

Diplomarbeit

**Industriell eingesetzte Verfahren zur Abscheidung
saurer Schadstoffe aus den Rauchgasen von
Abfallverbrennungsanlagen**

Robert (Carl Simon) Wessely

Graz, am 07. November 2012

durchgeführt am

Institut für Prozess- und Partikelverfahrenstechnik

Technische Universität Graz

In Zusammenarbeit mit: *Integral Engineering und Umwelttechnik GmbH*

Begutachter:

Em. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Gernot Staudinger

Vorwort

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Gernot Staudinger für die Hilfestellung und ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der Erstellung der Diplomarbeit bedanken.

Besonderer Dank gilt auch Hrn. Maierhofer und Hrn. Holarek, die durch ihr großes Fachwissen im Bereich Rauchgasreinigungstechnologien und durch die zur Verfügung gestellte Literatur diese Arbeit erst ermöglichten.

Natürlich möchte ich auch meinen Eltern, welche mich während meines Studiums auf vielfältige Weise unterstützt haben, großen Dank aussprechen.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Kurzfassung

In Müllverbrennungsanlagen werden zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte verschiedene Reinigungsverfahren zur Reduktion des Ausstoßes saurer Schadgase eingesetzt. In Österreich hat man sich bisher hauptsächlich für nasse Abscheidungsverfahren mit anschließender mehrstufiger Abwasserreinigung entschieden. Jüngste Entwicklungen zeigen, dass auch weniger komplexe Technologien wie halbtrockene oder trockene Verfahren gute SO_2 -, HCl - und HF -Abscheideleistungen erzielen können.

Diese Arbeit bietet einen Überblick über die in der Europäischen Union angewandten Rauchgasreinigungsverfahren zur Abscheidung saurer Luftschadstoffe hinsichtlich ihrer technischen, ökologischen und ökonomischen Vor- bzw. Nachteile.

Die Verringerung der sauren Schadgase im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen kann nur bedingt für sich alleine betrachtet werden. Der Brennstoff, Müll, führt aufgrund seiner Heterogenität während des Verbrennungsvorgangs zu einer Vielzahl an chemischen Reaktionen, welche die Abscheidungsleistung beeinflussen. Deshalb wird in dieser Arbeit aus Gründen der Vollständigkeit auch auf die Abscheidung, Ausschleusung und Zerstörung anderer Luftschadstoffe eingegangen.

Weiters wird eine Darstellung wichtiger Entscheidungskriterien für die Auswahl eines RGR-Systems bzw. geeigneten Absorptionsmittels zur Verfügung gestellt.

Sichwörter: RGR, REA, MVA, Absorption, SO_2 , HCl , HF , CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , NaHCO_3

Abstract

In municipal and residual solid waste incineration plants various types of flue gas treatment-systems are installed to reduce the emissions of acid gas components. In Austria mainly the application of multi-stage wet flue gas treatment-systems with combined sewage treatment has been favoured until now. Recent developments imply that simpler technologies such as dry or semi-dry flue gas treatment-systems achieve a comparable SO₂-, HCl- und HF-separation efficiency.

The purpose of this thesis is to provide a comparison of the in the European Union applied technologies to reduce acid gas components regarding technical, economical and environmental advantages and disadvantages.

The reduction of acid gas components in the flue gas of MSWI cannot be examined solely. The fuel, municipal or residual solid waste, causes due to it's heterogeneity a wide range of chemical reactions during the combustion process, which influence the separation efficiency. Due to the principle of completeness removal and destruction of none acid harmful gas components has been included in this thesis.

Furthermore summaries of guidelines for the selection of suitable flue gas treatment-systems and sorbents are provided.

Keywords: FGT, FGD, MSWI, Absorption, SO₂, HCl, HF, CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, NaHCO₃

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Rechtliche Rahmenbedingungen der Abfallverbrennung in Europa und Österreich	6
	2.1 Europäische Richtlinien	7
	2.1.1 IPPC-Richtlinie und IED	7
	2.1.2 Europäische Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen	8
	2.2 Abfallverbrennungs-Sammelverordnung (AVV).....	9
	2.3 Abfallwirtschaftsgesetz (AWG).....	14
	2.4 Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz (UVP-G).....	15
	2.5 Best Available Techniques Reference Document (BREF)	16
	2.6 Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Luftschadstoffe	17
3	Chemische und physikalische Grundlagen	20
	3.1 Adsorption.....	20
	3.2 Absorption.....	22
	3.3 Reaktionskonstanten	25
	3.4 Dissoziationsgleichgewichte in Abhängigkeit des <i>pH</i> -Werts	29
	3.5 Löslichkeit von Feststoffen	34
	3.6 Reaktionskinetik.....	37
4	Abgasreinigungsverfahren zur Abscheidung saurer Schadgase in Abfallverbrennungsanlagen	39
	4.1 Trockene Verfahren	46
	4.1.1 Reine Trockensorption	48
	4.1.2 Modifizierte Trockensorption (MTS)	54
	4.2 Halbtrockene Verfahren	55

4.2.1	Konditionierte Trockensorption	55
4.2.2	Modifizierte konditionierte Trockensorption (MKT-Verfahren)	58
4.2.3	Sprühsorption mit modifizierter Trockensorption (S-MKT)	60
4.2.4	Dichtstromverfahren (Flash Dryer Absorber-Verfahren)	61
4.2.5	Verfahren mit partieller Taupunktunterschreitung (PTU-Verfahren)	62
4.3	Nasswaschverfahren.....	64
4.4	Hybridverfahren	74
4.4.1	Hybridverfahren ohne Wiederaufheizung	76
5	Alkalische Additive zur Abscheidung saurer Schadgase	77
5.1	Kalkstämmige Additive	79
5.1.1	Kalkhydrat	80
5.1.2	Branntkalk	87
5.1.3	Kalkstein	88
5.2	Natriumbicarbonat.....	90
5.2.1	Vereinfachter Chemismus beim Einsatz von Natriumbicarbonat	91
5.3	Natronlauge	96
5.4	Trona	97
6	Gegenüberstellung der Verfahren	98
6.1	Technische Kriterien	99
6.1.1	Schadstoffemissionen	99
6.1.2	Platzbedarf und Prozesskomplexität	100
6.1.3	Absorbensverbrauch	101
6.1.4	Anfallende Rückstände	103
6.1.5	Anlagenverfügbarkeit	105
6.1.6	Energieeffizienz	105
6.1.7	Sichtbarkeit der Rauchgasfahne	106
6.2	Ökonomische Kriterien	108
6.2.1	Investitionskosten	108
6.2.2	Betriebskosten	109

7	Zusammenfassung und Diskussion	113
	Abkürzungsverzeichnis	117
	Symbolverzeichnis	120
	Literaturverzeichnis	122
	Anhang	128
	A. Abfall- und Abfallmitverbrennungsanlagen in Österreich.....	128
	B. Molmassen zur Berechnung des Additivverbrauchs und der Reststoffmengen.....	133
	C. Eigenschaften von Absorptionsmitteln	134
	D. Allgemeine Faktoren für die Auswahl einer Rauchgasreinigungstechnologie.....	135
	E. Rohgaskonzentrationen nach dem Kessel	136
	F. Dissoziationskurven ausgewählter Gase	137

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	<i>Veränderung der Schadstoffemissionen von Müllverbrennungsanlagen seit 1930 [3]</i>	2
Abbildung 2-1:	<i>Vergleich gesetzlicher Emissionsgrenzwerte unterschiedlicher Feuerungsanlagen in Österreich [8]</i>	6
Abbildung 2-2:	<i>Strukturformeln von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin und 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzofuran</i>	13
Abbildung 3-1:	<i>Adsorption und Desorption an einem Feststoffpartikel [13]</i>	21
Abbildung 3-2:	<i>Einfluss von Calciumoxid auf die Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässriger Lösung [17]</i>	23
Abbildung 3-3:	<i>Phasen der Gas-Feststoff-Reaktion bei der Sprühabsorption [13]</i>	24
Abbildung 3-4:	<i>Dissoziationsverhalten von CO₂ in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]</i>	32
Abbildung 3-5:	<i>Dissoziationsverhalten von SO₂ in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]</i>	32
Abbildung 3-6:	<i>Dissoziationsverhalten von HSO₄⁻ in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]</i>	33
Abbildung 3-7:	<i>Löslichkeit von CaCO₃ in Abhängigkeit des pH-Werts in wässriger Lösung bei 25°C</i>	34
Abbildung 3-8:	<i>Kalksteinlöslichkeit in Abhängigkeit des pH-Werts im System CaCO₃-N₂-CO₂-H₂O (T=25°C, p=103,15 kPa) [20]</i>	35
Abbildung 3-9:	<i>Kalksteinlöslichkeit in Abhängigkeit des partiellen CO₂-Drucks im System CaCO₃-N₂-CO₂-H₂O [20]</i>	36
Abbildung 3-10:	<i>Kalksteinlöslichkeit in Abhängigkeit des CO₂-Partialdrucks und der Molalität von CaCl₂ im System CaCO₃-CaCl₂-N₂-CO₂-H₂O (T=25°C, p=103,15 kPa) [20]</i>	36

Abbildung 4-1: <i>Aufbau und Massenbilanz einer Abfallverbrennungsanlage mit 3-stufiger nasser Rauchgasreinigung am Beispiel der MVA Spittelau</i> [8]	40
Abbildung 4-2: <i>Transferkoeffizienten der totalen Masse für Hausmüll und Restmüll</i> [22]	40
Abbildung 4-3: <i>Abscheideeffizienz verschiedener Staubabscheideapparate in Abhängigkeit der Korngröße</i> [23]	45
Abbildung 4-4: <i>Tendenzieller Einfluss des Partikeldurchmessers d_{90} auf den SO_2-Gesamtabscheidegrad bei stöchiometrischer Zugabe des Absorbens</i> [33]	49
Abbildung 4-5: <i>Schematischer Aufbau der reinen Trockensorption mit Flugstromreaktor</i> [34]	51
Abbildung 4-6: <i>Schematischer Aufbau der reinen Trockensorption mit Wirbelschichtreaktor (Turbosorptionsverfahren)</i>	53
Abbildung 4-7: <i>Schematischer Aufbau der konditionierten Trockensorption mit Flugstromreaktor</i> [34]	56
Abbildung 4-8: <i>Tendenzieller Einfluss von Prozesstemperatur und relativer Feuchte auf den SO_2-Gesamtabscheidegrad</i> [37]	57
Abbildung 4-9: <i>Schematischer Aufbau der modifizierten konditionierten Trockensorption mit Flugstromreaktor</i>	59
Abbildung 4-10: <i>Schematischer Aufbau des Dichtstromverfahrens</i> [39]	62
Abbildung 4-11: <i>Lanze zur kombinierten Dampf- und Reagenzeindüsung im PTU-Verfahren</i> [36]	63
Abbildung 4-12: <i>Schematischer Aufbau der nassen zweistufigen Rauchgaswäsche mit vorgeschaltetem Sprührockner und Gewebefilter</i>	65
Abbildung 4-13: <i>PDMS-Darstellung der zweistufigen Rauchgaswäsche; MVA Pfaffenau</i>	68
Abbildung 4-14: <i>Prozesswasserdüsen des sauren Wäschers (links) und Wäschersumpf des SO_2-Wäschers mit Rührwerk und Strömungsbrechern (rechts) des Wirbelschichtofens 4 der FWW</i>	71
Abbildung 4-15: <i>Einfluss des Sauterdurchmessers der Tropfen auf den Entschwefelungsgrad</i> [41]	73
Abbildung 4-16: <i>Schematischer Aufbau des Hybridverfahrens</i> [34]	75
Abbildung 5-1: <i>Schritte des technischen Kalkkreislaufs</i>	79

Abbildung 5-2:	<i>Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von (1) Kalkhydrat (27,5 μm) und (2) handelsüblichem Kalkstein (8,9 μm) [47]</i>	81
Abbildung 5-3:	<i>Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von Natriumbicarbonat (links) und durch Wärmezufuhr aktiviertem Natriumcarbonat (rechts) [52]</i>	91
Abbildung 6-1:	<i>Tendenzieller Abscheidegrad in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses verschiedener Absorptionsmittel bei Trockensorptionsverfahren [28]</i>	101
Abbildung 6-2:	<i>Absorptionsmittelkosten je Tonne thermisch behandeltem Abfall in Abhängigkeit unterschiedlicher Schadgasfrachten und Entsorgungskosten</i>	111
Abbildung F-1:	<i>Dissoziationsverhalten von H_2S in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]</i>	137
Abbildung F-2:	<i>Dissoziationsverhalten von HF in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]</i>	137

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	<i>Übersicht über die in österreichischen Abfallverbrennungsanlagen verwerteten Abfälle</i>	4
Tabelle 2-1:	<i>Vergleich erreichter Emissionswerte mit den gesetzlichen Grenzwerten der AVV 2002 [4]</i>	9
Tabelle 2-2:	<i>Vergleich erreichter Emissionswerte für Schwermetalle und Dioxine/Furane mit den gesetzlichen Emissionsgrenzwerten der AVV 2002 [4]</i>	10
Tabelle 2-3:	<i>Oxide des Stickstoffs [1]</i>	13
Tabelle 2-4:	<i>Entwicklung der europäischen und nationalen Grenzwerte für Schadstoffemissionen im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen</i>	18
Tabelle 3-1:	<i>Kenndaten von in der Rauchgasreinigung eingesetzten Adsorbentien [16]</i>	22
Tabelle 3-2:	<i>Kennzahlen zur Beurteilung des Reaktionsablaufs im Gleichgewichtszustand [18]</i>	37
Tabelle 4-1:	<i>Verhältnis der Abscheidemechanismen [27]</i>	44
Tabelle 4-2:	<i>Übersicht über den Einsatz von Additiven im Flugstromverfahren [31]</i>	47
Tabelle 4-3:	<i>Adsorbentien, Mischadsorbentien, Schadstoffe und Reaktionsprodukte im Filterstaub</i>	48
Tabelle 4-4:	<i>Adsorptions- und Absorptionsmittel, Mischadsorbentien, Schadstoffe und Reaktionsprodukte im Filterstaub in der konditionierten Trockensorption</i>	58
Tabelle 5-1:	<i>Übersicht über den Einsatz verschiedener Absorptionsmittel</i>	78
Tabelle 5-2:	<i>Stoffdaten häufig eingesetzter Absorptionsmittel [43]</i>	78
Tabelle 5-3:	<i>Typische Rohgaskonzentrationen einer Hausmüllverbrennungsanlage im stationären Betrieb nach dem Kessel</i>	86

Tabelle 5-4:	<i>Kalkhydratbedarf bei stöchiometrischem Einsatz im Trockensorptionsverfahren</i>	86
Tabelle 5-5:	<i>Reaktionsprodukte bei stöchiometrischer Umsetzung von Kalkhydrat im Trockensorptionsverfahren</i>	87
Tabelle 5-6:	<i>Natriumbicarbonatbedarf bei stöchiometrischem Einsatz im Trockensorptionsverfahren</i>	93
Tabelle 5-7:	<i>Typische Zusammensetzung der Reststoffmenge beim Einsatz von Natriumbicarbonat [51]</i>	94
Tabelle 5-8:	<i>Reaktionsprodukte bei stöchiometrischer Umsetzung von Natriumbicarbonat im Trockensorptionsverfahren</i>	94
Tabelle 5-9:	<i>Bedarf an Natronlauge (50 Massen-%) bei stöchiometrischem Einsatz in der Nasswäsche ohne externe Umfällungsstufe</i>	96
Tabelle 5-10:	<i>Reaktionsprodukte bei stöchiometrischer Umsetzung von Natronlauge (50 Massen-%) in der Nasswäsche ohne externe Umfällungsstufe</i>	96
Tabelle 6-1:	<i>Übersicht über die Schadstoffemissionen nach den Absorptionsverfahren [7]</i>	99
Tabelle 6-2:	<i>Richtwerte für den spezifischen Absorbensverbrauch bei verschiedenen Rauchgasreinigungsverfahren</i>	103
Tabelle 6-3:	<i>Richtwerte für die anfallende Menge an Rückständen aus den verschiedenen Rauchgasreinigungsverfahren</i>	104
Tabelle 7-1:	<i>Bewertung der untersuchten Kriterien verschiedener Rauchgasreinigungstechnologien [7]</i>	114
Tabelle A-1:	<i>Abfall- und Abfallmitverbrennungsanlagen in Österreich [4]</i>	128
Tabelle A-2:	<i>Übersicht über in österreichischen MVA eingesetzte RGR-Verfahren [4]</i>	131
Tabelle B-1:	<i>Molmassen zur Berechnung des Additivverbrauchs und der Reststoffmengen [63]</i>	133
Tabelle C-1:	<i>Gegenüberstellung verschiedener Absorptionsmittel [13], [7]</i>	134
Tabelle E-1:	<i>Rohgaskonzentrationen nach dem Kessel bei verschiedenen Abfallverbrennungsanlagen (11 % Bezugs-Sauerstoffgehalt) [7]</i>	136

1 Einleitung

1963 nahm im Westen Wiens die erste Wiener Müllverbrennungsanlage ihren Betrieb auf. Die MVA Flötzersteig mit einer Kapazität von 140.000 t/a wurde zur Dampfversorgung einer Zentralwäscherei und Wärmeversorgung von drei nahegelegenen Großkrankenhäusern und des Ottakringer Bades errichtet. Die Abgasreinigung bestand aus einem Elektrofilter und einer Dosiereinrichtung zur Bindung von HCl [1].

Heute verfügt die MVA Flötzersteig über eine hochmoderne Abgasreinigungsanlage bestehend aus einem Gewebefilter mit Eindüsungsvorrichtungen für die Zugabe von staubförmigen Herdofenkoks, einer zweistufigen Rauchgaswäsche und einer Entstickungs- und Dioxinzerstörungsanlage. Durch kontinuierliche Modernisierung, wie etwa der Erneuerung der Verbrennungsroste, Brennkammern und Kesselzüge in den 90er Jahren und Adaptierung der Rauchgasreinigungsanlage an die beste verfügbare Technik erreicht die MVA Flötzersteig nach fast 49 Betriebsjahren ähnlich niedrige Schadstoffemissionen wie neu errichtete Abfallverbrennungsanlagen. [2]

Während die heute eingesetzten Feuerungssysteme vorwiegend im Bereich der MSR-Technik weiterentwickelt wurden, wurden die Rauchgasreinigungssysteme besonders in den letzten 10 bis 15 Jahren in erheblichem Umfang weiterentwickelt. Infolge der ständigen Anstrengungen zur Reduktion der Umweltbelastungen und der damit verbundenen Verschärfung der gesetzlichen Grenzwerte, wurde die Leistungsfähigkeit der Rauchgasreinigung in den letzten Jahren erheblich gesteigert. Heute stellen höchstentwickelte Abgastechnologien sicher, dass selbst bei starker Heterogenität des Brennstoffs und ungünstigen Betriebsbedingungen, wie etwa An- bzw. Abfahren oder Störfällen, nur geringste Schadstoffkonzentrationen ausgestoßen werden.

Abbildung 1-1 zeigt den Schadstoffausstoß von Müllverbrennungsanlagen in den Jahren 1930, 1970 und 1995. Als Referenz wurde das Jahr 1930 mit 100% emittierten Schadstoffen je Tonne verbranntem Abfall angegeben. Auf der Ordinatennachse ist die Veränderung zum Referenzjahr 1930 logarithmisch skaliert. Das Diagramm zeigt, dass von 1970 bis 1995 der spezifische Ausstoß verringert werden konnte; teilweise um den Faktor 10.000 wie etwa bei den Blei- und Staubemissionen. [3]

Die Reduktion des Ausstoßes von Schwermetallen im Zeitraum 1930 bis 1970 beruht größtenteils auf dem Einsatz von elektrostatischen Filtern bzw. Gewebefiltern zur Staubabscheidung, welche die an die Rußpartikel gebundenen Schwermetalle vom Rauchgas trennen. Die emittierten Stoffe sind somit an den Staub gebunden und werden dem atmosphärischen Kreislauf durch langfristige Deponierung oder Aufbereitung zu einem großen Teil entzogen [3]. Folglich konnten die Bleiemissionen im Abgas österreichischer Müllverbrennungsanlagen je nach Reinigungstechnologie auf Restkonzentrationen von 0,002 bis 0,044 mg/m³ (N.tr. bei 11% O₂ Bezugssauerstoffgehalt) reduziert werden [4].

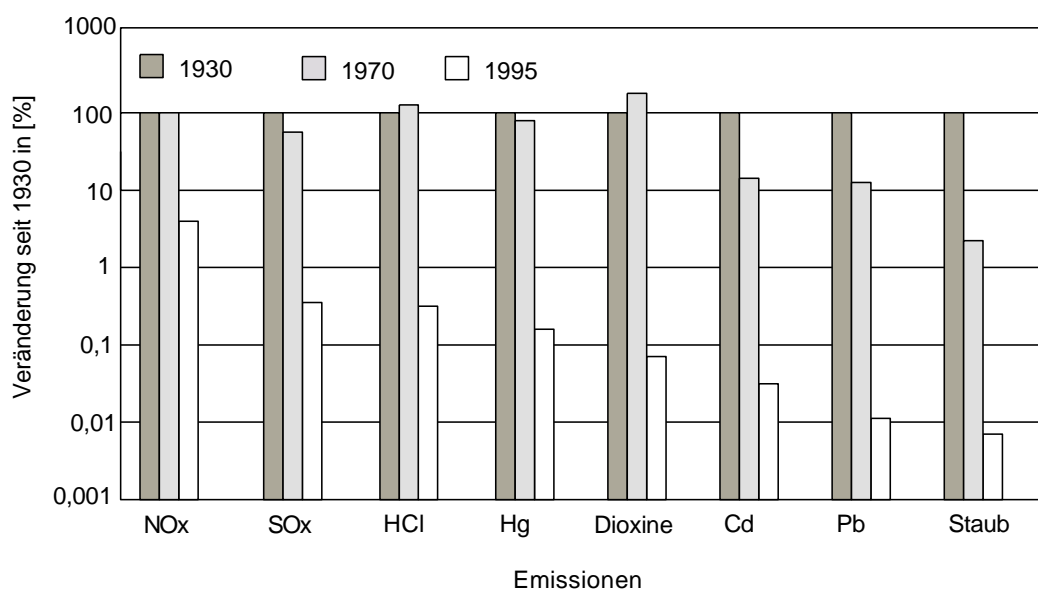


Abbildung 1-1: *Veränderung der Schadstoffemissionen von Müllverbrennungsanlagen seit 1930* [3]

Eine weithöhere Reduktion der emittierten Luftschadstoffe wurde in Österreich durch den Einsatz von Nasswaschverfahren in den 80-er Jahren erreicht. 1986 wurde die Rauchgasreinigung der MVA Spittelau, welche bis zu diesem Zeitpunkt nur aus einem Elektrofilter bestand, mit einer 2-stufigen Rauchgaswäsche und einem elektrodynamischen Venturiwäscher nachgerüstet. Mit der Installation der ersten SCR-Anlage nach einer 3-stufigen Rauchgaswäsche hat die MVA Spittelau 1989 neue Maßstäbe in der Effizienz von Rauchgasreinigungsanlagen gesetzt [5].

Neben Entwicklung und Einsatz neuer Rauchgasreinigungstechnologien, konnte auch durch reaktionsfreudigere Einsatzstoffe bzw. durch Optimierung der Prozessparameter die Abscheideeffizienz verbessert werden.

Neben der Zerstörung schädlicher Verbindungen, spielt bei der Entsorgung der Abfälle auch die Endlagerung der Reststoffe bzw. Reaktionsprodukte eine wichtige Rolle. Eine Minimierung und weitgehende Inertisierung der zu deponierenden Rückstände wird angestrebt. D. h. können bestimmte Verbindungen nicht im Feuerraum oder den nachgeschalteten Anlagen chemisch umgesetzt werden, so müssen diese Stoffe durch Aufkonzentrierung und Ausschleusung aus dem anthropogenen Stoffkreislauf entfernt werden. Dies gilt insbesondere für Schwermetalle, da diese nur durch Adsorptionsvorgänge bzw. Umfällung dem Rauchgas entzogen werden können.

Durch die ständige Verschärfung gesetzlicher Emissionsgrenzen, hat auch die Messtechnik in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Vor einigen Jahrzehnten wäre die Messtechnik noch nicht so weit fortgeschritten gewesen, um die heute geforderten Emissionsgrenzwerte durch Messwerte zu belegen. Erst diese Entwicklung ermöglicht die Kontrolle und Steuerung heutiger Rauchgasreinigungsanlagen zur effizienten Abscheidung der Schadstoffe bei geringstmöglichem Einsatz von Additiven.

Auswahl und Auslegung einer Abfallverbrennungsanlage hängen in erster Linie von der Art des zu entsorgenden Abfalls, seiner anteilmäßigen Verteilung und seinen spezifischen Eigenschaften ab. Abfall, der sich zur thermischen Behandlung eignet, kann grob in folgende Kategorien eingeteilt werden:

- Siedlungsabfälle oder Abfälle, die in ihren Eigenschaften Siedlungsabfällen ähnlich sind
- Vorbehandelte Siedlungsabfälle
- Gefährliche Abfälle
- Gewerbeabfälle
- Klinische Abfälle
- Klärschlamm
- Rückstände aus der Papier- und Holzindustrie

Die Auswahl des Feuerungssystems und der Rauchgasreinigungsanlage hängen von den zu erwartenden Abfallarten, dem Aufbereitungsgrad der Abfallfraktion bei der Anlieferung und den folgenden brennstoffspezifischen Parametern ab:

- Chemische und physikalische Zusammensetzung des Abfalls
- Thermische Eigenschaften des Abfalls (Brennwert)

Tabelle 1-1 zeigt die in Österreich thermisch verwerteten Abfälle. Für die Heizsaison 2011/2012 ist die Inbetriebnahme eines Reststoffheizkraftwerks in Linz mit einer Kapazität von 150.000 Tonnen aufbereiteter Reststoffe und 50.000 Tonnen Klärschlamm geplant. In einer mehrstufigen Reststoff-Aufbereitungsanlage werden

Siedlungsabfälle, Hausabfälle, sperrige Abfälle, Gewerbe- und Industrieabfälle und sonstige nicht gefährliche Sonderfraktionen für die Verbrennung im Wirbelschichtverfahren aufbereitet. Die Rauchgasreinigung besteht aus einem Gewebefilter, einer Rauchgaswäsche und einer katalytischen Denox-Anlage. In der zweistufigen Rauchgaswäsche werden unter Verwendung von Kalkstein die sauren Schadgase absorbiert [6].

Tabelle 1-1: *Übersicht über die in österreichischen Abfallverbrennungsanlagen verwerteten Abfälle*

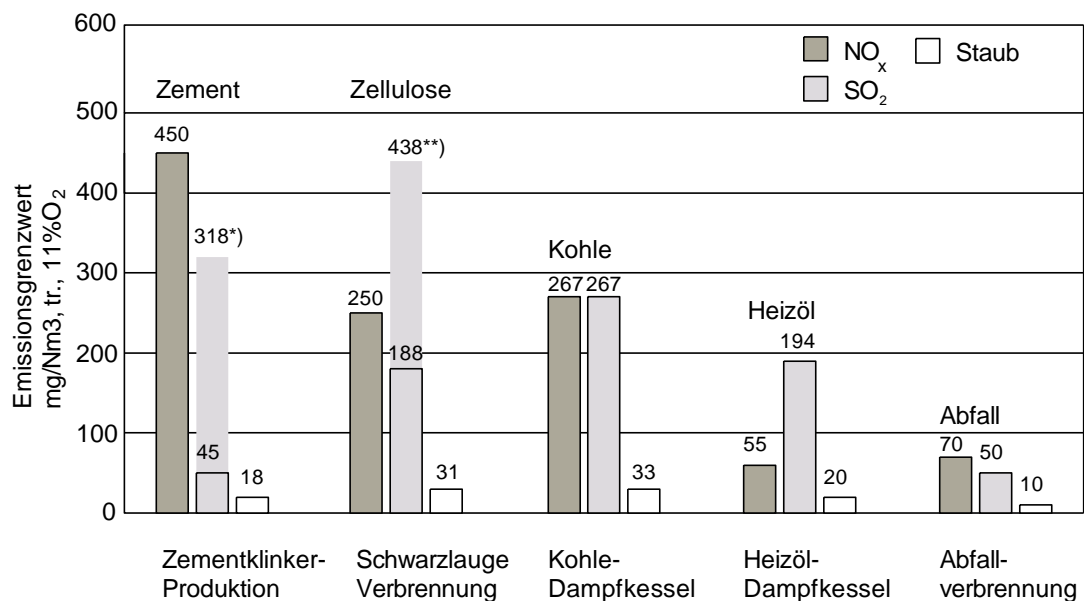
Anlage	Abfallart
MVA Flötzersteig	<i>Hausmüll</i>
MVA Spittelau	<i>Hausmüll</i>
MVA Wels	<i>Hausmüll, Gewerbeabfälle</i>
Simmeringer Haide Drehrohröfen	<i>Gefährliche Abfälle, nicht gefährliche Abfälle</i>
ABRG Arnoldstein	<i>Gefährliche Abfälle</i>
Baden	<i>Krankenhausabfälle</i>
Simmeringer Haide WSO1,2 und 3	<i>Klärschlamm, Altöle, Futtermittel</i>
Lenzing	<i>Aufbereiteter Hausmüll, Klärschlamm, Altholz, Kunststoffabfälle</i>
UPM Steyermühl	<i>Abfälle aus der Papierproduktion</i>
St. Veit an der Glan, FunderMax	<i>Holzabfälle, Altholz, Papierabfälle, Klärschlamm, u. andere Abfälle</i>
AVN Dürnrohr	<i>Hausmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Sperrmüll, Baustellenabfälle und Klärschlamm</i>
ASA Zistersdorf	<i>Hausmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Klärschlamm</i>
TRV Niklasdorf	<i>Klärschlamm, Papierfaserschlamm, Rejekte, Siebüberläufe aus MBA und Kompostierung, Altholz, Packstoffe und Rechengut</i>
MVA Pfaffenu	<i>Hausmüll, Gewerbeabfälle</i>
KRV Arnoldstein	<i>Hausmüll, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle</i>
Simmeringer Haide, WSO4	<i>Aufbereiteter Hausmüll, Klärschlamm</i>
RHKW Linz (Inbetriebnahme 2011/2012)	<i>Aufbereitete Siedlungsabfälle, Hausabfälle, sperrige Abfälle, Gewerbe- und Industrieabfälle, Klärschlämme, sonstige nicht gefährliche Sonderfraktionen</i>

Anlagen, die nur für die thermische Verwertung einzelner oder ganz bestimmter Abfälle konzipiert wurden, können mit vergleichsweise einfachen Feuerungssystemen

ausgestattet werden. Das führt auch zum Einsatz weit weniger komplexer Rauchgasreinigungssysteme, einfacherer Verfahrensführung und einer Reduktion der Investitionskosten. Dem gegenüber stehen die Kosten für getrennte Sammlung, Transport, Logistik und Aufbereitung der Abfälle [7]. Abfallverbrennungsanlagen, welche zur Entsorgung von einem bestimmten Reststoff konzipiert wurden, wie etwa für Papier-, Holzabfälle, oder ähnlich homogenen Abfällen verfügen demnach über einfache Rauchgasreinigungstechnologien, da ein Abfangen von Schadstoffspitzen im Anlagenkonzept nur in geringerem Maße berücksichtigt werden muss. Die Heterogenität von unaufbereiteten Siedlungsabfällen bzw. von Siedlungsabfällen ähnlichen oder kalorisch gleichwertigen Abfällen erfordert größer dimensionierte Rauchgasreinigungsanlage und vor allem eine sorgfältige Wahl der Rauchgasreinigungstechnologie. Die geplante Anlagennutzungsdauer ist hier in Bezug auf die Möglichkeit der Nachrüstung im Bereich bestehender Rauchgasreinigungsanlagen sorgfältig zu prüfen. Insbesondere, weil mit einer weiteren Verschärfung bestehender Emissionsgrenzwerte zu rechnen ist.

2 Rechtliche Rahmenbedingungen der Abfallverbrennung in Europa und Österreich

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die Entwicklung der rechtlichen Rahmenbedingungen der Abfallverbrennung in Europa und in speziellem in Österreich gezeigt. Unter anderem wird die Umsetzung der von der Europäischen Kommission vorgegebenen Richtlinien und den darin definierten Emissionsgrenzwerten in nationales Recht betrachtet.



*) Ausnahmegenehmigung bis 318 mg/ Nm³ möglich

***) Prozessabhängig

Abbildung 2-1: Vergleich gesetzlicher Emissionsgrenzwerte unterschiedlicher Feuerungsanlagen in Österreich [8]

Wie aus Abbildung 2-1 ersichtlich gelten für Abfallverbrennungsanlagen deutlich niedrigere NO_x-, SO₂- und Staubemissionsgrenzwerte als für die Verbrennung fossiler

Energieträger, die Zementklinkerproduktion oder die Schwarzlaugenverbrennung in der Papierindustrie. Nur bei der Feuerung mit Heizöl liegt der NO_x-Emissionsgrenzwert niedriger als bei der Abfallverbrennung. Es darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass bei der Abfallverbrennung viele weit schädlichere Stoffe als NO_x, SO₂ oder Staub freigesetzt werden, wie etwa PCDD/PCDF oder PAK. Folglich werden zur Abscheidung und Ausschleusung von Schadstoffen aus dem Rauchgas von Müllfeuerungen hochwertigere und komplexere Reinigungstechnologien als bei anderen Feuerungen eingesetzt. Dem Stand der Technik entsprechende Rauchgastechnologien erreichen im realen Betrieb deutlich geringere Schadstoffemissionen als gesetzlich vorgeschrieben.

2.1 Europäische Richtlinien

2.1.1 IPPC-Richtlinie und IED

Die IPPC-Richtlinie (Richtlinie 96/61/EG) fasst Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung in Wasser, Luft und Boden infolge industrieller Tätigkeiten unter Verwendung der besten verfügbaren Technik (BVT) zusammen. IPPC ist die Abkürzung für „Integrated Pollution Prevention Control“. Die IPPC-Richtlinie wird auch als IVVU-Richtlinie („Integrierte Vermeidung und Verminderung von Umweltbelastungen“) bezeichnet.

Mit 6.1.2011 ist die Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen (IED, „Industrial Emissions Directive“) in Kraft getreten und ersetzt nun neben der IPPC-Richtlinie sechs weitere Richtlinien. Ziel der neuen IED ist die Zusammenfassung, Vereinfachung und Klarstellung der Rechtslage in Bezug auf Emissionen industrieller Prozesse.

Die IED fasst folgende Richtlinien zusammen:

- 2000/76/EG über die Verbrennung von Abfällen
- 2008/1/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IPPC)
- 78/176/EWG über Abfälle aus der Titandioxid-Produktion

- 82/883/EWG über die Einzelheiten der Überwachung und Kontrolle der durch die Ableitungen aus der Titandioxidproduktion betroffenen Umweltmedien
- 92/112/EWG über die Modalitäten zur Vereinheitlichung der Programme zur Verringerung und späteren Unterbindung der Verschmutzung durch Abfälle der Titandioxid-Industrie
- 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen
- 2001/80/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft

Die IED hat als Ersatz für die IPPC-Richtlinie ebenfalls die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung infolge industrieller Tätigkeiten zum Inhalt: Kapitel II der IED enthält bis auf geringfügige Änderungen den Inhalt der alten IPPC-Richtlinie.

2.1.2 Europäische Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen

Seit dem 4. Dezember 2000 gilt die Richtlinie 2000/76 über die Verbrennung von Abfällen für Verbrennungs- und Mitverbrennungsanlagen. In Artikel 2 § 2 dieser EU-Richtlinie sind jene Anlagen angeführt, die nicht in den Geltungsbereich der Richtlinie 2000/76 fallen. Dies betrifft unter anderem Anlagen, welche ausschließlich Reststoffe aus der Papier- oder unbehandelte Reststoffe der Holzindustrie verarbeiten, desweiteren auch für Forschungseinrichtungen, wenn diese zu Testzwecken nicht mehr als 50 Tonnen Abfälle pro Jahr verbrennen.

Wie bereits unter 2.1.1 erwähnt, wurde diese Richtlinie ebenfalls im Jänner 2011 ersetzt und in die neue IED integriert.

2.2 Abfallverbrennungs-Sammelverordnung (AVV)

Die Abfallverbrennungs-Sammelverordnung (AVV) setzt die fünf folgenden Richtlinien des Europäischen Parlaments und Rats in nationales Recht um:

- Richtlinie 2000/76/EG über die Verbrennung von Abfällen
- Richtlinie 94/67/EG über die Verbrennung gefährlicher Abfälle
- Richtlinie 89/369/EWG über die Verhütung der Luftverunreinigung durch neue Verbrennungsanlagen für Siedlungsmüll
- Richtlinie 89/429/EWG über die Verringerung der Luftverunreinigung durch bestehende Verbrennungsanlagen für Siedlungsmüll
- Richtlinie 75/439/EWG über die Altölbeseitigung

Ziel der AVV ist es schädliche Einflüsse auf die Gesundheit des Menschen und Umweltbelastungen, die durch Abfallverbrennung entstehen können, möglichst gering zu halten. Die AVV definiert Emissionsgrenzwerte für Luftschadstoffe in Abfallverbrennungsanlagen, Mitverbrennungsanlagen, Anlagen zur Zementerzeugung und Feuerungsanlagen.

Tabelle 2-1: Vergleich erreichter Emissionswerte mit den gesetzlichen Grenzwerten der AVV 2002 [4]

Luftschadstoffe mg/m ³ N.tr. bei 11% O ₂	Bereich der Emissionen	Grenzwert AVV 2002
<i>Zeitbezug</i>	<i>HMW</i>	<i>HMW</i>
Staubförmige Emissionen	< 0,05 – 12,6	10
Schwefeldioxid (SO ₂)	0,1 – 53,6	50
Chlorwasserstoff (HCl)	< 0,1 – 8,2	10
Fluorwasserstoff (HF)	< 0,02 – 0,14	0,7
Stickstoffoxide (NO _x als NO ₂)	0,0 - < 150	70 / 100 ¹
Kohlenstoffmonoxid (CO)	1,2 – 98,3	50
Ammoniak (NH ₃)	0,55 – 3,55	5 ²

1 Gilt ab einer Nennkapazität von 6 t Abfall/h; 70mg/m³ bei Neuanlagen, 100mg/m³ bei bestehenden Anlagen

2 Mittelwerte über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden

Tabelle 2-2: Vergleich erreichter Emissionswerte für Schwermetalle und Dioxine/Furane mit den gesetzlichen Emissionsgrenzwerten der AVV 2002 [4]

Luftschadstoffe mg/m ³ N.tr. bei 11% O ₂ Zeitbetzug	Bereich der Emissionen HMW	Grenzwert AVV 2002 HMW
Blei (Pb)	< 0,002 – 0,044	
Chrom (Cr)	0,0004 - < 0,002	
Zink (Zn)	0,032 – 0,114	
∑ Blei, Chrom, Zink (Pb, Cr, Zn)	< 0,045 - < 0,159	
Arsen (As)	< 0,0001 - < 0,001	
Cobalt (Co)	< 0,002	
Nickel (Ni)	0,0003 - < 0,002	
∑ Arsen, Cobalt, Nickel (As, Co, Ni)	< 0,004	
Cd	0,0003 – 0,003	
Hg	0,0014 – 0,036	0,05
∑ Arsen, Blei, Antimon, Chrom, Kupfer, Cobalt, Mangan, Nickel , Vanadium, Zinn (As, Pb, Sb, Cr, Cu, Co, Mn, Ni, V, Sn)	0,005	0,5 ³
Dioxine und Furane (PCDD / PCDF)	0,00079 – 0,05 ng /Nm ³	0,1 ng TE/m ³ ⁴

Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2 zeigen den Vergleich zwischen den in der AVV 2002 gesetzlich festgelegten Emissionsgrenzwerten und den im Jahr 2002 in österreichischen Abfallverbrennungsanlagen erreichten Emissionsbereichen. In der AVV 2002 werden die Emissionen nicht für jedes einzelne Schwermetall getrennt betrachtet, sondern für Gruppen von Schwermetallen in Form von Gesamtemissionsgrenzwerten festgelegt. Für Hg wurde ein Einzelemissionsgrenzwert gesetzlich vorgeschrieben.

Im Oktober 2007 wurde die AVV durch das BGBl. II Nr. 296/2007 novelliert. Eine weitere Novelle, BGBl. II Nr. 476/2010 (AVV-Novelle 2010), trat mit 1.1.2010 in Kraft. Beide Novellen beinhalten keine Änderung in Bezug auf die Emissionsgrenzwerte.

3 Mittelwerte über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden

4 Mittelwert über einen Zeitraum von 6 bis 8 Stunden

Kontinuierliche Messungen sind unter § 9 (2) der AVV 2002 für die folgenden Betriebsparameter und Schadstoffe vorgeschrieben:

- Temperatur in der Nähe der Innenwand oder an einer anderen, von der Behörde genehmigten repräsentativen Stelle des Brennraums
- Abgasvolumenstrom und Abgastemperatur
- Feuchtegehalt, es sei denn, die Abgasprobe wird vor der Emissionsanalyse getrocknet
- Druck
- Sauerstoff (O₂);
- Kohlenstoffmonoxid (CO)
- organisch gebundener Kohlenstoff (C_{org})
- Schwefeldioxid (SO₂)
- Chlorwasserstoff (HCl)
- Fluorwasserstoff (HF)
- Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂)
- staubförmige Emissionen
- Quecksilber und seine Verbindungen.

