaub, wie beispielweise verschiedenste Einschmelzverfahren. So wurden Verfahren wie das Schwel-Brenn-Verfahren, Noell-Konversionsverfahren, Thermoselect-Verfahren und VEBA mit integrierter Einschmelzung aller Aschen zum Vermeiden oder Umwandeln, sowohl für Rostschlacken als auch für Kesselaschen und Filterstäube angeboten.

Darüber hinaus wurden spezielle Einschmelzverfahren entwickelt, um die Qualitäten aller oder ausgewählter Rückstände von anderen thermischen Anlagen zu verbessern und auf das Niveau von Schmelzgranulat zu bringen:

- Elomelt-("Redmelt")Verfahren (Einschmelzung im elektrischen Lichtbogen)
- Fosmelt-Verfahren (Einschmelzung in brennstoffbeheizter Glaswanne)
- Lusor-Verfahren (Einschmelzung in elektrisch beheizter Glaswanne)
- Ebara-Kubota-Verfahren (Einschmelzen im Schachtofen durch direkte Öl-/Gasbeheizung)
- verschiedene Plasmaofenverfahren
- CORMIN-N-Verfahren, KHD, Zyklonfeuerung mit Kohle

Heute sind all diese verfahren vom Markt in Deutschland verschwunden. Eine Ausnahme stellt das später entwickelten und ausgeführten Syncom-Verfahren der Firma Martin dar.

Tatsache ist, dass bei vielen Verfahren zur Abgasreinigung die anfallenden Stoffe verwertet werden. Im Rahmen dieser Betrachtung soll nur auf die Stoffe eingegangen werden, welche im eigentlichen Sinne Reststoffe sind. Die Gewinnung von Ruß für die Reifenindustrie, der auch ein Produkt aus der Abgasreinigung darstellt oder das Wälz-Verfahren zur Gewinnung von Zinn, Zink oder Blei aus der Abgasreinigung sollen nicht betrachtet werden, da diese Prozesse wegen des Produktes aus der Abgasreinigung betrieben werden.

Die Bestandteile aus Abgasen von Abfall- oder Klärschlammverbrennungsanlagen, fossil oder mit Biomasse gefeuerte Kraftwerke werden im Rahmen des Vortrages betrachtet, d. h. Verfahren, bei denen die Abgasreinigung das notwendige Übel in der Verfahrenskette darstellt.

Folgende Stoffe sind aus den Abgasen abzuscheiden und sollen betrachtet werden:

- Flugasche mit unterschiedlichster Zusammensetzung
- SO_x
- HCl
- NO_x

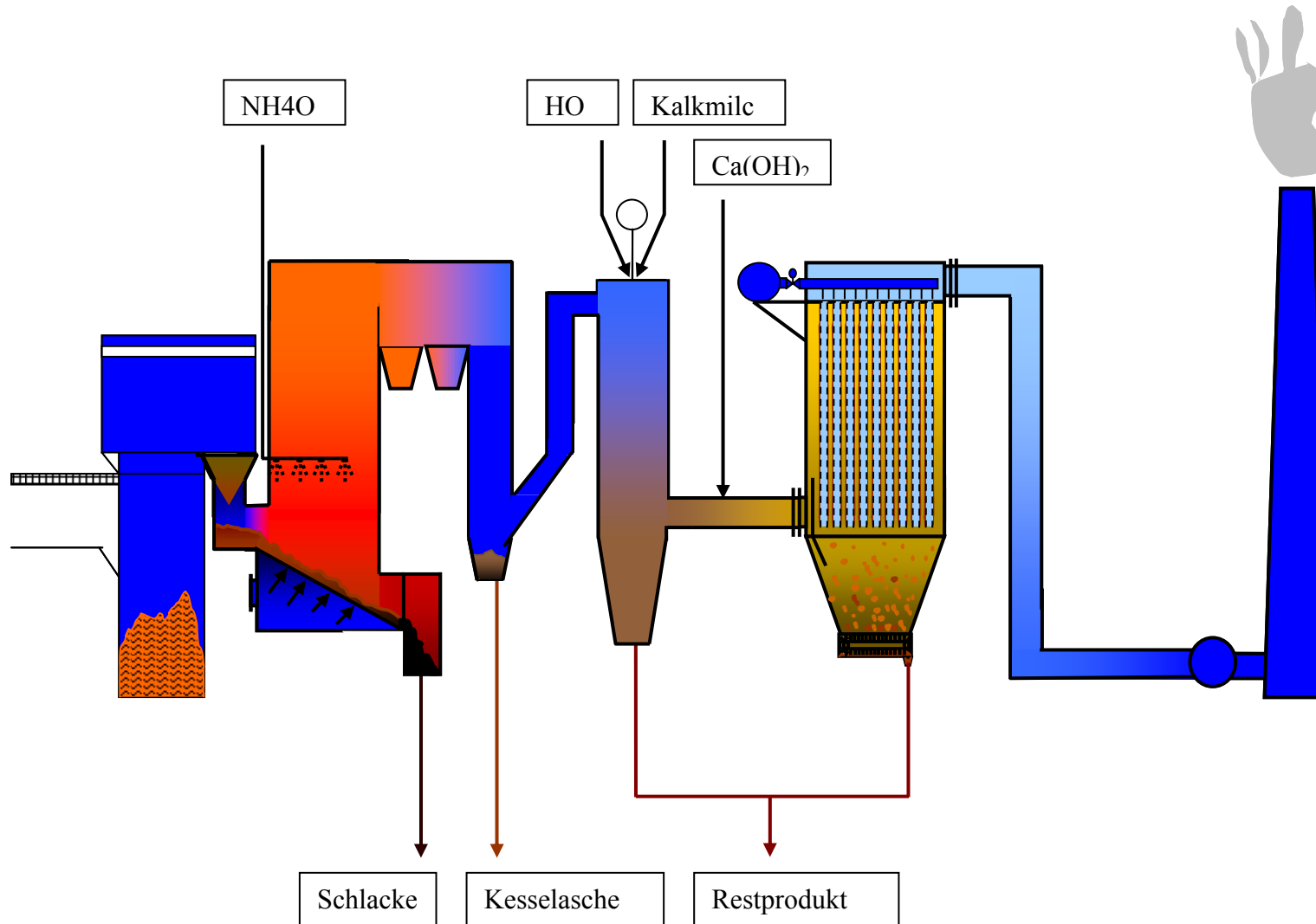


Abbildung 5: Abgasreinigung mit Restprodukterzeugung

2.2. Flugasche

Bei der Abscheidung von festen Stoffen wird eine große Gruppe bereits seit langem als Wertstoff genutzt. Der bei der Verbrennung von Kohle (Braun- wie Steinkohle) anfallende Staub wird im großen Umfang zur stofflichen Verwertung in Zementwerken eingesetzt. Er dient hier als Fließverbesserer, Kristallisationskeim oder einfach als Füllstoff.

