

HVG-Mitteilung Nr. 2097

Einsatz hochreaktiver Kalkhydrate zur Schadgasabscheidung in der Glasindustrie

D. Walter, M. Sindram, B. Naffin, Rheinkalk GmbH, Wülfrath

Vortrag im Fachausschuss VI der DGG am 11. Oktober 2005 in Würzburg

Die in der Glasindustrie eingesetzten Rauchgasreinigungsanlagen müssen die sichere Einhaltung der vorgeschriebenen Grenzwerte für Staub, NO_x, SO₂/SO₃, HCl und HF sowie in einigen Fällen auch für gasförmiges Selen gewährleisten. Zur NO_x-Reduktion werden v.a. Primärmaßnahmen eingesetzt, Sekundärmaßnahmen (z.B. SCR, SNCR) werden nur in Ausnahmefällen eingesetzt. Die Staubabscheidung erfolgt in der Regel durch Elektrofilter im Temperaturbereich von ca. 350 – 400 °C; in einzelnen Fällen werden auch Gewebefilter, die im Temperaturbereich unterhalb 180 °C arbeiten, eingesetzt.

Zur Abscheidung der sauren Schadgaskomponenten (SO₂/SO₃, HCl, HF) sowie von SeO₂ werden in der Regel Kalkhydrate (Ca(OH)₂) eingesetzt, die trocken in den Rauchgaskanal vor dem Filter eingedüst werden. Der weit verbreitete Einsatz von Kalkhydrat beruht vor allem auf die gute Anwendbarkeit in Bezug auf Dosierung, Dispergierung im Rauchgas, gute Abscheidbarkeit am Filter sowie die hohe Reaktivität gegenüber allen sauren Schadgasen über einen weiten Temperaturbereich. Die Reaktionsprodukte werden in den meisten Fällen dem Produktionsprozess über das Gemenge wieder zugeführt. In diesem Zusammenhang ist es besonders wichtig, nicht nur z.T. neue, sich durch die Umsetzung der Direktive IPPC 96/61/EC in nationale Vorschriften (für Deutschland: TA Luft 2002) ergebende Grenzwerte sicher einzuhalten, sondern gleichzeitig den Filterstaubanfall zu reduzieren um den Eintrag möglicher ‚Störkomponenten‘ ins Gemenge zu begrenzen.

Hochreaktive Kalkhydrate für die Trockensorption: Produktentwicklung

Die Abscheidung saurer Schadgaskomponenten ist von einer Vielzahl von Einflussfaktoren abhängig; dazu zählen Rauchgastemperatur und –feuchte, Verweilzeit des Additivs im Rauchgas, Durchmischung Additiv/Rauchgas sowie Kalkhydrat-Menge (Stöchiometrie) und Eigenschaften des eingesetzten Kalkhydrates. Faktoren wie Rauchgastemperatur und –feuchte oder die Verweilzeit des Additivs lassen sich meist nur innerhalb eines eng begrenzten Bereiches verändern bzw. bedingen technische Veränderungen / Investitionen vor Ort.

Durch die Weiterentwicklung von normalen Kalkhydraten hinsichtlich der physikalischen Parameter

- Partikelgrößenverteilung,
- Spezifische Oberfläche sowie
- Porengrößen und –volumen

lassen sich jedoch entscheidende Verbesserungen im Abscheidevermögen erzielen. Für Betreiber von trockenen Rauchgasreinigungsverfahren bieten sich durch Verwendung von solchen, optimal an den Prozess angepassten Kalkhydraten besondere Vorteile. Rheinkalk, ein Unternehmen der Lhoist-Gruppe, hat seit Mitte der 80er Jahre die Weiterentwicklung von Materialien für den Einsatz insbesondere in trockenen Verfahren vorangetrieben (WÜLFRAcorp[®]A, - D SP, Spongiacal[®], Sorbacal[®], jetzt alle: Sorbacal[®]).