Die kontinuierliche Messung der Emissionen von Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF), Stickstoffdioxid (NO₂) und Quecksilber (Hg) kann laut § 9 (3-6) der AVV 2002 unter bestimmten Voraussetzungen entfallen und die Emissionswerte durch eine diskontinuierliche Messung ermittelt werden.

Exkurs: Überblick über die für diese Arbeit relevanten Luftschadstoffe:

Schwefeloxide

Im stationären Betrieb erfolgt die Schwefelbeladung des Rauchgases rein durch den Abfall, wobei gebundener Schwefel zu SO₂ oxidiert. Häufige Quellen für Schwefel im Müll sind: Gips, Gipskartonplatten, Altpapier und Farbstoffe. Bei der Mitverbrennung von Klärschlamm oder einer Stützfeuerung mit schwefelhaltigen Energieträgern erhöht sich der Schwefeldioxidausstoß weiter. Emittiertes Schwefeldioxid oxidiert in der Atmosphäre zu SO₃ und führt in Form von H₂SO₄ zu einer Versauerung der Böden („Saurer Regen“).

Kohlenstoffmonoxide

CO ist ein farb- und geruchloses Atemgift. Es entsteht bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffhaltiger Verbindungen. Primärmaßnahmen, wie die Sauerstoff- und Flammentemperaturregelung, können aufgrund der Heterogenität des Brennstoffs CO-Schwankungen im Rauchgas nicht gänzlich vermeiden. Je niedriger der CO-Gehalt im Abgas ist, desto höher ist der thermische Wirkungsgrad des Feuerungsprozesses. Somit lassen kontinuierliche Messungen des CO-Gehalts Rückschlüsse über die Anlageneffizienz, in manchen Fällen auch über den Brennwert des aufgegebenen Mülls zu. Emittiertes CO oxidiert in der Atmosphäre bei einer Halbwertszeit von bis zu vier Monaten zu CO₂.

Flüchtige organische Verbindungen

Die im Abfall enthaltenen organischen Verbindungen werden selbst bei optimaler Prozessführung nicht vollständig abgebaut. Spuren dieser Verbindungen in der Größenordnung von 0.1 mg/Nm³ bis 10 mg/Nm³ sind auch nach der Rauchgasreinigung feststellbar. [7]

Polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Die Verbindungen aus miteinander verknüpften ringförmigen Kohlenwasserstoffe werden polyzyklische Kohlenwasserstoffe genannt. Polyzyklische Kohlenwasserstoffe entstehen als Nebenprodukte bei einer Vielzahl von Verbrennungsprozessen. Sie können außer in den Abgasen von Kraftfahrzeugen, sowohl im Zigarettenrauch als auch im Abgas aus Feuerungen nachgewiesen werden. Dies bezieht sich auf jeden Verbrennungsprozess, trifft also auch auf die Emissionen aus Abfallverbrennungsanlagen zu. [9]

Unter den polyhalogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PXDD/PXDF) kommt hier zwei Verbindungsklassen sauerstoffverbrückter Phenylringe, polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) eine besondere Bedeutung zu. Je nach Anzahl und Stellung der Chloratome im Molekül gibt es 75 Isomere von PCDD und 135 Isomere von PCDF. Toxizität, cancerogene und teratogene Wirkung, sowie der Abbau in der Atmosphäre werden durch die Anzahl und die Stellung der Chloratome bestimmt. [9]

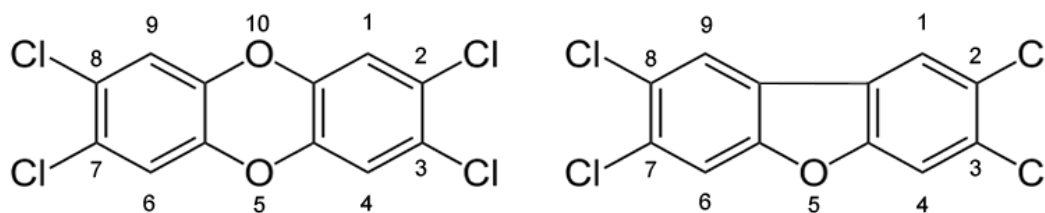


Abbildung 2-2: Strukturformeln von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin und 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzofuran

Neben dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin („Seveso-Gift“) werden 4 weitere Dioxine und Furane als hochtoxisch eingestuft. Die von den Isomeren ausgehende Gefährdung der menschlichen Gesundheit wird in Form von Toxizitäts-Äquivalenten bezogen auf die Toxizität von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin ausgedrückt [8].

Stickoxide

Die Oxidationsstufen des Stickstoffs werden mit dem Symbol NO_x bezeichnet. Tabelle 2-3 enthält eine Übersicht über die unterschiedlichen Stickoxide. NO_x entsteht bei allen Verbrennungsprozessen. Die Emissionen werden nach ihrem Bildungsmechanismus in drei Arten unterteilt: Brennstoff- NO_x , thermisches NO_x und promptes NO_x . Bei allen Bildungsmechanismen nimmt die Bildungsrate der Emissionen mit der Flammentemperatur zu. Stickstoffoxide können Atemorgane schädigen und tragen durch Bildung von Salpetersäure (HNO_3) zur Entstehung von saurem Regen bei.

Tabelle 2-3: Oxide des Stickstoffs [1]

Chemisches Symbol	Name	Oxidationsstufe
N_2O	Distickstoffmonoxid (Stickoxidul, Lachgas)	+1
NO	Stickstoffmonoxid	+2
N_2O_3	Distickstofftrioxid	+3
NO_2	Stickstoffdioxid	+4
$\text{N}_2\text{O}_4 (< - > \text{NO}_2)$	Distickstofftetroxid	+4
N_2O_5	Distickstoffpentoxid	+5
NO_3	Stickstoffperoxid	

Fluorwasserstoff

Bei den Fluorverbindungen ist in erster Linie die Bildung von HF im Verbrennungsprozess von Bedeutung. Fluorwasserstoff in wässriger Lösung wird als Flusssäure bezeichnet, eine stark ätzende und toxische farblose Flüssigkeit, welche je nach Exposition schon in geringen Konzentrationen Vergiftungserscheinungen hervorruft.

Man nimmt an, dass die Hauptquelle des Fluoreintrags in die Feuerung von Abfallverbrennungsanlagen durch mit Fluor behandelte Kunststoffe und Textilien erfolgt. Die Mitverbrennung von Klärschlamm in Sondermüll-Verbrennungsanlagen führt durch die Zersetzung von CaF_2 zu einer Erhöhung der HF-Emissionen. [7]

Chlorwasserstoff

Chlor ist in einer Vielzahl von Gegenständen des täglichen Gebrauchs vorhanden. Der Großteil des Chloreintrags in Abfallverbrennungsanlagen ist auf chlorierte Kunststoffe wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC) zurückzuführen.

Im Verbrennungsprozess reagiert das organisch gebundene Chlor mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff (HCl). HCl ist in Wasser sehr gut löslich; es bildet sich Salzsäure. Chlorwasserstoff, welcher in die Umwelt gelangt, kann durch die Reaktion mit Wasser oder der Luftfeuchtigkeit in Form von Salzsäure bei erhöhten Konzentrationen das Pflanzenwachstum beeinträchtigen und eine Schädigung von Wasserorganismen zur Folge haben.

2.3 Abfallwirtschaftsgesetz (AWG)

1990 wurde das Abfallwirtschaftsgesetz erlassen, welches den Umgang mit gefährlichen Abfällen regelte. Mit dem Erlass des Bundesgesetzes über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 - AWG 2002, BGBl. I Nr. 102) wurde die Regelungskompetenz von den Ländern auf den Bund übertragen. Neben den gefährlichen Abfällen sind nun auch nicht gefährliche Abfälle einem

bundeseinheitlichen Gesetz unterworfen. Im AWG 2002 werden folgende Ziele festgelegt:

- Ausrichtung der Abfallwirtschaft im Sinne des Vorsorgeprinzips und der Nachhaltigkeit, sodass nachteilige oder schädliche Einwirkungen auf Mensch und Umwelt möglichst gering gehalten werden
- Ressourcenschonung
- Reduktion schädlicher Luftschadstoffe und klimarelevanter Gase
- Stoffliche Verwertung der Abfälle darf zu keinem höheren Gefährdungspotential führen verglichen mit aus Primärrohstoffen hergestellten gleichwertigen Produkten
- Die Ablagerung von Abfälle darf nur erfolgen, wenn sichergestellt ist, dass auch für die nächsten Generationen kein Gefährdungspotential besteht

Unter die Regelungen des AWG fallen die Vermeidung, Reduzierung, Verwertung und Entsorgung von Abfällen.

2.4 Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz (UVP-G)

Die Richtlinie 85/337/EWG über die Umweltverträglichkeitsprüfung bei bestimmten öffentlichen und privaten Projekten aus dem Jahr 1985 wurde durch das UVP-Bundesgesetz 1993 in Österreich umgesetzt. Die Aufgabe der UVP ist es unter Einbezug der Öffentlichkeit mittelbare und unmittelbare Auswirkungen eines Vorhabens auf die Umwelt zu untersuchen und zu bewerten.

Das UVP-G wurde mehrmals novelliert, zuletzt 2011 durch das BGBl I Nr. 144/2011. Wesentliche Änderungen der letzten Novellen, insbesondere durch das BGBl I Nr. 87/2009 betreffen Maßnahmen zur Verfahrensbeschleunigung und Verhinderung von Verfahrensverzögerungen durch bewusst spät eingebrachte Einwendungen kurz vor der Entscheidungsreife.

„Prinzipiell beinhaltet das österreichische UVP-G sehr strenge Auflagen im Vergleich zu den von der EU vorgegebenen Richtlinien, insbesondere hinsichtlich der Einholung von Umweltgutachten und Einbindung der Bürger in den Evaluierungsprozess.“ [10]

2.5 Best Available Techniques Reference Document (BREF)

Unter Artikel 16 der IPPC-Richtlinie (96/61/EG) wurde der Informationsaustausch zwischen der Industrie, den Mitgliedsstaaten und der Europäischen Kommission festgelegt. Die Mitgliedsstaaten sind verpflichtet 18 Monate nach Inkrafttreten der Richtlinie bzw. danach alle 36 Monate repräsentative Daten über den Schadstoffaustausch der Abfallverbrennungsanlagen und den Stand der Technik dem europäischen Amt zur integrierten Vermeidung und Verminderung von Umweltbelastungen (EIPPCB) mit Sitz in Sevilla zur Verfügung zu stellen.

Das EIPPCB ist ein Projekt der Sustainable Production and Consumption Unit des Instituts für Prospective Technological Studies (IPTS). Das IPTS ist eines der sieben wissenschaftlichen Institute des Joint Research Centre (JRC) der Europäischen Kommission. [11]

Auf Basis der von den Mitgliedsstaaten übermittelten Daten stellt das EIPPCB gemäß Artikel 16 (2) nach Möglichkeit alle 3 Jahre ein sogenanntes BREF (Best Available Techniques (BAT) Reference Document) für Abfallverbrennung zusammen.

BAT entspricht dem deutschsprachigen Ausdruck „Stand der Technik“, welcher im AWG 2002 unter dem § 2 Begriffsbestimmungen Artikel (8) (1) wie folgt definiert ist: *„Stand der Technik“ der auf den einschlägigen wissenschaftlichen Erkenntnissen beruhende Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen, deren Funktionstüchtigkeit erprobt und erwiesen ist. Bei der Bestimmung des Standes der Technik sind insbesondere jene vergleichbare Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen heranzuziehen, welche am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.*“

Die BREF Abfallverbrennung bietet umfassendes Informationsmaterial zur Beurteilung und Auswahl verfügbarer und dem Stand der Technik entsprechender Abfallverbrennungstechnologien in der Europäischen Union. In den BREF angeführte Emissionsgrenzwerte für Schadstoffe sind für die Mitgliedsstaaten nicht rechtlich bindend, sondern stellen erreichbare Emissionswerte beim Einsatz modernster Technologien dar. Für 2012 wurde eine Überarbeitung der BREF Abfallverbrennung angekündigt.

2.6 Entwicklung der Emissionsgrenzwerte für Luftschadstoffe

Tabelle 2-4 gibt einen Überblick der Entwicklung der europäischen und nationalen Emissionsgrenzwerte für Luftschadstoffe von Müllverbrennungsanlagen. Die Halbstundenmittelwerte (HMW) und Tagesmittelwerte (TMW) sind in Milligramm pro Normkubikmeter (273 K, 1013 mbar) Rauchgas bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 11 Volumenprozent nach Abzug des Feuchtegehaltes angegeben. Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sind in ng pro Normkubikmeter angegeben. Die maximal zulässigen Konzentrationen für Schwermetalle beinhalten auch ihre Verbindungen.

Es ist zu erkennen, dass Österreich die Grenzwerte der EU Richtlinie 2000/76 durch die Abfallverordnung (AVV) 2002/389⁵ weiter gesenkt hat. Bei bestimmten Luftschadstoffen wie etwa Stickstoffoxiden (NO_x) oder Fluorwasserstoffen (HF) liegen die österreichischen Grenzwerte deutlich unter den Vorgaben durch die EU Richtlinie 2000/76. Durch die Verkürzung des Messzeitraumes von 24 auf 6 bis 8 Stunden ergeben sich in Österreich sowohl hohe Anforderungen an die Homogenisierung des Abfalls, als auch ein vermehrter Bedarf an Rauchgasreinigungssystemen, die in der Lage sind auf stark schwankende Schadstoffgehalte effizient zu reagieren. Auf die Fähigkeit der verschiedenen Absorptionsverfahren kurzzeitig auftretenden Schadstoffspitzen zuverlässig abzufangen, wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

Deutschland hingegen hat mit der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV) 1990/99⁶ die Grenzwerte der EU Richtlinie 2000/76 nicht verschärft und für Altanlagen teilweise höhere Grenzwerte genehmigt. Lediglich für bestimmte Gruppen toxischer Schwermetalle wurden nationale maximal zulässige Werte festgelegt. Benzo(a)pyren wurde mit den Schwermetallen Cadmium, Cobalt, Chrom und dem Halbmetall Arsen zu einer Gruppe hochtoxischer Schadstoffe zusammengefasst.

Laut EU Richtlinie gelten für einige Schadstoffe strengere Halbstundenmittelwerte: mindestens 97 % der gemessenen HMW müssen die niedrigeren Schadstoffgrenzwerte unterschreiten. Dies wurde von einigen EU-Mitgliedsstaaten noch nicht in nationales Recht übernommen. [12]

5 Novelliert durch BGBl. II Nr. 296/2007

Tabelle 2-4: Entwicklung der europäischen und nationalen Grenzwerte für Schadstoffemissionen im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen

Luftschadstoffe mg/m ³ N.tr. bei 11% O ₂	EU Richtlinie 16.12.1994	EU Richtlinie 2000/76		Deutschland 17. BImSchV 1990/99 ⁶		Österreich AVV 2002/389	
	TMW	HMW	TMW	HMW	TMW	HMW	TMW
Messzeitraum							
Staubförmige Emissionen	10	30/10 ⁷	10	20	10	10	10
Schwefeldioxid (SO ₂)	-	200/50 ⁷	50	200	50	50	50
Chlorwasserstoff (HCl)	10	60/10 ⁷	10	60	10	10	10
Fluorwasserstoff (HF)	1	4/2 ⁷	1	4	1	0,7	0,5
Stickstoffoxide (NO _x als NO ₂)	-	400/ 200 ⁷	200	400	200	100	70 100 ⁸
Kohlenstoffmonoxid (CO)	50	100	50	100	50	100	50
Organisch gebundener Kohlenstoff C _{org}	10	20/10 ⁷	10	20	10	10	10
Ammoniak (NH ₃)	-	-	-	-	-	-	5 ⁹
Quecksilber (Hg)	0,05 / 0,1 ¹⁰	-	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05
Cadmium und Thallium (Cd, Tl)	0,05 / 0,1 ¹⁰	-	0,05	-	0,05	-	0,05 ¹¹
∑ Antimon, Arsen, Blei, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Vanadium, Zinn, Selen, Tellur (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn, Se, Te)	0,5 / 1 ¹⁰	-	-	-	0,5	-	-
∑Arsen (außer Arsenwasserstoff), Benzo(a)pyren, Cadmium, Cobalt (außer wasserunlöslicher Verb.), Chrom(VI)verbindungen (außer Barium- und Bleichromat) (As, Benzo(a)pyren, Cd, Co, Cr VI)	-	-	-	-	0,05	-	-
∑Arsen, Benzo(a)pyren, Cadmium, Cobalt, Chrom (As, Benzo(a)pyren, Cd, Co, Cr)	-	-	-	-	0,05	-	-
∑ Antimon, Arsen, Blei, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Vanadium, Zinn (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn)	-	-	-	-	-	-	0,5 ¹²

6 Neugefasst durch Bekanntmachung vom 14.8.2003 BGBl I S.1633; geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 27.1.2009 BGBl I Seite 129

7 Mindestens 97% aller gemessenen HMW eines Jahres dürfen diesen Emissionsgrenzwert nicht überschreiten

8 Gültig ab einer Nennkapazität von 6 t Abfall/h; 70mg/m³ bei Neuanlagen, 100mg/m³ bei bestehenden Anlagen

9 Bezieht sich auf die Eindüsung von Ammoniak zur Entstickung (NSCR, SCR) des Rauchgases

10 Gültig für bestehende Anlagen

11 Mittelwerte über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden

12 Mittelwerte über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden

Luftschadstoffe mg/m ³ N.tr. bei 11% O ₂	EU	EU		Deutschland		Österreich	
	Richtlinie 16.12.1994	Richtlinie 2000/76		17. BImSchV 1990/99 ⁶		AVV 2002/389	
Messzeitraum	TMW	HMW	TMW	HMW	TMW	HMW	TMW
∑ Antimon, Arsen, Blei, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Vanadium (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	-	-	0,5	-	-	-	-
Dioxine und Furane (PCDD / PCDF)	0,1 ng TE/m ³	-	-	-	0,1 ng TE/m ³	-	0,1 ng TE/m ³ ¹³
∑ PAK	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pyren	-	-	-	-	-	-	-
∑PCB	-	-	-	-	-	-	-

Zu Tabelle 2-4 ist anzumerken, dass in Österreich für einige Schadstoffe in Einzelfällen höhere Grenzwerte behördlich genehmigt werden können. Dies ist z.B. für den Grenzwert von Quecksilber möglich, wenn der erhöhte Ausstoß auf stark schwankende Quecksilberkonzentration im Abfall zurückzuführen ist.

Die EU Richtlinie 2000/76 wurde durch die Industrieemissions-Richtlinie (IED) am 6.1.2011 ersetzt. Die Höhe der Emissionsgrenzwerte blieb allerdings für sämtliche Luftschadstoffe bzw. Luftschadstoffgruppen unverändert.

13 Mittelwert über einen Zeitraum von 6 bis 8 Stunden

3 Chemische und physikalische Grundlagen

Die Abscheidung der sauren Schadgasanteile HCl, HF und SO₂/SO₃ beruht überwiegend auf Absorption. Schwermetalle, insbesondere Quecksilber, sowie Furane und Dioxine werden durch adsorptive Prozesse in einem Festbettadsorber oder durch direkte Zugabe von fein aufgemahlene Adsorbentien in den Rauchgasstrom und anschließender Ausschleusung im Gewebefilter abgetrennt.

In der nassen Rauchgasreinigung kommt dem Löslichkeitsverhalten sowohl der Schadstoffe als auch des Adsorbens in der Waschsuspension besondere Bedeutung zu. Der Dissoziationsgrad der säurebildenden Gase und folglich die Abscheidung in einer der Wäscherstufen wird in hohem Maße vom pH-Wert aber auch von der Ionenkonzentration anderer Spezies in der Waschsuspension beeinflusst.

3.1 Adsorption

Bei der Adsorption haften Flüssigkeiten, Gase oder Feststoffe durch Adhäsionskräfte an der Oberfläche von Feststoffpartikeln. Die Menge an adsorbierten Stoffen hängt neben den Systembedingungen wesentlich von der Oberflächenstruktur, der spezifischen inneren Oberfläche (BET) und der Porengrößenverteilung des Adsorptionsmittels ab. Porenstruktur und Porengrößenverteilung sind von entscheidender Bedeutung bei der selektiven Abscheidung von Schadstoffen, da die mittlere Größe der Poren der Molekülgröße des Adsorptivs entsprechen muss.

Bei der Adsorption von Gasen an Feststoffen sind mehrere Transportvorgänge an die Oberflächen des Feststoffpartikels zu berücksichtigen (siehe Abbildung 3-1) [13]:

1. Äußere Diffusion des Adsorptivs durch die hydrodynamische Grenzschicht
2. Porendiffusion von der äußeren Oberfläche des Feststoffpartikels zu den aktiven Zentren der inneren Oberfläche
3. Adsorption und Desorption des Adsorptivs

4. Porendiffusion zur äußeren Oberfläche
5. Äußere Diffusion durch die hydrodynamische Grenzschicht

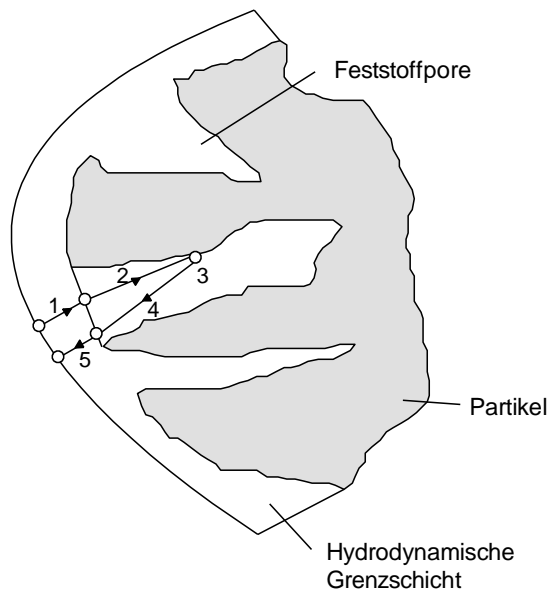


Abbildung 3-1: *Adsorption und Desorption an einem Feststoffpartikel* [13]

Adsorptive und desorptive Vorgänge laufen in den Partikelporen simultan ab bis sich ein physikalisches Gleichgewicht einstellt. Als Adsorptionsmittel finden in der Rauchgasreinigung häufig Herdofenkoks (HOK) und Aktivkohle (AK) und in geringerem Umfang auch Tonminerale, Zeolithe, Kieselgur und Mischadsorbentien Anwendung [14]. Diese Einsatzstoffe finden sowohl in Flugstromverfahren als auch in Schütttschichtfiltern Verwendung.

Durch Adsorption werden die folgenden Schadstoffe aus dem Rauchgas ausgeschleust [15]:

- Kohlenwasserstoffe
- Schwefelverbindungen
- Schwermetalle wie Hg^0 und HgCl
- Organische Schadstoffe wie PCDD/PCDF

Tabelle 3-1 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten Kenndaten von HOK, AK und Tonmineralen.

Tabelle 3-1: *Kenndaten von in der Rauchgasreinigung eingesetzten Adsorbentien* [16]

Adsorbentien / Eigenschaft	Einheit	HOK	AK	Tonminerale
Dichte	g/cm ³	1,8	2	2,6
Schüttdichte	g/cm ³	0,45	0,5	0,6-0,8
Spez. Oberfläche (BET)	m ² /g	250-300	500-750	50-400
Härte (Mohs)	-	-	-	1-2
Gesamtporenvolumen	cm ³ /g	0,62	0,55-0,75	0,2-0,55
Mikroporen	cm ³ /g	0,08	0,16	0,02-0,04
Ionenaustauschkapazität	mval/100g	-	-	20-100
Jodzahl	mg/g	-	500-800	-
Selbstentzündungstemperatur	°C	190-250	220-280	-

Obwohl die spezifische Oberfläche von AK nach BET in etwa doppelt so groß ist wie jene von HOK – folglich die Abscheideleistung höher ist -, wird von Anlagenbetreiber bevorzugt HOK als Adsorptionsmittel eingesetzt. Dies ist auf die niedrigeren Beschaffungskosten von HOK verglichen mit AK zurückzuführen.

Das schadstoffbeladene Adsorbens kann - falls eine dementsprechende Genehmigung vorliegt - der Feuerung zugeführt werden. Allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Adsorption in einer separaten Stufe, getrennt von der Absorption, stattfindet, wie etwa bei Schüttschichtfiltern.

3.2 Absorption

Bei der Physiosorption finden zwischen der Gaskomponente und dem Lösungsmittel – der Aufnehmerphase - keine Wechselwirkungen, die zu einer stofflichen Veränderung der Komponenten führen, statt. D.h es kommt nicht zu einer chemischen Reaktion der vorhandenen Stoffe. Dieser Vorgang wird als physikalische Absorption oder Physiosorption bezeichnet. Ein einfaches Beispiel für die Physiosorption sind Lösevorgänge von Gasen in Flüssigkeiten, wie etwa die Absorption von Schwefeldioxid in Wasser:



3-1

Die maximal lösliche Menge an Schwefeldioxid in der Waschflüssigkeit hängt vom partiellen Druck der Komponente in der Gasphase, Systemdruck und -temperatur und in hohem Maße vom Vorhandensein anderer Komponenten in der Waschflüssigkeit ab. Dadurch kann die Löslichkeit in Flüssigkeiten, in welchen bereits andere Komponenten gelöst sind, erheblich von der Löslichkeit in der reinen Flüssigkeit abweichen. Abbildung 3-2 zeigt diesen Einfluss am Beispiel der Löslichkeit von Schwefeldioxid in reinem Wasser und in einer 0,1 molalen wässrigen CaO-Lösung bei einer Systemtemperatur von 50°C.

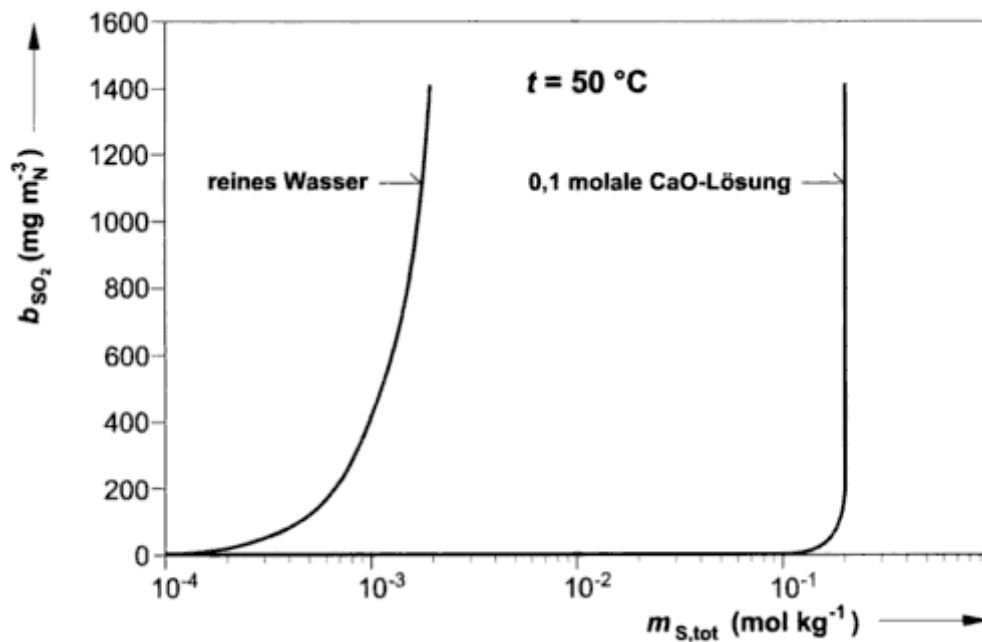


Abbildung 3-2: Einfluss von Calciumoxid auf die Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässriger Lösung [17]

Die Löslichkeit ist bei der physikalischen Absorption durch das Gas-Flüssiggleichgewicht der sich lösenden Komponente festgelegt. Auf der Ordinate ist die Schwefelkonzentration im Gas aufgetragen, auf der Abszisse die Löslichkeit des Schwefels in der Flüssigphase.

Findet eine chemische Reaktion der abzuscheidenden Komponenten mit Waschadditiven oder der Waschlösung statt, spricht man von Chemisorption. Bei diesem Vorgang fällt die Abhängigkeit von Systemtemperatur und –druck geringer aus. Weiters ist die Trennung von gelöstem Stoff und der Aufnehmerphase durch Desorption nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß möglich. Eine Regeneration der Waschlösung kann für gewöhnlich nur durch Kristallisation oder Destillation bzw. andere thermische Verfahren erreicht werden. Die abgetrennte Gaskomponente wird als Absorbend oder Absorptiv und die Waschlösung als Absorbens bezeichnet. [18]

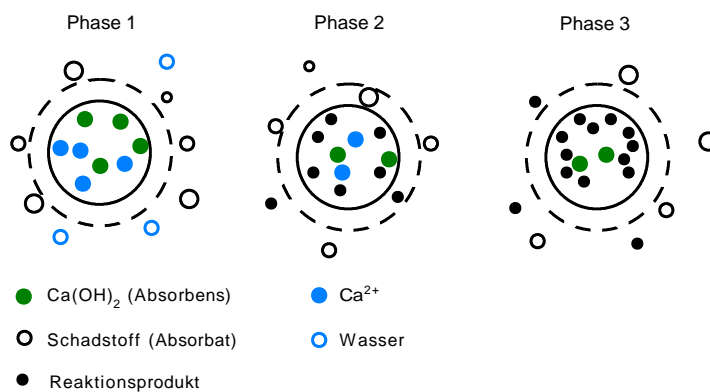


Abbildung 3-3: Phasen der Gas-Feststoff-Reaktion bei der Sprühabsorption [13]

Abbildung 3-3 zeigt den Verlauf der Gas-Feststoff-Reaktion bei der Sprühabsorption bei Verwendung von Kalkmilchsuspension. Phase 1 stellt den Ausgangszustand – unmittelbar nach der Eindüsung von Kalkmilch in den Rauchgasstrom – dar. Schadgase und Wasser umgeben die teilweise dissoziierten Ca^{2+} -Ionen und die noch vorhandene Restmenge an undissoziierten Calciumhydroxid-Molekülen. [13]

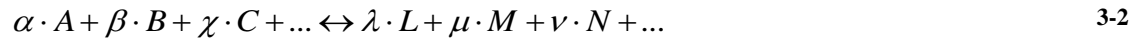
In Phase 2 verläuft die Reaktion zwischen den Schadgasen und dem Kalkmilchtropfen wie folgt [19]:

- Diffusion der Schadgase durch die Grenzschicht des Tropfens
- Lösen und Dissoziation der Schadgase im Tropfen
- Chemisorption zwischen den Ionen des Absorbens und jenen des Schadgases
- Ersetzen von aufgebrauchten Ca^{2+} -Ionen durch weiteres Lösen von Calciumhydroxid im Tropfen. Die Sättigungsreaktion von etwa 2g/l bleibt erhalten.

Phase 3 zeigt den Endzustand des Absorptionsprozesses nachdem die Reaktivität des Calciumhydroxids aufgebraucht und das Wasser vollständig verdampft wurde.

3.3 Reaktionskonstanten

Gleichgewichtskonstante K :



Für eine chemische Reaktion nach Gleichung 3-2 ist die Gleichgewichtskonstante K über die Aktivität a der beteiligten Spezies wie folgt definiert:

$$K = \frac{a_L^\lambda \cdot a_M^\mu \cdot a_N^\nu \cdot \dots}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta \cdot a_C^\chi \cdot \dots} \quad 3-3$$

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekonstanten kann die Gleichgewichtskonstante K auch über die Gibbs-Energie $\Delta_R G^\theta$, die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H^\theta$ und spezifischen Wärmekapazitäten $\Delta_R c_p^\theta$ der Reaktionspartner bzw. die universellen Gaskonstante R und die Bezugstemperatur T^θ nach Gleichung 3-4 ermittelt werden. Der hochgestellte Index θ bezieht sich auf den Referenzzustand der Literaturdaten. [17]

$$-\ln K = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_R G^\theta}{T^\theta} + \Delta_R H^\theta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right) + \Delta_R c_p^\theta \left[1 - \frac{T^\theta}{T} - \ln \left(\frac{T}{T^\theta} \right) \right] \right] \quad 3-4$$

Die Gibbs-Energie kann nach Gleichung 3-5 mit Hilfe tabellierter Werte für Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\theta$ und Standardentropien S^θ oder freien Standardbildungsenthalpien berechnet werden.

$$\Delta_R G^\theta = \Delta_R H^\theta - T^\theta \Delta_R S^\theta = \sum_j \nu_j \Delta_B H^\theta_j - T^\theta \sum_j \nu_j S^\theta_j = \sum_j \nu_j \Delta_B G^\theta_j \quad 3-5$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT \ln Q \quad 3-6$$

Der Reaktionsquotient ist als das Produkt der Aktivitätskoeffizienten definiert:

$$Q = \prod_j a_j^{\nu_j} \quad 3-7$$

Im Gleichgewichtszustand gilt folgende Beziehung für die Gleichgewichtskonstante und den Reaktionsquotienten Q :

$$K = Q \quad 3-8$$

Löslichkeitskonstante K_L :



$$K_L = a_{A(g)} \cdot a_{A(aq)} \quad 3-10$$

Je höher das Löslichkeitsprodukt K_L einer Reaktion ist, desto leichter löst sich ein Gas in einer Flüssigkeit. Mit steigendem Dissoziationsgrad nimmt die Löslichkeit eines Gases in der Flüssigkeit zu. Dabei kann durch die Bildung von Ionen die rein physikalische Löslichkeit – beschrieben durch das Henrysche Gesetz – überschritten werden. Demzufolge lösen sich starke Elektrolyte besser als schwache Elektrolyte. [17]

Säurekonstante K_S :

Die Säurekonstante K_S gibt an, in welchem Maße eine chemische Verbindung in einer Gleichgewichtsreaktion mit Wasser mit der Abgabe von Protonen an einen Reaktionspartner (Protolyse) reagiert.

Säuredissoziation in allgemeiner Form für wässrige Lösungen:



HA Brønsted-Säure

$$K_S = \frac{a_{H_3O^+}^\lambda \cdot a_{A^-}^\mu}{a_{HA}^\alpha} \quad 3-12$$

Der pK_S -Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante K_S .

$$pK_S = -\log_{10} K_S \quad 3-13$$

Je kleiner der pK_S -Wert ist, desto mehr Protonen können abgegeben werden. Der pK_S -Wert gibt somit die Stärke einer Säure an.

Basenkonstante K_B :



B Brønsted-Base

$$K_B = \frac{a_{BH^+}^\mu \cdot a_{OH^-}^\lambda}{a_B^\alpha} \quad 3-15$$

$$pK_B = -\log_{10} K_B \quad 3-16$$

Beziehung zwischen pK_S und pK_B :

$$pK_S + pK_B = 14 \quad 3-17$$

Aufgrund der einfachen Berechnung des pK_B -Werts wird auch für Basen oft nur der pK_S -Wert angegeben.

Dissoziationskonstante K_D :



$$K_D = \frac{a_A^\lambda \cdot a_B^\mu}{a_{AB}} \quad 3-19$$

Die Gleichgewichtskonstante K_D gibt an in welchem Maße eine Verbindung in einer Flüssigkeit dissoziiert. Liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite, dann liegt die Verbindung fast vollständig ionisiert vor und die Dissoziationskonstante K_D ist dementsprechend hoch.

pH -Wert:

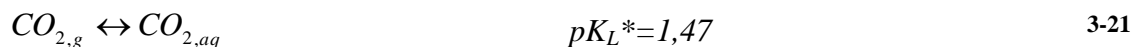
$$pH = -\log_{10} a_H \quad 3-20$$

Bei praktischen Anwendungen können häufig die Aktivitäten durch Konzentrationen unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten ersetzt werden. Stehen keine tabellierten Werte von Aktivitätskoeffizienten zur Verfügung, dann muss für die Berechnung der Konstanten rein auf die Konzentrationen zurückgegriffen werden.

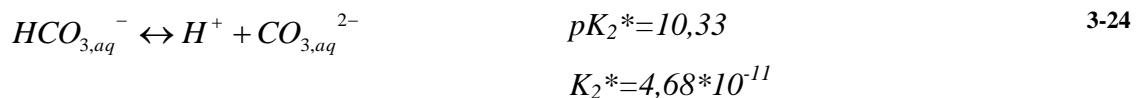
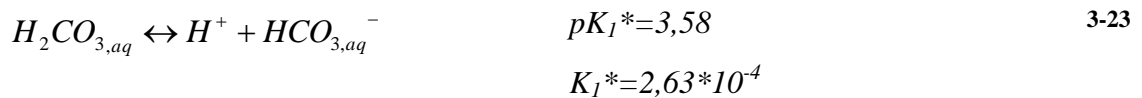
3.4 Dissoziationsgleichgewichte in Abhängigkeit des pH -Werts

Die Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts für einfache, ideal verdünnte Systeme soll hier anhand des Lösevorgangs von CO_2 in Wasser bei einer Temperatur von $25^\circ C$ gezeigt werden. Für praktische Anwendungen spielt das Wissen über den Zusammenhang von Dissoziationsgrad und pH -Wert in einfachen Elektrolytsystemen eine entscheidende Rolle, da der qualitative Zusammenhang auch für konzentrierte Lösungen und bei Abweichungen der Systemparameter erhalten bleibt. Es findet lediglich eine horizontale Verschiebung der berechneten Gleichgewichte statt und somit ist es möglich durch Veränderung des pH -Werts die Dissoziationsgleichgewichte zu beeinflussen. [17]

Lösevorgänge und Dissoziationsreaktionen



Nachdem das Kohlendioxid im Wasser absorbiert wurde, dissoziiert es in drei Schritten zu einem Hydronium- und Carbonation wie folgt:



Das $CO_{2,aq}$ befindet sich im Gleichgewicht mit $H_2CO_{3,aq}$. Aus diesem Grund muss die Gleichgewichtskonstante K_1^* wie folgt angesetzt werden:

$$K_1^* = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} \quad 3-25$$

Über die tabellierten Werte der freien Standardbildungsenthalpien erhält man für die Gleichgewichtskonstante $K_1^*=4,35 \cdot 10^{-7}$ ($pK_1^*=6,36$). Mit Hilfe der Gibbsschen Phasenregel erhält man:

$$F = K - P - R + 1 = 6 - 1 - 3 + 1 = 3 \quad 3-26$$

Somit sind 3 intensive Zustandsgrößen zu wählen. Zweckmäßig wird neben Temperatur und Druck der pH -Wert als dritte Zustandsgröße gewählt. Für ideale, verdünnte Systeme kann die Aktivität a_i über das Verhältnis der Teilchenanzahl nach Gleichung 3-27 berechnet werden.

$$a_i = \frac{n_i}{n} \quad 3-27$$

Molanteile der Ionen bezogen auf die im Wasser gelöste Kohlenstoffmenge:

$$v_{H_2CO_3} = \frac{n_{H_2CO_3}}{n_C}, v_{HCO_3^-} = \frac{n_{HCO_3^-}}{n_C}, v_{CO_3^{2-}} = \frac{n_{CO_3^{2-}}}{n_C} \quad 3-28$$

$$v_{H_2CO_3} + v_{HCO_3^-} + v_{CO_3^{2-}} = 1 \quad 3-29$$

mit

$$n_C = n_{H_2CO_3} + n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} \quad 3-30$$

$$K_1^* = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} \quad K_2^* = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \quad 3-31$$

Durch Einsetzen der relativen Molanteile $v_{H_2CO_3}$, $v_{HCO_3^-}$ und $v_{CO_3^{2-}}$ und Ersetzen der Aktivitäten erhält man folgendes Gleichungssystem:

$$v_{H_2CO_3} = \frac{(a_{H^+})^2}{(a_{H^+})^2 + a_{H^+} \cdot K_1^* + K_1^* \cdot K_2^*} \quad 3-32$$

$$v_{HCO_3^-} = \frac{a_{H^+} \cdot K_1^*}{(a_{H^+})^2 + a_{H^+} \cdot K_1^* + K_1^* \cdot K_2^*} \quad 3-33$$

$$v_{CO_3^{2-}} = \frac{K_1^* \cdot K_2^*}{(a_{H^+})^2 + a_{H^+} \cdot K_1^* + K_1^* \cdot K_2^*} \quad 3-34$$

Nach diesen Gleichungen lassen sich in Abhängigkeit der H^+ -Konzentration die relativen Molanteile berechnen und in einem Gleichgewichtsdiagramm darstellen. Für den Standardzustand wurden eine Temperatur von 25°C und ein Druck von 1,01325 bar gewählt.

Aufgrund der hohen H^+ -Konzentrationen bzw. dem niedrigen pH -Wert liegt gelöstes Kohlendioxid für einen pH -Wert ≤ 4 nur in Form von Kohlensäure vor. Die Dissoziation zu HCO_3^- kann erst bei verringerten H^+ -Konzentrationen beginnen und dominiert bei einem pH -Wert von 7-10. Die zweite Dissoziationsstufe in welcher Hydrogencarbonationen zu Carbonationen dissoziieren, läuft nur in alkalischem Milieu ab.