Die eingesetzte Flugasche verdrängt dabei mineralische Produkte, wie Sand und trägt damit nicht unerheblich zur Ressourcenschonung bei. Wegen der großen Menge an Flugstaub und der weitestgehend homogenen Zusammensetzung konnten die Prozesse beim Abnehmer auf den ankommenden Stoff optimiert werden.

Ausnahmen hiervon sind einige Kraftwerke, bei denen die Qualität nicht den Erfordernissen der Zementhersteller entspricht, oder die Produkte, wie bei einigen Braunkohlekraftwerken als Gemisch mit dem Restprodukt aus der Entschwefelung zur Rückverfüllung der Tagebaurestlöcher eingesetzt wird.

Flugstäube aus der Siedlungsabfall- und Sonderabfallverbrennung mit hohen Schadstoffgehalten wurden in der Vergangenheit in Bergwerken eingesetzt, die keinen dauerhaften Abschluss von der Biosphäre gewährleisten konnten. Im Vergleich zu den Anforderungen an die Beseitigung von Sonderabfällen in UTD hinsichtlich des Anforderungsniveaus an den Schutz der Umwelt war diese Form der Verwertung neu zu betrachten.

Flugstäube aus MVA werden heutzutage überwiegend als Bergversatz verwertet, wobei diese Entsorgung eher einer Untertagedeponierung gleicht. Die Filterstäube aus MVA können in Europa nur in Deutschland verwertet werden.

Da es auch heute noch Wege zur Verwertung von Teilen der Flugstäube gibt, zeigt das nachstehende Beispiel. 1994 wurden das Aschewasch-Verfahren von den Firmen Techform und Roll Inova als FLUWA-System entwickelt. Ab 1996 wurden von der Firma von Roll Inova mindestens sieben Anlagen als saure und eine neutrale Aschewäsche in der Schweiz und 1999 eine saure Aschewäsche in der Tschechischen Republik installiert.

Im Roll-FLUWA-Prozess (Flugaschewaschung) werden Kessel- und Filterasche mit dem sauren Abwasser des ersten (sauren) Rauchgaswäschers bei einem pH-Wert von 3,5, einem Lösungsmittel/Feststoffverhältnis von 4 und einer Verweilzeit von 45 Minuten gewaschen. Die behandelten Feststoffe werden mit Wasser gewaschen und zusammen mit der Schlacke deponiert. Alternativ könnte diese Mischung als Sand- und Kiesersatz eingesetzt werden.

Die gelösten Metalle werden durch Neutralisation und/oder Zugabe von Fällungsmitteln gefällt oder durch Ionenaustausch abgetrennt. Der gereinigte Filterkuchen enthält bis zu 25 % Zink und kann in metallurgischen Prozessen zur Gewinnung von Zink, Cadmium und Quecksilber eingesetzt werden. Aus der Flugasche werden ≥ 85 % des enthaltenen Cadmiums, ≥ 85 % des Zinks, ≥ 33 % des Kupfers und Bleis sowie ≥ 95 % des Quecksilbers abgetrennt. Die Kosten der Flugascheentsorgung nach diesem Verfahren betragen ca. 150 - 250 €/t.

In der Schweiz belaufen sich die Entsorgungskosten für unbehandelte Flugstäube aus Kehrichtverbrennungsanlagen auf ca. 400 CHF/t bei der Ablagerung auf einer Übertage-Reaktordeponie. Für unbedenkliche Stäube betragen die Entsorgungskosten dagegen ca. 100 CHF/t. Da mit der geschilderten Aschewaschung auch eine Reduktion der abzulagernden Menge durch die Herauslösung der löslichen Bestandteile stattfindet (10 bis 20%), ist für den jeweiligen Anwendungsfall eine Betriebskostenrechnung durchzuführen, um das ökonomisch beste Verfahren herauszufinden. Ungeachtet davon spielen auch politische Entscheidungen eine Rolle.