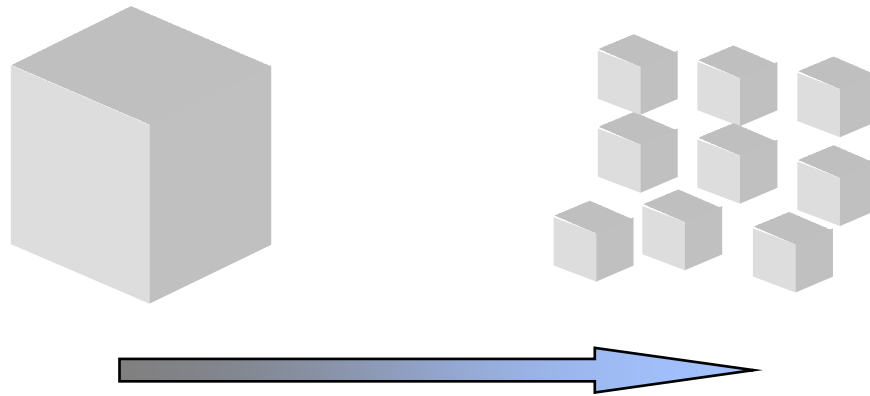


Abb. 1: Entwicklung von hochreaktiven Kalkhydraten, 1. Entwicklungsstufe: Weißkalkhydrat mit höherer Oberfläche ($\sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$) durch feinere Partikel ohne wesentliche Änderungen der kristallinen Matrix.

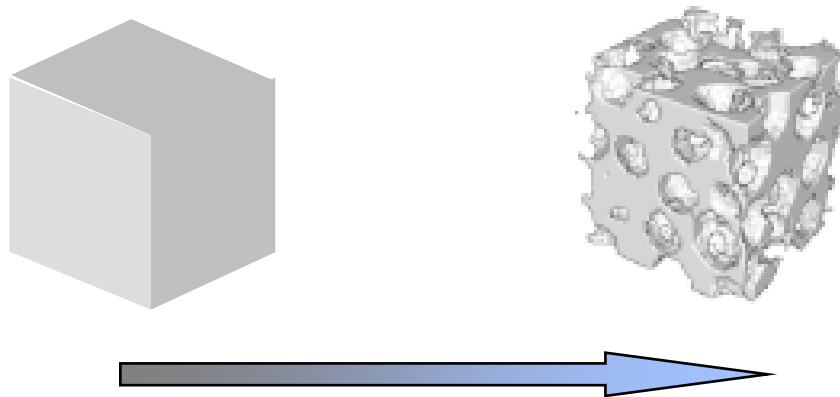


Abb. 2: Entwicklung von hochreaktiven Kalkhydraten, 2. Entwicklungsstufe: Kalkhydrat mit hoher Oberfläche ($> 40 \text{ m}^2/\text{g}$) und hoher Beladekapazität durch gezielte Beeinflussung der Porosität und der Schaffung von Poren im nutzbaren Bereich.

Ergebnis dieser intensiven Forschung war das erste hochoberflächige Kalkhydrat Sorbocal[®] A. Während herkömmliches Weißkalkhydrat üblicherweise eine spezifische Oberfläche von ca. $18 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach BET) besitzt, weist Sorbocal[®] A ca. $38 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Hierdurch steht für die Gas-Feststoff-Reaktionen im Trockensorptionsprozess prinzipiell eine mehr als verdoppelte Oberfläche zur Verfügung. Weiterhin ist die Partikelanzahl und Dispergierbarkeit durch die Feinteiligkeit des Produktes (d_{50} ca. $3 \mu\text{m}$ gegenüber $6 \mu\text{m}$ bei handelsüblichen Kalkhydraten) deutlich erhöht. Für die Praxis bedeutet dies, dass überall dort wo schnell ablaufende Reaktionen auftreten, z. B. bei der Bindung von HF oder HCl oder im Mittel- und Hochtemperaturbereich, mit diesen Sorbentien i. d. R. deutlich effektiver als mit herkömmlichem Kalkhydrat gearbeitet werden kann.