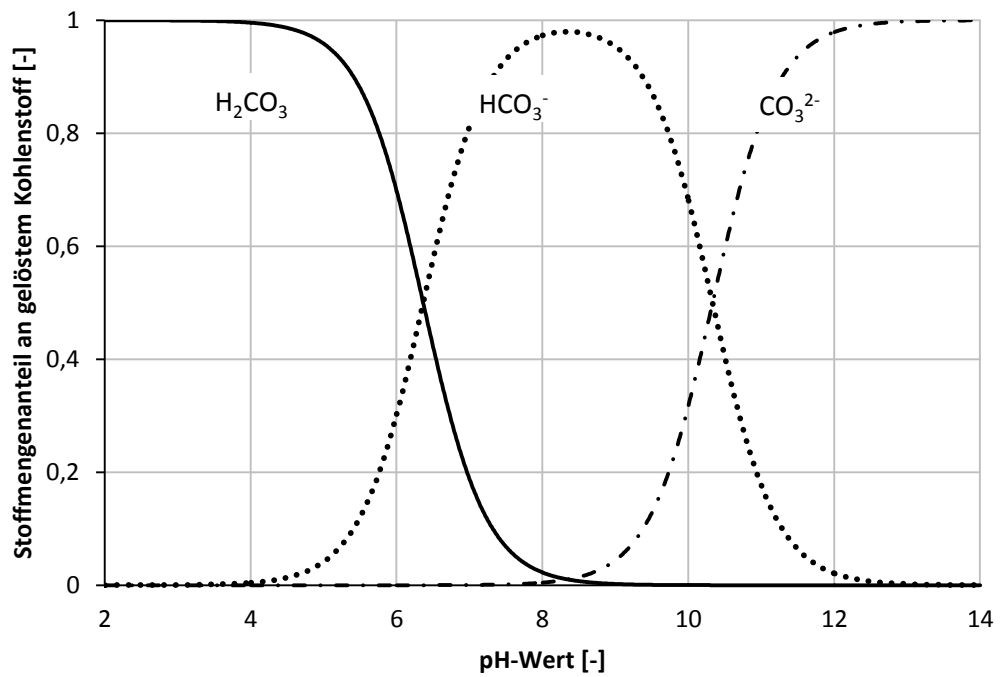


Abbildung 3-4: Dissoziationsverhalten von CO_2 in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]

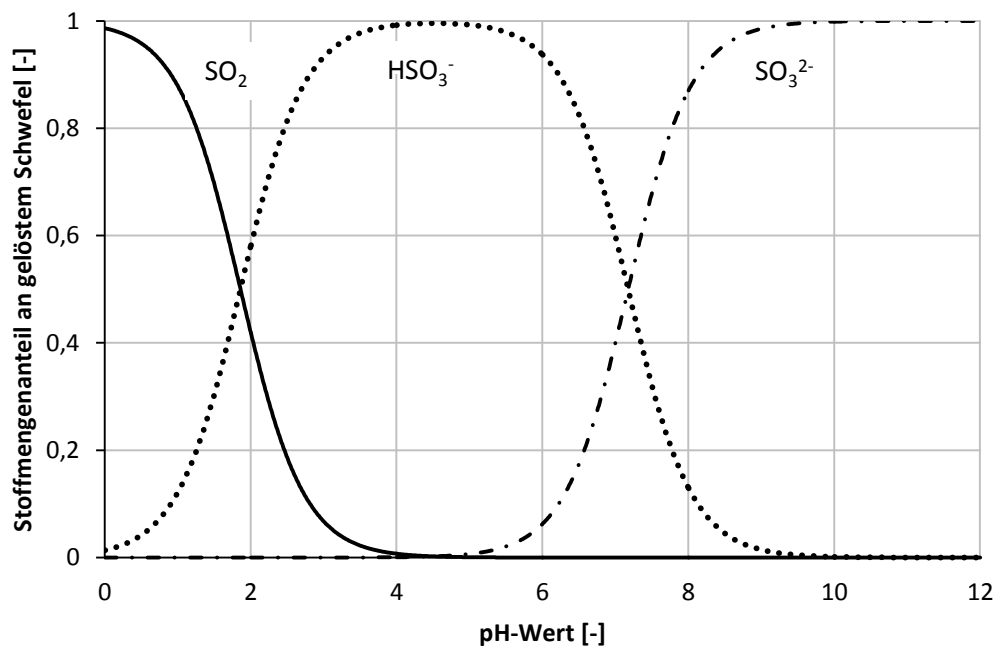


Abbildung 3-5: Dissoziationsverhalten von SO_2 in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]

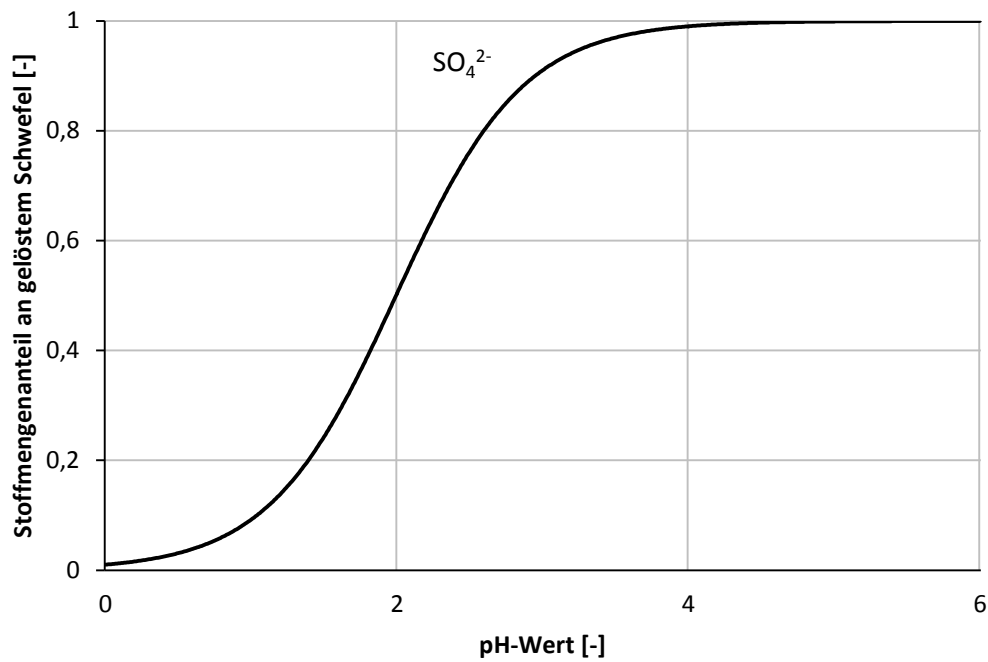


Abbildung 3-6: Dissoziationsverhalten von HSO_4^- in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]

Im realen Betrieb findet durch die Anwesenheit gelöster Ionen anderer Spezies eine deutliche Verschiebung der Löslichkeitskurven statt. Das grundlegende Dissoziationsverhalten lässt sich jedoch aus den abgebildeten Löslichkeitskurven ableiten.

3.5 Löslichkeit von Feststoffen

Bei der Rauchgaswäsche in Müllverbrennungsanlagen und Kraftwerken spielt die Feststofflöslichkeit in der Waschsuspension eine bedeutende Rolle. Der Phasenübergang von fester zu flüssiger Phase ist je nach gewähltem Absorbens, wie etwa Kalkstein, ausschlaggebend für die Effizienz der Rauchgasreinigung. Bereits geringe Änderungen der Ionenkonzentrationen bestimmter Spezies in der Waschsuspension, können die Löslichkeit deutlich verringern bzw. steigern. Da in der Suspension eine Vielzahl an Verbindungen vorliegt und eine Berechnung der Reaktionsgleichgewichte nur näherungsweise richtige Ergebnisse liefert, muss anhand einfacherer theoretischer Modelle auf die Feststofflöslichkeit geschlossen werden. In den folgenden Abbildungen wird die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Abhängigkeit der Haupteinflussgrößen gezeigt. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind der CO_2 -Partialdruck, die CaCl_2 Molarität, der pH -Wert und die Temperatur.

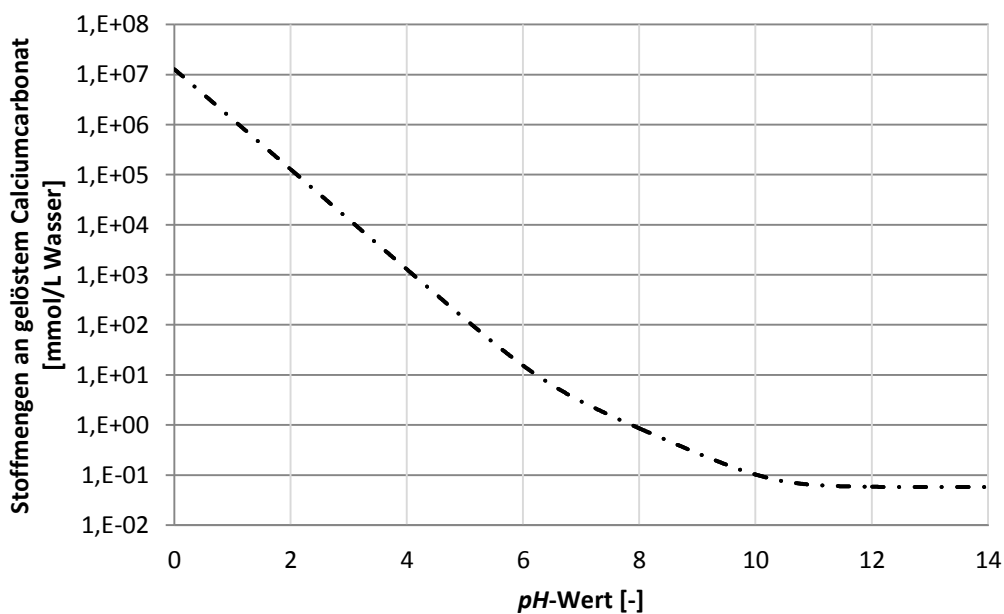


Abbildung 3-7: Löslichkeit von CaCO_3 in Abhängigkeit des pH -Werts in wässriger Lösung bei 25°C

Die Daten für das Kalksteinlöslichkeitsdiagramm (Abbildung 3-7) erhält man durch Lösen der Dissoziationsgleichgewichte mit Hilfe tabellierter Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodukte. Hier fällt auf, dass die in der Literatur angegebenen Werte erheblich voneinander abweichen, dies trifft vor allem auf das Löslichkeitsprodukt von

CaCO_3 zu, welches je nach zugrundegelegtem Elektrolytsystem zwischen $3,31 \cdot 10^{-9}$ und $8,3 \cdot 10^{-9}$ variiert. Auch ein Vergleich mit gemessenen Werten zeigt, dass die ermittelte Löslichkeitskurve für Kalkstein von der Realität abweicht. Ein weiterer Grund für diese Abweichung ist neben ungeeigneten Literaturwerten mit Sicherheit auch die Vereinfachung auf Konzentrationen anstatt auf Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten zurückzugreifen.

Loos [20] zieht in seiner Arbeit über die Löslichkeit von Kalkstein und Gips in wässrigen Systemen einen systematischen Vergleich experimentell ermittelter, berechneter Daten und den Werten anderer Autoren. In Abbildung 3-8 sind die gemessenen Kalksteinlöslichkeiten und zugehörigen pH -Werte im Elektrolytsystem $\text{CaCO}_3\text{-N}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Standardbedingungen dargestellt. Demnach ist die Löslichkeit von Calciumcarbonat in leicht sauren Elektrolyten hoch und nimmt mit sinkenden H^+ -Konzentrationen exponentiell ab.

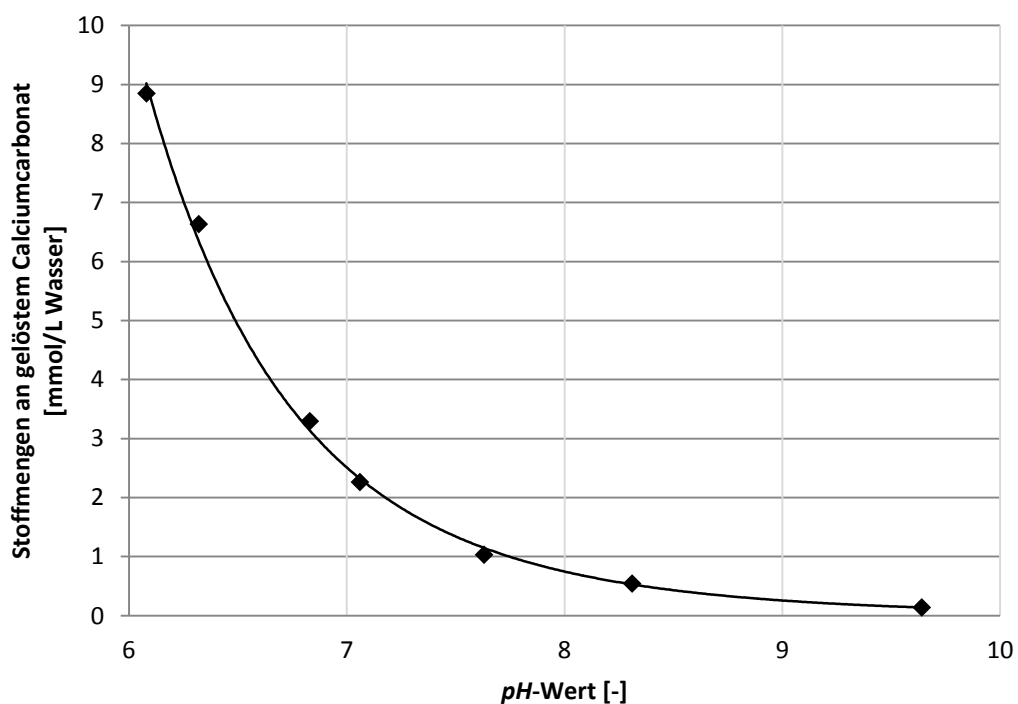


Abbildung 3-8: Kalksteinlöslichkeit in Abhängigkeit des pH -Werts im System $\text{CaCO}_3\text{-N}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($T=25^\circ\text{C}$, $p=103,15\text{ kPa}$) [20]

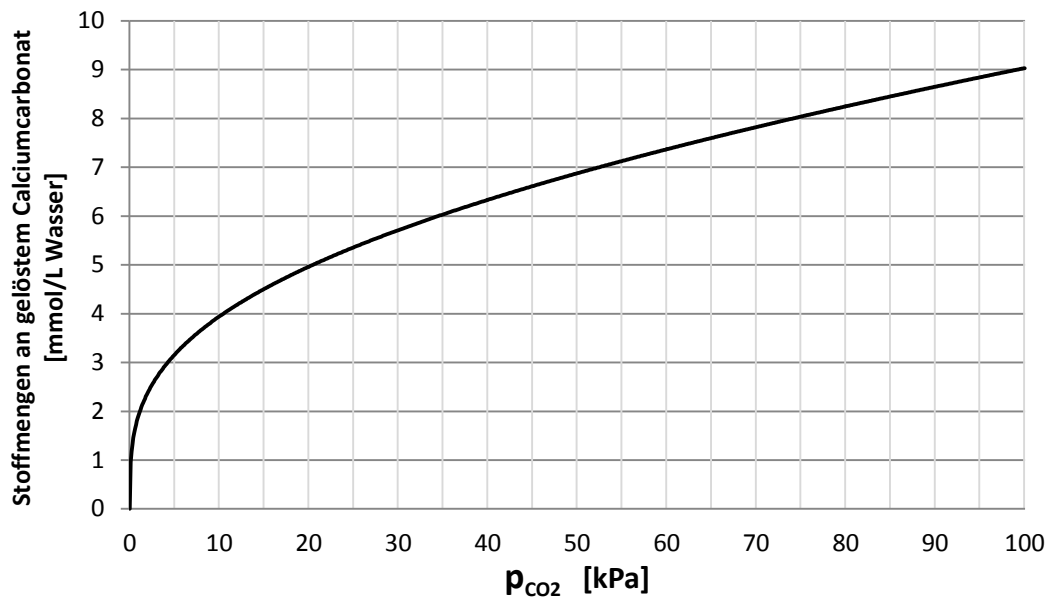


Abbildung 3-9: Kalksteinlöslichkeit in Abhängigkeit des partiellen CO_2 -Drucks im System $CaCO_3-N_2-CO_2-H_2O$ [20]

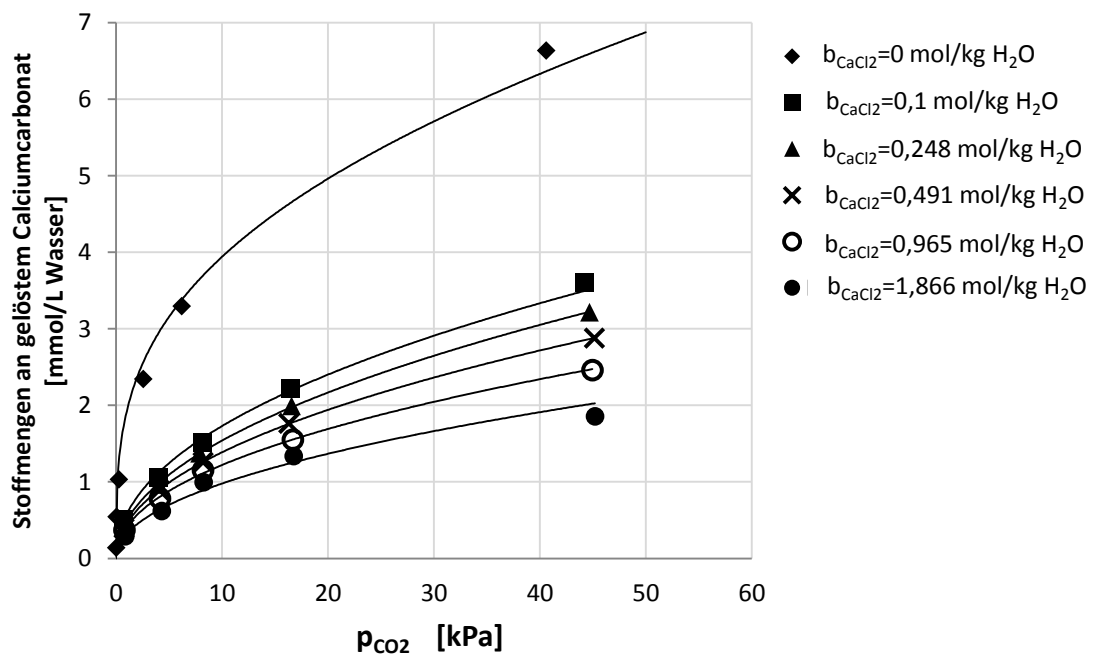


Abbildung 3-10: Kalksteinlöslichkeit in Abhängigkeit des CO_2 -Partialdrucks und der Molalität von $CaCl_2$ im System $CaCO_3-CaCl_2-N_2-CO_2-H_2O$ ($T=25^\circ C$, $p=103,15$ kPa) [20]

Aus Abbildung 3-10 ist ersichtlich, dass die Kalksteinlöslichkeit bei Zunahme der CaCl_2 Molarität abnimmt. Bereits bei einer 0,1 molalen CaCl_2 Lösung löst sich nur mehr die Hälfte des Kalksteins in der Suspension. Hier muss angemerkt werden, dass Loos durch Anpassung der Pitzer-Wechselwirkungsparameter $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$ an die erhaltenen Messergebnisse deutlich höhere Kalksteinlöslichkeiten ermittelt als vergleichsweise *Rosenblatt* [21].

Das Rauchgas nach dem Kessel einer Abfallverbrennungsanlage hat einen CO_2 -Gehalt von 5-10%. Somit kann nach Bestimmung der CaCl_2 Molarität mit Hilfe des Diagramms (Abbildung 3-10) die Kalksteinlöslichkeit grob abgeschätzt werden.

3.6 Reaktionskinetik

Mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie ΔG°_R und der Gleichgewichtskonstante K können Aussagen über den Ablauf der Reaktion bis zu einem Gleichgewichtszustand getroffen werden. Über die Reaktionszeit, d.h. vom Beginn der Reaktion bis zum Erreichen eines gewissen Umsatzes, erhält man erst unter Einbeziehung der Reaktionskinetik Informationen. In Tabelle 3-2 sind prinzipielle Größen zur Abschätzung des zu erwartenden Gleichgewichtszustands ohne Berücksichtigung der Reaktionszeit angegeben.

Tabelle 3-2: Kennzahlen zur Beurteilung des Reaktionsablaufs im Gleichgewichtszustand [18]

Freie Reaktionsenthalpie ΔG°_R [kJ]	Gleichgewichtskonstante K (bei 298,15°K)	Reaktionsablauf
$\Delta G^\circ_R < -60$	$K > 10^{10}$	vollständig
$-60 < \Delta G^\circ_R < 0$	$1 < K < 10^{10}$	Produkte überwiegen im Gleichgewicht
$0 < \Delta G^\circ_R < 60$	$1 > K > 10^{-10}$	Edukte überwiegen im Gleichgewicht
$\Delta G^\circ_R > 60$	$K < 10^{-10}$	keine Reaktion

Die Reaktionsgeschwindigkeit r hängt von vielen Faktoren, wie etwa der Temperatur, der Konzentration der Komponenten oder dem pH -Wert ab.



$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad 3-36$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_A der Edukte bzw. Produkte wird durch die zeitliche Änderung der Konzentration der Reaktionskomponenten beschrieben.

4 Abgasreinigungsverfahren zur Abscheidung saurer Schadgase in Abfallverbrennungsanlagen

Zur Abscheidung der Schadgasanteile aus dem Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen wird eine Vielzahl unterschiedlicher Reinigungssysteme industriell eingesetzt. Die grundlegende Einteilung dieser Reinigungstechnologien richtet sich nach dem Einsatz von Wasser bei der Absorption säurebildender Schadstoffe. Demnach unterscheidet man zwischen trockenen, nassen und hybriden Verfahrensvarianten. Jede dieser Varianten kann sowohl mit SCR- oder SNCR-Anlagen zur Entstickung der Rauchgase kombiniert werden. Die Adsorption von Schwermetallen sowie Dioxinen/Furanen kann durch Eindüsung von Herdofenkoks/Aktivkohle in den Rauchgaskanal oder durch Abscheidung in einem Festbettadsorber erfolgen. Die Ausführung der adsorptiven Stufe ist weitgehend unabhängig von der eingesetzten Absorptionsvariante. Bezieht man auch die große Auswahl an Einsatzstoffen für Absorption, Adsorption und Entstickung ein, so ergeben sich insgesamt 408 verschiedene Kombinationsmöglichkeiten bei der Planung bzw. dem Betrieb einer Rauchgasreinigungsanlage. [7]

Diese Arbeit beschränkt sich auf Technologien, Apparate und Additive zur sekundären Minderung säurebildender Rauchgaskomponenten (HCl, HF, SO₂/SO₃). Andere Verfahren und Schadstoffe werden aus Gründen der Vollständigkeit erwähnt, sind aber nicht Thema dieser Arbeit.

Abbildung 4-1 zeigt den schematischen Aufbau und wesentliche ein- und austretende Stoffströme (Daten von 2006) einer Abfallverbrennungsanlage mit nasser Rauchgasreinigung. Für die Massenbilanz wurden die durchschnittlichen Stoffströme des Jahres 2006 der MVA Spittelau in Wien als Referenz herangezogen und auf 1000 kg Hausmüll bezogen. Das Bilanzgebiet umfasst eine der drei Verbrennungslinien der MVA Spittelau.

In Feldexperimenten zur Untersuchung der „*Beeinflussung des Schwermetallverhaltens in der Abfallverbrennung*“ hat Belevi in der MVA St.Gallen bei der Feuerung mit Hausmüll einen Transferkoeffizienten für Schlacke von 20±3 % ermittelt [22]. Ähnliche

Transferkoeffizienten ergeben sich auch aus der Massenbilanz der MVA Spittelau: Von 1000 kg in den Müllbunker bzw. in die Rückschubrostfeuerung eingebrachtem Restmüll werden in etwa 22,6 % feste Rückstände in Form von Schlacke und Schrott aus der Feuerung über den Entschlacker ausgeschleust.

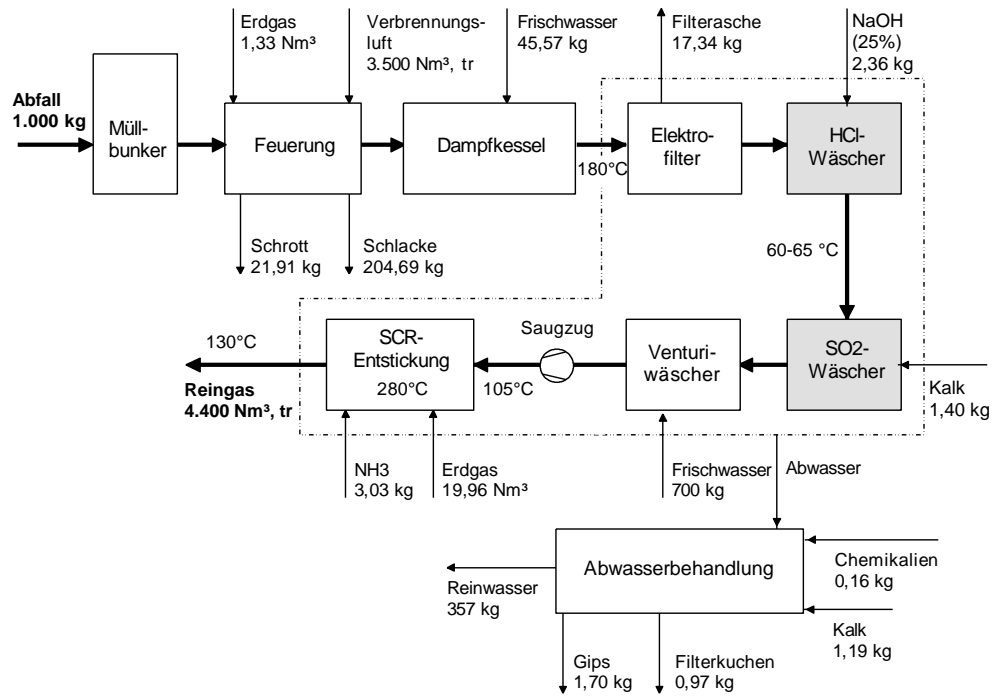


Abbildung 4-1: Aufbau und Massenbilanz einer Abfallverbrennungsanlage mit 3-stufiger nasser Rauchgasreinigung am Beispiel der MVA Spittelau [8]

Belevi führt weiters an, dass etwa 78% der ursprünglichen Masse des Hausmülls und 79% des Restmülls in die Atmosphäre freigesetzt werden. [22]

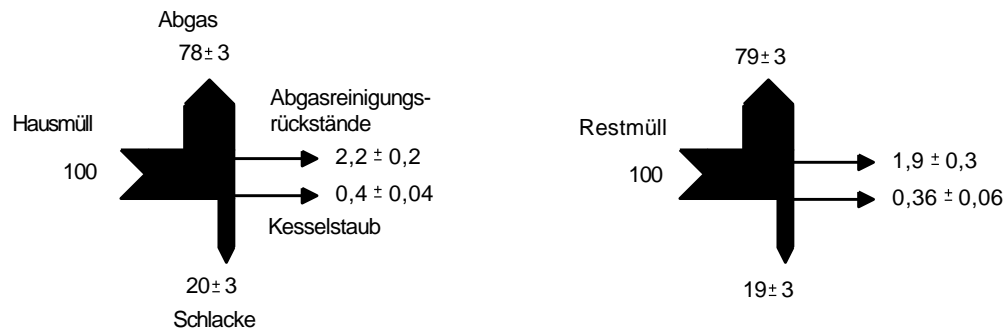


Abbildung 4-2: Transferkoeffizienten der totalen Masse für Hausmüll und Restmüll [22]

Nach der Wärmeverschiebung im Dampfkessel kühlt ein Wärmeübertrager das Rohgas auf eine Temperatur von etwa 180°C bevor es dem Trockenelektrofilter zugeführt wird. Die Staubpartikel werden beim Eintritt in den Filter durch mehrere Hochspannungssprühelektroden negativ geladen und an den geerdeten Niederschlagslektroden abgeschieden. In Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung kann eine Abscheideeffizienz zwischen 88% für Partikel von 0,5 bis 1,0 µm und 99,9% für Partikel größer als 20 µm erreicht werden. [23]

Mittels Klopfvorrichtungen wird die gesammelte Filterasche periodisch von den Elektroden abgeklopft und über mechanisch-pneumatische Fördereinrichtungen zum Aschesilo transportiert. Im dreifeldrigen Trockenelektrofilter der MVA Spittelau werden 17,34 kg feste Rückstände als Filterasche pro Tonne Hausmüll aus dem Rauchgasstrom entfernt. [8]

Die anschließende Rauchgaswäsche besteht aus einer sauren und einer bei neutralem *pH*-Wert betriebenen Waschstufe. Das entstaubte Rauchgas wird in der Quenchzone des sauren Wäschers durch Eindüsung von Wasser auf 60-65°C abgekühlt. Im sauren Wäscher werden vorwiegend Halogenverbindungen und Schwermetalle abgeschieden, sowie SO₃ vorabgeschieden. Der *pH*-Wert wird durch Zugabe von 25-prozentiger Natronlauge geregelt. Tropfenabscheider verhindern das Mitreißen von Tropfen in die nächste Waschstufe.

In der neutralen Waschstufe, dem Sprühabsorber, wird das Rauchgas mit Kalkmilch beaufschlagt. In mehreren Ebenen angeordnete Sprühdüsen gewährleisten eine gleichmäßige Verteilung der Kalkmilchsuspension über den gesamten Querschnitt des Absorbers, welcher im Gegensatz zum sauren Wäscher als Gegenstromwäscher konzipiert ist. Die Abscheidung von SO₂ erfolgt durch die Reaktion mit der Kalkmilch. Ein Teilstrom des Abwassers wird kontinuierlich von den Wäschern abgezogen und einer mehrstufigen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt.

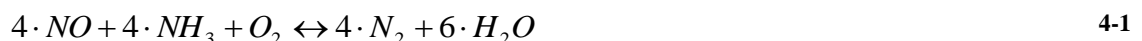
Nach der zweistufigen Nasswäsche erfolgt die Feinstaubabscheidung durch einen Venturiwäscher in Kombination mit einem Nasselektrofilter. Dieses System kommt vorwiegend bei schwer zu reinigenden Abgasen zum Einsatz: bei klebenden und anbackenden Schadstoffen, Gasströmen mit hoher Eigenfeuchte, sowie bei korrosiven Umgebungen [24]. Je nach Menge des Rauchgasvolumenstroms besteht jede Abscheidestufe aus mehreren parallel betriebenen Venturiwäschern. In der MVA Spittelau der Fernwärme Wien werden nach der zweistufigen Rauchgaswäsche 16 parallel geschaltene elektrodynamische Venturiwäscher eingesetzt. Damit lassen sich Reststaubkonzentration in der Größenordnung von weniger als 1 mg pro Normkubikmeter trockenem Rauchgas erreichen [5].

Im Venturirohr wird das gesättigte Rauchgas durch adiabatische Entspannung gekühlt. Durch den kondensierenden Dampf werden die Oberfläche und die Leitfähigkeit der

Staubpartikel erhöht. Die leitenden und vergrößerten Partikel werden durch eine Hochspannungselektrode, die von der Anströmseite in den Venturiwäscher hineinragt, ionisiert. Dieser Ionisierungsvorgang wird durch negativ ionisierte Gasmoleküle, die sich an den Partikel anlagern, hervorgerufen. Hohlkegeldüsen bauen auf der Abströmseite einen Wasserschild von der Achse zur Wand auf. Die Abscheidung erfolgt durch Trägheitskräfte und die elektrostatische Anziehung zwischen den geladenen Partikeln und dem geerdeten Umlaufwasser. [13]

Die Feinstaubabscheidung zielt nicht primär auf die Ausschleusung saurer Schadstoffkomponenten ab. Dieses Nachreinigungskonzept, auch als elektrodynamischer Venturiwäscher bezeichnet, wird bei einigen Abfallverbrennungsanlagen der Fernwärme Wien GmbH verfolgt: bei der MVA Spittelau und den Drehrohr- und Wirbelschichtöfen (WSO1-3) des Werkes Simmeringer Haide [25]. Im Werk Simmeringer Haide werden die elektrodynamischen Venturiwäscher im Rahmen der Erneuerung der Nasswäsche sukzessive entfernt.

Der gesamte Anlagendruckverlust wird durch ein mittels Frequenzumrichter geregelten Gebläse, welches üblicherweise saugseitig angeordnet ist, ausgeglichen. Im letzten Verfahrensschritt wird nach Zusammenführung der beiden Verbrennungslinien das Rauchgas mittels SCR („Selective Catalytic Reduction“) im DeNO_x-Verfahren entstickt und noch vorhandene Dioxine und Furane zerstört. Stickstoffoxide werden durch Eindüsung von Ammoniak (oder Harnstoff) bei Anwesenheit von Vanadiumpentoxid V₂O₅ und Wolframtrioxid WO₃ zu elementarem Stickstoff reduziert. Die erforderliche Betriebstemperatur für die katalytische Reaktion von 280°C wird durch Aufheizung mittels Gasbrennern erreicht.



Gleichungen 4-1 und 4-2 zeigen den vereinfachten Chemismus der Entstickung für Stickstoffoxid und -dioxid mit den Reaktionsprodukten Stickstoff und Wasser. Im SCR-Verfahren betragen die NO_x-Konvertierungsraten 85% bis 95%; in manchen Fällen bis zu 98%. [26]

Bevor das Reingas über den 126 Meter hohen Kamin in die Atmosphäre freigesetzt wird, kühlt ein Wärmeübertrager das Reingas auf 130°C ab. [8]

Neben dem an der MVA Spittelau gezeigten Grundverfahren zur Abscheidung saurer Schadgase, dem nassen Rauchgasreinigungsverfahren, unterscheidet man die weiteren

Grundverfahren: rein trockene und halbtrockene Verfahren und Kombinationsverfahren (Hybridverfahren).

Die Rauchgasreinigungsverfahren zur Abscheidung saurer Luftschadstoffe können wie folgt eingeteilt werden:

- **Trockene Verfahren**
 - Trockensorption
 - Reine Trockensorption
 - Turbosorption (Wirbelschicht)
 - Modifizierte Trockensorption (MTS)
- **Halbtrockene Verfahren**
 - Konditionierte Trockensorption
 - Modifizierte konditionierte Trockensorption (MKT)
 - Dichtstromverfahren (Flash Dryer Absorber (FDA))
 - Sprühsorption mit modifizierter Trockensorption (S-MKT)
 - Verfahren mit partieller Taupunktunterschreitung (PTU)
- **Nasse Verfahren**
- **Hybridverfahren** (Kombination von trockener und nasser Verfahrensführung)

Während in Deutschland die abwasserfreien Reinigungsvarianten bevorzugt eingesetzt werden, sind in Österreich zum überwiegenden Teil nasse Verfahren installiert. Bei den im Folgenden diskutierten Verfahren stehen der grundlegende Aufbau und die Funktionsweise im Zentrum.

Da der Gewebefilter insbesondere bei trockenen oder quasitrockenen Verfahren immer vorausgesetzt wird, aber auch bei nassen Verfahren zur Grobentstaubung mit oder ohne Additivaufgabe Einsatz findet, sollen hier Funktionsweise und die optimalen Betriebsbedingungen erläutert werden.

Gewebefilter

Die Filtrationsleistung des Gewebefilters ist neben dem gewählten Filtermedium vom Aufbau einer dünnen Partikelschicht am Filtertuch abhängig. Da Absorptionsmittel und optional auch eingedüster Herdofenkoks in dieser Schicht vorhanden sind, findet an der Oberfläche des Filtergewebes eine bedeutende Nachreaktion statt. Die Staubpartikel

werden an den Filterschläuchen zurückgehalten und das gereinigte Rauchgas tritt in den Reingasraum ein.

Abgeschiedene Partikel bestehen im Wesentlichen aus den Reaktionssalzen, Herdofenkoks, unverbrauchten Absorbentien bzw. Adsorbentien und Flugasche. *Nethe* führt in die „Bedeutung von Additiven in der Rauchgasreinigung thermischer Prozesse“ an, dass die Abscheidung am Filterkuchen des Gewebefilters zu 80% durch adsorptive Vorgänge stattfindet, in der Rauchgasleitung der Abscheidemechanismus jedoch zu 80% auf Chemisorption beruht. [27]

Tabelle 4-1: *Verhältnis der Abscheidemechanismen* [27]

Reaktionsort	Chemisorption %	Adsorption %
Eindüsung, Flugphase	80	20
Filterschicht am Gewebefilter	20	80
Filterschicht an Niederschlagselektrode im Elektrofilter	10	15

Die Abreinigung der Filterschläuche erfolgt durch Druckluftimpulse. Hierbei bewirkt die erzeugte Impulsfront ein gleichmäßiges Abplatzen des angesetzten Filterkuchens und dadurch eine Regeneration der Filterschläuche. Die Abreinigungsintervalle sind entweder fest vorgegeben, über den Differenzdruck zwischen Roh- und Reingas geregelt oder werden dynamisch an die Fahrweise und Lastpunkte der MVA angepasst. Bei der dynamischen Regelung werden der Volumenstrom des Rohgases und die Staubbelastung erfasst, um bei Lastwechsel den Differenzdruck automatisch anzupassen.

Um dem Staub ausreichend Zeit zum Absinken zu geben, wird je Filterkammer bzw. Schlauchreihe immer nur ein Filterschlauch mit Druckluft regeneriert. Nach dem Abreinigen ist der Filterschlauch mit geringem Differenzdruck behaftet, was eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in dessen unmittelbaren Umgebung zur Folge hat.

Die abgeschiedenen Staubpartikel werden im Sammeltrichter des Gewebefilters aufgefangen und mittels Zellenradschleusen und Schnecken ausgetragen. Mitunter findet eine weitere Nachreaktion im Sammelbereich statt. Da die Reaktivität des Absorptionsmittels und des eingedüsten Herdofenkoks nach einmaligem Durchströmen des Reaktors nicht gänzlich aufgebraucht ist, wird ein Teil dieses Austragsmaterials als Rezirkulat kontinuierlich in den Prozess eingeschleust. Obwohl das darin enthaltene CaCl die SO₂-Abscheidung positiv beeinflusst, wird der Verbrauch an Additiven nur um 5-10% verkleinert und somit die Effizienz der Trockensorption nur geringfügig gesteigert [28]. Eine weitere Effizienzsteigerung kann durch Anfeuchten des Rezirkulats

in einem Befeuchtungsmischer erreicht werden. Hierdurch wird die Abscheidung von SO_2 verbessert, die Rauchgastemperatur um etwa 10°C gesenkt und der Absorptionsmittelbedarf erneut verringert. [29]

Ein Teilstrom an Reststoffen wird kontinuierlich aus dem Prozess ausgeschleust und einem Reststoffsilo zugeführt. Die ausgeschleuste Menge richtet sich nach den Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas nach dem Kessel und hat somit Einfluss auf den Frischkoks- und Frischkalkbedarf.

Materialien, wie etwa PTFE oder PTFE in Kombination mit Glasfasern, garantieren eine Dauertemperaturbeständigkeit der Filterschläuche bis etwa $250\text{-}260^\circ\text{C}$. Wird diese Temperatur aufgrund von Anlagenstörungen überschritten kann dies je nach Temperatur und Dauer der Überschreitung zu einer Schädigung und Zerstörung des Filtermaterials führen. Für Sonderfälle stehen auch Metallfiltergewebe für Betriebstemperaturen bis 600°C zur Verfügung. [23]

Längere Verweilzeiten der Rauchgase und vor allem der Stäube im Temperaturbereich der DeNovo-Synthese zwischen 150°C und 550°C sollten nach Möglichkeiten im Gewebefilter vermieden werden. In diesem Temperaturbereich können PCDD/PCDF aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und Fluor durch eine heterogene Gas-Feststoffreaktion am Staub synthetisiert werden. [30]

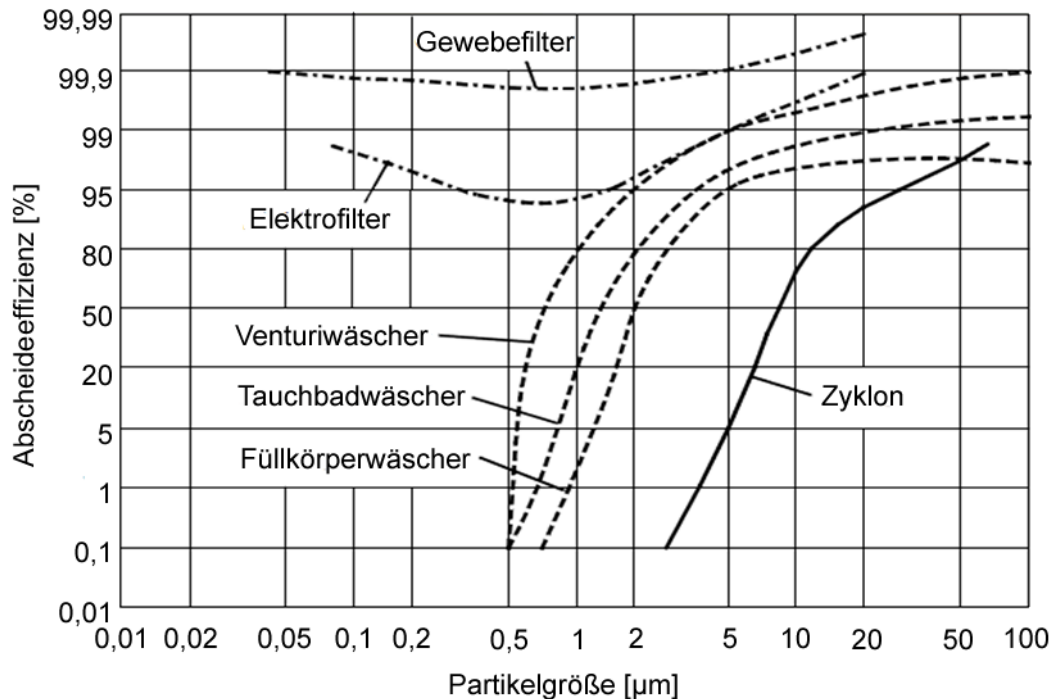


Abbildung 4-3: Abscheideeffizienz verschiedener Staubabscheideapparate in Abhängigkeit der Korngröße [23]

Aus Abbildung 4-3 geht hervor, dass Elektrofilter und Gewebefilter Partikel mit einer breiten Korngrößenverteilung effizient abscheiden. Die Abscheideeffizienz des Gewebefilters ist jedoch höher als jene des Elektrofilters und relativ unabhängig von der Partikelgröße. Zykclone sind hingegen nur für die Grobstaubabscheidung konzipiert. Tauchbad- und Füllkörperwäscher werden in der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen nicht eingesetzt.