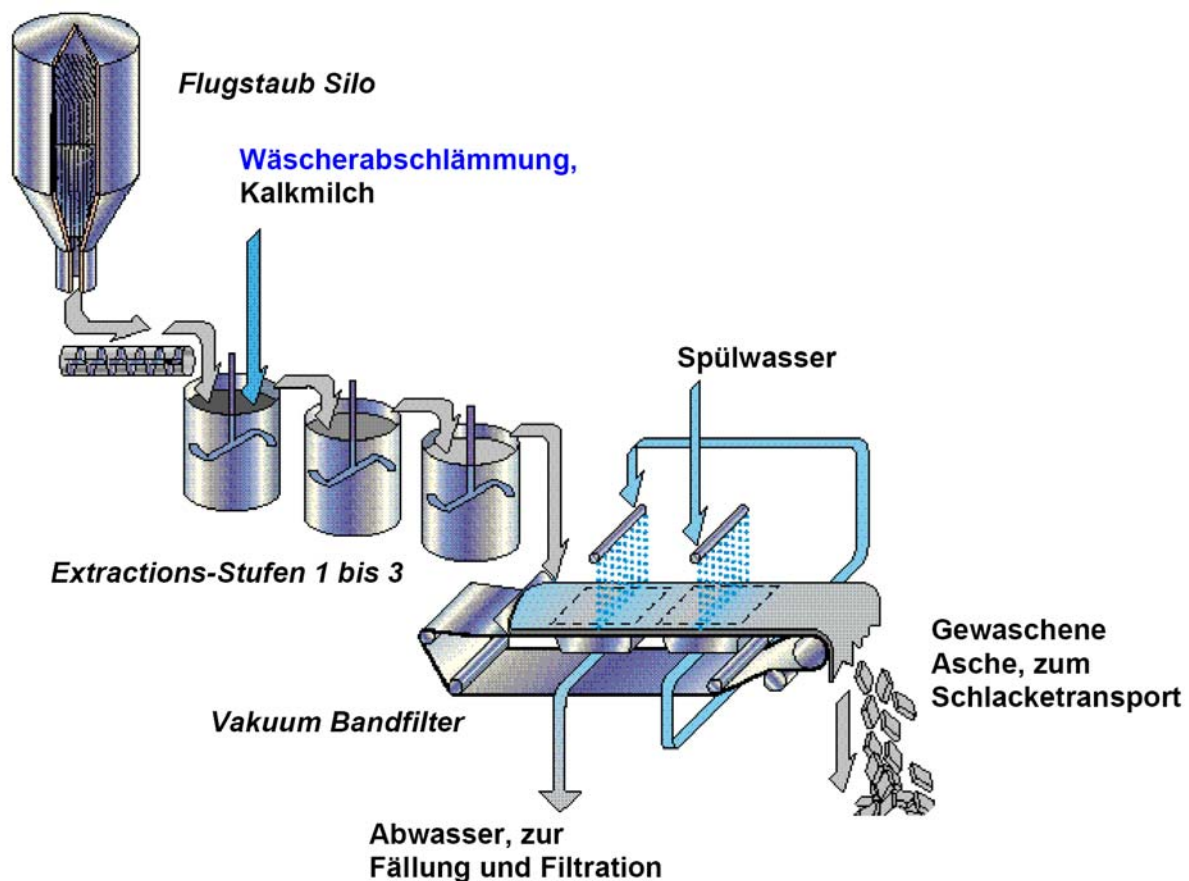


Bild 1: FLUWA-Verfahren zur Flugaschewaschung der Firma von Roll Inova

Das FLUWA-Verfahren wurde weiterentwickelt und seit 2007 mit einer zusätzlichen Dioxinauswaschung (exDIOX) mittels Flotation erweitert. Andere Verfahren mit Aschewäsche und Zinkrückgewinnung gehen von einer Rückführung der Aschen in den Feuerraum zur Dioxinzerstörung und damit Vermischung mit den Rostschlacken und entsprechend gemeinsamer Verwertung im Straßenbau aus.

2.3. Abscheidung gasförmiger Komponenten

2.3.1. HCl- Abscheidung

Die Abscheidung von HCl aus thermischen Abfallverwertungsanlagen oder Müllheizkraftwerke kann über trockene, halbtrockene oder nasse Verfahren erfolgen. Für die Abscheidung werden verschiedene Stoffe eingesetzt. Für neue Anlagen wurde aus ökonomischen Gründen vor allem das quasitrockene Verfahren eingesetzt. Das dabei entstehende Restprodukt wird unter Tage verwertet.

Demgegenüber wird in Deutschland in insgesamt 6 Müllverbrennungsanlagen Salzsäure aus der Abgasreinigung gewonnen: Böblingen, Hamburg-Borsigstrasse, Hamburg-Rugenberger Damm, Kempten, Kiel, Nürnberg und Mannheim.

2.3.1.1. Nasse Verfahren

Die einfachste Variante für ein nasses Verfahren ist die Abscheidung mittels Wasser. Hierbei wird das Abgas mit einem Quencher auf Sättigungstemperatur abgekühlt und die restliche Flüssigkeit in einem Wäschersumpf gesammelt. Auf Grund des Lösungsverhaltens der sauren Abgasbestandteile sinkt der pH-Wert der Lösung gegen 0. In dieser Flüssigkeit, welche zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes im Kreis gefahren wird und nur der Verdampfte Anteil ersetzt wird können sich schlussendlich nur HCl, HF und Schwermetalle lösen. Eine entsprechende Anlage ist in **Abbildung 2** dargestellt.

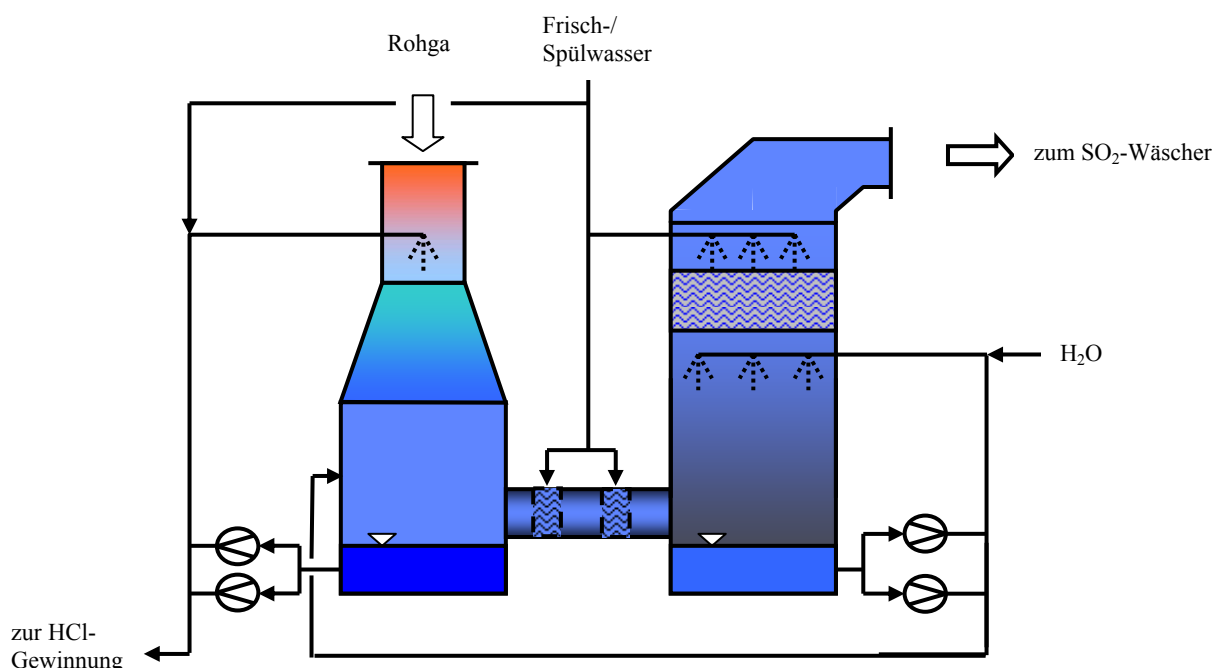


Bild 2: Aufbau eines 2-stufigen HCl-Wäschers

Diese Rohsäure kann zu einem entsprechenden Produkt aufgearbeitet werden. In der MVA Mannheim wird hieraus eine technisch verwertbare Salzsäure mittels Rektifikation hergestellt.

Die in Block 4 der MVA-Mannheim gewonnene Säure wird für die Regeneration der Austauscherharze in der VE-Wasseraufbereitung eingesetzt. Der Hintergrund für die Verwertung der relativ großen Menge an HCl in Mannheim ist, dass in den Energieerzeugungsanlagen Dampf für die chemische Industrie hergestellt wird, welcher nicht mehr als Kondensat zurückgeführt wird. Dadurch ist permanent eine große Menge an VE-Wasser zu erzeugen.

Im Rahmen der Planungen wurde unter Zugrundelegung hoher Kosten für die Entsorgung von Restprodukten Mitte der 90er Jahre dieses Verfahren mit einem hohen Einsparpotential ausgewählt. Ursächlich für die Entscheidung waren Überlegungen, dass die Entsorgungskosten für Restprodukte aus der Abgasreinigung zukünftig 1.000 DM/t und Kosten für HCl ca. 70 DM/t betragen. Das in der zweiten Waschstufe abgeschiedene SO₂ wird in Form von Gips abgeschieden und sollte einer Verwertung zugeführt werden. Mit diesen Ansätzen wurden die Jahreskosten für die Anlage ermittelt. Im Ergebnis waren die Jahreskosten günstiger als eine einfache Abgasreinigung und einer Entsorgung des Mischproduktes für die genannten 1.000 DM/t.