Die intensive Weiterentwicklung zur Verbesserung des herkömmlichen Weißkalkhydrates durch die Lhoist-Forschung führte zu dem Produkt Sorbocal[®] SP (ursprünglich: Spongiacal[®]). Hier gelang es neben der weiteren Erhöhung der spezifischen Oberfläche auf $> 40 \text{ m}^2$ (aktuell ca. $45 \text{ m}^2/\text{g}$) insbesondere, das für die SO_2 -Abscheidung wesentliche Porenvolumen entscheidend zu vergrößern. Während herkömmliches Weißkalkhydrat ein Porenvolumen von ca. $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$ besitzt, weist Sorbocal[®] SP zwischen $0,21$ - $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf (BJH, N_2 -Desorption).

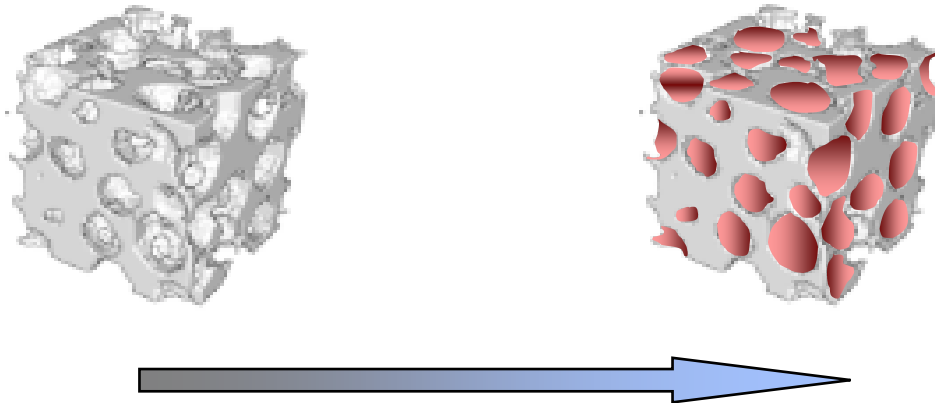


Abb. 3: Entwicklung von hochreaktiven Kalkhydraten, derzeitiger Stand: Beeinflussung der Oberflächenaktivität von Kalkhydraten mit hoher Oberfläche und Porosität.