4.1 Trockene Verfahren

Trockensorptionsverfahren zeichnen sich gegenüber nassen Rauchgasreinigungstechnologien durch die abwasserfreie Verfahrensführung, einen einfachen Aufbau, geringen apparativen Aufwand und eine vergleichsweise kompakte Bauweise aus. In Abhängigkeit der zugegebenen Additive bzw. abzuscheidenden Schadstoffe werden zwei Varianten der Trockensorptionsverfahren unterschieden.

Unterteilung der trockenen Verfahren [13]

- Trockene Adsorption (Trockensorption) zur Abscheidung säurebildender Komponenten wie HCl, HF und SO₂/SO₃ durch Reaktion mit Kalkhydrat, Branntkalk oder Natriumbicarbonat und anschließender Partikelabscheidung am Gewebefilter.
- Trockene Adsorption (Trockensorption) zur Abscheidung saurer Komponenten und Reduzierung der Dioxin-, Furan- und Schwermetallemissionen durch Reaktion mit Kalkhydrat, Branntkalk oder Natriumbicarbonat und Herdofenkoks (HOK) oder einem anderen Additiv. Abscheidung der Partikel an einem Gewebefilter.

Tabelle 4-2 zeigt die am häufigsten in der Rauchgasreinigung eingesetzten Absorbentien und Adsorbentien. Die säurebildenden Schadgase HCl, HF und SO₂/SO₃ werden durch Absorption im Flugstrom aus dem Rauchgas ausgeschleust; Hg, Schwermetalle, PCDD/PCDF und PCB/PAH durch Adsorption an Herdofenkoks (HOK) oder Aktivkohle (AK) gebunden. HOK und AK ist in verschiedenen Qualitäten, mittleren Korngrößen und mit chemischen/mineralischen Zuschlagstoffen verfügbar. Die maximale Einsatztemperatur der Additive ist entweder aus brandschutz- und/oder

explosionsschutztechnischen Gründen oder um ungewollte Zerfallsreaktionen zu vermeiden beschränkt.

Tabelle 4-2: Übersicht über den Einsatz von Additiven im Flugstromverfahren [31]

Schadstoff	Absorbentien			Adsorbentien				
	CaO	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃	HOK ¹⁴	AK ¹⁵	Zeolithe	Bentonit	Trass
HCl	x	x	x					
HF	x	x	x					
SO ₂	x	x	x					
Schwermetalle				x	x			
Quecksilber				x	x			
PCDD/PCDF				x	x	x	x	
PCB/PAH				x	x			
Feuchtigkeit								x
Max. Temp. °C		240	240	140	140	240	220	300

Neben den angeführten Absorbentien und Adsorbentien kommen auch Mischadditive, wie etwa Weißkalkhydrat vermischt mit mahlaktiviertem Herdofenkoks und mineralischen und chemischen Zusätzen, in Flugstromverfahren zum Einsatz (vgl.: Tabelle 4-3). Diese Mischadditive wirken sowohl auf absorptive als auch adsorptive Weise. Um eine effiziente Abscheidung zu erreichen und den Verbrauch an Einsatzstoffen gering zu halten, muss die Zusammensetzung von Mischadditiven auf die Rohgaskonzentrationen nach dem Kessel der jeweiligen Abfallverbrennungsanlage abgestimmt werden.

Bei der Verwendung von NaHCO₃ ist aufgrund des Chemismus die Bildung von NaHSO₃, NaHSO₄ wahrscheinlich, es standen jedoch bis zum Abschluss der Arbeit keine Analysewerte der abgeschiedenen festen Rückstände zur Verfügung, die dies belegen können.

14 Braunkohlenkoks/Herdofenkoks

15 Aktivkohle

Tabelle 4-3: *Adsorbentien, Mischadsorbentien, Schadstoffe und Reaktionsprodukte im Filterstaub*

Adsorbentien / Absorbentien	Schadstoffe	Reaktionsprodukte
Ca(OH) ₂	SO ₂ , HCl, F	CaSO ₃ ·nH ₂ O, CaSO ₄ ·2H ₂ O, CaCl ₂ ·nH ₂ O, CaF ₂ , CaOHCl·nH ₂ O, CaCO ₃
NaHCO ₃	SO ₂ , HCl, F	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaCl, NaF
Aktivkohle, Aktivkoks, Zeolithe [32]	Hg, organische Verbindungen, Dioxine/Furane, Schwermetalle	adsorptiv gebunden
Mischadsorbentien [32]	SO ₂ , HCl, F, HG, organische Verbindungen, Dioxine/Furane, Schwermetalle	je nach Zusammensetzung des Additivs
Asche, Flugstaub	Schwermetalle, Dioxine/Furane	adsorptiv gebunden

4.1.1 Reine Trockensorption

Bei Rauchgasreinigungsverfahren, die auf Trockensorption basieren, wird das Absorbens pulverförmig in den trockenen Rauchgasstrom vor einer Entstaubungseinrichtung (Elektro-, Tuchfilteranlagen) aufgegeben.

Wird das Rauchgas vor der Zudosierung in einer Quenche mit Wasser angefeuchtet, spricht man von konditionierter Trockensorption (vgl.: Halbtrockene Verfahren). Bei der reinen Trockensorption wird weder das Additiv/Rezirkulat noch das Rauchgas angefeuchtet. Die erforderliche Aufgabemenge an frischem Absorbens hängt wesentlich von der Trockensorptionsvariante und dem gewählten Sorptionsmittel ab.

Einflussgrößen bei der Trockensorption [28]:

- Absorbenaufgabemenge
- Partikelgröße des Absorbens
- Verweilzeit im Rauchgasstrom
- Vermischung mit dem Rauchgas
- Entstaubungstechnik
- Rauchgastemperatur

Abbildung 4-4 zeigt den tendenziellen SO_2 -Gesamtabscheidegrad in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers des Absorptionsmittels. Es ist ersichtlich, dass die Partikelgröße besonderen Einfluss auf die Abscheidung der Schadgase in Trockensorptionsverfahren hat. Während bei einem Partikeldurchmesser d_{90} von $10\ \mu\text{m}$ ein Abscheidegrad von bis zu 90% erreicht wird, lassen sich bei einem Partikeldurchmesser d_{90} von $90\ \mu\text{m}$ nur noch 25% der Schadgase absorbieren. Der dargestellte Verlauf des SO_2 -Abscheidegrads wurde in Laborversuchen durch Zugabe von Natriumbicarbonat und anschließender Abscheidung der Reaktionsprodukte an einem Gewebefilter ermittelt. [33]

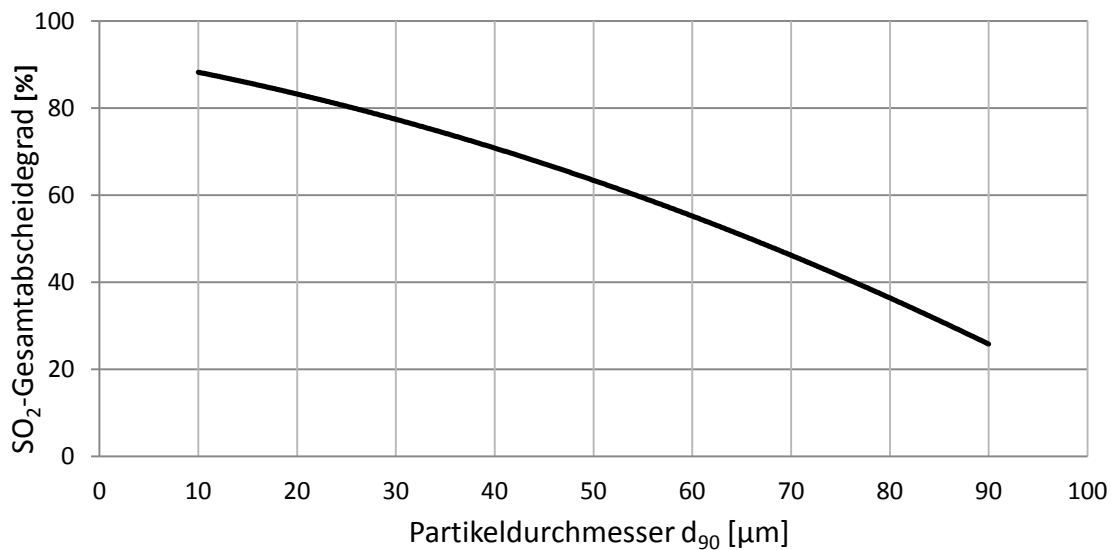


Abbildung 4-4: *Tendenzieller Einfluss des Partikeldurchmessers d_{90} auf den SO_2 -Gesamtabscheidegrad bei stöchiometrischer Zugabe des Absorbens* [33]

Heute werden trockene Rauchgasreinigungsanlagen in den seltensten Fällen allein zur HCl -, HF - und SO_2/SO_3 - Abscheidung betrieben bzw. installiert. Neben dem Sorptionsmittel werden zusätzlich Aktivkohle, Aktivkoks oder ähnliche Adsorbentien zur Reduzierung von Dioxin-, Furan- und Schwermetallemissionen in den Rauchgasstrom aufgegeben. Die adsorptiv gebundenen Schadstoffe werden gemeinsam mit den Reaktionsprodukten und der Flugasche am Gewebefilter abgeschieden. Die Rückstände werden einer weiteren thermischen Behandlung zugeführt oder untertage deponiert.

Die reine Trockensorption stellt bezüglich Prozesskomplexität das einfachste Verfahren zur Abscheidung saurer Schadstoffkomponenten dar. Als Sorptionsmittel werden Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Natriumbicarbonat NaHCO_3 als Feststoffe in fein disperser Form eingesetzt. Um die geforderten Abscheidegrade zu erreichen, muss das

Sorptionsmittel gleichmäßig über den Rauchgaskanalquerschnitt verteilt und eine ausreichend lange Reaktionsstrecke vor Eintritt in den Gewebefilter gewährleistet sein.

Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit kann durch den Einsatz eines Reaktors, oft als Flugstromumlenkreaktor oder Kontaktreaktor ausgeführt, vor dem Gewebefilter erfolgen. Im Flugstromreaktor führt ein Umlenblech am Reaktorfuß zu einer partiellen Rückströmung im aufsteigenden Teil des Reaktors und bewirkt eine intensivere Durchmischung des zugegebenen Sorptionsmittels und des Rezirkulats mit dem schadstoffbeladenen Rohgas. Bei geringeren Schadstoffkonzentrationen kann auf den Einbau eines Reaktors verzichtet werden und die Abscheidung findet im Rauchgaskanal vor Eintritt in den Gewebefilter statt.

Die reine Trockensorption besteht aus den folgenden Hauptapparaten:

- Sorptionsmittelsilo
- Herdofenkoks/Aktivkokssilo (optional). Statt der Zudosierung in den Rauchgaskanal ist auch eine Variante mit nachgeschaltetem HOK/AK - Festbettfilter möglich.
- Fördereinrichtungen für die Zudosierung des Adsorptionsmittels bzw. von HOK/AK
- Zyklon zur Vorabscheidung von Staub (optional)
- Flugstromreaktor (optional)
- Gewebefilter
- Rezirkulationseinrichtungen zur Rückführung unverbrauchter Additive in den Reaktor und Rauchgaskanal (optional)
- Reststoffsilo

Zyklone zur Abscheidung von Staub werden eingesetzt, um Flugstaub ab einem mittleren Partikeldurchmesser von 3 µm abzuscheiden und den Gewebefilter vor glimmenden Partikeln zu schützen.

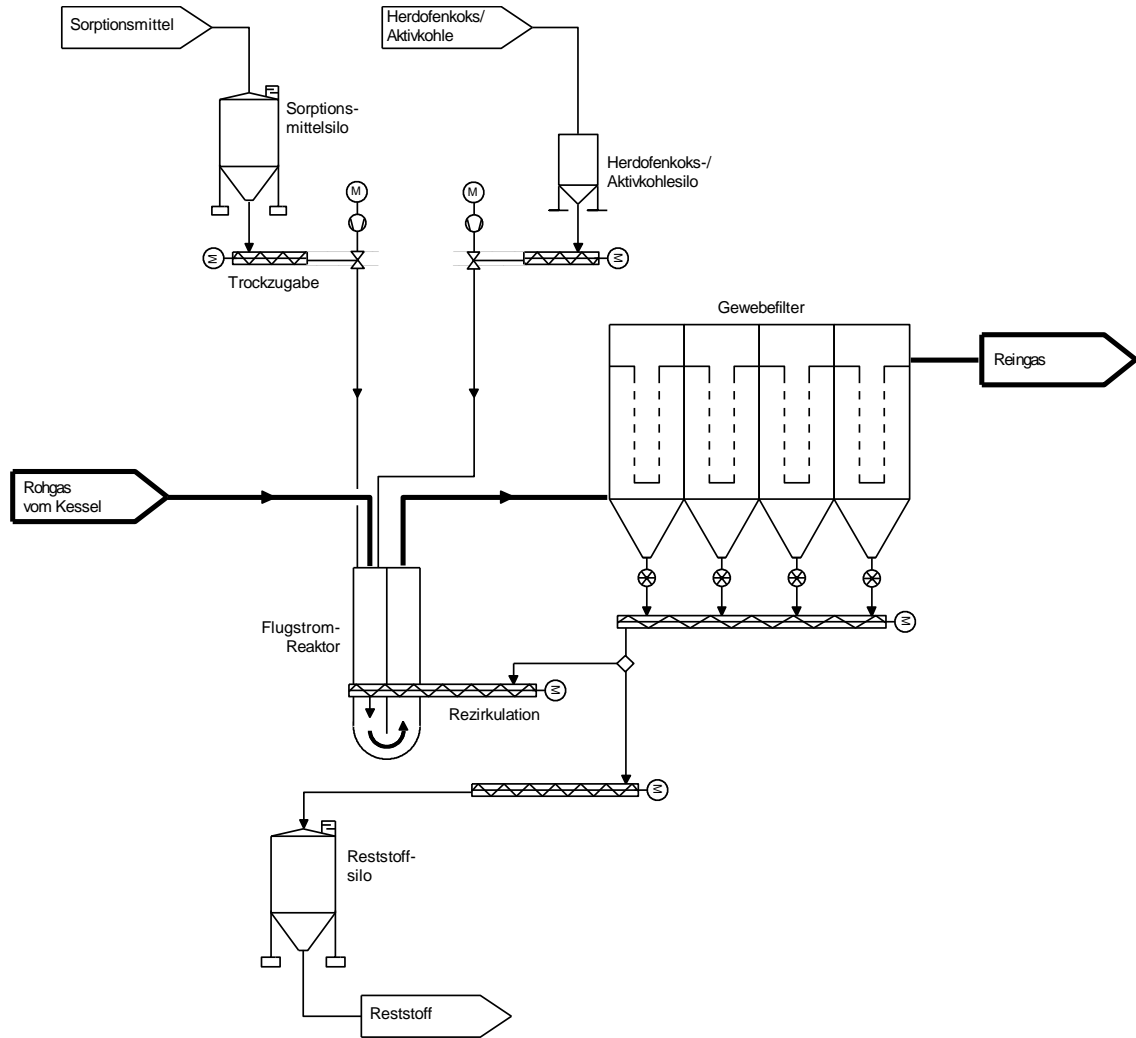


Abbildung 4-5: Schematischer Aufbau der reinen Trockensorption mit Flugstromreaktor [34]

Das in Abbildung 4-5 dargestellte Trockensorptionsverfahren kann in einer abgeänderten Variante mit Mischabsorbentien, wie etwa kalkstämmiger Additive vermischt mit HOK oder AK betrieben werden. Dadurch ergibt sich der Vorteil, dass aufwendige Explosionsschutzeinrichtungen, die wegen der latenten Staubexplosionsgefahr bei HOK/AK vorgeschrieben sind, in vereinfachter Form ausgeführt werden können oder gänzlich entfallen.

Experimentelle Versuche zur Unterdrückung der Explosionsfähigkeit zeigen, dass zur Inertisierung von HOK ein Kalkhydratanteil von 60% ausreicht. Das resultierende Mischabsorbens ist bis zu einer Temperatur von 200°C nicht mehr explosionsfähig. [35]

Mischabsorbentien müssen allerdings exakt auf die Rohgaskonzentrationen abgestimmt werden, da es ansonsten zu größeren Betriebsmittelverbräuchen im Vergleich zur getrennten Dosierung der Additive kommt. Beispielsweise müsste bei steigender SO₂-

Fracht mehr Mischabsorbens eingeblasen werden, was zu einem unerwünschten Anstieg an Frisch-HOK/AK im Prozesskreislauf führt. Um dem entgegenzuwirken kann eine Feststoffinertisierung durch Zugabe von Prozessstäuben erfolgen und die Rezirkulationsrate erhöht werden.

Reine Trockensorptionsverfahren auf Kalkhydrat-Basis lassen sich trotz der hohen Rezirkulationsraten nur bei niedrigen Rohgaskonzentrationen und homogener Zusammensetzung des verfeuerten Abfalls wirtschaftlich und emissionsicher betreiben.

4.1.1.1 Wirbelschichtverfahren

Im Wirbelschichtverfahren werden die Rauchgase nach der Absorbenszugabe in einem Wirbelschichtreaktor in Rotation versetzt. Dieses Verfahren wird auch als Turbosorptionsverfahren bezeichnet. Der schematische Aufbau entspricht dem der reinen Trockensorption, außer dass hier der optionale Flugstromreaktor durch einen Wirbelschichtreaktor ersetzt wird.

Der Wirbelschichtreaktor besteht aus einem zylindrischen senkrechten Rohr, in welchem die Absorptionsmittel mit dem einströmenden Rauchgasstrom gemischt werden. Die Absorptionsmittel, Kalkhydrat oder Natriumbicarbonat, werden am Boden des Reaktors meist in Kombination mit Aktivkoks aufgegeben und fluidisiert. Dieses Verfahren ermöglicht eine bessere Vermischung der Additive mit dem Rauchgas und durch das Reaktorvolumen längere Kontaktzeiten. Das am Wirbelschichtreaktorboden einströmende Additiv-Rauchgasgemisch wird in Rotation versetzt und dreht sich wendelförmig durch den Reaktor nach oben. Zur vollständigen Ausnutzung des Sorbens kann ein Teil des im anschließenden Gewebefilter abgeschiedenen Feststoffes über Rezirkulationsschnecken in den Prozess rückgeführt werden. Die Menge an Rezirkulat wird durch die angestrebte Feststoffbeladung im Reaktor vorgegeben und über eine Differenzdruckmessung geregelt. [4]

Die Wirbelschicht-Technik lässt eine höhere mittlere Feststoffbeladung zu und ermöglicht eine effizientere Abscheidung im Vergleich zur reinen Filterschicht-Technik oder dem Einsatz eines Flugstromreaktors. Der Vorteil besteht darin, dass der Sorbensverbrauch bei gleicher Abscheideleistung geringer ausfällt und je nach Art und Zusammensetzung des Brennstoffs in bestimmten Fällen auf eine nachfolgende nasse Rauchgasreinigungsstufe verzichtet werden kann. Dieses Konzept wurde bei der Abfallverbrennungsanlage KRV Arnoldstein umgesetzt. [25]

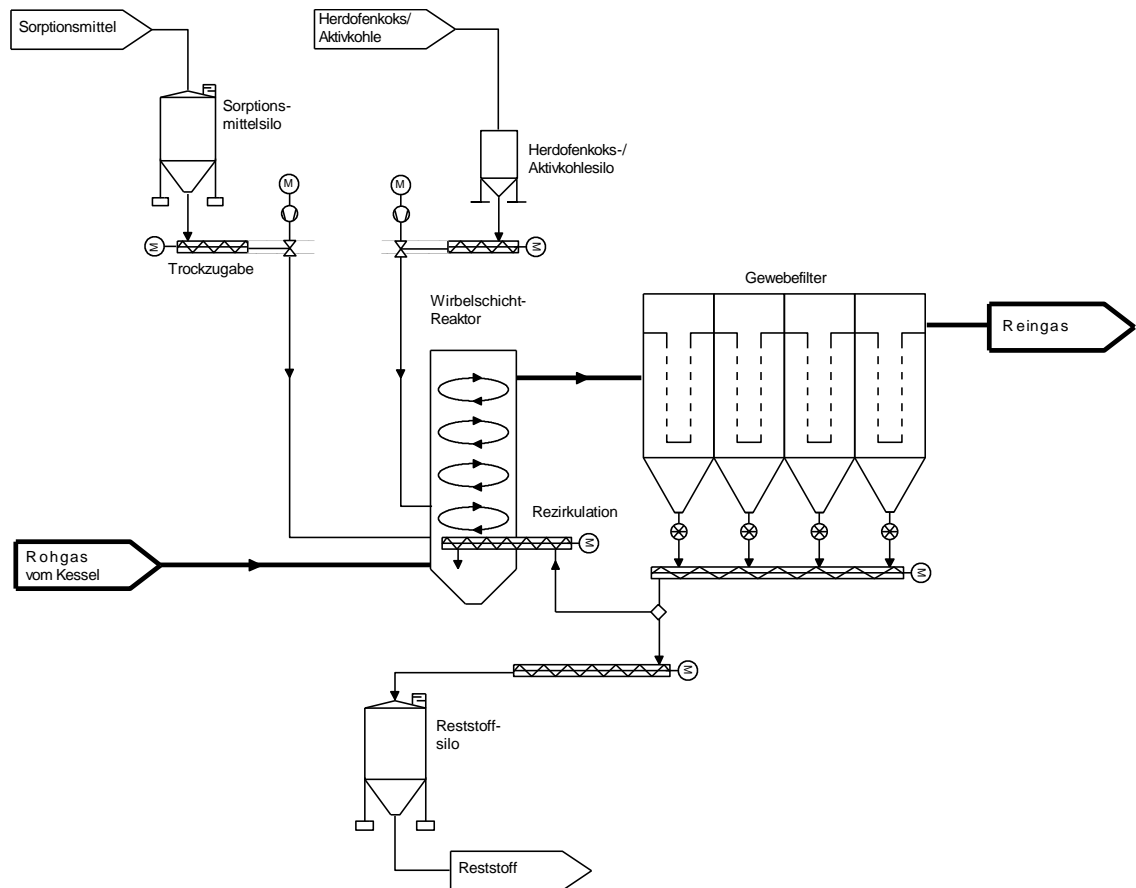


Abbildung 4-6: Schematischer Aufbau der reinen Trockensorption mit Wirbelschichtreaktor (Turbosorptionsverfahren)

Somit ist die Turbosorption nur eine Variante des Verfahrenstyps Trockensorption mit dem Ziel die Kontaktzeiten vor dem Entstauber zu erhöhen und durch Vermischung zwischen den Additiven und dem Schadgas die Abscheideeffizienz zu verbessern. Bei einer weiteren Variante der Trockensorption wird anstelle eines Wirbelschichtreaktors ein Rückstromwirbler eingesetzt.

4.1.2 Modifizierte Trockensorption (MTS)

Die modifizierte Trockensorption ist ein trockenes zweistufiges Verfahren. In der ersten Stufe wird trocken gelöstes Kalkhydrat zur Vorabscheidung der sauren Schadgase zugegeben. Die Nachreinigung erfolgt durch Zugabe von Natriumbicarbonat, NaHCO_3 . Die Kombination von Kalkhydrat und effizienter Nachreinigung mittels Natriumbicarbonat führt insgesamt zu einer Verringerung der Beschaffungskosten der Absorptionsmittel und der Entsorgungskosten. [28]

4.2 Halbtrockene Verfahren

4.2.1 Konditionierte Trockensorption

Konditionierte Trockensorptionsverfahren, welche auch als halbtrockene bzw. quasitrockene Verfahren bezeichnet werden, sind eine Weiterentwicklung der reinen Trockensorption. Je nach gefordertem Temperaturniveau des Rauchgases erfolgt vor der Absorbenszugabe eine Konditionierung entweder mit Wasser oder Wasserdampf. Die aufgegebene Wassermenge muss so gewählt werden, dass eine vollständige Verdampfung des Prozesswassers vor dem Eintritt in den Gewebefilter gewährleistet werden kann. Das Anheben der relativen Rauchgasfeuchte ϕ verbessert den Abscheidegrad halbtrockener Sorptionsverfahren gegenüber reinen Trockensorptionsverfahren deutlich.

Eine Erhöhung der relativen Feuchtigkeit im Rauchgas kann auf verschiedene Art erfolgen [36]:

- Abkühlung des Rauchgasstromes mittels Wärmeübertrager
- Eindüsung von Wasser und/oder Kalkmilchsuspension in einem Verdampfungskühler bzw. Sprühabsorber
- Eindüsung von Wasserdampf in den Rauchgasstrom

Die konditionierte Trockensorption besteht aus den folgenden Hauptapparaten:

- Sorptionsmittelsilo
- Herdofenkoks/Aktivkokssilo (optional). Statt der Zudosierung in den Rauchgaskanal ist auch eine Variante mit nachgeschaltetem HOK/AK - Festbettfilter möglich.
- Fördereinrichtungen für die Zudosierung von Absorbentien (HOK,AK, etc.)
- Zyklon zur Vorabscheidung von Staub (optional)
- Verdampfungskühler
- Flugstromreaktor oder anderer Reaktortyp (optional)
- Gewebefilter
- Rezirkulationseinrichtungen zur Rückführung unverbrauchter Additive in den Reaktor und Rauchgaskanal (optional)

- Reststoffsilo

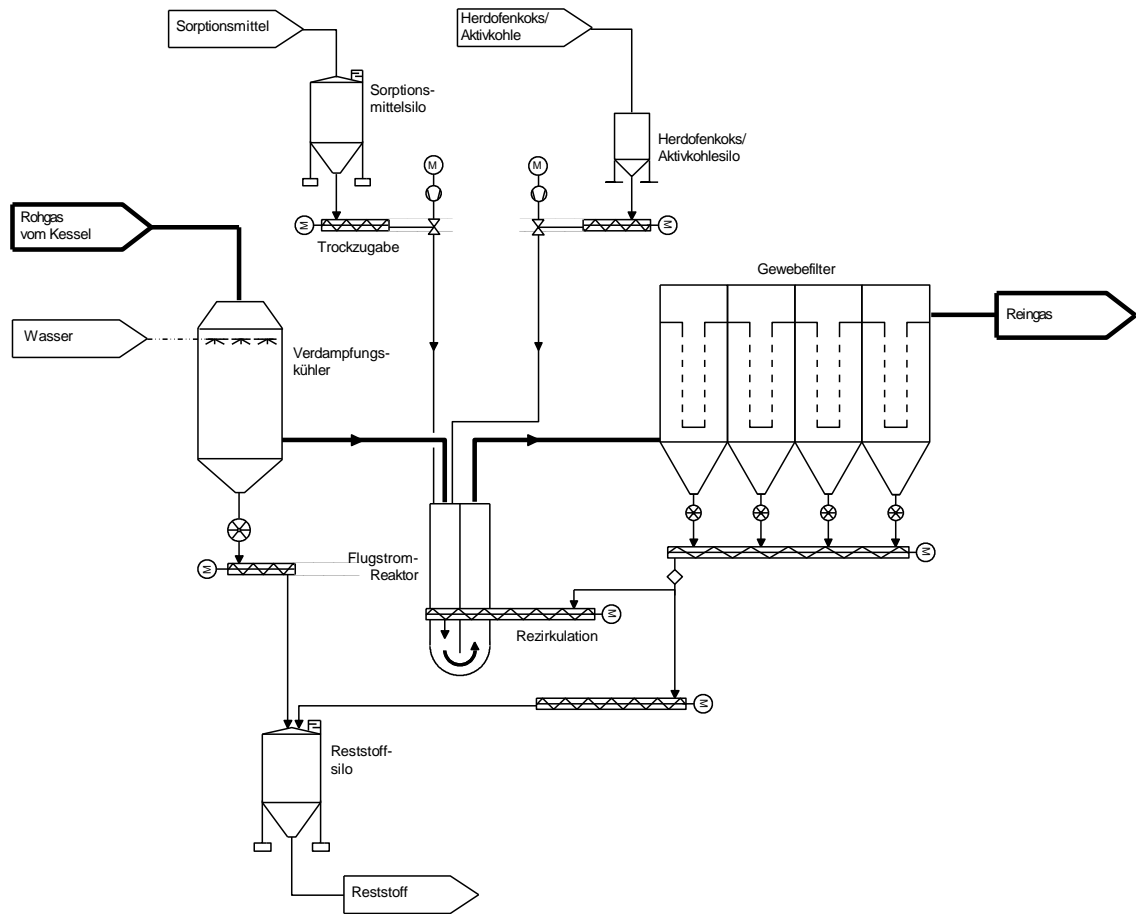


Abbildung 4-7: Schematischer Aufbau der konditionierten Trockensorption mit Flugstromreaktor [34]

Abbildung 4-7 zeigt den schematischen Aufbau der konditionierten Trockensorption mit externem Verdampfungskühler.

Naffin und Werner [37] zeigen in ihren Untersuchungen, dass die relative Feuchte und Prozesstemperatur den SO_2 -Gesamtabscheidegrad maßgeblich beeinflusst. Die Dissoziationsgeschwindigkeit der sauren Schadgase HCl , HF und SO_2 wird generell durch das Vorhandensein von H_2O -Molekülen im Rauchgasstrom begünstigt. Abbildung 4-8 zeigt die Auswertung der Versuchsserien bei drei verschiedenen konstanten Prozesstemperaturen und variierender relativer Feuchte. Folglich kann durch Einstellung höherer relativer Feuchten oder durch Anheben der Prozesstemperatur die Absorption von SO_2 verbessert werden. Allerdings bewirkt die Wasserzugabe im realen Anlagenbetrieb ein Absinken der Rauchgastemperatur, was eine Verschlechterung der Gesamtenergiebilanz der Rauchgasreinigungsanlage und gleichzeitig eine Verringerung

der SO_2 -Abscheideleistung zur Folge hat. Die Konditionierung der Rauchgase erfolgt bei kalkbasierten Sorptionsverfahren üblicherweise auf eine relative Feuchtigkeit von ca. 6 % bei einer Prozesstemperatur von 140°C .

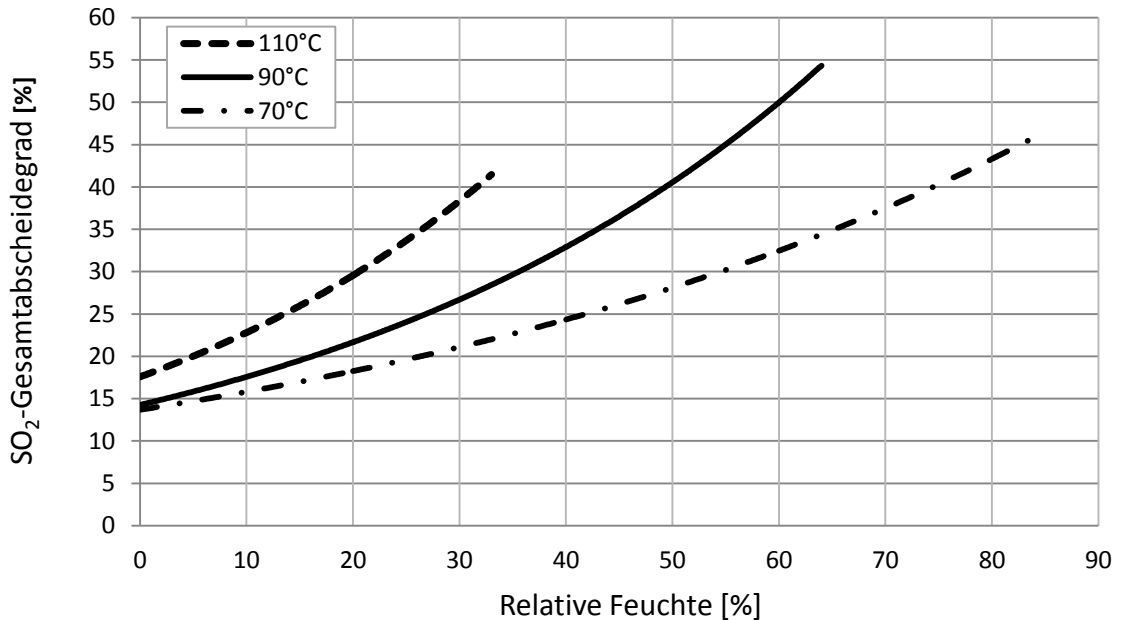


Abbildung 4-8: Tendenzieller Einfluss von Prozesstemperatur und relativer Feuchte auf den SO_2 -Gesamtabscheidegrad [37]

Bei der Konditionierung mit Hilfe von Dampf kann die Rauchgasfeuchte angehoben werden ohne die Rauchgastemperatur zu senken. Trotzdem wirkt sich auch der Einsatz von Dampf negativ auf die Energiebilanz aus, da die Menge an auskoppelbarer Energie durch den Dampfbedarf absinkt. [28]

Das Vorhandensein von Wasserdampf im Rauchgasstrom führt zur Ausbildung einer Hydrathülle um die Kalkhydratpartikeln. *Karpf* und *Elfers* führen an, dass diese Hydrathülle den Stoffübergang an der Gas-/Partikeloberfläche und die Porendiffusion außerordentlich begünstigt. Die Erhöhung der Reaktionskinetik ist auf Löseeffekte, die schnelle Ionenreaktionen im intermolekularen Bereich ermöglichen, zurückzuführen. [36]

Bei der konditionierten Trockensorption wird vorwiegend Kalkhydrat oder Branntkalk als Absorbens eingesetzt. Tabelle 4-4 zeigt die bei Verwendung von Kalkhydrat bzw. alternativer Einsatzstoffe gebundenen Schadstoffe bzw. die Reaktionsprodukte.

Tabelle 4-4: *Adsorptions- und Absorptionsmittel, Mischabsorbentien, Schadstoffe und Reaktionsprodukte im Filterstaub in der konditionierten Trockensorption*

Adsorbentien / Absorbentien	Schadstoffe	Reaktionsprodukte
Ca(OH) ₂ , CaO	SO ₂ , HCl, F	CaSO ₃ ·nH ₂ O, CaSO ₄ ·2H ₂ O, CaCl ₂ ·nH ₂ O, CaF ₂ , CaOHCl·nH ₂ O, CaCO ₃
Aktivkohle, Aktivkoks, Zeolithe [32]	HG, organische Verbindungen, Dioxine/Furane, Schwermetalle	adsorptiv gebunden
Mischabsorbentien [32]	SO ₂ , HCl, F, HG, organische Verbindungen, Dioxine/Furane, Schwermetalle	je nach Zusammensetzung des Additivs
Asche, Flugstaub	Schwermetalle, Dioxine/Furane	adsorptiv gebunden

In Verfahren, welche nach dem CDAS-Prinzip (Conditioned Dry Absorption System) arbeiten – einer weiteren Ausführungsvariante der quasitrockenen Verfahren - ist der Verdampfungskühler in den Reaktor integriert [38]. Das einströmende Rauchgas wird zunächst in einem Ringspalt senkrecht an den Reaktorfuß geleitet. Am Reaktorfuß wird der Rauchgasstrom umgelenkt und über ein Innenrohr Richtung Reaktorkopf geführt. Im unteren Abschnitt des Innenrohrs wird das Rauchgas mittels Rotationsverteiler mit Wasser angefeuchtet. Durch die Konditionierung sinkt die Temperatur von etwa 200-240°C auf etwa 140°C ab. Am Kopf des CDAS-Reaktors wird ein Mischadditiv, bestehend aus trockenem Kalkhydrat mit einem Zusatz von 1 % Aktivkoks, eingedüst. Durch den Einsatz von CDAS-Reaktoren in halbtrockenen Verfahren wird der Bedarf an Kalkhydrat deutlich reduziert.

4.2.2 Modifizierte konditionierte Trockensorption (MKT-Verfahren)

Das MKT-Verfahren unterscheidet sich von der konditionierten Trockensorption durch den Einsatz eines Sprühabsorbers, in welchem eine Kalkmilchsuspension über einen Rotationsverteiler versprüht wird. In einer zusätzlichen Absorptionsstufe wird das Rauchgas durch Zudosierung von trockenem Kalkhydrat nachgereinigt.

Morun [28] führt als Nachteile an, dass „bedingt durch die begrenzte Reaktivität von Kalk trotz Zweistufigkeit des Verfahrens bei Auftreten hoher SO_2 -Rohgaskonzentrationen der Additivverbrauch erheblich ansteigt.“¹⁶ Morun weist auch auf den erhöhten Wartungsaufwand des MKT-Verfahrens und die bei trockenen Reinigungssystemen „ungewünschte“ – hier aber erforderliche – Kalkmilchstation inklusive aller Sicherheitsmaßnahmen hin. [28]

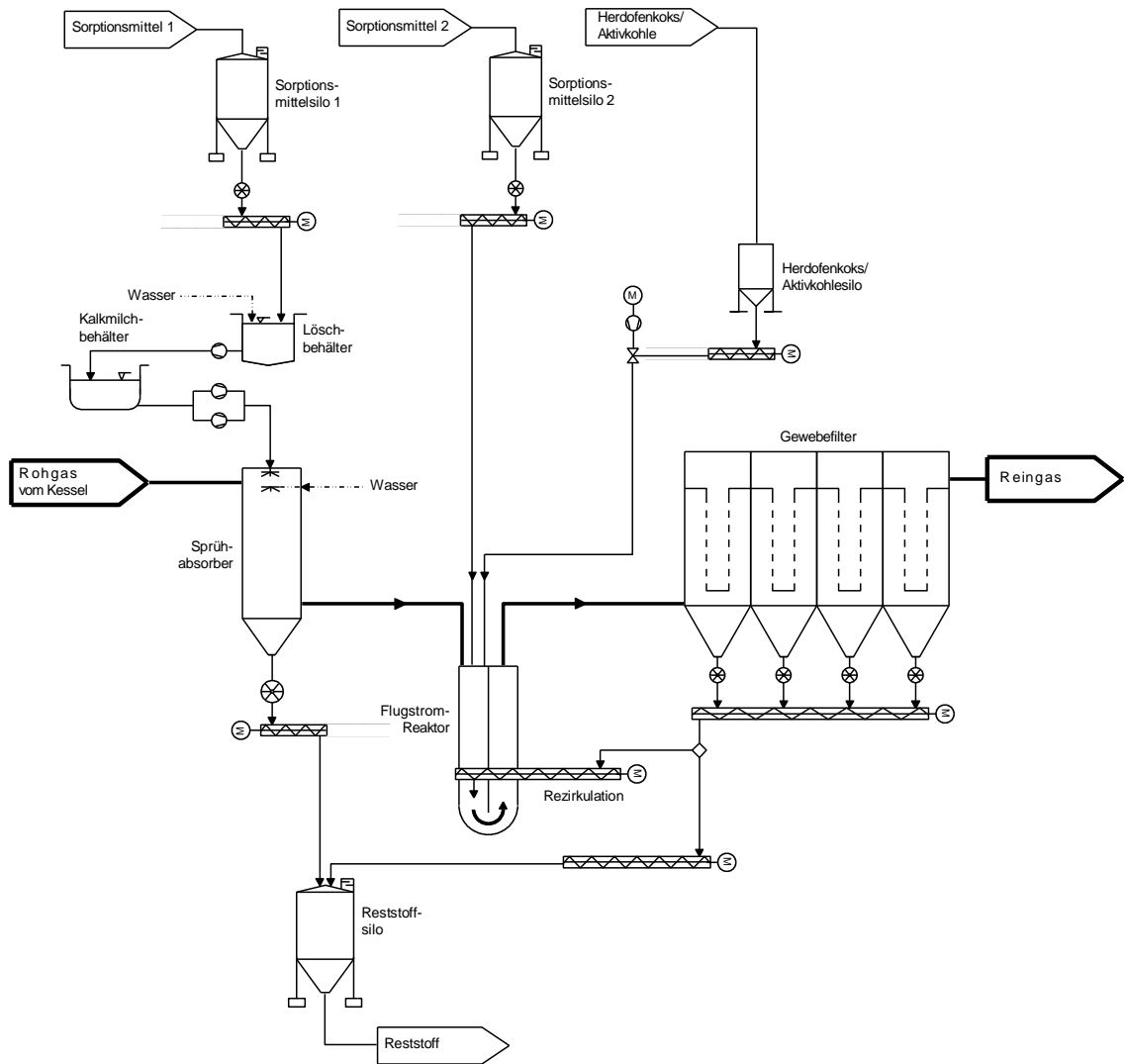


Abbildung 4-9: Schematischer Aufbau der modifizierten konditionierten Trockensorption mit Flugstromreaktor

Die modifizierte konditionierte Trockensorption besteht aus den folgenden Hauptapparaten:

- Sorptionsmittelsilo
- Herdofenkoks/Aktivkokssilo (optional). Statt der Zudosierung in den Rauchgaskanal ist auch eine Variante mit nachgeschaltetem HOK/AK - Festbettfilter möglich.
- Fördereinrichtungen für die Löschung, Zudosierung des Absorptionsmittels bzw. von HOK/AK
- Zyklon zur Vorabscheidung von Staub (optional)
- Sprühabsorber
- Flugstromreaktor (optional)
- Gewebefilter
- Rezirkulationseinrichtungen zur Rückführung unverbrauchter Additive in den Reaktor und Rauchgaskanal (optional)
- Reststoffsilo

Durch Eindampfen von Betriebswasser erfolgt die Rauchgaskonditionierung bei gleichzeitiger Einstellung der optimalen Rauchgastemperatur. Durch Messung der Rohgaskonzentrationen im Rauchgas vor Eintritt in den Sprühabsorber wird sichergestellt, dass nur die benötigte Menge an Kalkmilch bzw. trockenem Kalkhydrat aufgegeben wird.