Ein anderes Verfahren zur HCl-Verwertung wird in den beiden neuen Linien der HR-AVI Amsterdam eingesetzt. Hier wird HCl ebenfalls in einem zweistufigen Wäscher abgeschieden und über verschiedene Reinigungs- und Umsalzungsverfahren zu einer konzentrierten CaCl₂-Lösung umgewandelt. Diese Lösung wird in großen Speichern über das Jahr hinweg gesammelt und soll während der kalten Jahreszeit zur Vermeidung von Straßenglätte zur Spühsalzung eingesetzt werden.

Das im Abgas enthaltene SO_x wird in einem Kalksteinwäscher mit Oxidationsstufe abgeschieden und als Gips (-pulver), < 10% Restfeuchte einer Verwertung zugeführt.

Auch hier ist der Hintergrund, dass die Verwertungskosten für ein Restprodukt aus einem Einstufigen Verfahren unter den für Amsterdam gültigen Prämissen höher ist als die bei diesem Verfahren anfallenden Jahreskosten.

2.3.1.2. Adsorptionsverfahren für HCl

Eine Möglichkeit der HCl-Abscheidung besteht in der Adsorption an ein Trägermedium, welches entsprechend aufbereitet werden kann. Hierzu bietet sich großtechnisch die Adsorption an Aktivkohle oder HOK an. Das von Partikeln befreite Abgas wird durch eine Schüttung aus dem Sorbenz geleitet, bis die Beladungsgrenze erreicht ist. Dann wird das beladene Adsorbens aus dem Prozess ausgeschleust, durch Wärmeeinwirkung vom eingelagerten HCl befreit und dem Prozess wieder zugeführt. Ein Teil des Adsorbens wird auf Grund des mechanischen Beanspruchung beim Transport zwischen dem Abscheider und der Regeneration verschlissen und muss ersetzt werden.

Das dabei anfallende HCl-Reichgas kann direkt mit Wasser und einer nachgeschalteten Rektifikationskolonne zu Salzsäure aufbereitet werden. Gegebenenfalls sind andere saure Abgasbestandteile, wie HF, SO₃/SO₂ und die ebenfalls abgeschiedene Schwermetalle bei der Aufbereitung abzuscheiden.

Nach meinem Kenntnisstand gibt es jedoch keine Abgasreinigungsanlage hinter Verbrennungsanlagen, bei denen dieses Verfahren zur HCl-Gewinnung eingesetzt wird.

2.3.2. SO_x-Abscheidung

2.3.2.1. Trockene Verfahren

Bei den trocknen Verfahren kommen Reagenzien auf Ca- und Na-Basis zum Einsatz. Die optimale Reaktionstemperatur wird gegebenenfalls unter Wassereinspritzung hergestellt. Das anfallende Mischprodukt wird in der Regel im Bergwerkversatz verwertet.

2.3.2.2. Quasitrockene Verfahren

Das gängige Verfahren für die Abscheidung von SO₂ hinter neugebauten Abfallverbrennungsanlagen ist derzeit das quasitrockene Verfahren mit Ca oder Na (siehe auch Kap 2.4, HCl-Abscheidung). Das Reagenz wird in Form einer Suspension oder als Pulver dem Abgas beigefügt und homogen verteilt.

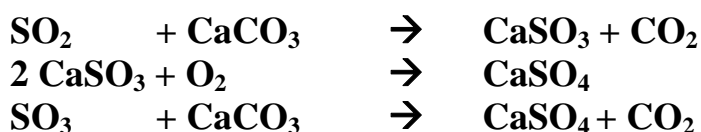
Hierbei wird ein Salzmischung der Abgasbestandteile HCl, HF und SO₂/SO₃ erzeugt. Je nach Reaktionsbedingungen wird auch CO₂ eingebunden. Bei Abfallverbrennungsanlagen wird dieses Mischprodukt als Bergwerkversatz unter Tage eingesetzt. Das anfallende Produkt wird nicht wiederverwertet und aus dem Stoffkreislauf entfernt.

2.3.2.3. Nasse Verfahren

Anders stellen sich Verfahren dar, bei denen SO_x in einer reinen Fraktion abgeschieden wird und so ein homogenes Produkt entsteht. Bei nassen Verfahren erfolgt bei Abfallverbrennungsanlagen die Abscheidung der anderen sauren Abgasbestandteile im HCl-Wäscher, so dass ein reines Produkt aus dem SO_x entstehen kann.

In Verbrennungsanlagen, bei denen nur geringe Anteile von HCl oder HF im Abgas sind kann der Wäscher auch direkt ohne vorherige Abscheidung dieser Komponenten betrieben werden. Als Reagens kommt bei großen Abgasmengen Kalkstein (CaCO₃) zum Einsatz. Bei kleineren Abgasströmen wird auch Ca(OH)₂ eingesetzt.

Reaktion mit CaCO₃



Eine weitere Alternative ist der Einsatz von NaOH und anschließender Umsalzung mit Kalkstein und Rückgewinnung von NaOH (siehe **Abbildung 3**).

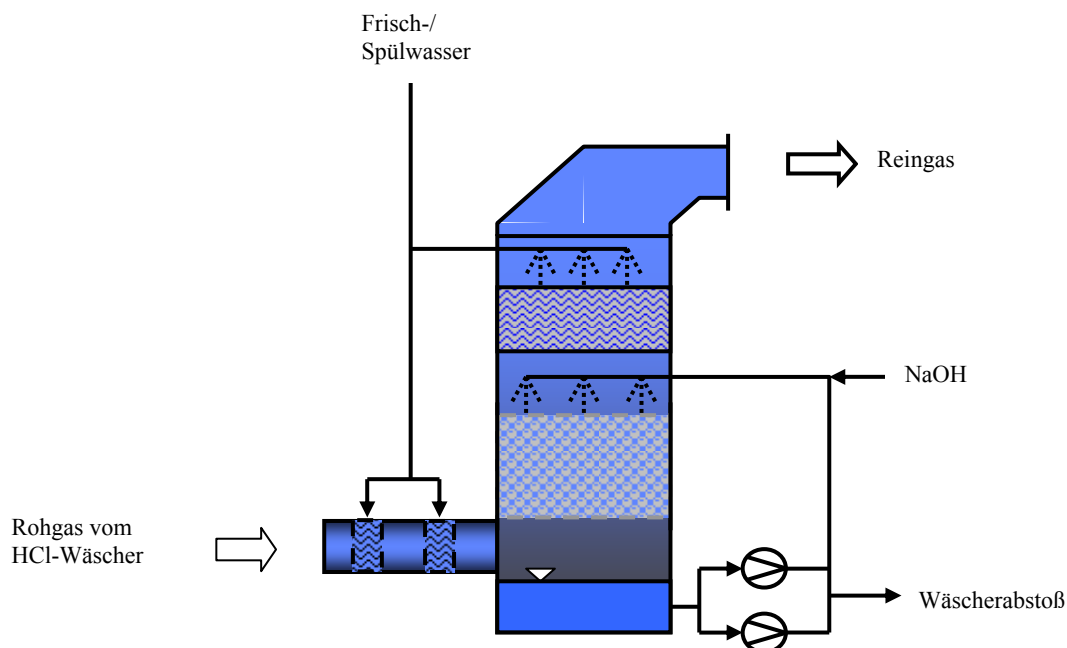
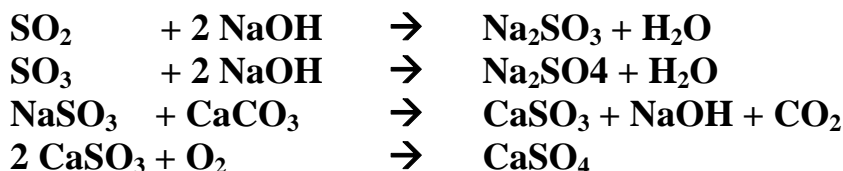