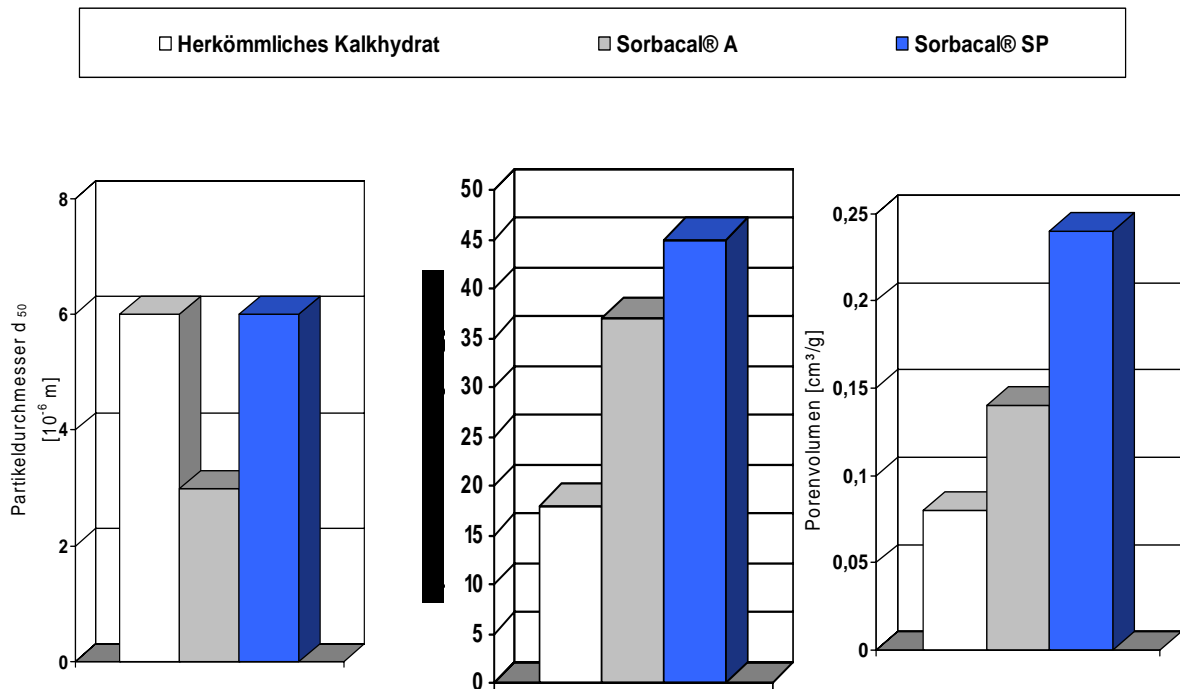


Abb. 4: Kalkhydrate für Trockensorptionsprozesse.

Für den Betreiber bieten diese Sorbentien den Vorteil eine sehr hohe Beladung mit Schadstoffen realisieren zu können, bevor die verfügbare Feststoffoberfläche durch Reaktionsprodukte verschlossen ist. Auch diese Materialien werden aktuell weiterentwickelt, wobei hier das Ziel eine Aktivierung der im offenen Porensystem verfügbaren Oberfläche ist.

Diese Aktivierung bewirkt eine von den bislang notwendigen Reaktionsbedingungen wie z. B. Abgastemperatur oder –Feuchte weitgehend entkoppelte Einbindung von SO_2 , HCl , oder HF . In Abbildung 2 sind einige physikalische Parameter der verschiedenen beschriebenen Kalkhydrate dargestellt.

Gegenüber herkömmlichen Kalkhydraten besitzen diese Produkte also eine deutlich höhere Reaktivität. Dies bedeutet, dass

- der Betriebsmittelverbrauch zur Abscheidung der sauren Schadgaskomponenten minimiert wird,
- die Grenzwerte absolut sicher eingehalten werden,
- der Filterstaubanfall deutlich reduziert werden kann und somit der Gemengeansatz positiv beeinflusst wird.

Hierdurch werden die Gesamtbetriebskosten der Rauchgasreinigung optimiert.

Das optimale Produkt für den einzelnen Anwendungsfall wird in Abhängigkeit der vorhandenen Verfahrenstechnik und den Betriebsparametern nach einer anwendungstechnischen Beratung empfohlen. Darüber hinaus bietet Rheinkalk die Möglichkeit, durch begleitende Rauchgasmessungen eine detaillierte Analyse der Gaszusammensetzung vorzunehmen, um zu noch genaueren Aussagen v.a. zum Emissionsprofil zu gelangen. Neben modernen Rauchgasanalysensystemen verfügt Rheinkalk auch über eine Vielzahl an Dosiersystemen zur Durchführung von Betriebsversuchen oder zur Praxiserprobung von verfahrenstechnischen Verbesserungsvorschlägen.

2. Beispiele aus der Praxis

Nachfolgend sind einige Praxisbeispiele aus der Glasindustrie aufgeführt, die die besonderen Eigenschaften der hochreaktiven Kalkhydrate unterstreichen. Je nach Temperaturbereich, Anwendungsfall und installierter Verfahrenstechnik können dabei unterschiedliche hochreaktive Kalkhydrate zum Einsatz kommen.

In der Praxis hat sich bei Einsatz im Temperaturbereich von ca. 350 – 400 °C und Abscheidung am Elektrofilter das feinteilige Sorbocal® A bewährt; bei niedrigeren Temperaturen (< 200 °C) und Abscheidung am Gewebefilter werden die höchsten Abscheideleistungen in der Regel bei Einsatz von Sorbocal® SP erreicht.

2 Wannen (je ca. 750 t/d)
Gasfeuerung, Elektrofilter

Saure Schadgase im Rohgas:

- SO_x: 850 - 900 mg/Nm³_{tr.}
- HCl: 60 - 70 mg/Nm³_{tr.}

Saure Schadgase im Reingas:

- SO_x: ca. 650 mg/Nm³_{tr.}
- HCl: < 30 mg/Nm³_{tr.}

Sonstige Angaben:

- Volumenstrom: 2 x 75.000 Nm³/h_{tr.}
- Temperatur: 350 – 380°C
- Dosiermenge: ca. 50 kg/h

Abscheidung SO_x: ~ 27 %

Abscheidung HCl: > 50 %

Stöchiometrie*: 0,25 – 0,35

Tabelle 1: Anwendungsbeispiel: Flachglashütte (Sorbocal® A). *: Gesamtstöchiometrie: $S = [\text{Ca}(\text{OH})_2] / \Sigma ([\text{SO}_2] + [2 \text{HCl}] + [2 \text{HF}])$ (molar).