4.2.3 Sprühsorption mit modifizierter Trockensorption (S-MKT)

Die Firma DrySoTec GmbH¹⁷ hat ein NaHCO_3 -basierendes Trockensorptionsverfahren (S-MKT) entwickelt, welches gegenüber den derzeit eingesetzten Trockenverfahren erhebliche Verbesserungen hinsichtlich Emissions- und Betriebssicherheit erwarten lässt. Die Auswahl und Anordnung der Hauptapparate ist ident mit dem MKT-Verfahren. Im ersten Verfahrensschritt findet eine Vorabscheidung der sauren

17 DrySoTec GmbH, Heinz-Bäcker-Straße 19, 45356 Essen, Geschäftsführung: Dr. Bernd Morun, www.dryotec.de

Schadgase durch Zugabe von Kalkmilch in einem Sprühabsorber statt. In der anschließenden trockenen Reinigungsstufe wird anstelle von Kalkhydrat Natriumbicarbonat in den Rauchgasstrom aufgegeben. Der Einsatz von Natriumbicarbonat in der Nachreinigung ermöglicht ein sicheres Unterschreiten der Emissionsgrenzwerte selbst bei erhöhten SO₂-Konzentrationen. Durch Verlagerung der Hauptabscheidung zwischen den Stufen kann auf schwankende Betriebsmittelpreise und Reststoffentsorgungskosten reagiert werden. Erneut wirkt sich der Einsatz des Sprühabsorbers nachteilig auf die Energieeffizienz der Rauchgasreinigungsanlage aus. [28]

4.2.4 Dichtstromverfahren (Flash Dryer Absorber-Verfahren)

Eine weitere Variante der Konditionierung stellt der direkte Eintrag von Wasser in den Additiv- oder Rezirkulatstrom dar. Der wesentliche Unterschied zum reinen Trockensorptionsverfahren ist der Einsatz eines Mixers, in welchem frisches Sorptionsmittel mit dem Rezirkulat vermischt und mit Prozesswasser maximal angefeuchtet wird.

Als Absorbentien werden bei diesem Dichtstromverfahren Kalkhydrat, Branntkalk mit Eigenlöschung oder Kalk in Kombination mit Natronlauge eingesetzt. [28]

Die externe Befeuchtung und Vermischung des Additivs und Rezirkulats ist hinsichtlich Absorbensbedarf effizienter als der Einsatz eines Sprühtrockners zur Befeuchtung des schadstoffbeladenen Abgases. Der Entfall des Sprühabsorbers wirkt sich auch positiv auf die Energiebilanz des Dichtstromverfahrens aus. Durch das direkte Anfeuchten des Additivs und Rezirkulats fällt der Wasserbedarf weit geringer als bei anderen konditionierten Sorptionsverfahren aus. Die sehr hohen Rezirkulationsraten führen zu einer konstanten Abscheidung der sauren Schadstoffe [7]. *Morun* [28] weist jedoch darauf hin, dass eine effiziente SO₂-Abscheidung bei gleichzeitigem Auftreten von HCl – genau wie bei der Sprühsorption – nicht gewährleistet ist.

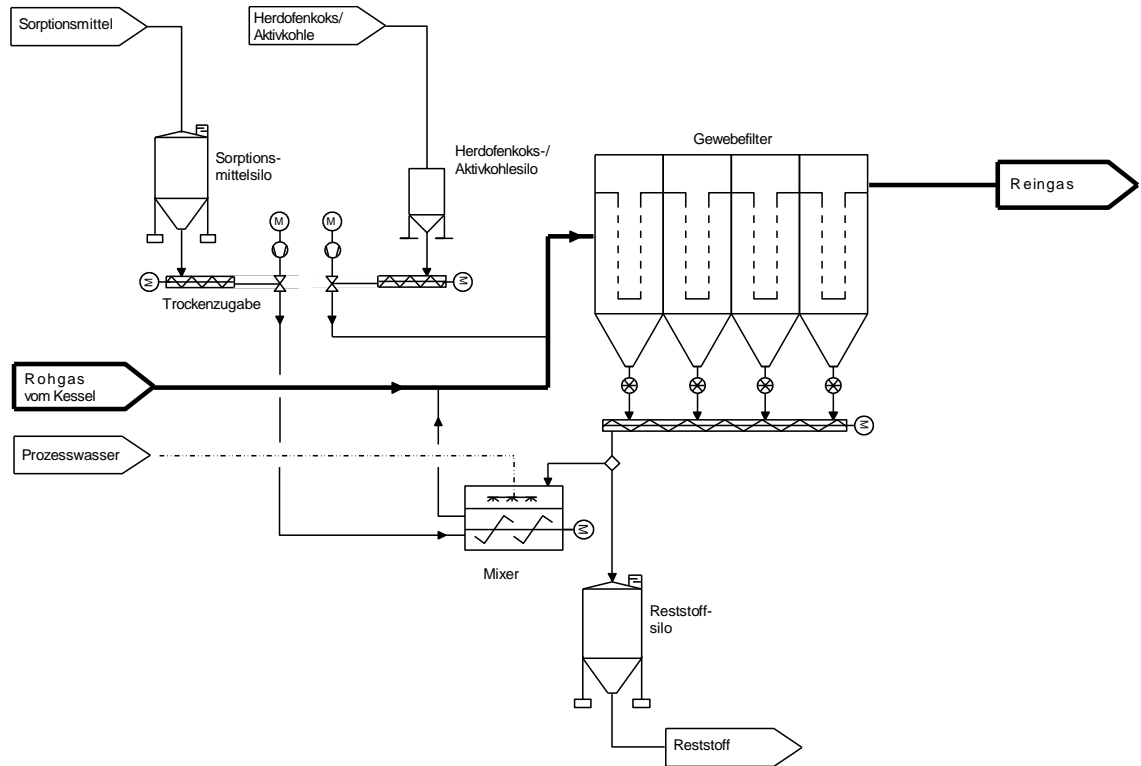


Abbildung 4-10: Schematischer Aufbau des Dichtstromverfahrens [39]

Die Handhabung der großen Feststoffströme, die hohen Rezirkulationsraten und das erforderliche gleichmäßige Anfeuchten des Feststoffgemisches kann bei diesem Verfahren zu Problemen führen. *Morun* stellt fest, dass „im realen Betrieb schon geringe Abweichungen der Feuchtigkeit im Additivstrom zu Anbackungen und folglich zu einem Anlagenstillstand und mechanischem Ausräumen der betroffenen Anlagenteile führen können.“ [28]

4.2.5 Verfahren mit partieller Taupunktunterschreitung (PTU-Verfahren)

In kalkbasierten Trockensorptionsverfahren kann durch Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte ϕ die Abscheidung saurer Schadgase bei gleichzeitiger Reduktion des Absorbensverbrauchs verbessert werden. Bedingt durch den Verdampfungsprozess im Verdampfungskühler oder Sprühabsorber kann jedoch die Restenergie im Rauchgasstrom nicht optimal genutzt werden.

Für einen effektiven Absorptionsprozess ist es jedoch nicht erforderlich die relative Feuchtigkeit des gesamten Rauchgasstroms anzuheben. Lediglich im Bereich der Reagenzeindüsung müssen optimale Abscheidebedingungen für die Absorption der sauren Schadgase vorliegen. [36]

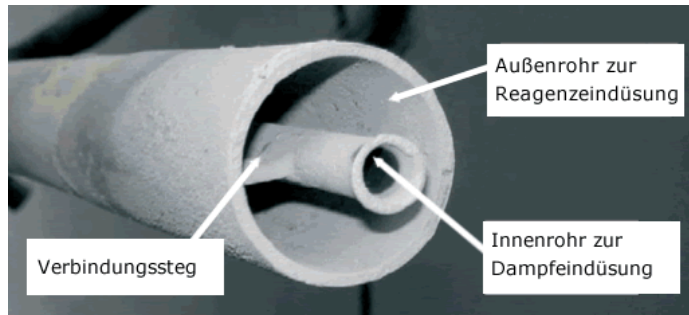


Abbildung 4-11: Lanze zur kombinierten Dampf- und Reagenzeindüsung im PTU-Verfahren [36]

Ein von der Ingenieurgesellschaft ete.a mbH¹⁸ entwickeltes und patentiertes Verfahren erreicht durch geeignete Prozessführung die angestrebte lokale Konditionierung der Rauchgase im Eindüsbereich. Abbildung 4-11 zeigt die in diesem Verfahren eingesetzte Lanze zur kombinierten Eindüsung von Sattdampf und dem Reagenz. Durch das konzentrisch angeordnete Innenrohr der Lanze strömt Sattdampf. Im Außenrohr wird mittels Förderluft fluidisiertes Kalkhydrat kontinuierlich und simultan mit dem Sattdampf des Innenrohrs in den Rauchgaskanal eingedüst. Die konzentrisch im Rauchgaskanal installierte Mehrstofflanze arbeitet hierbei nach dem Freistahlprinzip parallel zur Strömungsrichtung des Rauchgases. Durch die kühle Förderluft in Kombination mit dem Sattdampf findet in einer definierten Mischzone eine partielle Taupunktunterschreitung (PTU) statt. Der Wasserdampf kondensiert und bildet um die Feststoffpartikel eine Hydrathülle, wodurch die Effizienz der Abscheidung der sauren Schadgase SO_2 , HCl und HF erheblich gesteigert wird. Die Vermischung mit dem Rauchgasstrom gewährleistet, dass außerhalb der Mischzone ein ausreichender Temperaturabstand zum Schwefelsäuretaupunkt eingehalten wird. [36]

18 ete.a Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH, Hofgut Kolnhausen 12, D-35423 Lich

4.3 Nasswaschverfahren

Aufgrund sehr niedriger Emissionsgrenzwerte werden in Österreich Abfallverbrennungsanlagen vorwiegend mit nassen Rauchgasreinigungssystemen ausgerüstet. Nasse Verfahren können Schadstoffspitzen wesentlich besser abfangen als trockene Verfahren, sind allerdings deutlich komplexer hinsichtlich Errichtung und Betrieb.

Viele Anlagen besitzen einen ähnlichen Aufbau: einem Gewebe- oder Trockenelektrofilter ist eine zweistufige Nasswäsche nachgeschaltet. Die Nasswäsche besteht aus einem bei saurem pH -Wert arbeitenden Vorwäscher und einem leicht sauer bis pH -neutral eingestelltem Sprühwäscher. Dem Gewebefilter kann ein Sprühtrockner zur Konditionierung der Rauchgase mit Wasser vorangestellt werden. Die Konditionierung führt zur Abkühlung der Rauchgase bei gleichzeitiger Verbesserung der Reaktivität. In Österreich wird häufig anstelle von einem Sprühtrockner und Gewebefilter ein Trockenelektrofilter der Rauchgaswäsche vorangeschaltet, wie z.B. bei dem Wirbelschichtofen 4 der Simmeringer Haide oder der Müllverbrennungsanlage Pfaffenau.

Das Nasswaschverfahren besteht aus den folgenden Hauptapparaten:

- Zyklon zur Vorabscheidung von Staub um zu verhindern, dass glimmende Partikel bis zum Gewebefilter gelangen (optional; nur in Kombination mit Gewebefilter)
- Sprühtrockner (optional, vorwiegend in Kombination mit Gewebefilter und Absorbenszugabe)
- Gewebefilter oder Elektrofilter zur Staubabscheidung
- Saure Wäscherstufe (HCl-Wäscher)
- Neutrale Wäscherstufe (SO₂-Wäscher)
- Sorptionsmittelsilo und Sorptionsmittellöscheinrichtungen
- Herdofenkoks/Aktivkokssilo (optional). Statt der Zudosierung in den Rauchgaskanal ist auch eine Variante mit nachgeschaltetem HOK/AK - Festbettfilter möglich.
- Fördereinrichtungen für die Zudosierung des Adsorptionsmittels bzw. von HOK/AK
- Reststoffsilo
- Abwasserbehandlungsanlage

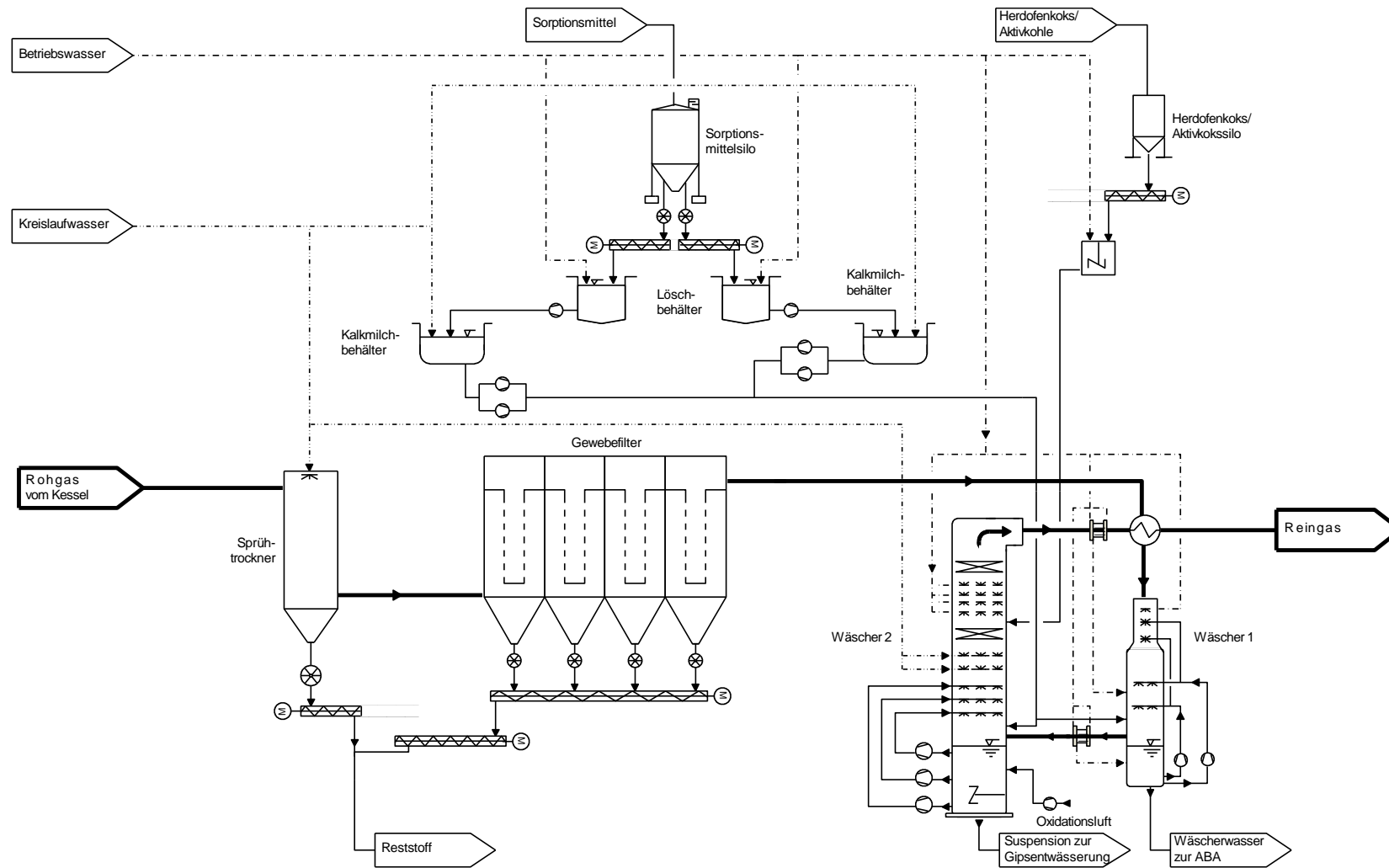
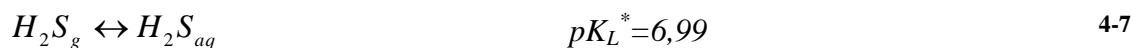
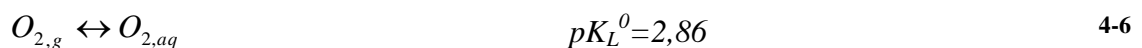
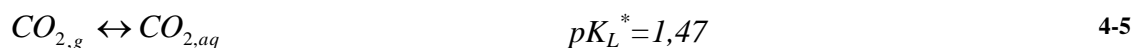
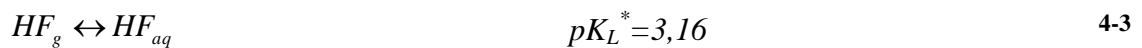


Abbildung 4-12: Schematischer Aufbau der nassen zweistufigen Rauchgaswäsche mit vorgeschaltetem Sprüh-trockner und Gewebefilter

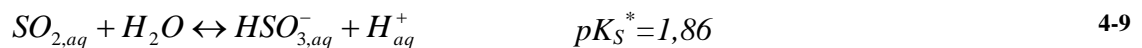
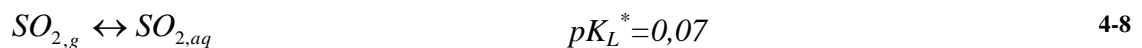
Lösevorgänge und Folgereaktionen im Waschwasser

Durch Zudosierung schwach alkalischer Additive, wie etwa Calciumhydroxid, Kalkstein oder Natronlauge, kann die Löslichkeit schwach saurer Komponenten erhöht werden. Je höher der Dissoziationsgrad ist, desto höher ist die Stoffmenge, die in der Waschflüssigkeit gelöst werden kann. Somit lösen sich starke Elektrolyte wesentlich leichter als schwache Elektrolyte, wie etwa SO_2 , CO_2 , HF oder H_2S . [17]

Wichtige Lösevorgänge in der Rauchgaswäsche und die zugehörigen Lösungskonstanten sind in den Gleichungen 4-3 bis 4-7 angeführt. Die pK_L -Werte wurden für die Absorption der Gase in reinem Wasser über tabellierte Werte der freien Standardbildungsenthalpien berechnet.



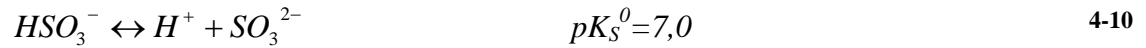
Im Mittelpunkt steht die Absorptionsreaktion von SO_2 in Wasser und ihre Folgereaktionen:



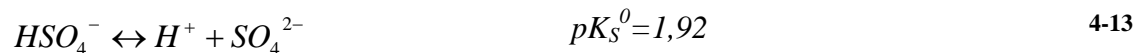
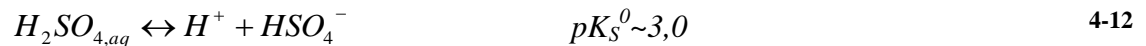
Aus Gleichung 4-9 ist ersichtlich, dass die Absorption von SO_2 entsprechend dem Massenwirkungsgesetz durch hohe Hydrogensulfit- und Wasserstoffionen-Konzentrationen behindert wird. Eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts lässt sich durch Entfernen der HSO_3^- bzw. der H^+ -Ionen erreichen. Demnach verschlechtert das Vorhandensein starker Säuren die Dissoziation schwacher Säuren, wie etwa von SO_2 . Die Absorption von SO_2 findet im HCl-Wäscher nur in geringem

Maße statt und erfolgt überwiegend in der zweiten Waschstufe bei einem leicht sauren bis neutralen *pH*-Wert.

In einem weiteren Dissoziationsschritt ionisieren die Hydrogensulfit-Ionen im Wäschersumpf zu Sulfit und Wasserstoffionen.



Das aus dem Hydrogensulfit gebildete Sulfit reagiert mit dem in den Wäschersumpf eingebrachten Sauerstoff zu Sulfat nach Gleichung 4-11.



Im Washwasser des SO₂-Wäschers reagiert gelöstes Schwefeldioxid zu schwefeliger Säure, welche durch Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure oxidiert. In einer zweistufigen Reaktion (Gleichung 4-12 und 4-13) dissoziiert die Schwefelsäure in Sulfat- und Wasserstoffionen.

Saure Waschstufe:

Bevor das vorentstaubte Rohgas in den HCl-Wäscher von oben eintritt, wird es durch das Reingas in einem Rohrbündelwärmetauscher im Kreuzstrom auf ungefähr 120° abgekühlt (siehe Abbildung 4-13). Die weitere Abkühlung der Rauchgase erfolgt durch die Eindüsung von Betriebswasser in der Quenchzone des Wäschers, wobei das Rauchgas gesättigt und die Temperatur auf etwa 65°C abgesenkt wird. Der saure Wäscher wird bei einem *pH*-Wert von 0,5-1,5 betrieben und dient der Abscheidung von Halogenverbindungen, Schwermetallen sowie der Vorabscheidung von SO₃.

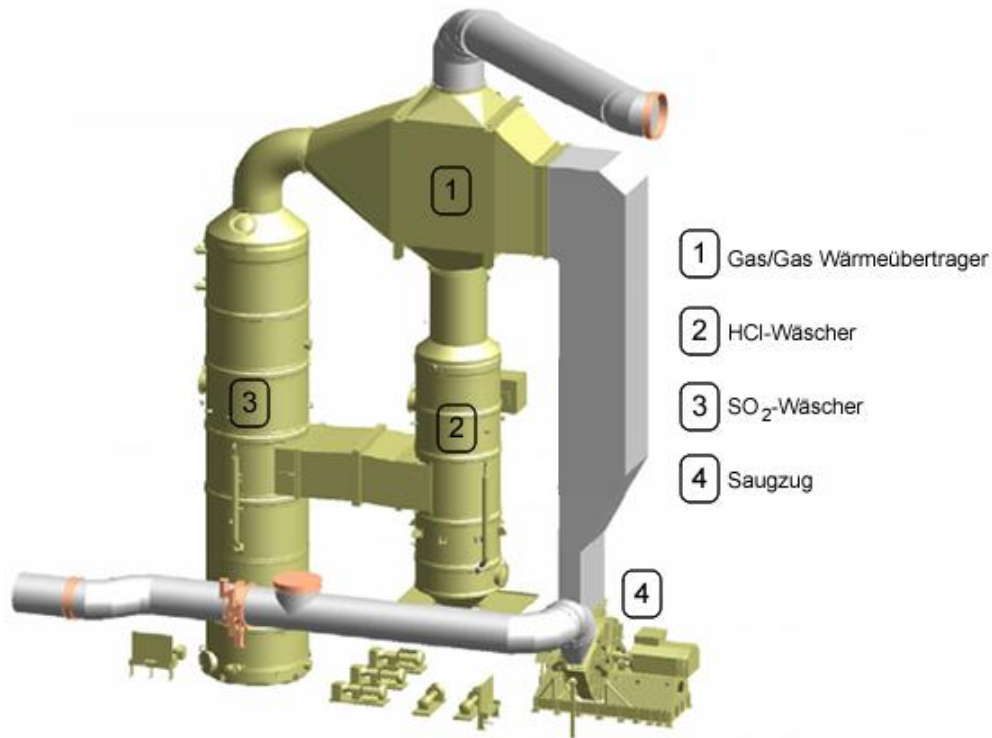


Abbildung 4-13: PDMS-Darstellung der zweistufigen Rauchgaswäsche; MVA Pfaffenau

Auf die Absorption von Chlor- und Fluorwasserstoff im Wäscherwasser, folgt die chemische Reaktion mit Calciumhydroxid zu Calciumchlorid und Calciumfluorid:



Neben der Reaktion von HCl und HF mit der Kalkmilch erfolgt auch die primäre Abscheidung von Schwermetallen im Vorwäscher. Etwa 60% des Zinks und Cadmiums werden in der Waschsuspension absorbiert. Gasförmiges Quecksilber reagiert zu Quecksilber(I)chlorid und Quecksilber(II)chlorid und wird bereits zu 90% in der sauren Waschstufe abgeschieden. Ein Tropfenmitriss - und damit eine Schadstoffverschleppung, insbesondere von Schwermetallen - wird durch Einbau eines Lamellentropfenabscheiders zwischen dem sauren und neutralen Wäscher verhindert. Der Tropfenabscheider verfügt über eine Spülung mit Betriebswasser am Ein- und Austritt der Rauchgasstroms, um ein Zusetzen der Lamellen zu verhindern.

Neutrale Waschstufe:

Die neutrale Waschstufe besteht aus einem Gegenstrom-Sprühabsorber und dient in erster Linie der Abscheidung von SO_2 durch Neutralisation mit Kalkmilch, Kalksteinsuspension oder Natronlauge. Der grundsätzliche Aufbau eines Sprühabsorbers zur Rauchgasentschwefelung besteht aus dem Wäschersumpf, dem Rohgaseindüsungskanal, den Sprühdüsenebenen, den Prozesswasserdüsen, Wäskerkopf und einem Tropfenabscheider am Reingasaustrittskanal.

Das Rohgas strömt oberhalb des Sumpfs radial in den Wäscher und kühlt auf ca. 55°C ab. Abhängig von Bauart und Ausrichtung der Düsen auf den Sprühebenen sind die Wäscher im Gegenstromprinzip oder im Gegen- und Gleichstromprinzip ausgeführt. Je nach Wäschertyp erfolgt die Einstellung des *pH*-Werts mit Natronlauge bzw. mit Kalkhydrat oder Kalkstein. SO_2 -Wäscher werden bei einem *pH*-Wert von 5,5-7,0 betrieben (vgl.: Anhang A: Abfall- und Abfallmitverbrennungsanlagen in Österreich).

Die folgenden SO_2 -Wäschertypen werden unterschieden [25]:

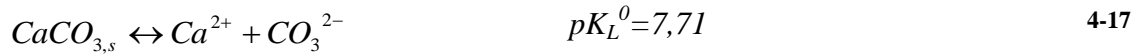
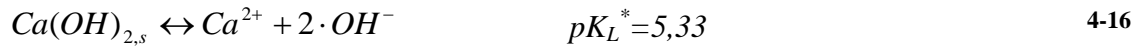
- Gipssuspensionswäscher
- NaOH-Wäscher
- NaOH-Wäscher mit externer Gypsumfällung

Gipssuspensionswäscher

Die Aufbereitung der Kalkmilchsuspension ist meistens – wie in Abbildung 4-12 dargestellt – redundant ausgeführt. Das Absorptionsmittel, Branntkalk CaO oder Kalkstein CaCO_3 , wird in einem separaten Behälter mit Wasser nass gelöscht und zu frischer Kalkmilch- bzw. Kalksteinsuspension angerührt. *Meissner* weist daraufhin, dass „die Qualität der durch Nasslöschung hergestellten Suspension von der Art des Lösprozesses, dessen Randparametern und von der Qualität der Ausgangsstoffe abhängig ist“¹⁹. Kalkmilchdosierleitungen sollten möglichst kurz und geradlinig verlegt und nur die nötigsten Armaturen vorgesehen werden. Um ein Zusetzen gipssuspensionsführende Rohrleitungen durch Gipsablagerungen zu verhindern, müssen die Leitungen in regelmäßigen Abständen gespült werden. [40]

Durch Nasslöschung ionisieren Kalkhydrat und Kalkstein in Calcium- und Hydroxid- bzw. Carbonationen wie folgt:

19 gekürzt



Die hergestellte Kalkhydrat- bzw. Kalksteinsuspension wird in einem Vorlagebehälter auf Gebrauchskonzentration verdünnt und dem Umlaufwasser zugegeben bzw. über mehrere Sprühdüsenebenen direkt im Absorber zerstäubt. In beiden Fällen steht die Absorptionsreaktion von SO_4^{2-} zu Calciumsulfid im Mittelpunkt:



Beim Einsatz von Ca(OH)_2 erfolgt ein rascher Lösevorgang des festen Kalkhydrats mit der Folge eines hohen Verbrauchs der Protonen. Gleichzeitig wird durch die geringere Protonen-Konzentration das Dissoziationsgleichgewicht von Hydrogensulfid stark nach rechts verschoben. Dadurch tritt im Ca(OH)_2 -System die Konkurrenzreaktion zu Calciumsulfid nach Gleichung 4-19 auf.



Mittels Oxidationsluftgebläse wird Luft in den Wäschersumpf eingeblasen. Der Sauerstoff der Oxidationsluft fördert die Sulfatbildung und unterbindet damit größtenteils die Reaktion zu Calciumsulfid.

Die Abtrennung der Feststoffe aus der Waschsuspension erfolgt über Zykclone und Gipszentrifugen. Ein Teilstrom der Klarphase wird in den Prozess zurückgeführt.

Um Ablagerungen im SO_2 -Wäscher möglichst zu vermeiden ziehen Umwälzpumpen die Suspension kontinuierlich aus dem Sumpf ab und fördern sie zu den Sprühdüsenebenen. Rührwerke im Wäschersumpf (siehe Abbildung 4-14) verhindern ein Absetzen der Suspension.



Abbildung 4-14: Prozesswasserdüsen des sauren Wäschers (links) und Wäschersumpf des SO₂-Wäschers mit Rührwerk und Strömungsbrechern (rechts) des Wirbelschichtofens 4 der FWW

NaOH-Wäscher

Im NaOH-Wäscher der zweistufigen Nasswäsche finden die folgenden Reaktionen zwischen den Schadgasen SO₂/SO₃ und Natronlauge statt:



Das nach Gleichung 4-20 gebildete Natriumsulfit wird durch gelösten Sauerstoff zu Natriumsulfat aufoxidiert. Natriumsulfat fällt im Wäschersumpf nicht aus, sondern liegt aufgrund seiner hohen Löslichkeit im Waschwasser in gelöster Form vor. Dies hat den Vorteil, dass sich in NaOH-Wäschern keine Anbackungen und Ablagerungen ausbilden. [25]

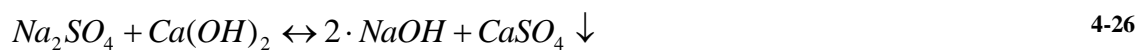
Die Natronlauge reagiert neben Natriumsulfat auch zu Natriumhydrogensulfit und –sulfat:



Die im sauren Wäscher gelösten Fluor- und Chlorionen reagieren in der basischen Rauchgaswäscherstufe zu Natriumfluoriden und -chloriden:



Das Ausschleuswasser wird einer Abwasserbehandlungsanlage zugeführt und in einem mehrstufigen Verfahren gereinigt. Die Umfällung mit Kalk oder Kalkmilch zu Natronlauge und Gips kann in einer externen Fällungsstufe durchgeführt werden:



Wichtige Einflussgrößen auf den SO₂-Abscheidegrad – unabhängig vom installierten Wäschertyp – sind die Dimensionierung der Kontaktzone im Wäscher, eine möglichst feine und gleichmäßige Tropfenverteilung, hohe Turbulenz und ausreichende Verweilzeit sowie große Relativgeschwindigkeiten zwischen dem Rauchgas und den versprühten Tropfen.

Durch die intensive Vermischung der Waschsuspension mit den Schadgasen im Rauchgasstrom und folglich großen Stoffaustauschflächen, erreichen SO₂-Wäscher hohe Abscheidegrade bei geringem Absorbensverbrauch. Die Rauchgaswäsche ist das einzige untersuchte Absorptionsverfahren bei welchem das Absorbens mit einem stöchiometrischen Verhältnis von annähernd 1 aufgegeben werden kann.

Optimierungsmöglichkeiten in der Rauchgaswäsche:

Heiting [41] zeigt anhand eines 750 MW Kohlekraftwerks wie durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit und dem Einbau von Doppelpendeldüsen die Abscheideleistung im Absorber erhöht oder die Suspensionsumwälzmenge bei gleich bleibender Abscheideleistung deutlich verringert werden kann. Die Anhebung der Gasgeschwindigkeit von 2,7 auf 4 m/s ermöglicht geringere Abmessungen des Absorbers, während der Austausch der Düsen zu einer feineren Tropfenverteilung und besseren Nutzung der Absorberhöhe führt. Die durch diese Maßnahmen erzielte Verbesserung der Abscheideleistung wird von *Heiting* mit ca. 10% beziffert bzw. einer

Reduktion des Umwälzvolumenstroms um bis zu 30 % bei vorgegebenem Abscheidegrad. [41]

Dieses Optimierungskonzept stammt zwar von der Rauchgasentschwefelung eines Kohlekraftwerks, lässt sich aber mit nur geringen Anpassungen auf die Rauchgaswäsche von Abfallverbrennungen übertragen.

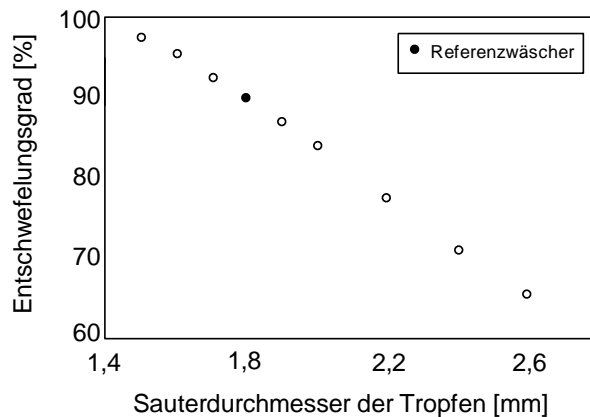


Abbildung 4-15: Einfluss des Sauterdurchmessers der Tropfen auf den Entschwefelungsgrad [41]

Die Tropfengrößenverteilung liegt im Bereich von 0,1 bis 5 mm. Mit abnehmendem Sauterdurchmesser - d.h je feiner die Suspension eingedüst werden kann - nimmt der Entschwefelungsgrad zu. Lage und Breite der Tropfengrößenverteilung hängen von der Auswahl und Anordnung der Düsen und den Eigenschaften des Absorptionsmittels ab. Auch die Erhöhung der Rohgasgeschwindigkeit führt zu einer feineren Tropfenverteilung [42].

Die in Österreich eingesetzten Sprühwäscher werden ausnahmslos ohne Einbauten betrieben [25]. Einbauten, wie Packungen oder Böden, erhöhen die Stoffaustauschfläche in der Kontaktzone, führen aber zu einem höheren Druckverlust und verstärken die Gefahr von Ablagerungen. Trotz möglicher Nachteile gibt es Überlegungen von Anlagenbetreibern Absorber mit kostengünstigen Einbauelementen nachzurüsten.

4.4 Hybridverfahren

Hybridverfahren zur Rauchgasreinigung bestehen aus der Kombination eines trockenen oder quasitrockenen Sorptionsverfahrens mit einer nassen Reinigungsstufe, wie etwa einer konditionierten Trockensorption mit anschließender einstufiger Nasswäsche unter Zugabe von Kalkmilchsuspension.

Das Hybridverfahren besteht aus den folgenden Hauptapparaten:

- Zyklon zur Vorabscheidung von Staub um zu verhindern, dass glimmende Partikel bis zum Gewebefilter gelangen (optional)
- Sprühabsorber
- Reaktor (optional)
- Gewebefilter
- Wäscherstufe
- Sorptionsmittelsilo und Sorptionsmittellöscheinrichtungen
- Herdofenkoks/Aktivkokssilo (optional). Statt der Zudosierung in den Rauchgaskanal ist auch eine Variante mit nachgeschaltetem HOK/AK - Festbettfilter möglich.
- Fördereinrichtungen für die Zudosierung des Absorptionsmittels bzw. von HOK/AK
- Reststoffsilo
- Abwasserbehandlungsanlage (optional)

Hybridverfahren zeichnen sich durch niedrigen Absorbensverbrauch bei gleichzeitiger sicherer Einhaltung der Emissionsgrenzwerte aus. Das ausgeschleuste Washwasser wird entweder in einer ABA aufbereitet oder nach einer Neutralisationsstufe vor der Zudosierung des Absorptionsmittels in den Prozess zurückgeführt. Bei der zweiten Variante verdampfen die flüchtigen Bestandteile des Washwassers im Rauchgasstrom und die Reaktionssalze können über den Gewebefilter abgetrennt werden. Somit kann bei dieser Variante die Aufstellung einer ABA entfallen.

In Abbildung 4-16 ist eine mögliche Ausführungsvariante für ein Hybridverfahren dargestellt.

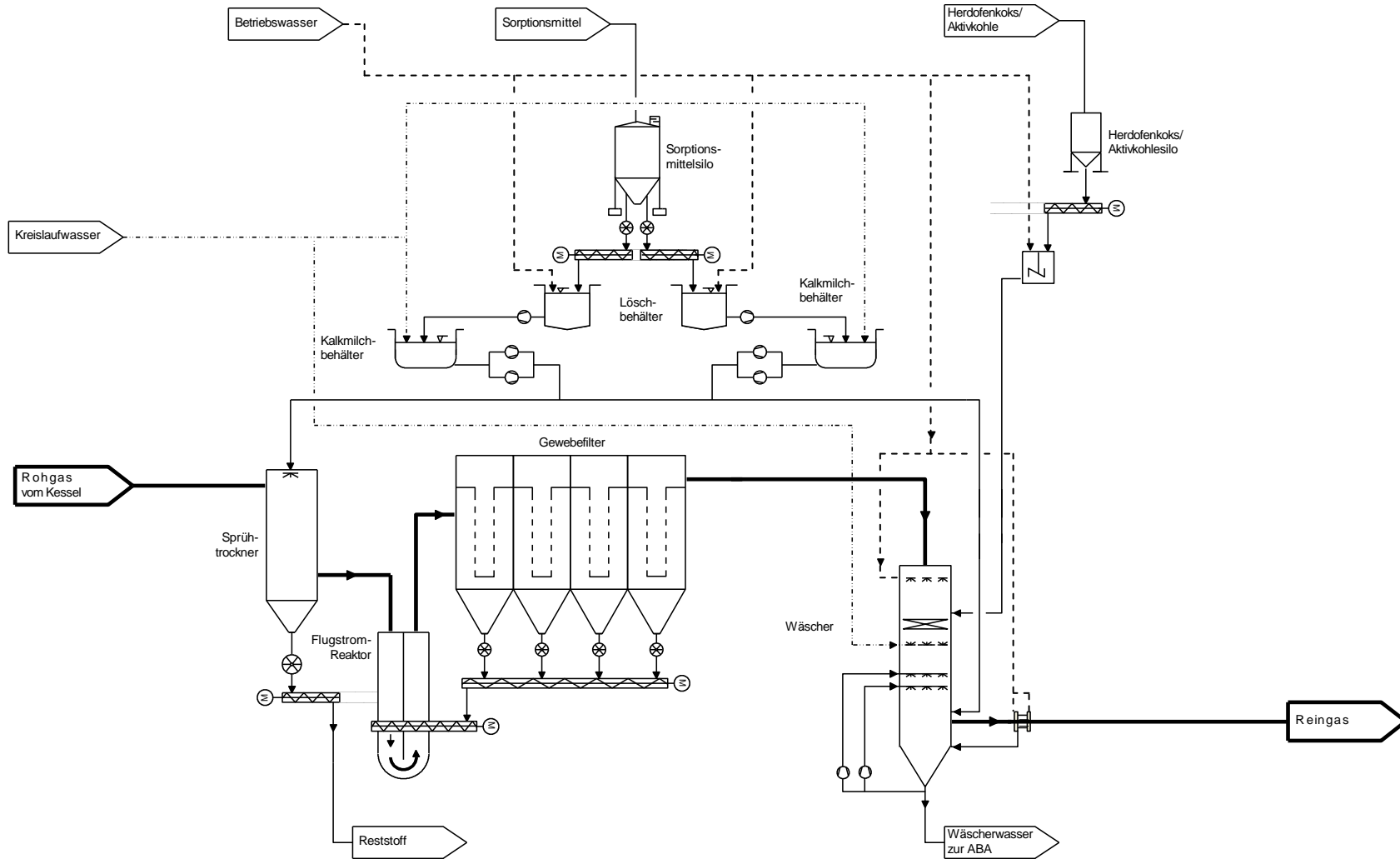


Abbildung 4-16: Schematischer Aufbau des Hybridverfahrens [34]

4.4.1 Hybridverfahren ohne Wiederaufheizung

Im Referenzdokument für Müllverbrennung, herausgegeben vom Institut IPPC der Europäischen Kommission, findet sich die Beschreibung für eine neuentwickelte Apparatekonfiguration, welche Energieeffizienz mit geringen Absorbenskosten verbindet. In diesem abwasserfreien Hybridverfahren wird im ersten Schritt durch Zudosierung von Natriumbicarbonat HCl, HF und SO₂/SO₃ an einem Gewebefilter abgeschieden. Im nachfolgenden Verfahrensschritt wird das Rauchgas mittels SCR-DeNO_x-Anlage entstickt und erst anschließend im Wäscher das verbliebene HCl ausgewaschen. Diese energetisch günstige Anordnung ermöglicht den Betrieb der SCR-DeNO_x-Anlage ohne Wiederaufheizung der Rauchgase. Gegebenenfalls muss die Rauchgastemperatur nach dem Wäscher angehoben werden, um die Mindesttemperatur im Kamin nicht zu unterschreiten. [7]

Niedertemperatur-Katalysatoren werden üblicherweise im Kesselteillastbetrieb durch Erhitzung bei Temperaturen um etwa 300°C regeneriert. Bei dieser Hybridvariante müssten zum Schutz des nachgeschalteten Wäschers spezielle Katalysatorelemente zum Einsatz kommen, welche gänzlich ohne thermische Regeneration betrieben werden können. Zum jetzigen Zeitpunkt ist nicht bekannt, ob für diese Apparatekonfiguration bereits eine Referenzanlage ihren Betrieb aufgenommen hat.