Abbildung 3: SO₂-Wäscher auf NaOH-Basis

Reaktion mit NaOH und Umsalzung



In der Regel wird, je nach Verfahren und Zwischenschritte Gips (CaSO₄) erzeugt. Dieser wird in verschiedenen Waschstufen und Trocknern zu einem „verkaufsfähigen“ Produkt aufbereitet. Dieser Gips findet Anwendung in der Gipskartonherstellung und bei der Herstellung von Baumaterialien.

Durch die Vielzahl der Anbieter und den, beispielsweise bei der Entschwefelung von Kohlekraftwerken anfallenden großen Mengen sind die Erlöse für den Gips gering, meistens sogar negativ. Allerdings werden die ansonsten anfallenden Entsorgungskosten eingespart, so dass für den speziellen Fall mit möglichen Übernehmern des Gipses der Preis abgestimmt werden und in einer Kostenrechnung den Kosten für eine Entsorgung, z. B. Untertage entgegengestellt werden muss. Dem gegenüber stehen die ökologischen Entscheidungen der Betreiber.

Der Vorteil für die Umwelt ist direkt darin zu sehen, dass ehemals großflächiger Abbau von Gips in Steinbrüchen nicht mehr rentabel betrieben werden kann und so der Verbrauch an Flächen und Naturressourcen nicht mehr stattfindet. Bei verschiedenen Großkraftwerken ist der Verwerter in Form einer Gipskartonfabrik direkt neben dem Kraftwerk angesiedelt. Dadurch werden Kosten und Emissionen für den Transport eingespart.

2.3.2.4. Quasitrockene Verfahren

Bei quasitrockenen Verfahren besteht das anfallende Gemisch aus verschiedenen Salzen der Salzbildner Cl_2 , F_2 , SO_2 und SO_3 . Auch hier ist eine entsprechende Aufarbeitung möglich. Allerdings sind die Kosten hierfür höher als der Einsatz beim Bergwerkversatz.

2.3.2.5. Sonstige Verfahren

Die ebenfalls denkbare Aufarbeitung von SO_x zu elementarem Schwefel ist denkbar, macht jedoch unter den ökonomischen Randbedingungen keinen Sinn. Bei der Verarbeitung von Erdöl und der Gewinnung von Kupfer fallen sehr große Mengen an Schwefelverbindungen an, welche im großen Maßstab zu elementarem Schwefel oder Schwefelsäure aufgearbeitet werden, so dass sich diese Verfahren für die geringen Mengen und Konzentrationen im Abgas nicht rechnen.

2.3.2.6. Adsorptionsverfahren für SO_x

Das bei der HCl -Abscheidung einsetzbare Adsorptionsverfahren ist ebenfalls geeignet technische reine H_2SO_4 herzustellen. Jedoch ist auch hier nach bisherigen Betrachtungen kein positives ökonomisches Ergebnis erzielbar.

Eine solche Konzeption wurde als Alternative für ein Klärschlammverbrennungskonzept betrachtet. Die Kostenrechnung führt zu dem oben genannten Ergebnis. Zusätzlich erfordert dieses Verfahren neben dem Prozess zur Abgasreinigung einen Vermarktungsweg für das erzeugte Produkt. Hierzu war der kommunale Auftraggeber nicht bereit bzw. nicht aufgestellt.

2.3.3. NO_x-Abscheidung

NO_x wird derzeit zu fast 100% mit Verfahren durchgeführt, bei denen als Produkt schlussendlich N₂ und H₂O übrig bleiben. Eigene Verfahren mit dem Ziel Wertstoffe aus NO_x aus Abgase zu produzieren sind derzeit großtechnisch nicht im Einsatz.

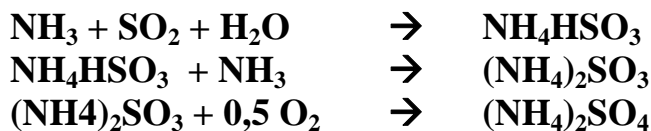
2.4. Kombinierte Verfahren mit Wertstoffgewinnung

Alternativen wurden kombinierte Verfahren entwickelt, bei denen SO_x und NO_x gemeinsam abgeschieden werden.

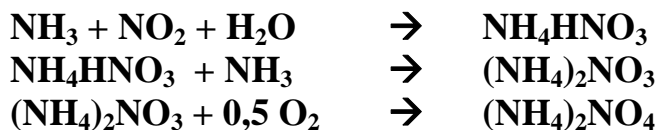
2.4.1. Walther-Verfahren

Beim **Walther-Verfahren** wird bei der Entschwefelung und Entstickung von Kraftwerksbgasen eingesetzt. Aus dem abgeschiedenen SO_x und NO_x wird ein Produkt erzeugt, das als Düngemittel eingesetzt werden kann. Für die Abscheidung des SO_x und NO_x wurde Ammoniakwasser eingesetzt und Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumnitrat nach folgender Reaktion erzeugt

SO₂-Abscheidung:



NO₂-Abscheidung:



Die Firma Walther hatte das Verfahren in den 1970er Jahren entwickelt. Großtechnisch wurde das Verfahren erstmals im Großkraftwerk Mannheim (GKM) zum Einsatz.

Aufgrund des nicht vorhandenem Fachwissen für das innovative Verfahren und dem damit verbundenem fehlenden Know-How, daraus folgend falscher Materialauswahl und der Explosionsgefahr durch das Nebenprodukt Ammoniumnitrat waren mehrfach Stillstände und Nachrüstungen notwendig um einen Dauerbetrieb zu ermöglichen.