2 U-Flammenwannen (Grün- und Weißglas, je ca. 300t/d)
 Gasfeuerung, gemeinsamer Elektrofilter

Saure Schadgase im Rohgas:

- SO_x: ca. 1.100 mg/Nm³_{tr.}
 - HF: ca. 15 mg/Nm³_{tr.}

Sonstige Angaben:

- Volumenstrom: 50.000 Nm³/h_{tr.}
 - Temperatur: 380 – 400°C
 - Dosiermenge: ca. 20 kg/h

Saure Schadgase im Reingas:

- SO_x: 750 – 780 mg/Nm³_{tr.}
 - HF: < 5 mg/Nm³_{tr.}

Abscheidung SO_x: > 30 %
 Abscheidung HF: > 66 %
 Stöchiometrie*: 0,3 – 0,4

Tabelle 2: Anwendungsbeispiel: Behälterglashütte (Sorbacal® SP). *: Gesamtstöchiometrie: $S = [Ca(OH)_2] / \Sigma ([SO_2] + [2 HCl] + [2 HF])$ (molar).

1 Wanne, Gasfeuerung, Elektrofilter

Saure Schadgase im Rohgas:

- SO_x: 120 mg/Nm³_{tr.}
 - HF: 55 mg/Nm³_{tr.}

Sonstige Angaben:

- Volumenstrom: 20.000 Nm³/h_{tr.}
 - Temperatur: 350 – 380°C
 - Dosiermenge: ca. 4 kg/h

Saure Schadgase im Reingas:

- SO_x: < 50 mg/Nm³_{tr.}
 - HF: < 5 mg/Nm³_{tr.}

Abscheidung SO_x: ~ 60 %
 Abscheidung HF: > 90 %
 Stöchiometrie*: 0,8 – 0,9

Tabelle 3: Anwendungsbeispiel: Herstellung Glaswolle (Sorbacal® A). *: Gesamtstöchiometrie: $S = [Ca(OH)_2] / \Sigma ([SO_2] + [2 HCl] + [2 HF])$ (molar).

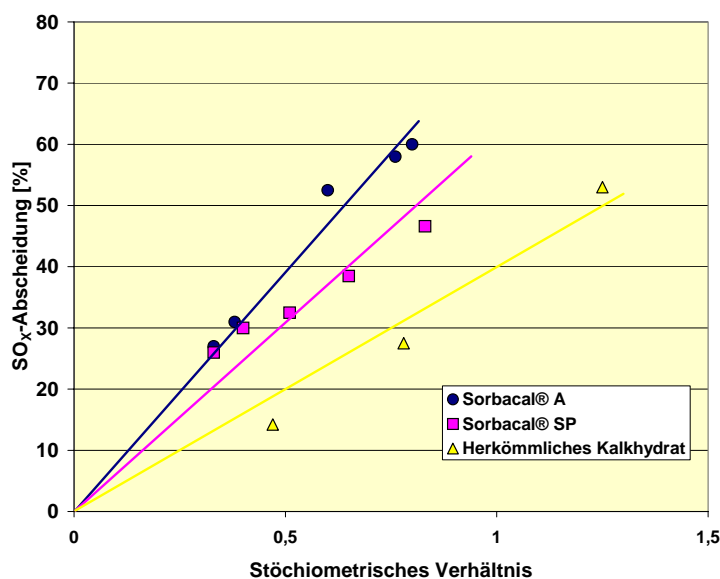


Bild 5: Übersicht Messergebnisse Rheinkalk (E-Filter, ca. 360 – 400 °C, verschiedene Anlagen).