5 Alkalische Additive zur Abscheidung saurer Schadgase

Neben der Vielzahl einsetzbarer Absorptionsverfahren steht auch bei der Auswahl der Additive zur Abscheidung der sauren Schadstoffkomponenten ein großes Spektrum an Einsatzstoffen bzw. Kombinationsmöglichkeiten zur Verfügung. In österreichischen Müllverbrennungsanlagen werden mit Ausnahme der ASA Zistersdorf kalkstämmige Absorptionsmittel bzw. kalkstämmige Absorptionsmittel kombiniert mit Natronlauge eingesetzt.

Hauptkriterien bei der Wahl des Absorbens [7]:

- Minimierung der Anlagenkomplexität bei gleichzeitiger sicherer Unterschreitung von Schadstoffemissionsgrenzwerten
- Beschaffungskosten des Absorptionsmittels
- Menge an anfallenden Rückständen bzw. deren Zusammensetzung (ökologisch ungefährliche Rückstände), Entsorgungs-/Verwertungskosten
- Gefahrlose Deponierung der entstehenden Rückstände bzw. deren Weiterverarbeitung, Aufbereitung als Baustoffe, etc.
- Aufwand für die Abwasserbehandlung bzw. Abtrennung der Reaktionssalze bei Nasswaschverfahren

Für jede, der in Kapitel 4 beschriebenen Rauchgasreinigungstechnologien, stehen mindestens zwei Absorptionsmittel zur Auswahl. Bei nassen Rauchgasreinigungssystemen wird Kalkstein (CaCO_3), Natronlauge (NaOH) oder gelöschter Kalk (Ca(OH)_2) in Form von Kalkmilchsuspension zugegeben. Bei trockener Verfahrensführung können hingegen Kalkhydrat oder Natriumbicarbonat (NaHCO_3) als Absorptionsmittel genutzt werden. Tabelle 5-1 fasst die gesamten Einsatzmöglichkeiten der Absorbentien in Abhängigkeit der Rauchgasreinigungsverfahren zusammen.

Tabelle 5-1: Übersicht über den Einsatz verschiedener Absorptionsmittel

Absorptionsmittel / Verfahren	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	CaO	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ ·2H ₂ O ²⁰
Trockenverfahren	x		(x)		x	x
Halbtrockenverfahren	x		x	x ²¹	x ²²	
Nassverfahren		x	x	x		
Hybridverfahren		x	x	x		

Obwohl sich durch Verwendung von Branntkalk und anschließender Trockenlöschung vor Ort Kostenvorteile ergeben würden, wird bei Trockenverfahren in den meisten Fällen eine komplett wasserfreie Verfahrensführung bevorzugt und demnach überwiegend Kalkhydrat eingesetzt.

Tabelle 5-2: Stoffdaten häufig eingesetzter Absorptionsmittel [43]

Eigenschaft	Einheit	CaCO ₃	CaO	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃	NaOH (25 %)
Molekulargewicht	g/mol	100,08	56,08	74,09	84,02	-
Schüttdichte/Dichte	kg/dm ³	1,0-1,3	0,9-1,1	0,13-0,50	0,85-1,1	1,27
Mittlere Partikelgröße	µm	12	12	<8	80-150 ²³	-
Spez. Oberfläche BET	m ² /g	<1	1-3	15-45	-	-

Tabelle 5-2 fasst einige wichtige Stoffdaten der Absorptionsmittel zusammen. Die Schüttdichte der Absorbentien hat sowohl Einfluss auf die Auswahl der Apparate bzw. die Silogröße als auch auf die Anzahl notwendiger Beschaffungsvorgänge. Für die Reaktivität der Einsatzstoffe ist unter anderem die mittlere Partikelgröße und die spezifische Oberfläche nach BET von Bedeutung. Die hier für Natriumhydrogencarbonat angeführte mittlere Partikelgröße bzw. spezifische Oberfläche bezieht sich auf den unaufgemahlene Lieferzustand. Die spezifische

20 Trona wird in europäischen MVAs nicht eingesetzt (vgl.: 5.4 Trona)

21 Natronlauge wird üblicherweise nur in nassen Verfahren eingesetzt, allerdings wird ein Dichtstromverfahren, bei welchem Natronlauge beim Auftreten von SO₂-Spitzen zusätzlich aufgegeben wird, angeboten (vgl.: 5.3 Natronlauge).

22 Natrumbicarbonat wird im S-MKT-Verfahren zur Nachreinigung eingesetzt; ansonsten beschränkt sich der Einsatz auf reine Trockensorptionsverfahren

23 Die hier angeführte mittlere Partikelgröße bezieht sich auf den Lieferzustand von Natriumcarbonat. Dieses muss am Einsatzort aufgemahlen werden.

Oberfläche von trockenem Kalkhydrat reicht je nach angebotener Produktqualität von 15 bis 45 m²/g.

Neben den in Tabelle 5-2 angeführten Einsatzstoffen werden eine Vielzahl an Spezialprodukten, wie Sulfide oder Mischabsorbentien, angeboten. Bei diesen Produkten ist nur in Einzelfällen ein wirtschaftlicher Einsatz möglich. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über häufig in der Rauchgasreinigung eingesetzte Absorptionsmittel.

5.1 Kalkstämmige Additive

Kalkstein, Branntkalk (Weißfeinkalk) und Kalkhydrat (gelöschter Kalk, Löschkalk) nehmen seit Jahrzehnten eine bedeutende Rolle in der Abscheidung saurer Rauchgaskomponenten ein. Dementsprechend hoch ist der Wissensstand hinsichtlich verfahrenstechnisch sicherer und wirtschaftlicher Verwendung kalkstämmiger Additive in nassen, trockenen und Hybrid-Rauchgasreinigungsverfahren.

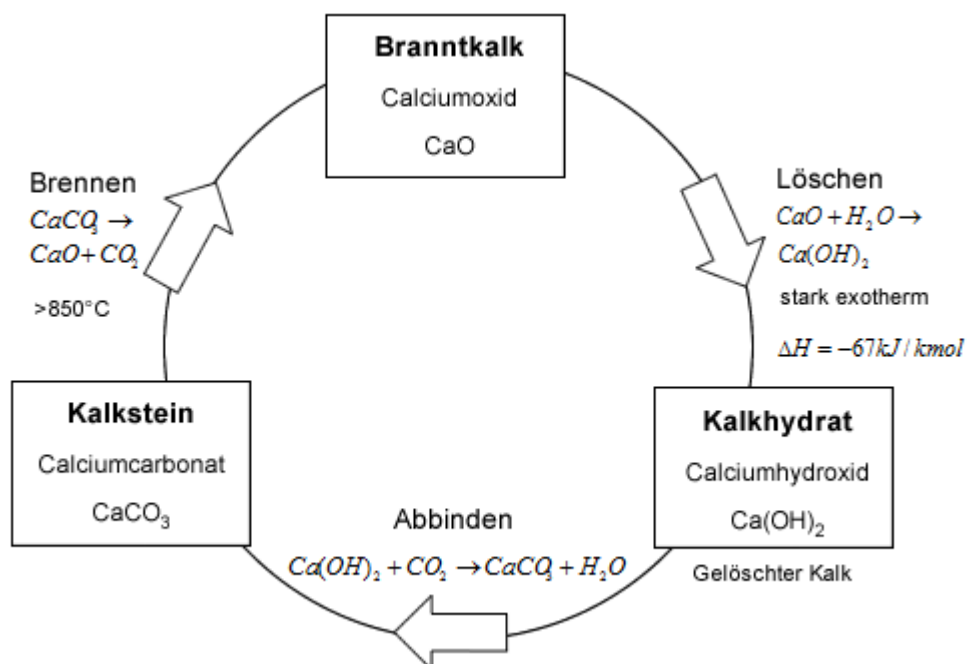


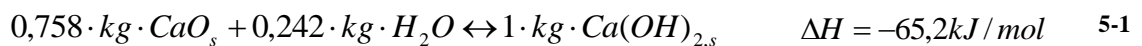
Abbildung 5-1: Schritte des technischen Kalkkreislaufs

In Abbildung 5-1 ist der geschlossene technische Kalkkreislauf dargestellt. Gebrannter Kalk (Branntkalk) wird durch Kalzination von Kalkstein bei Temperaturen über 850°C in Schachtöfen oder Drehrohröfen hergestellt. Bei einer Zersetzungstemperatur von 900°C wird der thermische Energiebedarf mit 3.154 MJ je Tonne Branntkalk beziffert. Der tatsächliche Energiebedarf ist vom Ofentyp, der Art des Brennstoffs, der gewünschten Produktqualität und der Zusammensetzung des Rohmaterials und dessen Feuchte abhängig. [44]

In der Rauchgasreinigung stehen der Löschprozess aber auch der Abbindeprozess mit Kohlenstoffdioxid – als unerwünschte Konkurrenzreaktion bei der Abscheidung der sauren Schadgase – im Vordergrund. Im Löschprozess wird durch Aufschlammung von Branntkalk Kalkmilchsuspension $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hergestellt.

5.1.1 Kalkhydrat

Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird in den trockenen und halbtrockenen Verfahren der Rauchgasreinigung eingesetzt. Bei nassen Verfahren und Hybridverfahren wird vorwiegend Kalkhydratsuspension durch Nasslöschung von gemahlenem Branntkalk CaO (Weißfeinkalk) am Einsatzort hergestellt.



Gleichung 5-1 zeigt, dass bei der klassischen Trockenlöschung für die Herstellung von 1 kg hydratisiertem Branntkalk 0,758 kg Branntkalk mit 0,242 kg Wasser versetzt werden müssen. Durch die heftige exotherme Reaktion bei der Hydratation muss Wasser im Überschuss zugegeben werden. Es entsteht trockenes Kalkhydrat. Bei der Nasslöschung wird Branntkalk je nach gewünschter Konzentration der Kalkhydratsuspension mit Wasser versetzt.

Das Kalklöschchen wird als ein in vier Schritten ablaufender Vorgang betrachtet [45]:

1. Wasseraufnahme: Adsorption von H_2O -Molekülen

2. Bildung metastabiler Additionsprodukte mit der Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Calciumoxidhydrate)
3. Bildung von Calciumhydroxid mit Ausflockung des Calciumhydroxids nach folgender Reaktionsgleichung:



4. Nachflockung und Agglomeration

Nach dem Löschvorgang wird die üblicherweise etwa 25-prozentige Kalkhydratsuspension in einem weiteren Schritt auf Gebrauchskonzentration verdünnt. Der Prozess der Kalkmilchaufbereitung hat neben der Güte der Ausgangsstoffe großen Einfluss auf die Qualität der hergestellten Kalkhydratsuspension. Neben herkömmlichem Weißkalkhydrat, welche eine spezifische Oberfläche zwischen 15 und 18 m^2/g (BET) aufweisen, können auch hochoberflächige Kalkhydrate mit einer spezifischen Oberfläche bis zu 45 m^2/g (BET) eingesetzt werden [46].

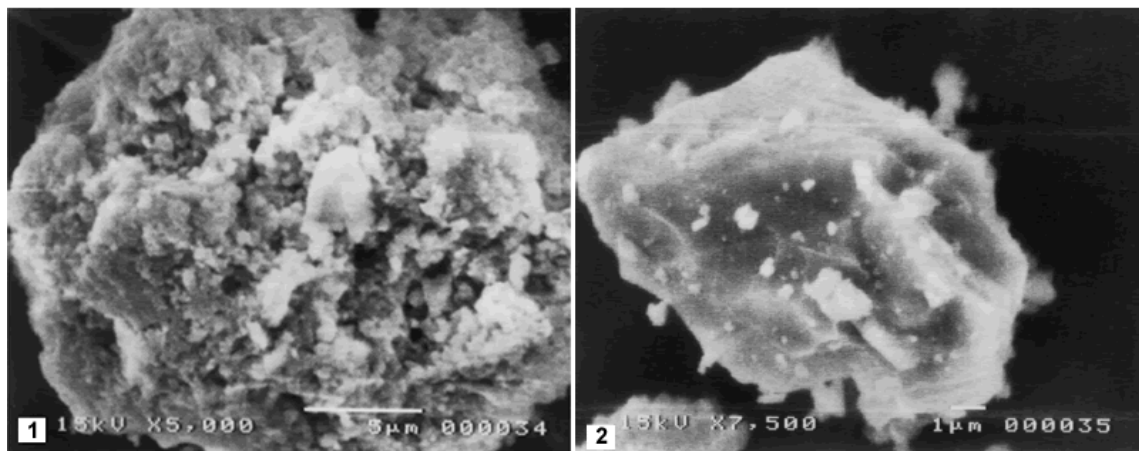


Abbildung 5-2: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von (1) Kalkhydrat (27,5 μm) und (2) handelsüblichem Kalkstein (8,9 μm) [47]

Abbildung 5-2 zeigt REM-Aufnahmen von handelsüblichem Kalkhydrat und Kalkstein. Der 27,5 μm Kalkhydratpartikel weist eine sehr raue Oberfläche und eine hohe Anzahl an Poren unterschiedlicher Größe auf. Der in Abbildung 5-2 (2) aufgenommene 8,9 μm Kalksteinpartikel besitzt hingegen eine glatte und porenlose Oberflächenstruktur. [47]

5.1.1.1 Vereinfachter Chemismus beim Einsatz von Kalkhydrat

Die Abscheidung von HF und HCl erfolgt nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Hinter der Reaktionsgleichung ist die bei stöchiometrischer Umsetzung erforderliche Menge an Calciumhydroxid bezogen auf den Schadstoffmassenanteil angegeben. Der abzuscheidende Schadstoffmassenanteil ergibt sich aus der Differenz der Rohgaskonzentrationen nach dem Kessel und den geforderten Reingaskonzentrationen nach der Absorption.

Gleichung 5-4 zeigt die Berechnung des Absorbensbedarfs für die Reaktion zwischen Kalkhydrat und Fluorwasserstoff.

$$m_{\text{Ca(OH)}_{2,s}} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_{2,s}}}{2 \cdot M_{\text{HF}}} \cdot \Delta m_{\text{HF}} \quad 5-5$$

Bisher ist man davon ausgegangen, dass die Abscheidung von Chlorwasserstoff allein auf der Reaktion mit dem eingebrachten Kalkhydrat zu Calciumchlorid und Wasser beruht (siehe Gleichung 5-4). Neuere Untersuchungen zeigen, dass als Reaktionsprodukt neben Calciumchlorid auch Calciumhydroxidchlorid nach Gleichung 5-6 anfällt.

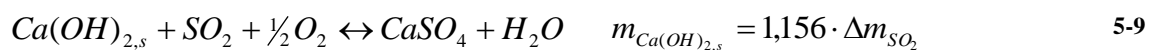


Für die Berechnung des theoretischen Additivbedarfs wurde angenommen, dass Chlor zu 71 Massen-% als wasserfreies Calciumchlorid und zu 29 Massen-% als Calciumhydroxidchlorid in den Rückständen auftritt. *Schuster* erhält diese Ergebnisse aus einer chemischen Analyse des an verschiedenen Stellen entnommenen teilentstaubten Rückstands einer konditionierten Trockensorptionsanlage [14].

Folglich ergibt sich aus der Stöchiometrie der Gleichungen 5-4 und 5-6, dass etwa 20 % des Chlorwasserstoffs zu Calciumhydroxidchlorid und 80 % zu Calciumchlorid reagiert. Schwefeldioxid reagiert mit Calciumhydroxid unter Abspaltung von Wasser zu Calciumsulfat.



Schwefeldioxid reagiert zu Calciumsulfid und wird teilweise in einer Folgereaktion zu Sulfat aufoxidiert.



Theoretischer Additivbedarf beim Einsatz von Kalkhydrat

Gleichung 5-10 fasst den theoretischen Additivbedarf zu Abscheidung der Schadgase HCl, HF und SO₂/SO₃ zusammen.

$$m_{Ca(OH)_{2,s}} = 0,925 \cdot \Delta m_{SO_3} + 1,156 \cdot \Delta m_{SO_2} + 1,219 \cdot \Delta m_{HCl} + 1,850 \cdot \Delta m_{HF} \quad 5-10$$

Bezieht man den Bedarf Kalkhydratbedarf auf die abzuscheidende SO₂-Masse und führt den Reinheitsgrad r für das Absorbens und den stöchiometrischen Faktor α ein, so erhält man:

$$m_{Ca(OH)_{2,s}} = 1,156 \cdot \frac{\alpha}{r} \cdot (0,800 \cdot \Delta m_{SO_3} + \Delta m_{SO_2} + 1,055 \cdot \Delta m_{HCl} + 1,600 \cdot \Delta m_{HF}) \quad 5-11$$

r Reaktiver Anteil des eingesetzten Kalkhydrat²⁴

a stöchiometrischer Faktor

Die Reaktivität a der sauren Schadstoffbestandteile gegenüber Kalkhydrat lässt sich wie folgt einteilen [48]:

$$a_{SO_3} > a_{HF} \gg a_{HCl} \gg a_{SO_2} > a_{CO_2} \quad 5-12$$

Allerdings ergibt sich für die mittlere Massenverteilung der Schadstoffe nach dem Kessel einer Hausmüllverbrennungsanlage folgende Verteilung:

$$c_{CO_2} > c_{HCl} > c_{SO_2} \gg c_{SO_3} > c_{HF} \quad 5-13$$

Die niedrige Reaktivität von SO_2 mit Kalkhydrat und die verhältnismäßig hohe Konzentration an SO_2 im Rauchgas resultieren in einem geringen Abscheidgrad. *Nethe und Stingl* [49] fassen den Sachverhalt wie folgt zusammen: „*Da SO_2 sowohl in der Reaktionsfähigkeit aus auch in der Molekülhäufigkeit im Volumenelement eine ungünstige Stellung im Abgas einnimmt, ist der Umsatz mit Kalkadditiv bzw. die Abscheiderate bedeutend niedriger als für HCl . Daher macht sich auch der erhöhte Additivbedarf bei den Trockenverfahren gegenüber den Nasswaschverfahren (stöchiometrischer Faktor 1) erheblich bemerkbar.*“²⁵

Trotz der eher geringen Affinität zu Kohlendioxid fördert der hohe Kohlendioxidgehalt im Abgas den klassischen Abbindeprozess: die hier unerwünschte Reaktion von Kalkhydrat zu Kalkstein (siehe Gleichung 5-14). Die Rekarbonatisierung führt bei Verfahren ohne Gipsumfällung zu einem erhöhten Absorbensverbrauch.



24 *Schuster*[16] führt für den aktiv am Absorptionsprozess beteiligten Anteil des zugegebenen Kalkhydrats einen Wert von 0,95 an. Setzt man in Gleichung 5-11 jedoch einen realen stöchiometrischen Faktor a ein, so ist der reaktive Anteil r des Kalkhydrats mit 1 zu berücksichtigen.

25 gekürzt

Reststoffanalysen zeigen, dass bei konditionierten Trockensorptionsverfahren mit Rezirkulation des Additiv-Staubgemisches der Anteil an CaCO_3 im Filterstaub 18,0-26,2 % beträgt. [14]

Anfallende Reaktionsprodukte beim Einsatz von Kalkhydrat

Folgende zusätzliche Annahmen werden getroffen:

- SO_2 und SO_3 reagieren zu je einem Drittel zu Calciumsulfit-Halbhydrat und zwei Drittel Calciumsulfat-Anhydrit

Bei Vernachlässigung der Nebenreaktion von Kalkhydrat zu Kalkstein ergibt sich die theoretisch anfallende Reststoffmenge in Abhängigkeit der absorbierten Schadstoffe wie folgt:

$$m_{R.,Ca(OH)_2} = 1,671 \cdot \Delta m_{SO_3} + 2,089 \cdot \Delta m_{SO_2} + 1,725 \cdot \Delta m_{HCl} + 1,951 \cdot \Delta m_{HF} + (\alpha - r) \cdot m_{Ca(OH)_2} \quad 5-15$$

Die Entsorgung der Fällungsrückstände in Form der Reaktionssalze und unverbrauchtem Kalkhydrat ist unproblematisch.

Um die beim Einsatz verschiedener Absorptionsmittel anfallenden Reststoffmengen mit Referenzwerten aus der Literatur vergleichen zu können, muss auf typische Anlagenkennwerte und Rohgaskonzentrationen einer Hausmüllverbrennungsanlage zurückgegriffen werden. Der Rauchgasvolumenstrom wurde mit 5.000 Nm^3 pro Tonne Abfall festgelegt. Die Annahmen für die Schadstoffverteilung im Rohgas sind in Tabelle 5-3 angeführt.

26 Für Hausmüllverbrennungsanlagen liegt der Rauchgasvolumenstrom bei einem Bezugssauerstoffgehalt von 11% typischerweise zwischen 4.500 und 6.000 Nm^3 tr. pro Tonne Abfall. [7]

Tabelle 5-3: *Typische Rohgaskonzentrationen einer Hausmüllverbrennungsanlage im stationären Betrieb nach dem Kessel*

Schadgas	HCl	SO ₂	SO ₃ ²⁷	HF
Konzentration mg/Nm ³ , tr., 11% O ₂ -Gehalt	1.500	400	20	10

Die Schadstoffabscheidung von HCl und SO₂ erfolgt in dem Maße, dass die Reingasbeladung ein Drittel der Emissionsgrenzwerte für HMW gemäß AVV 2002 (i.d.g.F.) beträgt. Für SO₃ und HF wurde als Reingaskonzentration je 1 mg/Nm³ tr. festgelegt. Wählt man nun als Bezugsverhältnis den Additivbedarf pro Tonne thermisch behandeltem Müll, erhält man den in Tabelle 5-4 zusammengefassten Kalkhydratbedarf.

Tabelle 5-4: *Kalkhydratbedarf bei stöchiometrischem Einsatz im Trockensorptionsverfahren*

Schadgas	HCl	SO ₂	SO ₃	HF	Gesamt
Kalkhydratbedarf kg/t Müll	9,5	2,4	0,1	0,1	11,9

Somit ergibt sich bei stöchiometrischer Umsetzung ein Kalkhydratbedarf von 11,9 kg pro Tonne Abfall bzw. unter Vernachlässigung des Inertanteils im Absorbens 11,3 kg. Dies entspricht dem Einsatz von 8,7 kg CaO in der nassen Rauchgaswäsche bei gleicher Anlagenleistungsfähigkeit. Bei Trockensorptionsverfahren muss Additiv im Überschuss zugegeben werden. Wird die Anlage bei einem für Normalkalkhydrat in Trockensorptionsverfahren typischen stöchiometrischen Faktor in der Größenordnung von 1,5-2,5 [7] betrieben, ergibt sich ein Bedarf von 17,0-28,2 kg Kalkhydrat pro Tonne verwertetem Abfall. Der reaktive Anteil von handelsüblichem Kalkhydrat, welcher etwa 95 % beträgt, wurde in diese Berechnung nicht einbezogen. Im realen Betrieb – bei überstöchiometrischer Fahrweise – ist dies zu vernachlässigen, da der inerte Anteil des Kalkhydrats bereits durch den Sorptionsmittelüberschuss Berücksichtigung findet.

27 Der Anteil an SO₃ kann am Eintritt in die Rauchgasreinigung mit 5% der SO₂-Konzentration abgeschätzt werden. [7]

Tabelle 5-5: *Reaktionsprodukte bei stöchiometrischer Umsetzung von Kalkhydrat im Trockensorptionsverfahren*

	CaCl ₂	CaOHCl	CaSO ₃ · 0,5·H ₂ O	CaSO ₄	CaF ₂	Gesamt
Reaktionsprodukte kg/t Müll	9,1	3,8	1,3	2,8	0,1	17,1

In Tabelle 5-5 sind die berechneten Mengen an Reaktionsprodukten bei stöchiometrischem Einsatz von Kalkhydrat angegeben. Bei überstöchiometrischer Fahrweise erhöht sich die Menge an anfallenden Rückständen um 5,7-16,9 kg durch unverbrauchtes Kalkhydrat.

5.1.2 Branntkalk

Der durch thermische Dissoziation hergestellte Branntkalk CaO (Weißfeinkalk) wird in der nassen Rauchgaswäsche und in Hybridverfahren eingesetzt. Grundsätzlich wäre trotz der Investitionskosten für die Kalklöschanlage die Verwendung von Branntkalk auch in trockenen bzw. halbtrockenen Verfahren wirtschaftlicher als der Einsatz von Kalkhydrat (Weißfeinkalkhydrat). Dies gilt insbesondere für Anlagen mit hohem Additiververbrauch. Um jedoch die geringe Prozesskomplexität und den einfachen Anlagenaufbau von trockenen Reinigungsverfahren beizubehalten, verzichten viele Anlagenbetreiber auf eine Kalklöschanlage.

Da bei kalkstämmigen Additiven die Abscheidung der sauren Schadgase immer mit dem Reaktionspartner Ca²⁺ stattfindet, verläuft der Absorptionsprozess bei der Verwendung von Branntkalk wie bereits in Abschnitt 5.1.1 für Kalkhydrat ausgeführt.

5.1.3 Kalkstein

Kalkstein, CaCO_3 , wird in den nassen Verfahren der Rauchgasreinigung eingesetzt. Calciumcarbonat besitzt zwar im Vergleich zu anderen Absorbentien nur eine mittlere Reaktivität mit den Schadgasen, stellt aber aufgrund der hohen Verfügbarkeit und niedrigen Beschaffungskosten ein sehr kostengünstiges Absorbens dar.

5.1.3.1 Vereinfachter Chemismus beim Einsatz von Calciumcarbonat und Branntkalk

Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser nimmt bei steigendem pH -Wert exponentiell ab und ist neben dem partiellen CO_2 -Druck in der Gasphase auch von der Temperatur abhängig. Die für Gleichung 5-16 angegebenen pK_L -Werte wurden, entsprechend der beschränkten Löslichkeit von Calciumcarbonat in reinem Wasser, berechnet.

Der Kalkstein dissoziiert im Waschwasser zu Calcium- und Carbonationen:



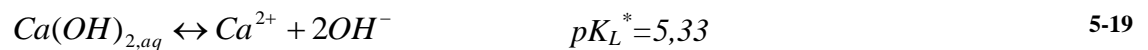
Bei niedrigem pH -Wert bzw. hohem CO_2 -Partialdruck – Bedingungen wie sie im sauren Wäscher der Rauchgaswäsche vorherrschen – liegt die Kalksteinlöslichkeit deutlich höher (vgl.: 3.5 Löslichkeit von Feststoffen). Nach der partiellen Dissoziation des Kalksteins im Waschwasser findet eine Redoxreaktion nach Gleichung 5-17 statt. Es bildet sich CaO und CO_2 .



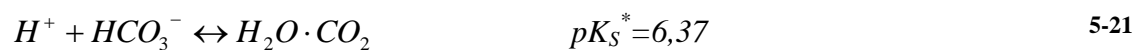
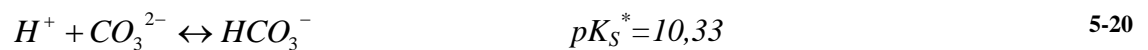
In der Folge reagiert CaO mit dem Waschwasser zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Somit stellt das $Ca(OH)_2$, welches nach Gleichung 5-19 dissoziiert, wieder den eigentlichen Reaktionspartner für die Absorption dar.



Die von der Autoprotolyse des Wassers zur Verfügung stehenden Protonen reagieren sowohl mit den Carbonationen als auch mit den anschließend gebildeten Hydroxidcarbonationen (Gleichung 5-20 und 5-21).



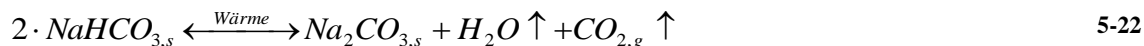
Die zentral stehende Absorption der sauren Schadgase bei der Verwendung von Kalkstein wurde bereits in Kapitel 4.3 Nasswaschverfahren erläutert.

5.2 Natriumbicarbonat

In reinen Trockensorptionsverfahren kann alternativ zu trockenem Kalkhydrat Natriumbicarbonat, NaHCO_3 (Backpulver, Natron), eingesetzt werden. Natriumbicarbonatpulver, welches üblicherweise mit einer mittleren Partikelgröße von 80-150 μm [43] angeboten wird, muss vor dem Kontakt mit dem Rauchgas auf eine mittlere Partikelgröße von 10-15 μm aufgemahlen werden. Der Mahlprozess erfolgt am Einsatzort in redundant ausgeführten Mahlaggregaten, z.B. mittels Hammermühlen oder Stiftmühlen [50].

Der optimale Arbeitsbereich bei NaHCO_3 -basierenden Absorptionsprozessen liegt in etwa in der Höhe der Rohgas-Kesselaustrittstemperatur. Eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks bzw. ein Anfeuchten des Absorbens hat keinen Einfluss auf die Abscheideleistung. Nach der absorptiven Stufe kann in den meisten Fällen eine Wiederaufheizung der Rauchgase für nachgeschaltete Reinigungsstufen entfallen. Dadurch zeichnen sich diese Verfahren durch hohe Energieeffizienz aus.

Gleichung 5-22 zeigt die Reaktion bei Wärmezufuhr von Natriumhydrogencarbonat zu Natriumcarbonat (Soda, Backsoda) unter Abspaltung von Wasser und der schwachen Säure Kohlenstoffdioxid:



Bereits bei Temperaturen oberhalb von 50 °C²⁸ beginnt die Zersetzung zu Natriumcarbonat, welches den eigentlichen Reaktionspartner für die Schadstoffe SO_3 , SO_2 , HCl und HF darstellt. Für eine schnelle Umsetzung zum reaktionsfreudigen Natriumcarbonat muss die Prozesstemperatur möglichst hoch gewählt werden. *Nethe* führt an, dass „Natriumverbindungen bei Temperaturen um 200 °C wesentlich reaktiver als Calciumverbindungen sind.“ Für den Einsatz von Natriumcarbonat liegt der optimale Arbeitsbereich bei Temperaturen zwischen 160 und 250 °C. Nach *Korte* kann die Reaktionsfähigkeit von Natriumcarbonat in diesem Temperaturbereich als relativ unabhängig von der gewählten Rauchgastemperatur angenommen werden [51]. Dadurch ergibt sich gegenüber konditionierten Sorptionsverfahren der Vorteil, dass das Energieniveau nicht durch Anfeuchten des Rauchgases oder des Rezirkulats abgesenkt wird.

28 Sicherheitsdatenblatt für Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Sodawerk Staßfurt GmbH & Co. KG

Die MVA Zistersdorf der ASA Abfall Service GmbH ist bisher die einzige Anlage in Österreich in welcher ein Trockensorptionsverfahren mit Natriumbicarbonat zum Einsatz kommt. Die Rauchgastemperatur vor Eintritt in den Trockensorptionsreaktor wird mit 190°C [12] angegeben.

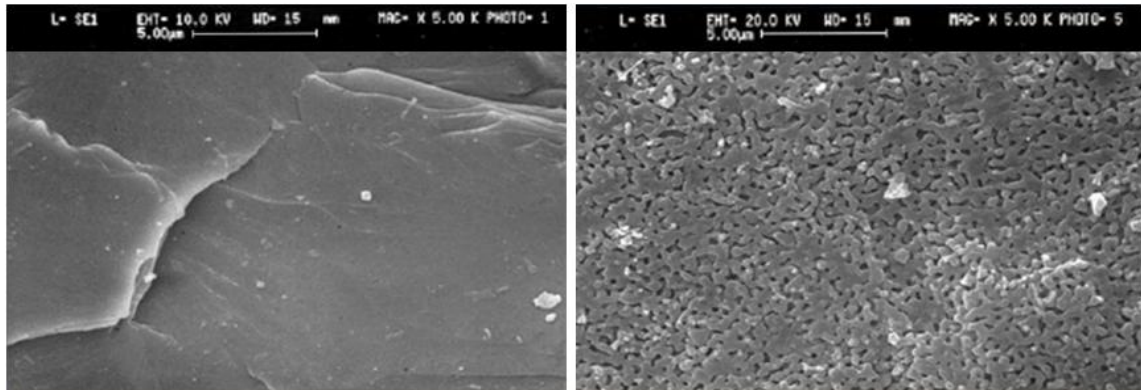
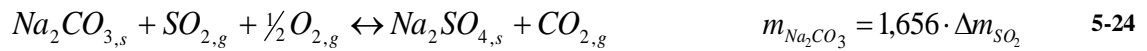


Abbildung 5-3: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von Natriumbicarbonat (links) und durch Wärmezufuhr aktiviertem Natriumcarbonat (rechts) [52]

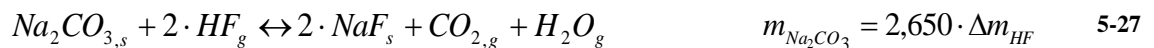
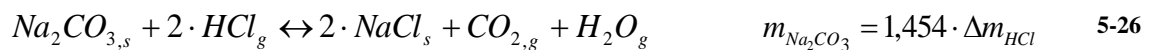
Die REM-Aufnahme zeigt, dass Natriumbicarbonatpartikel eine sehr glatte, regelmäßige und porenfreie Oberflächenstruktur aufweisen (vgl. Abbildung 5-3 links). Die nach Gleichung 5-23 ablaufende spontane thermische Dissoziation zu Natriumcarbonat führt zu einer Verringerung der Partikelgröße und Vergrößerung der spezifischen Oberfläche etwa um den Faktor 1000 (vgl. Abbildung 5-3 rechts). [52]

5.2.1 Vereinfachter Chemismus beim Einsatz von Natriumbicarbonat

Bei stöchiometrischer Umsetzung wird je 1 Molekül Natriumbicarbonat für die Abscheidung von SO_2 und SO_3 benötigt – dies entspricht jedoch dem Einsatz von je 2 Molekülen Natriumhydrogencarbonat. Natriumbicarbonat reagiert mit den Schwefeloxiden des Rauchgases zu Natriumsulfit und –sulfat. Neben den Reaktionsgleichungen ist der Anteil an Additiv in Massenprozent bezogen auf die abzuscheidende Schadstoffmenge angegeben.



In ähnlicher Weise erfolgt die Reaktion von HCl und HF zu den entsprechenden Natriumsalzen NaCl und NaF:



Während im Fall der Verwendung kalkstämmiger Additive eine teilweise Recarbonatisierung durch Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus dem Rauchgas eintritt, führt die Zugabe von Natriumcarbonat zu einer Freisetzung von Kohlenstoffdioxid.

Theoretischer Additivbedarf beim Einsatz von Natriumbicarbonat

Unter Berücksichtigung der Molekulargewichte und Gleichung 5-22 ergibt sich der folgende theoretische Natriumbicarbonatbedarf:

$$m_{NaHCO_{3,s}} = 1,585 \cdot (1,325 \cdot \Delta m_{SO_3} + 1,656 \cdot \Delta m_{SO_2} + 1,454 \cdot \Delta m_{HCl} + 2,650 \cdot \Delta m_{HF}) \quad 5-28$$

Bezieht man den Bedarf an Natriumbicarbonat auf die Masse von SO_2 und führt analog der Vorgehensweise bei Kalkhydrat den Reinheitsgrad r und stöchiometrischen Faktor α ein, so erhält man:

$$m_{\text{NaHCO}_3, \text{s}} = 2,625 \cdot \frac{\alpha}{r} \cdot (0,800 \cdot \Delta m_{\text{SO}_3} + \Delta m_{\text{SO}_2} + 0,877 \cdot \Delta m_{\text{HCl}} + 1,600 \cdot \Delta m_{\text{HF}}) \quad 5-29$$

r Reaktiver Anteil des eingesetzten Natriumbicarbonats²⁹

α stöchiometrischer Faktor

Der theoretische Bedarf an Natriumbicarbonat ist bei stöchiometrischer Umsetzung und gleicher Abscheideleistung etwa um den Faktor 2 höher als beim Einsatz kalkstämmiger Additive (vgl. Gleichung 5-10).

Aufgrund des ähnlichen Chemismus der verglichenen Absorbentien ist dieser Faktor auch für jedes saure Schadgas einzeln gültig. Jedoch bleibt bei der Verwendung kalkstämmiger Additive bei der Abscheidung von HCl die anteilmäßige Bildung von Calciumhydroxichlorid und Calciumchlorid, wie bereits ausgeführt, zu berücksichtigen.

Tabelle 5-6: Natriumbicarbonatbedarf bei stöchiometrischem Einsatz im Trockensorptionsverfahren

Schadgas	HCl	SO ₂	SO ₃	HF	Gesamt
Natriumbicarbonatbedarf kg/t Müll	17,2	5,0	0,2	0,2	22,6

Die Affinität und Reaktivität a der sauren Schadstoffbestandteile gegenüber Natriumcarbonat lässt sich wie folgt einteilen [48], [49]:

$$a_{\text{SO}_3} > a_{\text{HCl}} > a_{\text{SO}_2} \gg a_{\text{HF}} > a_{\text{CO}_2} \quad 5-30$$

Verglichen mit der Absorption von Schadstoffen mittels kalkhaltiger Additive, ergibt sich bei Natriumbicarbonat durch höhere Reaktivität mit den häufiger anfallenden sauren Schadstoffen ein besserer Abscheidegrad. *Korte* führt an, dass ein 50 % stöchiometrischer Überschuss ausreicht, um Abscheidegrade von 99 % für Chlorwasserstoff, 95 % für Schwefeldioxid und größer 95 % für Fluorwasserstoff zu erzielen. Voraussetzung für das Erreichen dieser Abscheidegrade ist eine Kontaktzeit

²⁹ *Schuster*[16] führt für den aktiv am Absorptionsprozess beteiligten Anteil des zugegebenen Natriumbicarbonats einen Wert von 0,98 an.

zwischen dem Rauchgas und den zudosiertem Natriumbicarbonatpulver größer 3 Sekunden. [51]

Anfallende Reaktionsprodukte beim Einsatz von Natriumbicarbonat

Als Reststoffe fallen wie in Tabelle 5-7 gezeigt die Reaktionssalze Natriumfluorid, -chlorid, -sulfid, -sulfat und unverbrauchtes Natriumcarbonat, sowie Flugasche an. Auch hier kann die Entsorgung der Reststoffe ohne weitere Aufbereitungsschritte erfolgen.

Tabelle 5-7: *Typische Zusammensetzung der Reststoffmenge beim Einsatz von Natriumbicarbonat* [51]

Verbindung	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ CO ₃
Massen-%	52	17	1	30

Unter der Annahme, dass SO₂ und SO₃ zu je einem Drittel zu Natriumsulfid und zwei Dritteln Natriumsulfat reagieren, lässt sich die anfallende Reststoffmenge wie folgt ermitteln [16]:

$$m_{R,NaHCO_3} = 1,708 \cdot \Delta m_{SO_3} + 2,134 \cdot \Delta m_{SO_2} + 1,603 \cdot \Delta m_{HCl} + 2,100 \cdot \Delta m_{HF} + (\alpha - r) \cdot m_{NaHCO_3} \quad 5-31$$

Tabelle 5-8: *Reaktionsprodukte bei stöchiometrischer Umsetzung von Natriumbicarbonat im Trockensorptionsverfahren*

Reaktionsprodukte	NaCl	NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	Gesamt
kg/t Müll	12,0	0,1	1,3	3,0	16,4

Die tatsächlich anfallenden Reaktionsprodukte können von den in Tabelle 5-6 berechneten Werten abweichen. Beispielsweise führt *Frey* an, dass die Reaktionsprodukte des NaHCO₃-basierten Trockensorptionsverfahrens der ASA Zistersdorf zu 70% aus NaCl, 23% aus Na₂SO₄ und zu 7% aus Na₂CO₃ bestehen [12].

Demnach betreffen diese Abweichungen in erster Linie die Bildung von Natriumsulfit bzw. die Oxidation zu Natriumsulfat.

5.3 Natronlauge

Natronlauge wird nur in Nass- bzw. Hybridverfahren eingesetzt. Allerdings wird derzeit auch ein Dichtstromverfahren auf Kalkhydratbasis angeboten, bei welchem bei Auftreten erhöhter SO_2 -Rohgaskonzentrationen durch Zudosierung von Natronlauge Emissionssicherheit gewährleistet werden soll [28]. Noch ist unklar, ob sich der kombinierte Einsatz von Kalkhydrat und Natronlauge in der Praxis bewährt.

Analog der Berechnung für Kalkhydrat und Natriumbicarbonat erfolgt die Ermittlung des Bedarfs an Natronlauge bzw. der anfallenden Reststoffmenge. Die Umfällung zu Gips in einer externen Stufe wurde nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-9 und Tabelle 5-10 zusammengefasst.

Tabelle 5-9: *Bedarf an Natronlauge (50 Massen-%) bei stöchiometrischem Einsatz in der Nasswäsche ohne externe Umfällungsstufe*

Schadgas	HCl	SO ₂	SO ₃	HF	Gesamt
Natronlauge (50Massen-%) kg/t Müll	16,3	4,9	0,3	0,2	21,7

Tabelle 5-10: *Reaktionsprodukte bei stöchiometrischer Umsetzung von Natronlauge (50 Massen-%) in der Nasswäsche ohne externe Umfällungsstufe*

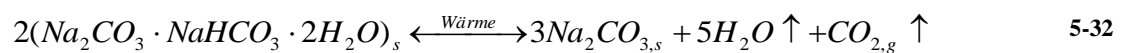
Reaktionsprodukte	NaCl	NaF	Na ₂ SO ₄	Gesamt
kg/t Müll	11,9	0,1	4,6	16,6

Da Natronlauge ein vergleichsweise kostenintensiver Einsatzstoff ist, stellen in Österreich bereits einige Anlagenbetreiber, vor allem größere Müllverbrennungsanlagen, auf kostengünstigere Absorptionsmittel, wie etwa Kalkstein- oder Kalkmilchsuspension, um.