Wünsche des Kunden zur Nachbesserung wurden mehrfach nicht termingerecht umgesetzt und so wurde schließlich, im Zuge der gesetzlichen Auflagen und dem näher rückendem Stichtag das Kraftwerk mit einer konventionellen Rauchgasentschwefelung auf Kalksteinbasis

ausgerüstet und das Waltherverfahren stillgesetzt. Zusätzlich musste auf dem Standort „Grüne Wiese“ hergestellt werden.

2.4.2. DeSONOx-Verfahren

Ein weiteres Verfahren zur kombinierten Entschwefelung und Entstickung von Rauchgasen aus Kohlekraftwerken ist das DeSONOx-Verfahren. Die im entstaubten Abgas verbliebenen gasförmigen sauren Bestandteile SO_x und NO_x werden gemeinsam abgeschieden.

In einem speziellen SCR-Katalysator werden beide Abgasbestandteile gemeinsam unter Einsatz von Ammoniak umgesetzt. Das im Abgas vorhandene NO_x wird zu N₂ unter H₂O-Bildung reduziert. Das SO₂ wird am Katalysator fast vollständig zu SO₃ oxidiert. Beim Abkühlen verbinden sich Wasser und (SO₃) zu Schwefelsäure, die in der Anlage auf über 70% konzentriert wird und damit von der chemischen Industrie eingesetzt werden kann. Dabei fällt die Schwefelsäure als Produkt an und kann dem Wirtschaftskreislauf wieder zugeführt werden. Die Menge an Reststoffen wird dadurch deutlich reduziert.

Mit dem DeSONOx-Verfahren können rund 90% der Stickoxide und etwa 94% des Schwefeldioxids aus den Rauchgasen entfernt werden.

Bei den Stadtwerken Münster ist seit 1990 die erste Demonstrationsanlage des DeSONOx-Verfahrens erfolgreich in Betrieb. Ein analoges Verfahren wird in Dänemark für die Reinigung der Abgase aus einem kohlegefeuerten Kraftwerk eingesetzt.

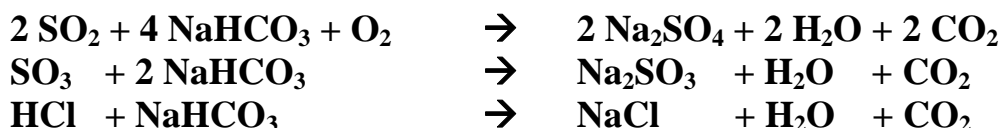
2.5. Regenerative Verfahren

Die nachstehend beschriebenen Verfahren eignen sich für die Abscheidung aller im Abgas vorhandenen sauren Bestandteile.

2.5.1. NEUTREC-Verfahren

Ein Prozess, der aus ökonomischen Gründen in Deutschland derzeit noch nicht zum Einsatz kommt, ist die Aufarbeitung der Na-Verbindungen aus dem NEUTREC-Verfahren der Fa. Solvey Chemicals GmbH zu chemischen Produkten.

Die Reaktion für die Abscheidung von SO_x und HCl ist wie folgt



Hierbei wird das abgeschiedene Salzgemisch einem Werk zugeführt und über verschiedene Schritte wieder zu Natriumbicarbonat aufgearbeitet. Die anfallenden Salzbildner werden in die jeweils benötigte Form gebracht und dem Stoffkreislauf wieder zugeführt. Der Bicar-Prozess stellt unter dem Gesichtspunkt der stofflichen Nutzung und Restproduktvermeidung einen idealen Prozess dar. Auf Grund anderer ökonomischer und gesetzlicher

Rahmenbedingungen als in Deutschland werden einige Anlagen in Italien mit diesem Kreislauf betrieben.

2.5.2. Wellmann-Lord-Verfahren

Ein vollständig regeneratives Verfahren zur SO_x -Abscheidung ist das **Wellmann-Lord-Verfahren**. Dieses Verfahren wird vor allem in Raffinerien angewandt. Eine Ausnahme stellen u. a. das Kraftwerk Buschhaus und ein Kraftwerk bei der BASF dar.

Die entstaubten Abgase werden bei diesem Verfahren in einem Wäscher durch eine Waschflüssigkeit aus Natriumsulfitlösung (Na_2SO_3) geleitet. Dort reagiert das SO_3 aus dem Rauchgas mit dem Natriumsulfit zu Natriumhydrogensulfit.

In einem nachgeschalteten Regenerator wird das SO_2 aus der Waschlauge durch Erwärmung entfernt. Die zurückbleibende Natriumsulfitlösung wird anschließend wieder in den Wäscher (Absorber) zurückgeführt.

Das gewonnene aufkonzentrierte Schwefeldioxidgas kann zu verschiedenen Produkten verarbeitet werden. So kann reiner Schwefel gewonnen werden. Alternativ kann ein großer Teil des SO_2 mit Synthesegas (hergestellt durch partielle Oxidation von Erdgas) in einem Hydrierreaktor zu H_2S reduziert.

Das H_2S wird mit dem restlichen SO_2 zusammengeführt und anschließend nach dem Claus-Prozess katalytisch zu elementarem Schwefel umgesetzt. Der anfallende Schwefel kann fest oder flüssig gelagert bzw. transportiert werden. Elementarer Schwefel wird in der Grundstoff-Kunststoffherzeugenden und -verarbeitenden Industrie als Rohstoff eingesetzt.

Das abgeschiedene SO_x geht so als elementarer Schwefel in den Wirtschaftskreislauf zurück. Die Menge an Reststoffen wird drastisch reduziert und vorhanden natürliche Ressourcen brauchen nicht angetastet zu werden.

3. Beispielhafte Verfahrenskette mit Wertstoffherzeugung

Eine beispielhafte Verfahrenskette für die Abgasreinigung hinter einer Abfallverbrennungsanlage ist in **Abbildung 4** dargestellt.

Die Vorabscheidung der Flugstäube erfolgt bei einer Temperatur von 300 °C – 400 °C in einem Zyklon. Die bei dieser Temperatur abgeschiedenen Stäube weisen nur einen geringen Dioxingehalt (< 100 ng/kg) auf. Quecksilber und seine Verbindungen liegen bei diesen Temperaturen noch gasförmig vor und verbleibt im Abgas.

Die nicht abgeschiedenen Partikel weisen eine hohe Oberfläche auf, die bei der weiteren Katalyse im DeDiox-SCR von Vorteil ist, da die oberflächennahen Dioxinmoleküle der oxidierenden Atmosphäre des Katalysators ausgesetzt sind und somit das Dioxin auf der Oberfläche und Korngrenzen der Feinstpartikel zerstört wird.