5.4 Trona

Trona (Ägyptisches Natrium, Tronit, Stralige Natrium) [53] ist ein wenig verbreitetes Evaporit der Mineralklasse „Carbonate und Nitrate“ [54] mit der chemischen Formel $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$.

Reines Trona besteht zu 47 % aus Natriumcarbonat und 37 % aus Natriumhydrogencarbonat, welches im Rauchgasstrom fast vollständig zu Natriumcarbonat umgesetzt wird:



Aufgrund der geringen Reaktivität von Trona mit den Schadgasen SO_2 , HCl und HF ist der erzielbare Abscheidegrad wesentlich niedriger als beim Einsatz von Natriumbicarbonat.

Bedeutende Lagerstätten wurden in den USA, China, Botswana, Uganda, Kenia, Mexico, Peru, Indien, Ägypten, Südafrika und Türkei gefunden [55]. In europäischen Abfallverbrennungsanlagen wird Trona nicht eingesetzt. Dies ist begründet durch die vergleichsweise niedrige Reaktivität mit den Schadgasen und den geringen Trona-Vorkommen in Europa.

6 Gegenüberstellung der Verfahren

Für die Gegenüberstellung der untersuchten Rauchgasreinigungsverfahren werden jene technischen und ökonomischen Vergleichskriterien betrachtet, welche von den unter Anhang D angeführten generellen Faktoren zur Auswahl einer Abgasreinigungstechnologie von größter Relevanz sind. Die eingesetzten Technologien weisen sehr deutliche Unterschiede hinsichtlich verfahrenstechnischer Komplexität, Wirtschaftlichkeit und der zu erwartenden Akzeptanz in der Bevölkerung auf. In Abhängigkeit des geplanten Standortes verschiebt sich die Wichtigkeit der Entscheidungsfaktoren, deshalb muss auf eine Gewichtung standortabhängiger Einflussgrößen, wie etwa Energiekosten, lokale Verordnungen, Verfügbarkeit von Betriebsstoffen, Abnehmern von Strom oder Wärme etc., in dieser Arbeit verzichtet werden. Vielmehr muss darauf hingewiesen werden, dass für jede in Planung befindliche Abfallverbrennungsanlage oder erwägte Umrüstung vorhandener Rauchgasreinigungssysteme eine Gewichtung der untersuchten Auswahlfaktoren separat vorgenommen werden muss.

Aufgrund der vielen Kombinationsmöglichkeiten in der Anordnung der gestuften Abgasreinigungsschritte, den unterschiedlichen Einbringungsorten von Absorptions- und Adsorptionsmitteln und der Apparatewahl, werden nur Kriterien untersucht, in welchen sich die verschiedenen Reinigungstechnologien grundlegend unterscheiden.

6.1 Technische Kriterien

6.1.1 Schadstoffemissionen

Die Leistungsfähigkeit eines Rauchgasreinigungssystems zur sicheren Unterschreitung der Emissionsgrenzwerte stellt das wichtigste Kriterium dar. Die in dieser Arbeit untersuchten Absorptionsverfahren unterscheiden sich wesentlich sowohl in Bezug auf die Leistungsfähigkeit zur Abscheidung saurer Komponenten als auch hinsichtlich des Regelungsverhaltens bei schwankenden Rohgaskonzentrationen. In Tabelle 6-1 sind die sich im realen Betrieb einstellenden maximalen Schadstoffkonzentrationen im Reingas in Abhängigkeit des installierten Absorptionsverfahrens zusammengefasst.

Stellt man die je nach eingesetztem Absorptionsverfahren erreichbaren Schadstoffemissionen den in der AVV 2002/389 festgelegten Emissionsgrenzwerten für Abfallverbrennungsanlagen gegenüber, so ist ersichtlich, dass sowohl die Trockensorption mit Kalkhydrat als auch die konditionierte Trockensorption nur mehr in Sonderfällen eingesetzt werden können. Nach *Morun* [28] entsprechen diese beiden Absorptionsvarianten nicht mehr dem Stand der Technik, da die geforderten Abscheidegrade nur unter Zugabe großer Additivmengen oder durch die Verwendung höherwertiger Kalkqualitäten zu erfüllen sind.

Tabelle 6-1: Übersicht über die Schadstoffemissionen nach den Absorptionsverfahren [7]

Schadstoff/ Verfahren	HCl [mg/Nm ³]		HF [mg/Nm ³]		SO ₂ [mg/Nm ³]	
	HMW	TMW	HMW	TMW	HMW	TMW
<i>Mittelwert</i>						
Trockensorption Kalkhydrat	<60	<10	<4	<1	<200	<50
Trockensorption Natriumbicarbonat	<20	<5	<1	<1	<30	<20
Konditionierte Trockensorption	<50	3-10	<2	<1	<50	<20
Dichtstromverfahren	<10	<6	<2	<1	<50	<5
Nasswaschverfahren	0,1-10	<5	<1	<0,5	<50	<20
Hybridverfahren³⁰	0,1-10	<5	<1	<0,5	<50	<20

30 Für Hybridverfahren wird im Brief-Dokument der Europäischen Kommission auf die Leistungsfähigkeit nasser Verfahren verwiesen. Spezifische Emissionsdaten werden nicht zur Verfügung gestellt.

Nasse mehrstufige Rauchgasreinigungsverfahren bzw. Hybridverfahren erzielen generell niedrigere HCl-, HF-, und SO₂-Emissionswerte als trockene und halbtrockene Verfahren [7]. Manche Anlagen erzielen um den Faktor 2 bis 10 niedrigere Emissionswerte als gesetzlich vorgeschrieben. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Einsatzstoffe begründet sich auf die große Kontaktfläche zwischen den versprühten Kalkmilchtropfen und den beteiligten Schadgasen, konstantem Feuchtegrad und einer längeren Verweil- und Kontaktzeit bei flüssigkeitsführenden Verfahren. Ein weiterer Vorteil ist das gute Regelungsverhalten bei schwankenden Schadgaskonzentrationen im Rohgas oder kurzzeitig auftretenden Schadstoffspitzen. Durch zu- bzw. wegschalten von Zerstäuberebenen im SO₂-Wäscher kann die Stoffaustauschfläche beeinflusst werden und in Folge die Abscheideleistung geregelt werden.

Bei trockener oder halbtrockener Verfahrensführung kann im Bedarfsfall durch Erhöhung der Zugabemenge an Frischabsorbens die Leistungsfähigkeit erhöht werden.

Trockensorptionsverfahren, welche NaHCO₃ als Einsatzstoff nutzen, erzielen bereits bei geringer überstöchiometrischer Absorbenszugabe hohe Abscheidegrade und stellen somit hinsichtlich der Leistungsfähigkeit eine Alternative zu der in Österreich bevorzugten nassen Rauchgaswäsche dar.

6.1.2 Platzbedarf und Prozesskomplexität

Der spezifische Platzbedarf ist bei der Neuerrichtung und besonders bei der Nachrüstung oder Umrüstung bestehender Rauchgasreinigungsanlagen von Bedeutung. Den untersuchten Absorptionsverfahren zur Abscheidung der sauren Schadgase ist gemein, dass die eingesetzten Technologien verfahrenstechnisch wenig komplex sind. Die Anlagenkomplexität ergibt sich somit aus der Anzahl der erforderlichen Komponenten und Apparate.

Die verschiedenen Verfahren zeigen – analog zu ihrer Prozesskomplexität – grundlegende Unterschiede im Platzbedarf auf. Trockene bzw. quasitrockene Anlagen zeichnen sich gegenüber Nasswaschverfahren und Hybridverfahren durch eine geringere Baugröße aus. Auch die benötigte Grundfläche ist bei nassen Verfahren gleicher Abscheideleistung größer. Dies ist auf die obligatorische Frischwasser- und Abwasseraufbereitung und die getrennte Entstaubungseinrichtung vor der Waschstufe bei nassen Verfahren, welche bei trockener Prozessführung den Hauptapparat zur Abscheidung saurer Schadstoffe darstellt, zurückzuführen.

6.1.3 Absorbensverbrauch

Bei trockenen oder halbtrockenen Rauchgasreinigungsverfahren muss zur Einhaltung der in der AVV 2002 festgelegten Emissionsgrenzwerte eine größere Menge an Absorbens als stöchiometrisch erforderlich zugegeben werden. Dieser Überschuss an Absorbens hängt in erster Linie von der installierten Rauchgasreinigungsvariante und der Reaktivität des gewählten Additivs mit den abzuscheidenden Schadstoffen ab.

Abbildung 6-1 zeigt den tendenziellen Abscheidegrad bei Einsatz von Natriumbicarbonat und verschiedenen Kalkhydratqualitäten in Trockensorptionsverfahren [28]. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erläutert, erfordert die verhältnismäßig geringe Reaktivität von Kalkhydrat mit SO_2 und die hohe SO_2 -Molekülhäufigkeit im Rohgas [49] eine überstöchiometrische Fahrweise in Trockensorptionsverfahren. Demnach wird der Absorbensbedarf bei der Verwendung kalkstämmiger Sorptionsmittel durch die SO_2 -Konzentration im Rohgas bestimmt.

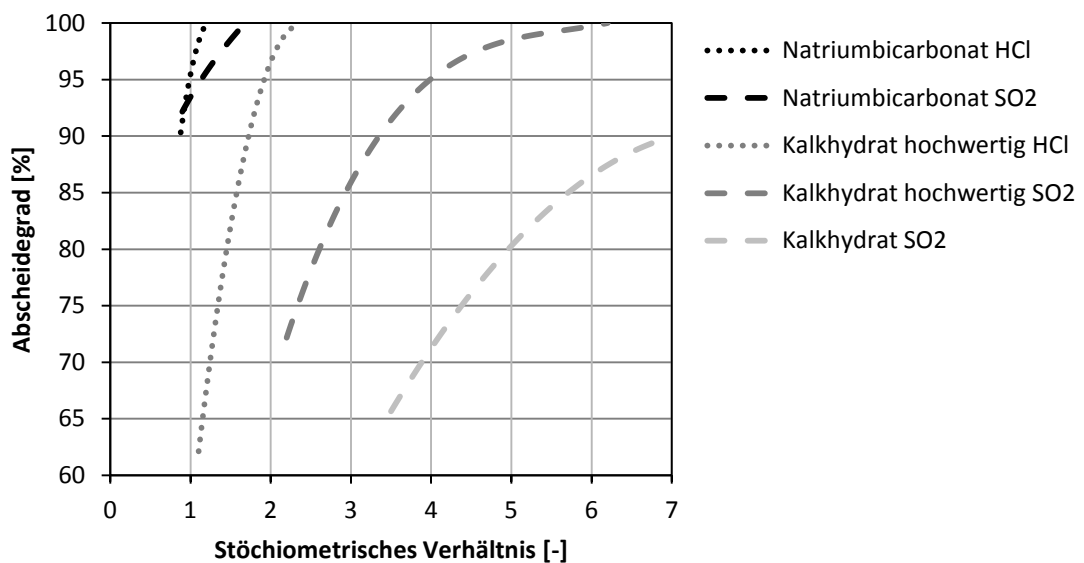


Abbildung 6-1: *Tendenzieller Abscheidegrad in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses verschiedener Absorptionsmittel bei Trockensorptionsverfahren [28]*

Um auch bei der Verwendung von gewöhnlichem Kalkhydrat hohe SO_2 -Abscheidegrade zu erreichen muss dieses im Überschuss aufgegeben werden. Spezielle Kalkhydratqualitäten mit erhöhter spezifischer Oberfläche und Zuschlagstoffen reduzieren den Sorptionsmittelverbrauch deutlich. Jedoch ist ein Einsatz dieser

Spezialprodukte nur in seltenen Fällen wirtschaftlich. Hingegen lässt sich mit Natriumbicarbonat als Sorptionsmittel bei stöchiometrischem Sorptionsmitteleinsatz noch ein Abscheidegrad von 90 % erzielen.

Im BAT-Referenzdokument für Müllverbrennungsanlagen [7] wird der Absorbensverbrauch bei Verwendung von Kalkhydrat mit einem stöchiometrischen Faktor von 1,5-2,5 beziffert. *Fuchs, Reisch und Feilenreiter* [34] führen wie folgt aus: „Im realen Betrieb bewegt sich der mittlere Sorptionsmittelverbrauch bei reinen Trockensorptionsverfahren ausgedrückt als stöchiometrischer Faktor für Normalhydrat im Bereich von 2,5 und 3,0 und bei Einsatz spezieller Kalkhydrate im Bereich von 1,9 bis zu 2,3. Für halbtrockene Verfahren ist mit einem stöchiometrischen Faktor von 2 zu rechnen.“³¹

Halbtrockene Verfahren auf Kalkbasis, in welchen die verfahrenstechnischen Rahmenparameter für den Absorptionsprozess weiter optimiert wurden, weisen dementsprechend niedrigere stöchiometrische Additivverbräuche auf. In der Rauchgasreinigungsanlage des MHKW Ludwigshafen konnte durch den Einbau eines Verdampfungskühlers kombiniert mit einer PTU-Mehrstoffdüse ein geringerer Absorbensverbrauch erzielt werden. Im konditionierten Sorptionsverfahren des MKW Schwandorf wird die Abscheidung der Schadgase mit Hilfe eines CDAS-Reaktors durchgeführt. Beide Anlagen werden mit Kalkprodukten bzw. Mischabsorbentien auf Basis von Kalkprodukten und kohlenstofffreien dotierten Tonmineralen betrieben und erzielen im realen Betrieb für den Sorptionsmittelverbrauch einen mittleren stöchiometrischen Faktor von 1,6. [14]

Durch direktes Anfeuchten des Absorbens und hohe Rezirkulationsraten arbeiten Dichtstromverfahren mit Stöchiometrien zwischen 1,2-1,8. Für Trockensorptionsverfahren, welche als Einsatzstoff Natriumbicarbonat nutzen, liegt der stöchiometrische Faktor im Bereich von 1,25 [7]. *Fuchs, Reisch und Feilenreiter* [34] führen für Natriumbicarbonat einen mittleren Sorptionsmittelverbrauch von 1,1-1,3 an.

Bei nassen Rauchgasreinigungstechnologien, wie in Kapitel 4.3 an einer zweistufigen Nasswäsche beschrieben, kann das Absorbens mit einem stöchiometrischen Faktor von 1,0-1,2 aufgegeben werden. Dem Stand der Technik entsprechende Anlagen erreichen eine annähernd stöchiometrische Umsetzung des Absorptionsmittels.

31 Anmerkung: Die von *Fuchs, Reisch und Feilenreiter* [34] angegebenen operativen Werte beziehen sich auf den Sorptionsmittelbedarf zur Einhaltung des 17. Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17.BImSchV 1990/1996) in Deutschland. In Österreich sind die Emissionsgrenzwerte gemessen als Halbstundenmittelwerte für SO₂, HCl und HF zwar deutlich niedriger als in Deutschland, jedoch gelten die gleichen Emissionsgrenzwerte gemessen als Tagesmittelwerte. Diese wurden zum Vergleich des durchschnittlichen Sorptionsmittelbedarfs herangezogen.

Tabelle 6-2: Richtwerte für den spezifischen Absorbensverbrauch bei verschiedenen Rauchgasreinigungsverfahren

Verfahren	Trockensorption			Halb-trockene Verfahren	Nasswaschverfahren			Hybrid-verfahren
	Normal-hydrat	Sonder-hydrat	Bicar-bonat		Branntkalk	Natron-lauge ³²	Brannt-kalk	
Sorptions-mittel	Normal-hydrat	Sonder-hydrat	Bicar-bonat	Branntkalk	Natron-lauge ³²	Brannt-kalk	Kalk-stein	Brannt-kalk
Verbrauch	15-17 [34]	11-13 [34]	24-29 [34]	8-9 [34]	~6 [34]	4-5 [34]	k.A.	7-8 [34]
kg/t Abfall	k.A.	k.A.	10-15 [7] ³³	12-20 [7]	2-3 [7]	10 [7]	5-10 [7]	k.A.

In Tabelle 6-2 ist der spezifische Absorbensbedarf in Kilogramm pro thermisch behandelte Tonne Abfall zusammengefasst. In Dichtstromverfahren bewegt sich der Kalkverbrauch im Bereich von 7 bis 15 kg/t Abfall [7].

Bei den Angaben zur erforderlichen Menge an Absorbens treten bei gleichem Verfahrenstyp relativ große Schwankungen auf. Dies kann sowohl auf höchst unterschiedliche Schadgaskonzentrationen der Abfallverbrennungsanlagen (vgl.: Anhang E), als auch durch die verschiedenen Ausführungsvarianten der Verfahren zurückgeführt werden.

6.1.4 Anfallende Rückstände

Bei der wirtschaftlichen Bewertung des Einsatzes verfügbarer Sorptionsmittel spielen die Entsorgungskosten der anfallenden Rückstände eine bedeutende Rolle. Die anfallenden Rückstände bestehen vorwiegend aus Flugasche, Adsorptionsmittelstäuben, den Reaktionssalzen und unverbrauchtem Absorbens. Die Menge an Rückständen ist bei Nasswasch- und Hybrid-Verfahren generell niedriger als bei den Varianten der Trockensorption. Dies ist auf die fast stöchiometrische Adsorbenszugabe und die dadurch gänzlich entfallene bzw. reduzierte Menge an unverbrauchtem Adsorbens zurückzuführen. Desweiteren bewirkt bei Nasswaschverfahren die Vorabscheidung der Flugasche mittels Vorentstauber, wie Elektro- oder Gewebefilter, eine Reduktion der Rückstandsmengen in den nachgeschalteten Wäscherstufen. Bei trockenen und

32 Aus den Literaturdaten geht nicht eindeutig hervor auf welche Konzentrationen sich die Verbrauchsangaben beim Einsatz von Natronlauge beziehen

33 Es ist anzunehmen, dass sich der Wert auf Natriumcarbonat anstelle von Natriumbicarbonat bezieht.

halbtrockenen Verfahren fällt, falls das Anlagenkonzept keine Grobstaubabscheidung vor der Absorbenaufgabe vorsieht, die Flugasche gemeinsam mit den Rückständen aus dem Absorptionsprozess an. Allerdings weisen die Rückstände aus Nasswaschverfahren höhere Schadstoffkonzentrationen als andere Verfahren auf [7]. Inwiefern dies wirtschaftliche Vor- oder Nachteile mit sich bringt hängt davon ab in welcher Weise die Flugasche bzw. die Rückstände des Absorptionsprozesses getrennt verwertet werden. Unabhängig vom eingesetzten Absorptionsverfahren fallen etwa 15-20 kg Flugasche je Tonne Abfall an.

Tabelle 6-3: Richtwerte für die anfallende Menge an Rückständen aus den verschiedenen Rauchgasreinigungsverfahren

	Trockensorption			Halb-trockene Verfahren	Nasswaschverfahren			Hybridverfahren
	Normalhydrat	Sonderhydrat	Bicarbonat	Branntkalk	Natronlauge	Branntkalk	Kalkstein	Branntkalk
Sorptionsmittel	Normalhydrat	Sonderhydrat	Bicarbonat	Branntkalk	Natronlauge	Branntkalk	Kalkstein	Branntkalk
Rückstände	22-25 [34]	17-20 [34]	11-13 [34]	~18 [34]	~7 ³⁴ [34]	~6,5 ³⁴ [34]	k.A.	~15 [34]
kg/t Abfall	<25 [7]	k.A.	>7 [7]	25-50 [7]	10-15 [7]	10-15 [7]	10-15 [7]	k.A.
	22-34 ³⁵	20-32 ³⁵	18-23 ³⁵	-	~16,6 ^{35,36}	-	-	-

In einem separaten Verfahrensschritt aus dem Rauchgasstrom gefilterte Flugasche wird üblicherweise mit den Schlacke- und Ascheresten in einer Schlackenaufbereitungsanlage homogenisiert und mit Zement und Wasser zu Schlackenbeton weiter verarbeitet [56]. Hingegen können die Rückstände der Absorptionsverfahren keiner weiteren sinnvollen Nutzung zugeführt werden und müssen unter Tage deponiert werden. Da Österreich nicht über sichere Untertagedeponien für gefährliche Abfälle verfügt, müssen diese Rückstände zur Deponierung exportiert werden.

Tabelle 6-3 zeigt einen Vergleich der zu erwartenden Menge an Reaktionsprodukten in Abhängigkeit der Rauchgasreinigungstechnologie. Diese Mengen setzen sich aus den Calcium- und Natriumsalzen und unverbrauchtem Sorptionsmittel zusammen. In Trockensorptionsverfahren auf Kalkhydratbasis ist aufgrund des hohen erforderlichen

34 Ohne Gips

35 Mit Hilfe der Reaktionskinetik, üblichen Rohgaskonzentrationen (vgl.: Tabelle 5-3) und stöchiometrischen Faktoren berechnet

36 Ohne externe Umfällungsstufe

Sorptionsmittelüberschusses mit den höchsten Rückstandsmengen zu rechnen. Natriumbicarbonat gibt sowohl bei der Zerfallsreaktion zu Natriumcarbonat als auch bei der Absorption der sauren Schadgase Kohlenstoffdioxid und Wasser an den Rauchgasstrom ab. Dadurch fällt beim Einsatz von Natriumbicarbonat in Trockensorptionsverfahren die Reststoffmenge um etwa 20% geringer aus als bei der Verwendung kalkstämmiger Absorbentien.

Nasse Rauchgasreinigungstechnologien erzeugen durch die annähernd stöchiometrische Umsetzung des Absorbens die geringsten Rückstandsmengen.

6.1.5 Anlagenverfügbarkeit

Für die Beurteilung der Anlagenverfügbarkeit bzw. Störanfälligkeit finden sich in der Literatur eine zu geringe Anzahl verlässlicher Angaben für einen direkten Vergleich der Abgasreinigungstechnologien.

Generell können alle untersuchten Verfahren eine Verfügbarkeit größer 95% erreichen. [34]

6.1.6 Energieeffizienz

Um die Restenthalpie des Rauchgases nach dem Kessel energetisch optimal zu nutzen, muss die Anordnung der einzelnen Abscheidestufen der Rauchgasreinigungsanlage mit vom Kessel bis zum Kamin abnehmender Rauchgastemperatur vorgenommen werden [7]. In österreichischen MVA sind für die Entstickung der Rauchgase zum überwiegenden Teil SCR-Anlagen zur Reduktion der NO_x -Emissionen in Tail-End-Schaltung installiert (vgl. Anhang Tabelle A – 2). Selbst moderne Niedertemperatur – Katalysatorelemente benötigen eine vergleichsweise hohe Mindestbetriebstemperatur ($>180\text{ °C}$), und müssen nach der Absorptionsstufe installiert werden, da bestimmte Verbindungen, wie SO_3 , die Funktion der eingesetzten Wolframoxid- und Vanadiumpentoxid-Katalysatoren beeinträchtigen. Rauchgasreinigungsanlagen mit auf SCR-basierender De NO_x -Entstickungstechnologie können im Gegensatz zu Anlagenkonfigurationen mit im Brennraum installieren SNCR-Technologien nur in bestimmten Fällen ohne Wiederaufheizung der Rauchgase betrieben werden.

Unabhängig vom Entstickungsverfahren, ist in jedem Reinigungsschritt das Temperaturniveau möglichst konstant zu halten, damit der Bedarf an zusätzlicher externer Energie für nachgeschaltete Verfahrensstufen niedrig gehalten werden kann oder gänzlich entfällt.

Die Konditionierung bei Trockensorptionsverfahren führt zwar zu einer Steigerung der Abscheideleistung, jedoch bewirkt das Anfeuchten mit Wasser gleichzeitig eine Abkühlung des Rauchgasstroms. Somit geht die für diesen Verdampfungsprozess aufgewendete Enthalpie bei quasitrockenen Sorptionsverfahren verloren und kann nicht für die nachfolgenden Reinigungsstufen genutzt werden. Bei Nasswasch- und Hybridverfahren wird der Rauchgasstrom mittels Wärmeverschiebesystem vor dem Eintritt in den sauren Wäscher abgekühlt. Die abgegebene Wärme wird zur Wiederaufheizung des Reingases nach den Nasswäschern genutzt. In den beiden Wäschern wird ebenfalls ein Teil der Rauchgasenthalpie für das partielle Verdampfen der Kalkmilchsuspension und des Quenchwassers in den Absorbern aufgebraucht.

Trockensorptionsverfahren, welche keiner Konditionierung bedürfen, wie etwa auf Natriumbicarbonat basierende Verfahren, sind am energieeffizientesten, da die Rauchgastemperatur während des Absorptionsprozesses nur um etwa 10°C sinkt.

Trotz der Unterschiede in der Restwärmenutzung, spielt dieses Kriterium bei der Wahl eines geeigneten Absorptionsverfahrens nur eine untergeordnete Rolle. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieser Energieverlust verglichen mit der gesamten thermischen Leistung einer Abfallverbrennungsanlage gering ausfällt und im Besonderen auf die Tatsache, dass energieeffiziente Verfahren in der Regel höhere Absorbenskosten aufweisen.

Im Referenzdokument für Müllverbrennung [7], herausgegeben vom Institut IPPC der Europäischen Kommission, findet sich jedoch die Beschreibung für eine neuentwickelte Apparatekonfiguration, welche Energieeffizienz mit geringen Absorbenskosten verbinden könnte (vgl.: 4.4.1 Hybridverfahren ohne Wiederaufheizung).

6.1.7 Sichtbarkeit der Rauchgasfahne

Neben den technischen und ökonomischen Kriterien zur Beurteilung der Abgasreinigungstechnologie sind auch Kriterien, die sich positiv auf die Akzeptanz durch die Anrainer während der Strategischen Umweltprüfung (SUP) und Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) und im Betriebsverlauf auswirken können, zu

beachten. Eine prozessbedingte Wasserdampffahne am Kamin, ein rein optisches Problem, stellt einen solchen Akzeptanzfaktor dar.

Sichtbare Rauchgasfahnen treten vorwiegend bei nassen oder Hybrid-Verfahren auf. Abhilfe kann durch Wiederaufheizen der wasserdampfgesättigten Rauchgase mittels Dampf-Gas-Vorwärmer oder durch Kondensation der Rauchgase vor dem Eintritt in den Kamin geschaffen werden.

6.2 Ökonomische Kriterien

Die wichtigsten Entscheidungsparameter bei der Wahl der Rauchgasreinigungstechnologie und einsetzbarer Absorbentien bleiben nach der Emissionssicherheit die Investitions- und Betriebskosten.

6.2.1 Investitionskosten

Vor dem Hintergrund der Ausbildung eines „ökologischen Bewusstseins“ in breiten Bevölkerungsschichten, und den in Folge durch die Politik verschärften Emissionsgrenzwerten wurde der Druck auf die Anlagenbauer effizientere Reinigungsverfahren zu entwickeln immer größer. Trotz der stetig steigenden Investitionskosten für die Rauchgasreinigung, sind die Gesamtinvestitionskosten für neuerrichtete Abfallverbrennungsanlagen in den letzten Jahren gesunken: Die Entwicklung des Marktpreisniveaus in Mitteleuropa zeigt, dass sich die Investitionskosten pro thermisch behandelter Jahrestonne Abfall allein im Zeitraum von 1994 bis 2007 halbierten. *Martin* [57] führt für den Preisrückgang folgende Gründe an: *„Fertigungsverlagerung ins Ausland, Ausnutzen der Globalisierung, Vereinfachung der Anlagenkonzepte, Standardisierung von Anlagenteilen, Minimierung der Sicherheitspositionen und das Herabsetzen der Margen der Anlagenbauer an die untersten Grenzen.“*

Die heutigen Abgasreinigungssysteme tragen erheblich zu den Errichtungskosten von Abfallverbrennungsanlagen bei – in der Regel zwischen 15 und 35 % der Gesamtinvestitionskosten. Mit steigender Prozesskomplexität bzw. apparativem Aufwand des Rauchgasreinigungsverfahrens nehmen die Investitionskosten zu. Demnach ergibt sich für die untersuchten Abgasreinigungstechnologien, dass nasse oder Hybrid-Technologien aufgrund der aufwändigeren Anlagentechnik höhere spezifische Investitionskosten als trockene oder halbtrockene Verfahren ähnlicher Größenordnung aufweisen. Bei den Verfahren der reinen Trockensorption mit Natriumbicarbonat oder Kalkhydrat als Einsatzstoff ergeben sich aufgrund der vergleichsweise einfachen und kompakten Technik und der abwasserfreien Betriebsweise die niedrigsten spezifischen Investitionskosten.

6.2.2 Betriebskosten

Als für den Vergleich relevante Betriebskosten der verschiedenen Rauchgasreinigungstechnologien werden Wartungs- und Instandhaltungskosten, Stromkosten und die Kosten für den Bezug der Betriebsstoffe und deren Entsorgung bzw. Verwertung herangezogen.

Die Betriebskosten, bezogen auf den Abfalldurchsatz, sind neben der gewählten Rauchgasreinigungstechnologie und dem eingesetzten Absorptionsmittel in erster Linie von der Anlagengröße abhängig. Mit steigender Anlagenkapazität sinken die spezifischen Betriebskosten deutlich, insbesondere bei Verfahren mit höherer Prozesskomplexität, wie Nasswasch- oder Hybridverfahren. Jedoch sind die realen Betriebskosten neben der eingesetzten Rauchgastechnologie auch vom Lieferanten der Anlage, der Gesetzgebung und den standortbedingten Beschaffungskosten der Einsatzstoffe abhängig.

Wartung und Instandhaltung

Wartungs- und Instandhaltungskosten sind bedingt durch die Anlagenkomplexität bei nassen oder Hybrid-Verfahren, welche eine Behandlung der ausgeschleusten Abwässer erfordern, höher verglichen mit trockenen oder halbtrockenen Verfahren ähnlicher Größenordnung. Diese Kosten, betrachtet als spezifische Kosten pro Tonne verbranntem Abfall, fallen besonders bei Kleinanlagen mit nasser oder Hybrid-Rauchgasreinigungstechnologie ins Gewicht. [7]

Fuchs Reisch und *Feilenreiter* [34] weisen hingegen daraufhin, dass staubförmige Partikel in Trockensorptionsanlagen aufgrund von abrasivem Verschleiß die Anlagenkomponenten und Aggregate stärker beeinträchtigen und in Folge höhere Wartungs- und Instandhaltungskosten als flüssigkeitsführende Verfahren verursachen.

Strom

Die Stromkosten pro Tonne verbranntem Abfall sind bei Nasswaschverfahren vergleichsweise höher als bei anderen untersuchten Verfahren. Höhere Kosten entstehen durch die kontinuierlich betriebenen Pumpen zur Umwälzung der Waschsuspension in den Absorbern und dem verglichen mit Trockensorptionsverfahren größeren Differenzdruck aufgrund des kombinierten Einsatzes von Entstaubungsvorrichtung und

Waschabsorbieren. Demnach benötigen nasse Verfahren zur Überwindung des Gesamtanlagendifferenzdrucks leistungsstärkere Saugzuggebläse. Der spezifische Stromverbrauch je Tonne thermisch behandelten Müll liegt bei zweistufigen nassen Verfahren bei etwa 19 kWh. Bei quasitrockenen Verfahren werden hingegen nur 6-13 kWh je Tonne benötigt. [7]

Wird die Vorentstaubung mittels elektrostatischem Filter anstelle eines Gewebefilters durchgeführt, steigen die Stromkosten einerseits durch den Betrieb des Filters und andererseits durch die eingeschränkte Möglichkeit vor der Wäscherstufe im Flugstromverfahren Schwermetalle und PCDD/PCDF durch Adsorptionsmittelzugabe abzuscheiden. Dadurch muss eine zusätzliche Reinigungsstufe zur Ausschleusung dieser Schadstoffe installiert werden, wie etwa ein HOK/AK-Schüttstofffilter, welches wiederum den Differenzdruck erhöht.

Absorptionsmittel

Wie bereits in Kapitel 6.1.3 und 6.1.4 gezeigt, unterscheiden sich die Verfahren hinsichtlich dem spezifischen Absorbensverbrauch und der anfallenden Reststoffmenge deutlich.

Der Einsatz von Natriumbicarbonat in Trockensorptionsverfahren anstelle von Kalkhydrat und Branntkalk im MKT-Verfahren ist umstritten. Ob Verfahren auf Natriumbicarbonat wirtschaftlich betrieben werden können, hängt in großem Maße von den Entsorgungskosten der Reststoffe ab. Bei bekannten stöchiometrischen Faktoren können aus Abbildung 6-2 die zu erwartenden Betriebsmittelkosten beim Einsatz von Kalkhydrat und Natriumbicarbonat abgelesen werden. Die Richtpreise für das Betriebsmittel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurden mit 0,09 €/kg [58], [59] und für NaHCO_3 mit 0,23 €/kg [59] festgelegt. Für die Reststoffentsorgungskosten wurde unabhängig vom Einsatzstoff je 0,10 €/kg [16] bzw. 0,16 €/kg [29] Reststoff angenommen. Die Betriebsmittelkosten wurden für 2 verschiedene Lastpunkte berechnet.

Legt man dem Vergleich ein typisches stöchiometrisches Verhältnis von 1,25 [7] beim Einsatz von Natriumbicarbonat zugrunde, erhält man selbst bei hohen spezifischen Reststoffentsorgungskosten bzw. hohen Schadgaskonzentrationen einen äquivalenten stöchiometrischen Faktor von etwa 3,0 für Kalkhydrat. Bei geeigneter Prozessführung ist jedoch die Einhaltung gesetzlicher Emissionsgrenzwerte bei einem weit geringeren Kalkhydratüberschuss möglich. Somit ist unter den vorgegebenen Betriebsmittel- und Entsorgungskosten der Einsatz von Natriumbicarbonat aus ökonomischer Sicht nicht sinnvoll.

Im Falle einer Änderung des Preisniveaus für Betriebsmittel und insbesondere für die Reststoffentsorgung, welche länderspezifisch höchst unterschiedliche Kosten verursacht, muss die Wirtschaftlichkeit von Trockensorptionsverfahren auf Natriumbicarbonatbasis neu bewertet werden. *Beckmann* und *Karpf* weisen in diesem Zusammenhang auf die vergleichsweise hohen Entsorgungskosten von 0,30 € je kg Reststoff in Frankreich hin [59].

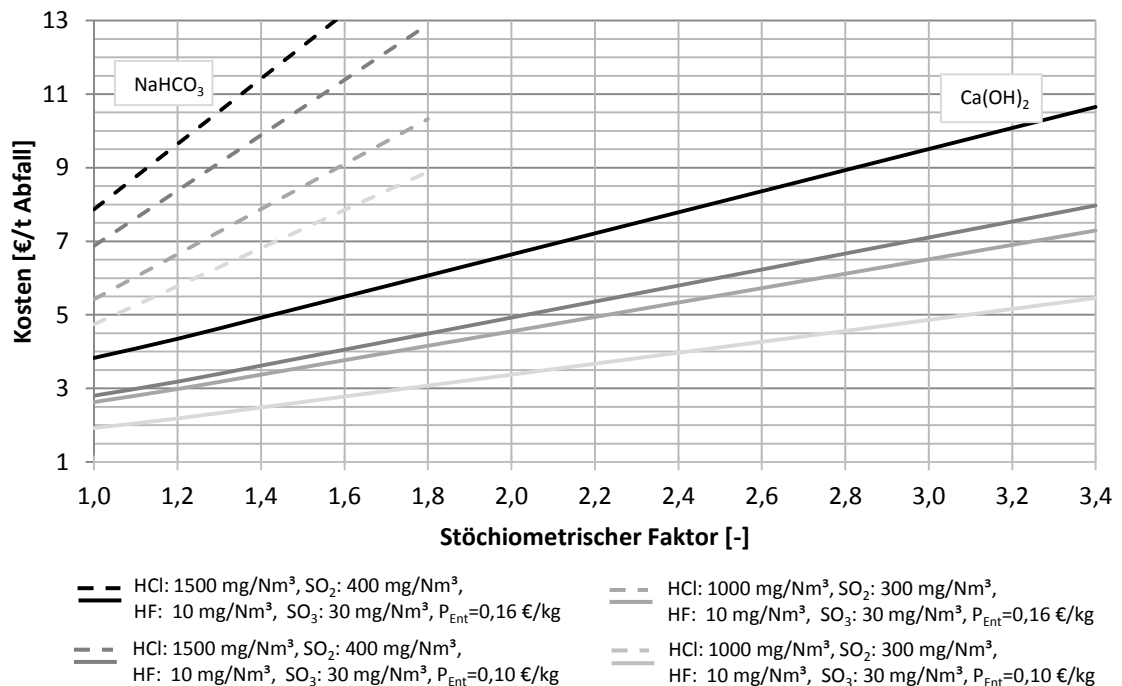


Abbildung 6-2: Absorptionsmittelkosten je Tonne thermisch behandeltem Abfall in Abhängigkeit unterschiedlicher Schadgasfrachten und Entsorgungskosten

Für Natriumbicarbonatbasierte Verfahren ergeben sich durch den Wegfall der Konditionierung in Bezug auf die Restwärmenutzung der Rauchgase energetische bzw. in weiterer Folge wirtschaftliche Vorteile. Diese Vorteile sind jedoch gering gegenüber den hohen Beschaffungs- und Reststoffentsorgungskosten. Durch den Mahlprozess am Einsatzort fallen zusätzlich Stromkosten von 0,7 € je Tonne Abfall [60] an. [14]

Ein nicht zu vernachlässigendes Kriterium bei der Absorbenswahl, insbesondere bei Natriumbicarbonat, ist die Preissensitivität. Kalkprodukte sind flächendeckend verfügbar und können bei vielen Herstellern in verschiedensten Qualitäten bezogen werden. Hingegen wird Natriumbicarbonat von nur einem Hersteller angeboten. [59]

In Nasswaschverfahren oder Hybridverfahren, in welchen die Additive zur Absorption der sauren Schadgase fast stöchiometrisch aufgegeben werden, fallen die niedrigsten

spezifischen Beschaffungs- und Reststoffentsorgungskosten an. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von Branntkalk und Kalkstein. Bei der Schadgasabscheidung mit Hilfe von Natronlauge ist bedingt durch die hohen Beschaffungskosten von etwa 0,24 €/kg (50 Massen-%) [29] mit höheren Kosten je Tonne Abfall zu rechnen.

Frischwasser und Abwasser

Prozessbedingt wird für trockene Verfahren kein Frischwasser bzw. nur eine minimale Menge an Frischwasser benötigt. Folglich entfällt bei diesen Verfahren auch eine Prozesswasseraufbereitung bzw. eine Reinigung des ausgeschleusten Abwassers in einer Abwasserbehandlungsanlage (ABA). Hybridverfahren sind in den meisten Fällen mit einer Abwasserbehandlungsanlage ausgestattet; in Sonderfällen wird das Abwasser in den Rauchgasstrom zurückgeführt und eingedampft [29], [7]. Anschließend werden die festen Verdampfungsrückstände im Gewebefilter abgeschieden. Bei Nasswaschverfahren ist der Frischwasserbedarf trotz mehrmaliger Rückführung des ausgeschleusten Prozesswassers am höchsten. Hier werden je Tonne verbranntem Abfall etwa 100-500 Liter Frischwasser benötigt. [7]

Chemikalien

Bei flüssigkeitsführenden Reinigungsverfahren entstehen zusätzliche Kosten für Chemikalien zur Fällung, Flockung und Neutralisation der im Abwasser enthaltenen Schadstoffe in der Abwasseraufbereitungsanlage (ABA). Diese Kosten entfallen bei trockenen oder quasitrockenen Verfahrenstypen.

Bei Hybridverfahren kann, falls das aus dem Wäscher ausgeschleuste Wasser nach einer Neutralisationsstufe in den Sprühabsorber rezirkuliert wird, auf eine ABA verzichtet werden.

7 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurden industriell eingesetzte Rauchgasreinigungstechniken hinter Müllverbrennungsanlagen zur Abscheidung der Schadgase HCl, HF und SO₂/SO₃ hinsichtlich verfahrenstechnischer und wirtschaftlicher Vor- bzw. Nachteile untersucht.

Untersuchte Rauchgasreinigungsverfahren:

- Trockene Verfahren
- Halbtrockene Verfahren
- Nasse Verfahren
- Hybridverfahren

Untersuchte Absorbentien:

- Kalkstämmige Additive
 - Kalkhydrat
 - Branntkalk
 - Kalkstein
- Natriumbicarbonat
- Natronlauge
- Trona

Die Vielfalt an installierten bzw. am Markt verfügbaren Rauchgasreinigungstechniken und Einsatzstoffe macht deutlich, dass noch kein Verfahren entwickelt wurde, welches sämtlichen Anforderungen gerecht wird. Keines der eingesetzten Systeme bietet in allen untersuchten Bereichen Vorteile.

Die Bewertung der untersuchten Kriterien ist in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

Tabelle 7-1: Bewertung der untersuchten Kriterien verschiedener Rauchgasreinigungstechnologien [7]

Verfahren	Trockene Verfahren		Halbtrockene Verfahren	MKT-Verfahren ³⁷	Nasse Verfahren	
	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃			CaO/ Ca(OH) ₂	CaO, Ca(OH) ₂
<i>Einsatzstoffe/ Kriterium</i>						
Schadstoffemissionen	-	0	0	0	+	+
Regelungsverhalten bei Schadstoffspitzen	-	0	0	+	+	+
Platzbedarf ³⁸	+	+	+	+	-	-
Prozesskomplexität	+	+	0	0	-	-
Absorbenskosten	-	-	-	-	+	0
Absorbens- verfügbarkeit ³⁸	+	-	+	+	+	0
Kalkmilchlöschung ³⁸	nein	nein	ja	ja	ja	ja
Reststoffentsorgungskosten	-	0	-	-	+	+
Wasserverbrauch	+	+	0	0	-	-
Abwasserbehandlungsanlage ³⁸	nein	nein	nein	nein	ja	ja
Verfügbarkeit ³⁹	k.A	k.A	k.A	k.A	k.A	k.A
Energieeffizienz	+	+	0	0	-	-
Dampffahne am Kamin	+	+	0	0	-	-
Investitionskosten	+	+	0	0	-	-
Betriebskosten ⁴⁰	-	-	0	0	+	0

Mit Flugstromverfahren auf Kalkhydratbasis, welche ohne jedwede Konditionierung betrieben werden, kann eine sichere Unterschreitung der Emissionsgrenzwerte in den seltensten Fällen gewährleistet werden. Diese Verfahren entsprechen nicht mehr dem Stand der Technik.

37 Verfahren wurde ergänzt

38 Kriterium wurde ergänzt

39 Zur Beurteilung der Verfügbarkeit der Verfahren liegen unzureichende bzw. widersprüchliche Informationen vor.

40 Gegenüber [7] aufgrund gestiegener Betriebsmittel- und Reststoffentsorgungskosten abweichende Beurteilung

Mehrstufige Rauchgasreinigungstechniken, wie die nasse Rauchgaswäsche, erreichen in der Praxis bei sehr niedrigen Additivbeschaffungs- bzw. Reststoffentsorgungskosten die mit Abstand höchste Abscheideleistung. Durch das wasserdampfgesättigte Rauchgas liegen in den Wäschern ideale Bedingungen für die Absorption der sauren Schadgase vor. Nachteilig sind hohe Investitions- bzw. Kapitalkosten sowie ein vermehrter verfahrenstechnischer Aufwand.

Konditionierte Trockensorptionsverfahren stellen in gewisser Weise ein Pendant zur nassen Rauchgaswäsche dar. Die einfache Technik und der geringe apparative Aufwand resultieren in geringeren Investitionskosten, jedoch findet durch das Anfeuchten der Rauchgase im Sprühabsorber oder Verdampfungskühler nur eine bedingte Verbesserung der Reaktionsbedingungen statt. Dadurch entsteht bei konditionierten Trockensorptionsverfahren ein vermehrter Betriebsmittelbedarf, welcher in Folge zu höheren spezifischen Additivbeschaffungs- und Reststoffentsorgungskosten führt. Die in Nasswasch- bzw. Hybridverfahren erreichbaren operativen Werte unterschreiten die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte teilweise um den Faktor 2 bis 10. Eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit könnte in konditionierten Trockensorptionsverfahren nur durch Zugabe großer Mengen an Absorptionsmittel erzielt werden.

In Trockensorptionsverfahren, welche Natriumbicarbonat als Einsatzstoff nutzen, kann durch den Entfall der Konditionierungsstufe die Restwärme besser genutzt werden. Jedoch ist trotz der energetischen Vorteile bei den derzeitigen Additiv- bzw. Entsorgungskosten der Betrieb konditionierter Verfahren auf Kalkhydratbasis wirtschaftlicher. Dieses ist begründet durch das hohe Preisniveau von Natriumbicarbonat.

Die Entwicklung der Beschaffungskosten in den letzten Jahren zeigt, dass das Preisniveau von Natriumbicarbonat schneller angestiegen ist als jenes von Kalkhydrat. *Beckmann* und *Karpf* kommen in der Studie „Vergleichende ökonomische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Rauchgasreinigung“, zu dem Schluss, dass der Einsatz von Kalkhydrat in der derzeitigen Preissituation wirtschaftlicher ist. Ein weiterer nicht unwesentlicher Faktor, der gegen die Verwendung von Natriumbicarbonat in Rauchgasreinigungsanlagen spricht, ist die geringe Anzahl an NaHCO_3 -Produzenten und dem damit verbundenen eingeschränkten Wettbewerb. Kalkprodukte werden hingegen von vielen Herstellern angeboten und sind flächendeckend verfügbar. [59]

Auch aus ökologischer Sicht ergeben sich bei der Verwendung von Natriumbicarbonat Nachteile, da der Herstellungsprozess nach dem Solvay-Verfahren kostenintensiver als die Herstellung von Kalkhydrat ist. Für die Erzeugung von einer Tonne NaHCO_3 ist ein Energiebedarf von 7,446 MJ erforderlich, für eine Tonne Ca(OH)_2 werden hingegen nur 3,370 MJ benötigt [61].

Die prinzipielle Anlagenauslegung stellt ein wichtiges Kriterium für die Auswahl der Rauchgasreinigungsanlage dar. *Walter* geht hierbei von zwei Gegenpolen aus: Bei hohen Abgasmengen und relativ konstantem Schadstoffanfall eignet sich ein komplexeres Rauchgasreinigungsverfahren in Kombination mit einem einfachen Additiv, wie z.B. die Rauchgaswäsche mit Branntkalk oder Kalkstein. Hingegen empfiehlt es sich bei geringen Abgasmengen und häufigen Auftreten von Schadstoffspitzen die Trockensorption, ein verfahrenstechnisch einfacheres System, mit einem hochreaktiven Additiv einzusetzen, wie etwa Natriumbicarbonat [46].

Der derzeitige Trend kompakte und einfache Rauchgasreinigungstechniken auch bei mittleren bis großen Abfallverbrennungsanlagen einzusetzen ist allerdings zu hinterfragen. Mehrstufige nasse Techniken werden seit Jahrzehnten zur Rauchgasreinigung eingesetzt und haben sich als zuverlässig und effizient erwiesen. Durch den Einsatz dieser Verfahren werden bereits bei Zugabe des Absorbens im stöchiometrisch erforderlichen Verhältnis die Emissionsgrenzwerte deutlich unterschritten. Ähnlich niedrige Schadstoffemissionen könnten in trockenen oder quasitrockenen Verfahren nur durch Verwendung von Spezialprodukten oder durch Zugabe großer Absorbensmengen erreicht werden. Nach § 17 (1) der AVV 2002 ist durch geeignete Techniken eine Minimierung der Menge an Rückständen aus dem Betrieb von Verbrennungs- und Mitverbrennungsanlagen vorzusehen. Eine Minimierung der Rückstände ist jedoch nur bei gleichzeitiger Reduktion des Absorbensverbrauchs möglich.

Der Nachteil nasser Rauchgasreinigungstechnologien gegenüber trockenen und halbtrockenen Verfahren beschränkt sich im Wesentlichen auf die deutlich höheren Investitionskosten, eingeschränkte Möglichkeiten zur Restwärmenutzung sowie höhere Stromkosten. Aus verfahrenstechnischer und ökologischer Sicht bietet die nasse Rauchgaswäsche die meisten Vorteile. Jedoch kann aufgrund der großen Anzahl anlagenabhängiger Einflussfaktoren und Unwägbarkeiten keine allgemein gültige Aussage getroffen werden.

Keine der am Markt verfügbaren Absorptionstechniken kann unter Außerachtlassung des spezifischen Anwendungsfalles als generell am besten geeignet eingestuft werden.

Abkürzungsverzeichnis

ABRG	Asamer Becker Recycling GmbH
ABA	Abwasserbehandlungsanlage
AK	Aktivkohle
AVV	Abfallverbrennungs-Sammelverordnung, Abfallverbrennungsverordnung
AVE	Energie AG Oberösterreich Umwelt GmbH
AWG	Abfallwirtschaftsgesetz
BAT	Best Available Techniques (Beste Verfügbare Technik)
BET	Größenbestimmungsverfahren von Oberflächen poröser Festkörper, benannt nach Brunauer, Emmett und Teller
BVT	Beste verfügbare Technik
BImSchV	Bundesimmissionsschutzgesetz der Bundesrepublik Deutschland
CDAS	Conditioned Dry Absorption System
DeNOx	Entstickungsverfahren
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (Seville)
EG, EU	Europäische Gemeinschaft, Europäische Union; die Abkürzungen EG und EU werden in dieser Arbeit synonym verwendet
ENAGES	Energie- u Abfallverwertungs GmbH
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
FWW	Fernwärme Wien
FGD	Flue Gas Desulfurization
FGT	Flue Gas Treatment

HMW	Halbstundenmittelwerte: das arithmetische Mittel der Einzelmesswerte über den Zeitraum einer halben Stunde [62]
HOK	Herdofenkoks
IED	Industrial Emissions Directive
IPPC	Integrated Pollution Prevention Control
IVU	Integrierte Vermeidung und Verminderung von Umweltbelastungen
IPTS	Institute of Prospective Technological Studies
JRC	Joint Research Centre
KRV	Kärntner Restmüllverwertung
MSR-Technik	Mess-, Steuer- und Regelungstechnik
MSWI	Municipal Solid Waste Incineration
MVA	Müllverbrennungsanlage
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PAH, PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PTU	Partielle Taupunktunterschreitung
PDMS	Plant Design Management System
REA	Rauchgasentschwefelung
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RHKW	Reststoffheizkraftwerk
RVL	Reststoffverwertung Lenzing
RGR	Rauchgasreinigung
SCR	Selective Catalytic Reduction (Selektive Katalytische Entstickung)
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction (Selektive Nicht Katalytische Entstickung)
TMW	Tagesmittelwerte: das arithmetische Mittel der Halbstundenmittelwerte über einen Kalendertag [62]
TRV	Thermische Reststoffverwertung
TWG	Technische Arbeitsgruppe für Müllbehandlung (zusammengesetzt aus Experten der Mitgliedsstaaten, der Müllverbrennungsindustrie und

	NGO, koordiniert durch EIPPCB)
UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
UVP-G	Umweltverträglichkeitsprüfungs-Gesetz

Symbolverzeichnis

a	Aktivität, Reaktivität
c	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
d	Partikeldurchmesser
F	Anzahl der Freiheitsgrade
G	Gibbs-Energie
H	Enthalpie
K	Gleichgewichtskonstante, Anzahl der Komponenten
m	Masse
M	Molekulargewicht
n	Teilchenanzahl
p	Druck
P	Phasen
pK	negativer dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstante
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität
Q	Reaktionsquotient
r	Reaktionsgeschwindigkeit, reaktiver Anteil
R	universelle Gaskonstante, Anzahl chemischer Reaktionen
S	Entropie
t	Zeit
α	stöchiometrischer Faktor

$\alpha, \beta, \lambda, \mu, \chi, \nu$	Koeffizienten chemischer Reaktionen
Δ	Differenz
ν	Molanteile

Indizes

Hochgestellt:

0	Temperatur 0°C, Druck 1 atm
*	Temperatur 25°C, Druck 1 atm
θ	Standardbedingungen

Tiefgestellt:

<i>aq</i>	in wässriger Lösung
<i>B</i>	Bildung, Base
<i>g</i>	gasförmig
<i>L</i>	Löslichkeit
<i>R</i>	Reaktion, Reststoff
<i>S</i>	Säure
<i>s</i>	fest

Literaturverzeichnis

- [1] Karl J. Thomé-Kozmiensky und Michael Beckmann, *Optimierung der Abfallverbrennung 2*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 3-935317-19-0, 2005.
- [2] WIEN ENERGIE Fernwärme, *Flötzersteig. Die thermische Abfallbehandlungsanlage*.
<http://www.wienenergie.at/we/ep/programView.do/channelId/-29500/programId/22857/pageTypeId/11894>, Juni 2009.
- [3] Paul H. Brunner und Leo Morf, *Die Müllverbrennung – unverzichtbarer Bestandteil einer nachhaltigen Abfallwirtschaft*. Wien: Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU Wien, 1995.
- [4] Josef Stubenvoll, Siegmund Böhmer, und Ilona Szednyj, *Stand der Technik bei Abfallverbrennungsanlagen*. Wien: Studie im Auftrag des Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, (www.lebensministerium.at), 2002.
- [5] WIEN ENERGIE Fernwärme, *Spittelau. The thermal waste treatment plant*. Wien, (www.fernwaermewien.at), 2006.
- [6] Linz-AG, *Das Reststoffheizkraftwerk der Linz AG - Sinnvoller Umgang mit Ressourcen*. Linz: Reichl & Partner, Mai 2009.
- [7] EIPPCB - European IPPC Bureau, *Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration.*, (<http://eippcb.jrc.es/>), Sevilla, August 2006.
- [8] Hubert Grech und Franz Neubacher, *Thermische Abfallbehandlung in Österreich, Weißbuch - Zahlen, Daten, Fakten. 2. aktualisierte und erweiterte Auflage*. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Oktober 2009.

- [9] Karl J. Thomé-Kozmiensky, *Verbrennung von Abfällen*. Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH (Technik, Wirtschaft, Umweltschutz), ISBN 3-924511-09-8, 1985.
- [10] Reinhold Mitterlehner, *Novelle des UVP-Gesetzes beschlossen*. <http://www.oevp.at/index.aspx?pageid=41358>, Juni 2012.
- [11] EIPPCB, *European IPPC Bureau*. Sevilla, <http://eippcb.jrc.es/>, Juni 2012.
- [12] Rudi Frey, *Aktuelle Verfahren zur Abgasreinigung in Europa*. VDI-Fachkonferenz "Thermische Abfallbehandlung 2009", München, 08. und 09. Oktober 2009.
- [13] Karl J. Thomé-Kozmiensky, *Thermische Abfallbehandlung*. Berlin: EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, ISBN 3-924511-77-2, 1994.
- [14] Schuster Georg, Walhalla Kalk GmbH & Co KG, *Die konditionierte Trockensorption - ein wirtschaftliches Verfahren*. 5. Potsdamer Fachtagung, Potsdam, 21./22.02.2008.
- [15] W. Peukert, *Grundlagen der Trockensorption*.: VDI Bildungswerk 41-33-02 Düsseldorf, 1998.
- [16] Georg Schuster, Walhalla Kalk GesmbH, *Weitgehende Abgasreinigung mit wirtschaftlicher Verfahrenstechnik*. Berliner Abfallwirtschaftskonferenz - Optimierung der Abfallverbrennung, Berlin, 31.01.-01.02.2007.
- [17] Michael Luckas und Jörg Krissmann, *Thermodynamik der Elektrolytlösungen - Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*. Berlin Heidelberg New York: Springer Verlag, ISBN 3-540-41905-5, 2001.
- [18] Matthäus Siebenhofer, *Reaktionstechnik I*.: Vorlesungsskriptum Technische Universität Graz, Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2006.
- [19] U. Glinka, *Trockensorptionsverfahren - MVA Oberhausen - Grundlagenuntersuchungen der Trockensorption - Einfluss des Gewebefilters auf Staub, Schadgase, Schwermetalle*. Deutsche Babcock Anlagen AG (Hrsg): II. Symposium Rauchgasreinigung, Oberhausen, 29. November 1983.
- [20] Dieter Loos, *Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Löslichkeit von Kalkstein und Gips in wässrigen Systemen bei höheren Ionenstärken*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [21] G. M. Rosenblatt, *Estimation of Activity Coefficients in Concentrated Sulfite-*

- Sulfate Solutions.*: AIChE-Journal Nr.27 (4), 1981, Seiten 619-626.
- [22] Hasan Belevi, "Beeinflussung des Schwermetallverhaltens in der Abfallverbrennung," in *Optimierung der Abfallverbrennung 2*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 3-935317-19-0, 2005, Seiten 535-549.
- [23] Rauch, *Gasreinigung und Rückstandsaufbereitung in Prozessgasen - Verfahrensüberblick*. Wien: Vorlesungsskript TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und techn. Biowissenschaften, 2003.
- [24] CEILCOTE Luftreinhaltung AIR CURE GmbH, *Rohrspalt-Venturiwäscher in der Feinstaubabscheidung.*, Chemietechnik Nr.8 Jahrgang 34, 2005, Seite 42.
- [25] Helga Stoiber, Siegmund Böhmer, Doris Brandhuber, und Ilse Schindler, *Stand der Umsetzung der Abfallverbrennungsverordnung*. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, (www.umweltbundesamt.at, REP 0114), 2007.
- [26] Ernst Thomé, "Stickoxidminderungsmaßnahmen bei Abfallverbrennungsanlagen," in *Optimierung der Abfallverbrennung 2*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 3-935317-19-0, 2005, Seite 395.
- [27] Lutz-Peter Nethe, *Der Einsatz von Sorbentien im gesamten Betrieb der Abgasreinigungsanlagen.*: ZKG INTERNATIONAL Nr.6 Jahrgang 58, ISSN: 0949-0205, 2005, Seiten 43-54.
- [28] Bernd Morun, DrySoTec GmbH, *Optimierungsmöglichkeiten der trockenen Rauchgasreinigung*. VDI-Fachkonferenz: "Thermische Abfallbehandlung 2009", München, 8. und 9. Oktober 2009.
- [29] Rudolf Karpf, *Bewertung verschiedener Rauchgasreinigungsverfahren*. VDI-Fachkonferenz: "Thermische Abfallbehandlung 2009", München, 8. und 9. Oktober 2009.
- [30] Thomas Nussbaumer, *PCDD/F-Emissionen der illegalen Abfallverbrennung.*, Immissionsschutz Nr.2, 2005, Seiten 43-49.
- [31] Lutz Peter Nethe und S. Schmitz, *Aktivkohle, Zeolithe und Mischadsorbentien in der Rauchgasreinigung*. München: VDI Bildungswerk 43-59-13, 2001.
- [32] Lutz-Peter Nethe, *Kalkhydrat vs. Natriumbicarbonat*. Vortrag auf der 4. Fachtagung Trockene Abgasreinigung, Haus der Technik Essen, 13.-14. November 2008.
- [33] Yougen Kong und Jim Vysoky, *Comparison of Sodium Bicarbonate and Trona for*

- SO₂ Mitigation at A Coal-Fired Power Plant*. Rosemont, Illinois, Electric Power 2009, 12.-14. Mai 2009, Seite 23.
- [34] Christian Fuchs, Mathias Reisch, und Thomas Feilenreiter, "Wirtschaftlicher Betrieb von Abgasreinigungsanlagen," in *Optimierung der Abfallverbrennung 2*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 3-935317-19-0, 2005, Seiten 355-372.
- [35] Jürgen Wirling, *Sicherheitstechnische Aspekte bei der Anwendung von kohlenstoffhaltigen Sorbentien zur Flugstromadsorption.*, Stahl und Eisen Nr. 6 (126), 2006, Seiten 47-54.
- [36] Rudi Karpf und Matthias Elfers, *Neues innovatives Rauchgasreinigungsverfahren. Neubau und Nachrüstung von Müllverbrennungs- und Biomasseverbrennungsanlagen.*: wlb Wasser, Luft und Boden Nr.5 Jahrgang 50, 2006, Seiten 46-49.
- [37] B. Naffin und U Werner, *Abscheidung saurer Schadgase in durchströmten, befeuchteten Kalkfilterschichten.*, ZKG International Nr.9 Jahrgang 49, 1996, Seiten 494-508.
- [38] Jörg Metschke, "Kostenoptimierung bei thermischen Abfallbehandlungsanlagen," in *Optimierung der Abfallverbrennung 2*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 3-935317-19-0, 2005, Seiten 304- 305.
- [39] Stefan Ahman, *Alstom Power's Flash Dryer Absorber for Flue Gas Desulfurization*. International Joint Power Generation Conference, Phoenix, 2002.
- [40] G. Meissner, Wallace & Tiernan Günzburg, *Kalkmilchaufbereitung für die Rauchgasreinigung*. 4. Fachtagung: Trockene Abgasreinigung für Feuerungsanlagen und andere thermische oder chemische Prozesse, Haus der Technik Essen, 13. und 14. November 2008.
- [41] Bernd Heiting, *Grundlagen der Absorptionstechnik bei Rauchgaswäschern*. 5. HDT-Fachtagung - Grundlagen, Betriebserfahrungen, Optimierungsmaßnahmen und Sonderverfahren für Rauchgasreinigungsanlagen, Essen, 27.-28. April 2009.
- [42] Hermann Maier, *Integration der SO₂-Chemisorption in die numerische 3D-Strömungssimulation von Rauchgaswäschern*. TU Graz, Dissertation, 2003.
- [43] Lutz-Peter Nethe, *Neutralisationsmittel für die trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung im Vergleich*. München: VDI Bildungswerk 43-59-12, 2000.
- [44] Ilona Szednyj und Doris Brandhuber, *Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und*

- Magnesiaherstellung - Beschreibung von Anlagen in Österreich.* Wien: Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (www.umweltbundesamt.at, REP 0128), 2007.
- [45] Otto Henning und Dietbert Knöfel, *Baustoffchemie - Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten.* Wiesbaden, Berlin: Verlag für Bauwesen, Bauverlag GmbH, ISBN 978-3-528-01666-1, 1997.
- [46] Diethelm Walter, Rheinkalk GmbH, *Einsatz kalkstämmiger Additive in der Rauchgasreinigung.* Ruhr-Universität Bochum, Deutschland, 2009.
- [47] Takao Kaneko, Xiaoxun Ma, Tsutomu Tashimo, Tadashi Yoshida, und Kunio Kato, *Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed.* Elsevier Science Ltd., 2000.
- [48] Markus Franz, Axpo Holz und Energie AG, *Rauchgasreinigung.*, <http://www.axpo-holz.ch/files/artikel/186/Rauchgasreinigung.pdf>, Juli 2012.
- [49] Lutz-Peter Nethe und Uwe Stingl, *Special lime with high reactivity for the absorption of acid gas constituents.* ZKG International Nr.7 Jahrgang 61, 2008.
- [50] Yougen Kong, Jose Manuel de La Hoz, Mike Atwell, und Mike Wood, *Dry Sorbent Injection of Sodium Bicarbonate for SO₂ Mitigation.* Power-Gen International 2008, Orlando, 02.-04. Dezember 2008.
- [51] Hans-Jürgen Korte, "Solvay Alkali GmbH-Neutrec-Verfahren Trockensorption mit Natriumbicarbonat und Recycling von Neutralisierungssalzen," in *Thermische Abfallbehandlung.* Berlin: EF-Verlag. für Energie- und Umwelttechnik, ISBN 3-924511-77-2, 1994, Kapitel 9.4.3.1., Seiten 507-509.
- [52] Yougen Kong und Stan Carpenter, *Dry Sorbent Injection of Trona and Sodium Bicarbonate for SO₂, SO₃, NO_x and Mercury Mitigation.* Las Vegas, 8-10. Dezember 2009.
- [53] Stefan Schorn, [www.mineralienatlas.de.](http://www.mineralienatlas.de), <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Trona>, März 2012.
- [54] Hugo Strunz und Ernest H. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables - Chemical-Structural Mineral Classification System.* Stuttgart: Verlag Schweizerbart, (9.Auflage), ISBN 978-3-510-65188-7, 2001.
- [55] *Mineral Information Institute.*, <http://www.mii.org/Minerals/phototrona.html>, März 2012.

- [56] Wien Energie GmbH, *Abgaswerte auf historischem Tiefststand*. Wien: Vis a Vis - Die Zeitung für Anrainer/innen der Energieerzeugungsanlage Flötzersteig, 02/2011.
- [57] Johannes J. E. Martin, "Anlagenbau in der Umwelttechnik - Wahnsinn oder Leidenschaft?," in *Optimierung der Abfallverbrennung 2*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, ISBN 3-935317-19-0, 2005, Seiten 159-173.
- [58] Frank Hernitschek und Georg Schuster, *Kalk & Co. - moderne Additive zur Rauchgasreinigung*. Sulzbach-Rosenberg, 5. Fachtagung Biomasse & Abfall-Emissionen mindern und Rückstände nutzen, 17.06./18.06. 2009,.
- [59] Michael Beckmann, Rudi Karpf, und Volker Dütge, *Vergleichende ökonomische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Abgasreinigung*. Technische Universität Dresden: Bundesverband der deutschen Kalkindustrie e.V (BVK), April 2010.
- [60] Hosokawa Alpine, *Malzkosten für Natriumbicarbonat bei einer Mühle*. Vortrag im Haus der Technik, Essen, 16./17.11.2006.
- [61] Christian Pacher, Gabriele Weber-Blaschke, Mario Mocker, und Peter Quicker, *Vergleichende ökologische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren zur Rauchgasreinigung*. Straubing, Sulzbach-Rosenberg: Technische Universität München, ATZ Entwicklungszentrum, Juli 2009.
- [62] Umwelt- und Wasserwirtschaft, Bundesministerium für Arbeit und Wirtschaft Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, *Abfallverbrennungsverordnung 389/2002*. Wien, 2002.
- [63] Peter Atkins und Julio de Paulo, *Physikalische Chemie*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, ISBN-13: 978-3-527-31546-8, 2006.

Anhang

A. Abfall- und Abfallmitverbrennungsanlagen in Österreich

Tabelle A-1: *Abfall- und Abfallmitverbrennungsanlagen in Österreich* [4]

Anlage	Inbetriebnahme	Betreiber	Abfalldurchsatz [to/Jahr]	Feuerungssystem	Theoret. Brennstoff- wärmeleistung [MW]
MVA Flötzersteig	1963	<i>Wien Energie Fernwärme GmbH</i>	196.605,52 ^{*)}	<i>Gegenlauf-Überschubrost</i> 3 Linien	62
MVA Spittelau	1971	<i>Wien Energie Fernwärme GmbH</i>	268.912,09 ^{*)}	<i>Rückschubrost</i>	85
MVA Wels	1995	<i>Welsner Abfallverwertung – Betriebsführung GmbH</i>	75.681 ^{*)}	<i>Rostfeuerung</i>	33,5
FWW Simmeringer Haide Drehrohröfen	1980	<i>Wien Energie Fernwärme GmbH</i>	89.964 ^{*)}	<i>Drehrohr</i> 2 Linien	50
ABRG Arnoldstein	1994	<i>Asamer Becker Recycling GmbH</i>	26.000 ^{*)} /(WSO)	<i>Wirbelschicht, Drehrohr</i>	8
Baden	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>Pyrolyseanlage</i>	

Anlage	Inbetriebnahme	Betreiber	Abfalldurchsatz [to/Jahr]	Feuerungssystem	Theoret. Brennstoff- wärmeleistung [MW]
FWW Simmeringer Haide Wirbelschichtanlagen WSO1,2 und 3	1980/1992	Wien Energie Fernwärme GmbH	54.390* ¹ (Trockensubstanz)	Stationäre Wirbelschicht 3 Linien	50
AVE RVL Lenzing	1998	Reststoffverwertung Lenzing GmbH	134.715* ¹	Zirkulierende Wirbelschicht	110
UPM Steyrermühl	n.b.	Entsorgungs- u Energieverwertungs GmbH (EEVG) Fabrikplatz 1 4662 Steyrermühl	n.b.	Wirbelschicht 1 Linie	
St. Veit an der Glan	n.b.	FunderMax GmbH	200.000	Wirbelschicht 1 Linie	
AVN Dürnrohr	n.b.	AVN	300.000* ¹	Rostfeuerung 2 Linien	120
ASA Zistersdorf	2009	Abfall Service AG (A.S.A)	130.000*** ¹		57,8
TRV Niklasdorf	n.b.	Energie- u Abfallverwertungs GmbH ENAGES	60.000-100.000	Wirbelschicht 1 Linie	
MVA Pfaffenu	2008	Wien Energie Fernwärme GmbH	250.000*** ¹	Rostfeuerung 2 Linien	80
KRV Arnoldstein	2004	Käntner Restmüllverwertungs GmbH (KRV)	96.000 (max. genehmigt) 92.000 (Referenzjahr 2011)	Rostfeuerung (Rückschubrost)	107

Anlage	Inbetriebnahme	Betreiber	Abfalldurchsatz [to/Jahr]	Feuerungssystem	Theoret. Brennstoff- wärmeleistung [MW]
FWW Simmeringer Haide Wirbelschichtofen 4 (WSO4)	2006	Wien Energie Fernwärme GmbH	100.000 (Restmüll) bzw. 100.000 (Restmüll) plus 44.000 (Klärschlamm)	Stationär rotierende Wirbelschicht	
RHKW Linz	Geplant 2011/2012	Linz AG	150.000 (Restmüll) 50.000 (Klärschlamm)	Wirbelschicht	

*) Referenzjahr 2000

**) Referenzjahr 2001

***) Referenzjahr 2009

Tabelle A-2: Übersicht über in österreichischen MVA eingesetzte RGR-Verfahren [4]

Anlage	Flugstrom-adsorber	Additive	Aktivkoks-dosierung	Gewebe-filter	E-Filter	Wäscher 1 (pH)	Wäscher 2 (pH)	Venturi-wäscher	e-dyn. Venturi-wäscher	Aktivkoks-filter	NOx-Reaktor	SCR	SNCR
MVA Flötzersteig, 3 Linien		Kalkmilch	x	x		x (1,5)	x (7,0)	x				x	
MVA Spittelau		Kalk, NaOH			x	x (1,0)	x (7,0)		x			x	
MVA Wels		Kalk			x	x (1,0)	x (7,0)			x		x	
FWW Simmeringer Haide Drehrohröfen		Kalkmilch			x	2 Kreuzstrom-Wäscher		x	x	x			x
ABRG Arnoldstein	x	HOK, Kalkstein, Kalkhydrat	x		x	x	x					x	
Baden	x	Kalkhydrat, NaOH	x			x							
FWW Simmeringer Haide WSO1,2 und 3		n.b.			x	2 Kreuzstrom-Wäscher		x	x	x			NH ₃
AVE RVL Lenzing	x	Kalk, Kalkstein	x	x		x	x					x	
AVN Dürnröhr		n.b.		x		x	x					x	
ASA Zistersdorf	x	NaHCO ₃		x							x	x	
TRV Niklasdorf				x		x	x					x	
MVA Pfaffenau		Kalkhydrat			x	x (1,0)	x (5,5)			x		x	
FWW Simmeringer Haide, WSO4		Kalkmilch			x	x	x			x		x	

Anlage	Flugstrom-adsorber	Additive	Aktivkoks-dosierung	Gewebe-filter	E-Filter	Wäscher 1 (pH)	Wäscher 2 (pH)	Venturi-wäscher	e-dyn. Venturi-wäscher	Aktivkoks-filter	NOx-Reaktor	SCR	SNCR
RHKW Linz	<i>x</i>	<i>Kalkstein</i>	<i>x</i>	<i>x</i>		<i>x (1,0)</i>	<i>x (5,5)</i>					<i>NH₃</i>	
KRV Arnoldstein	<i>x (TurboSorb – Anlage)</i>	<i>Kalkmilch</i>	<i>HOK</i>	<i>x</i>						<i>Steinkohle-Festbettfilter</i>			

B. Molmassen zur Berechnung des Additivverbrauchs und der Reststoffmengen

Tabelle B-1: *Molmassen zur Berechnung des Additivverbrauchs und der Reststoffmengen*
[63]

Stoff	Molmasse [g/mol]	Stoff	Molmasse [g/mol]
H ₂ O	18,015	SO ₂	64,06
CaCl ₂	110,98	SO ₃	80,06
CaOHCl	92,54	HCl	36,46
CaF ₂	78,08	HF	20,01
CaSO ₄	136,14	CaCO ₃	100,09
CaSO ₄ ·2 H ₂ O	172,17	CaO	56,08
CaSO ₄ ·0,5 H ₂ O	145,14	CO ₂	44,01
CaSO ₃	120,17	Na ₂ SO ₄	142,04
CaSO ₃ ·2 H ₂ O	156,20	Na ₂ SO ₃	126,04
CaSO ₃ ·0,5 H ₂ O	129,178	NaCl	58,44
Ca(OH) ₂	74,10	NaF	41,99
Na ₂ CO ₃	105,99	NaOH	40,00
NaHCO ₃	84,01		

C. Eigenschaften von Absorptionsmitteln

Tabelle C-1: *Gegenüberstellung verschiedener Absorptionsmittel* [13], [7]

	Ca(OH)₂	CaCO₃	NaOH	NaHCO₃
Aufbereitung	löschen oder mischen notwendig	trocken direkt dosierbar	direkt dosierbar	muss vor Ort aufgemahlen werden
Dosierung	Zugabe analog Schadstoffeintrag	stabiler pH-Wert durch Überschuss in Suspension	Zugabe analog Schadstoffeintrag Geringer Verbrauch	geringer Verbrauch
Pufferverhalten	keine Abpufferung gegen Schadstoffspitzen	gutes Pufferverhalten gegen Schadstoffspitzen	keine Abpufferung gegen Schadstoffspitzen	n.b.
Handhabung	ätzend	ungefährlich	ätzend	ungefährlich
Anbackungs- gefahr	Anbackungsgefahr bei pH=6	hohe Verfügbarkeit da geringe Anbackungsgefahr	hohe Verfügbarkeit da geringe Anbackungsgefahr	hohe Verfügbarkeit da geringe Anbackungsgefahr
Reststoff Rückstände /	Gipsrückgewinnung nach Wäsche möglich Rückstände stark alkalisch	Gipsrückgewinnung nach Wäsche möglich	nach Umsalzung zu Gips verwertbar Rückstandsmengen gering	Rückstandsmengen gering
Reaktivität	mittlere Reaktivität (abhängig von Kalkqualität)	mittlere Reaktivität	hohe Reaktivität	hohe Reaktivität
Spezif. Absorbenskosten	niedrig	niedrig	hoch	hoch
Anmerkung	Verwertung der Rückstände problematisch	setzt CO ₂ frei noch selten als Einsatzstoff genutzt	nur bei nassen Verfahren geeignet Geruchsentwicklung bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit Korrosionsgefahr Bildung löslicher Salze	Aufbereitung der Rückstände möglich in großem Temperaturbereich einsetzbar auch bei hohen Prozesstemperaturen einsetzbar wasserfreie Prozessführung

D. Allgemeine Faktoren für die Auswahl einer Rauchgasreinigungstechnologie

Die folgende unvollständige Liste beinhaltet allgemeine Faktoren, die bei der Auswahl einer Rauchgasreinigungsanlage zu beachten sind [7]:

- Art und Zusammensetzung des Abfalls, Schwankungen in der Zusammensetzung des Abfalls
- Schwankungen beim Durchsatz des Abfalls, Verteilung der Lastpunkte
- Anzahl geplanter An- und Abfahrvorgänge
- Wartungsfreundlichkeit, Anlagenverfügbarkeit -> Betriebssicherheit
- Typ der Feuerung und Dimensionierung des Feuerraums
- Volumenstrom und Temperatur des Rauchgases
- Rauchgaszusammensetzung, Größe und Häufigkeiten der Schwankungen in der Rauchgaszusammensetzung -> Emissionssicherheit
- Geforderte bzw. gesetzlich vorgeschriebene Schadstoffgrenzwerte
- Zukünftige Entwicklung gesetzlicher Schadstoffgrenzwerte
- Einschränkung hinsichtlich der Entsorgung von Abwässern
- Forderungen bzgl. der Sichtbarkeit der Rauchgasfahne
- Platzverfügbarkeit, Platz für zukünftige Erweiterungen
- Gesetzliche Rahmenbedingungen hinsichtlich Deponierung der Rückstände, Kosten für die Entsorgung der Rückstände
- Kompatibilität mit bereits vorhandenen Anlagen
- Verfügbarkeit von Wasser und anderen Hilfsstoffen
- Energieversorgung (z.B. für die Wiederaufheizung nach einem Wäscher)
- Vorhandensein von Abnehmern für Strom oder Fernwärme
- Investitions- und Betriebskosten
- Preise für die Abfallentsorgung
- Reduktion von Schadstoffen durch primäre Maßnahmen
- Lärmemissionen
- Energieausnutzung durch Anordnung der Rauchgasreinigungsstufen mit sinkender Rauchgastemperatur (vom Kessel zum Kamin)

E. Rohgaskonzentrationen nach dem Kessel

Tabelle E-1: *Rohgaskonzentrationen nach dem Kessel bei verschiedenen Abfallverbrennungsanlagen (11 % Bezugs-Sauerstoffgehalt) [7]*

Komponenten	Einheit	Hausmüll	Gefährlicher Abfall	Klärschlamm
Staub	mg/Nm ³	1000-5000	1000-10000	30000-200000
Kohlenmonoxid CO	mg/Nm ³	5-50	<30	5-50
TOC	mg/Nm ³	1-10	1-10	1-10
PCDD/PCDF	ng TEQ/Nm ³	0.5-10	0.5-10	0.1-10
Quecksilber HG	mg/Nm ³	0.05-0.5	0.05-3	0.2
Cadmium Cd, Thallium Tl	mg/Nm ³	<3	<5	2.5
Pb, Sb, As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	mg/Nm ³	<50	<100	800
Anorganische Chlorverbindungen (als HCl)	mg/Nm ³	500-2000	3000-100000	
Anorganischer Fluorverbindungen (als HF)	mg/Nm ³	5-20	50-550	
Schwefelverbindungen (als SO ₂)	mg/Nm ³	200-1000	1500-50000	
Stickstoffverbindungen (als NO ₂)	mg/Nm ³	250-500	100-1500	<200
Lachgas	mg/Nm ³	<40	<20	10-150
Kohlendioxid CO ₂	%	5-10	5-8	
Wasser H ₂ O	%	10-20	6-20	
Anmerkungen: Bestimmte Emissionen können bei getrennter Sammlung von Abfallfraktionen deutlich abweichen (z.B. Quecksilber bei getrennter Sammlung von Batterien)				

F. Dissoziationskurven ausgewählter Gase

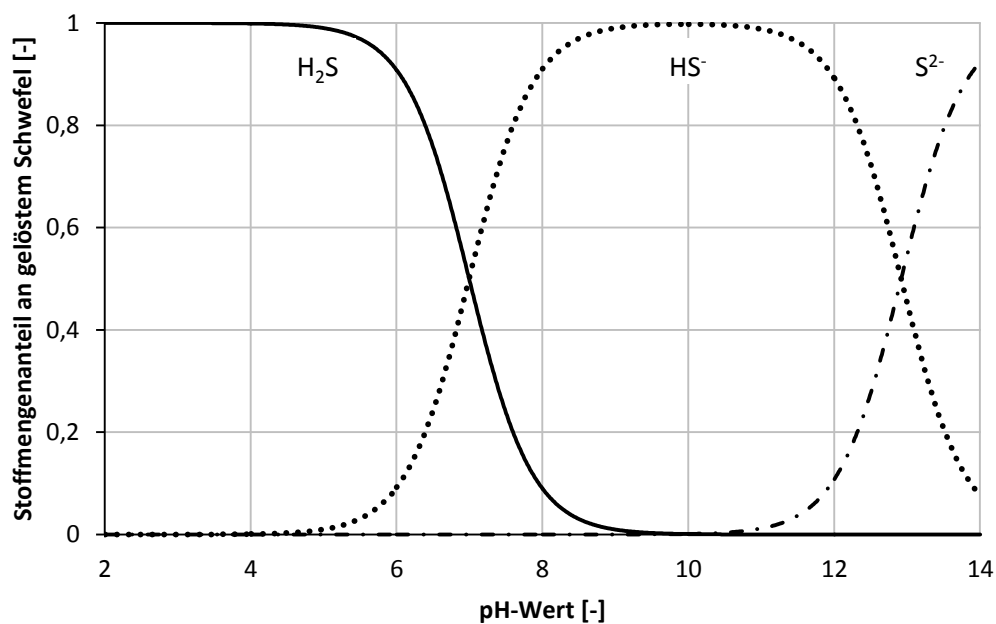


Abbildung F-1: Dissoziationsverhalten von H_2S in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]

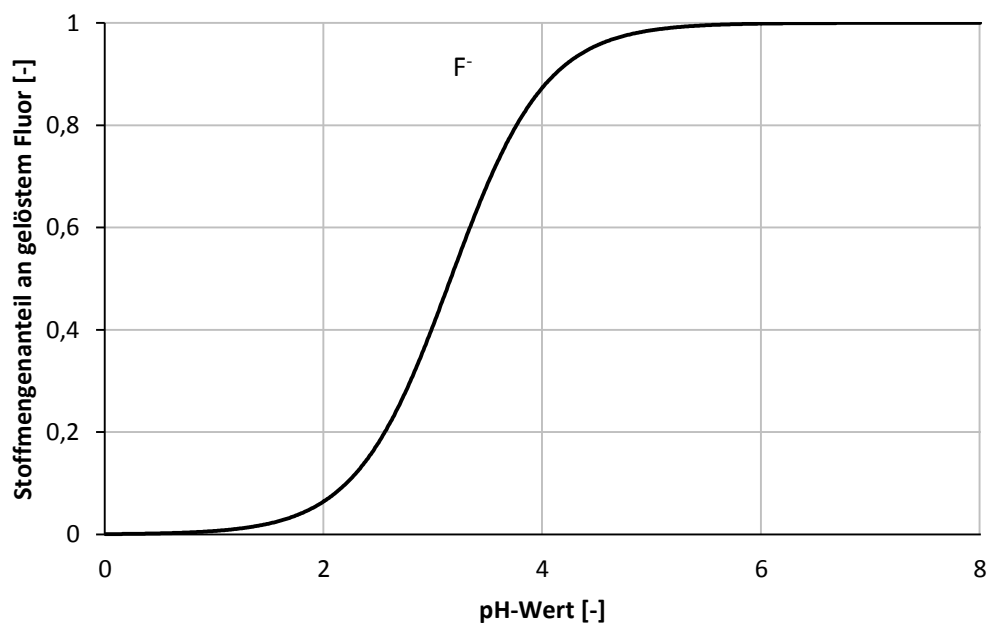


Abbildung F-2: Dissoziationsverhalten von HF in Abhängigkeit des pH-Werts in einer ideal verdünnten Lösung bei 25°C [17]