Die Feinstpartikel werden zusammen mit den sauren Abgasbestandteilen im folgenden 5-stufigen Wäscher sicher abgeschieden. Die Verfahrenskette setzt sich wie folgt zusammen (siehe auch **Abbildung 4**):

- Rauchgaskondensation durch Rauchgasunterkühlung mittels Speisewasser-Niederdruck-vorwärmer
- Aschewäscher zur Abscheidung der Feinaschen und gleichzeitig 1. saure Waschstufe mit 15 %-iger Salzsäure bei einem pH-Wert von 0
- Füllkörperwäscher mit feinen Einbauten zur Feinstaubabscheidung und 2. saurer Wäscher
- Alkalischer Wäscher mit Kalkmilch zur Entschwefelung
- Rauchgasentschwadung und weitere Kondensation

Zwischen den Wäschern 2, 3 und 4 ist jeweils ein Tropfenabscheider geschaltet. Bei dieser Abgasreinigung liegen die Reststaubgehalte bei $\ll 5 \text{ mg/m}^3$. So wird die Verschleppung der Reaktionsprodukte in die nächste Waschstufe sicher vermieden.

Ein Beispiel einer Hochleistungswäsche mit den Multiventuri-Einbauten und einer 3-stufigen Wäsche in einem Kompaktaggregat erreicht einen Reststaubgehalt von $< 5 \text{ mg/m}^3$ und ist in der KVA Emmenspitz in der Schweiz von der Firma von Roll Inova installiert worden. Der schematische Aufbau der kompakten Anlage ist in **Abbildung 5** dargestellt.

Das Washwasser aus der 1. sauren Waschstufe wird als 15%ige Salzsäure zusammen mit den Feinaschen zum Spülen der Zyklonaschen verwendet. Nach der extrem sauren Waschung mit nachgeschalteter neutraler Waschung auf einem Bandfilter ist die Asche für die Verwertung als Bauersatzstoff geeignet.

Weitere Möglichkeiten der Flugascheverwertung nach der Salz- und Schwermetallauswaschung liegen in der Rückführung der Aschen nach der Aschewäsche in die Feuerung und dann gemeinsame Verwertung mit den Rostaschen, wie dies bereits in einer MVA getestet wurde.

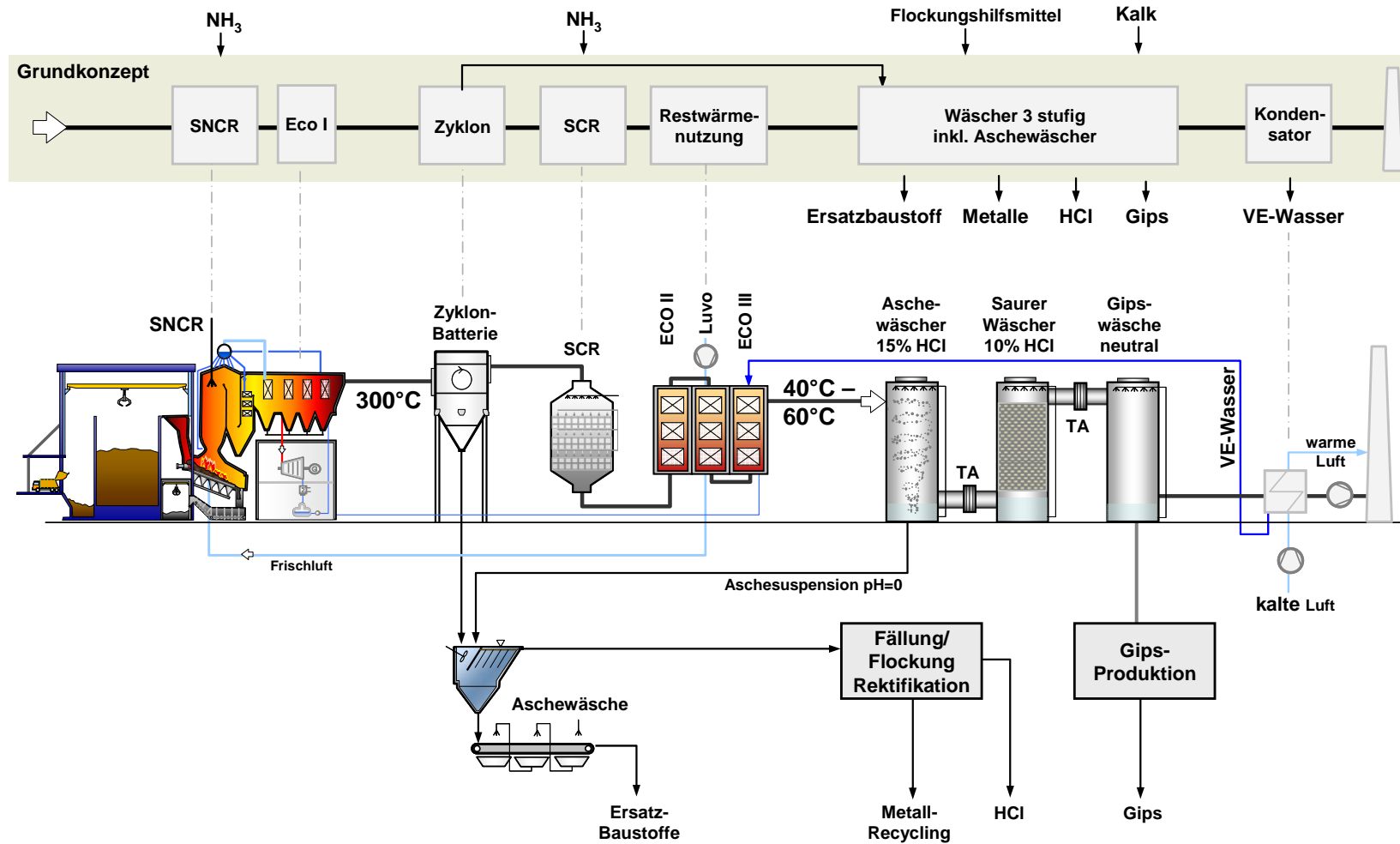


Abbildung 4: Abgasreinigung mit Wertstoffherzeugung

Das saure Washwasser enthält die aus dem Filterstaub heraus gelösten Metalle, die über eine nun folgende Flockung und Fällung als Schwermetallschlamm zum Metallrecycling - zum Beispiel zur Firma B.U.S. Steel Service GmbH - abgetrennt werden

Nach der Schwermetallabtrennung gelangt die Salzsäure in eine Rektifikation, in der die Salzsäure weiter bis zur Verkaufsqualität (35%ige Salzsäure) aufgereinigt wird.

Der Rücklauf aus der Rektifikation wird dem 2. sauren Wäscher zugeführt. Im 2. Wäscher sind Einbauten zur Minimierung der Kreislaufpumpenleistung und zur Erhöhung der Feinstaubabscheidung vorgesehen.

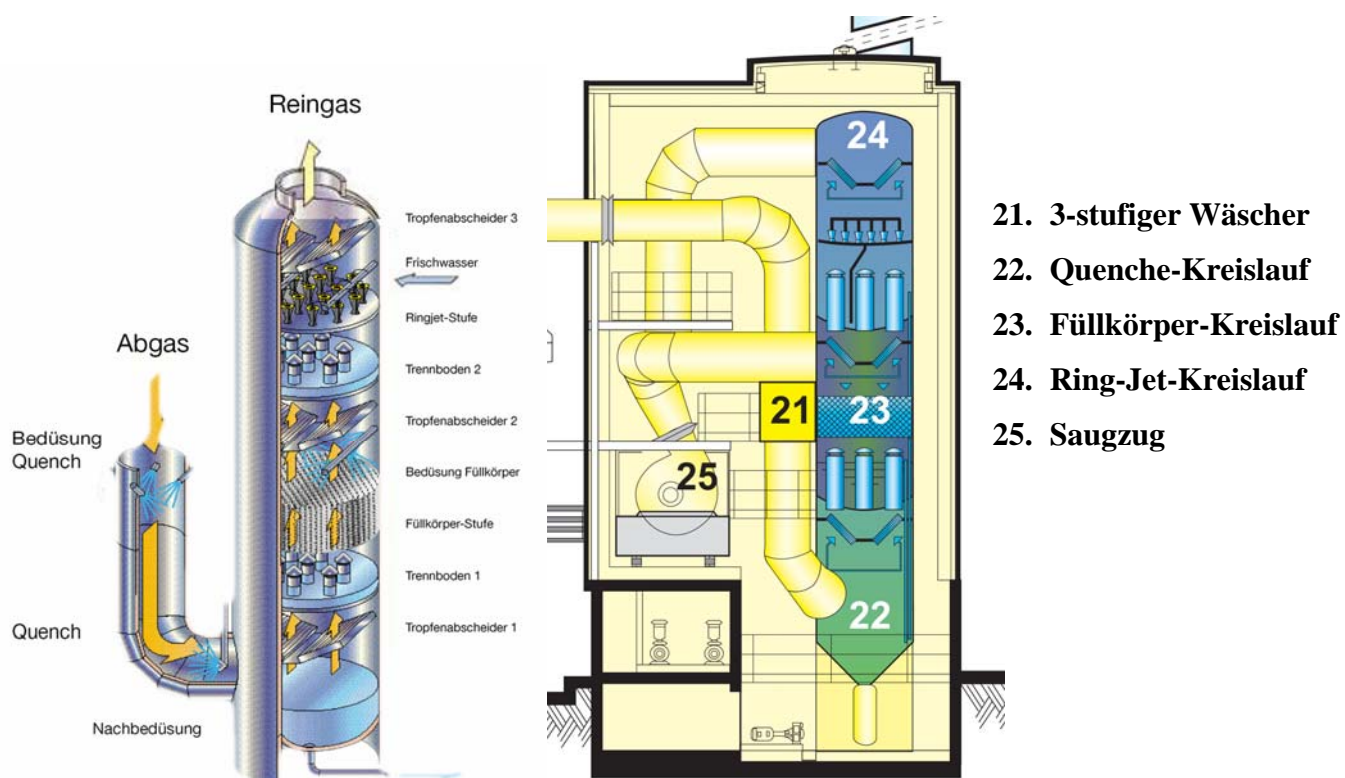


Abbildung 5: 3-Stufige Abgaswäsche zur HCl, SO_x und Feinstaubreduktion, Multi-Venturi-System, von Roll Inova

Chlor, Fluor, Schwermetalle und Feinstaub werden in den ersten beiden sauren Waschstufen sicher abgeschieden. Durch den hohen Säuregehalt kann sich kein SO_x abscheiden. Zur Entschwefelung wird daher eine alkalische Waschstufe geschaltet, die mit Kalkmilch oder Natronlauge betrieben werden kann, um Gips oder Natriumsulfat als Wertstoffe zu produzieren. Insgesamt produzieren nur ca. 20 deutsche MVA Gips.

Nachdem die Rauchgase auf ca. 40 °C bis 60 °C gekühlt wurden, gelangen sie in den Entschwadungs-Kondensator. Mit Frischluft werden die Rauchgase noch weiter abgekühlt, so dass sich die Luft entfeuchtet und gleichzeitig teilentsalztes Wasser anfällt. Das Kondensat kann als Vorlauf für die Vollentsalzungsanlage des Kessels als Kühlwasser für einen Nasskühlturm zur Wirkungsgradverbesserung oder für andere Prozesse, in denen sauberes Wasser benötigt wird, verwendet werden. Der Kondensatanfall kann entsprechend dem Frischwasserbedarf der Anlage gefahren werden. Die aufgewärmte Frischluft wird mit dem

Abgas im Kamin nach der Emissionsmessung vermischt und gemeinsam über den Schornstein an die Umgebung abgegeben. Durch die Entschwadung kann in den meisten Wetterlagen eine Dampffahne vermieden werden.

4. Resümee

Bereits heute sind für nahezu alle anfallende Stoffe Möglichkeiten vorhanden, aus den ursprünglich ungewünschten Bestandteilen der Abgase, welche heute im großen Umfang zu Reststoffen umgewandelt werden Wertstoffe für eine zukünftige Nutzung zu erzeugen. Eine weiterführende Nutzung ist von den vorliegenden ökonomischen Gegebenheiten abhängig.

Am ausgeführten Beispiel konnte dargestellt werden, dass alle Techniken für die Erzeugung von Wertstoffen aus der Abgasreinigung auf dem Markt verfügbar sind. Für den jeweiligen Anwendungsfall sind für die konzipierte Anlage die Jahreskosten zu ermitteln und in einer Bewertungsmatrix den herkömmlichen Verfahren gegenüber zu stellen.

Wenn die Kosten für die bergrechtliche Verwertung von Reststoffen oder die der Reagenzien deutlich steigen, dann kommen viele, der heute als unwirtschaftlich abgestempelten Verfahren, wieder in die engere Wahl für die Abgasreinigung.

Ziel einer geordneten Kreislaufwirtschaft sollte es sein das beste ökonomisch und ökologisch Verfahren für die Abgasreinigung einzusetzen und wertvolle Ressourcen in der Natur zu sparen. Hierzu ist es unter Umständen notwendig eingefahrene Denkstrukturen zu verlassen.

Basierend auf die sprichwörtliche Sparsamkeit der Schwaben ist die, für unseren Kunden kostenmäßige günstigste und verfahrenstechnisch optimale Lösung das Ziel.