

Neue Additive in der Rauchgasreinigung Thermischer Prozesse

Lutz-Peter Nethe – Texocon GbR Potsdam

- 1. Einleitung**
- 2. Stöchiometrischer Faktor**
- 3. Reaktivitätserhöhung von Kalkprodukten**
 - 3.1 Erhöhung der Verweilzeit**
 - 3.2 Konditionierung der Rauchgase**
 - 3.3 Erzeugung frischer Additivoberflächen**
 - 3.4 Veränderung der Additiveigenschaften**
- 4. Bedeutung der Partikeloberfläche**
 - 4.1 Innere Oberfläche/Porosität**
 - 4.1.1 Methoden der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche**
 - 4.2 Äußere Oberfläche**
 - 4.2.1 Methoden Vergrößerung der äußeren Oberfläche**
 - 4.2.2 Auswirkungen auf die Produktion**
- 5. Resultate**
- 6. Trass**
- 7. Eigenschaften von Suevit**
 - 7.1 Einsatzmöglichkeiten**
 - 7.1.1 Flugstromverfahren**
 - 7.1.2 Festbettverfahren**
- 8. Zusammenfassung**
- 9. Literatur**

1. Einleitung

Beginnend mit den ersten Regelungen des Schadstoffausstoßes aus Verbrennungsanlagen bis heute wurden die Grenzwerte immer weiter verschärft.

Die Industrie hat mit erheblichem Aufwand neue Technologien entwickelt und eingeführt, was zwar einerseits aus umweltpolitischer Sicht sinnvoll war, andererseits aber immense Kosten beim Bau von Verbrennungsanlagen verursacht hat.

Hatte man zu Beginn der 90- iger Jahre noch die Idee, Rauchgasreinigungen durch mehrere nacheinander geschaltete Stufen immer effektiver zu gestalten, geht heute der Trend wieder zu einfachen und wirkungsvollen Technologien der Rauchgasreinigung.

Eine Lösung für dieses Problem ist der maßgeschneiderte Einsatz von Additiven in unterschiedlichen Stufen und Systemen der Rauchgasreinigung. [1]

Neben den bekannten und lange Zeit bewährten Additiven (Ab- und Adsorbentien) verlangen aber die gestiegenen Anforderungen nach neuen und innovativen Lösungen und damit nach neuen Entwicklungen auf diesem Sektor.

Zwei dieser Entwicklungen sind Kalkhydrat mit großer äußerer Oberfläche (Turbokalk) und das mineralische Produkt Trass.

2. Turbokalk

Dass auch in der heutigen Zeit Weiterentwicklungen der Kalkprodukte neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, zeigt die Wirkungsweise von Turbokalk, die den bisher gegangenen Weg der Herstellung von Kalk für die Rauchgasreinigung verändert und auf eine neue Basis hebt. [2]

2.1 Stöchiometrischer Faktor

Der stöchiometrische Faktor stellt die mengenmäßige Beschreibung von chemischen Reaktionen dar. Hierbei werden die Mengen eines Stoffes berechnet, die bei der chemischen Reaktion entstehen beziehungsweise umgesetzt werden.

Dieser Faktor hat auch in der Rauchgasreinigung eine ganz entscheidende Bedeutung.

Bei idealen Umsetzungsverhältnissen mit dem stöchiometrischen Faktor 1 werden folgende Mengen Kalkhydrat zur Abscheidung sauren Gasbestandteile benötigt:

$$\text{HF} = 1,85 \text{ kg/kg} \quad \text{HCl} = 1,01 \text{ kg/kg} \quad \text{SO}_3 = 0,93 \text{ kg/kg} \quad \text{SO}_2 = 1,16 \text{ kg/kg}$$

Da jedoch die Wirksubstanz Kalkhydrat in den verwendeten Produkten nicht 100 % beträgt und auch die Reaktionsbedingungen einen 100-%igen Umsatz nicht zulassen ist ein erhöhter Verbrauch für die gleiche Umsatzwirkung notwendig und damit eine Erhöhung des stöchiometrischen Faktors. [3]

Um diesen Nachteil auszugleichen, ergeben sich bei sonst gleichen Randbedingungen vier Möglichkeiten:

- Erhöhung der Verweilzeit des Additivs im Abscheidesystems
- Konditionierung der Rauchgase
- Erzeugung frischer Additivoberflächen
- Veränderung der Additiveigenschaften

3. Reaktivitätserhöhung von Kalkprodukten

3.1 Erhöhung der Verweilzeit

Die Erhöhung der Verweilzeit des Kalkadditivs ist eine Voraussetzung zur besseren Ausnutzung der einzelnen Kalkpartikel. Unterschiedlichste Konzepte der verschiedenen Anlagenbauer sind inzwischen technisch umgesetzt worden, z. B.:

- Zirkulierende Wirbelschicht in der Rauchgasreinigung
- Umlenkeinrichtungen in der Absorbensdosierung
- Erhöhung des Druckverlustes am Gewebefilter
- Rezirkulation des Additivs

3.2 Konditionierung der Rauchgase

Durch die Konditionierung der Rauchgase bildet sich eine Hydrathülle um die Feststoffpartikel, wodurch die Reaktionskinetik gegenüber der reinen trockenen Dosierung außerordentlich begünstigt wird.

Die Konditionierung wird großtechnisch in unterschiedlichsten Verfahren umgesetzt. Einerseits erfolgt eine Erhöhung der relativen Abgasfeuchte durch eine Wassereindüsung, andererseits wurden in letzter Zeit Verfahren entwickelt, bei denen das rezirkulierende Absorbens angefeuchtet wird.

Beispiele dafür sind:

- Wassereindüsung in einen Konditionierungsreaktor
- Wasserdampfeindüsung
- Sprühsorption
- Abkühlung der Rauchgase im Wärmetauscher
- NID-Verfahren
- Befeuchtungsschnecke

3.3 Erzeugung frischer Additivoberflächen

Die durch Agglomeration entstandenen großen Kalkhydratstrukturen müssen im Rezirkulationsprozess wieder aufgebrochen werden, um freie Reaktanten an neu entstandenen frischen Additivoberflächen in die Chemisorption einzubeziehen. Technisch werden dazu unterschiedlichste Verfahren eingesetzt, die aber alle das Prinzip des Zerstörens der Agglomerate benutzen, z. B.:

- Kugelrotorverfahren
- Mischschnecken für Rezirkulat und Frischadditiv
- Umlenkbögen im Rauchgaskanal
- Rauchgaskanaleinbauten

3.4 Veränderung der Additiveigenschaften

Ein bedeutender Weg zur Verbesserung der Reaktivität der Kalkadditive ist eine Veränderung der Additiveigenschaften durch unterschiedliche mechanische oder chemische Behandlungen von frischem Kalkhydrat. [4] Folgende Verfahren sind z. B. bekannt:

- Aktivierung durch Zusatz anorganischer oder organischer Stoffe
- Mischungen mit anderen Substanzen
- Veränderung der Korngrößenverteilung
- Veränderung der Oberflächenstruktur
- Veränderung der Porenstruktur

Die Verbesserung der Umsatzrate durch Vergrößerung der Reaktionsfläche ist ein schon seit 20 Jahren bestrittener erfolgreicher Weg, der im Ergebnis zu Kalkhydraten mit einer großen spezifischen Oberfläche führten. [5] Kostenintensive Mahlprozesse, schonendes Brennen des Kalksteins und geeignete Auswahl der Löschbedingungen sind ebenfalls Möglichkeiten, die Reaktionsflächen und damit die spezifischen Oberflächen zu erhöhen. [6]

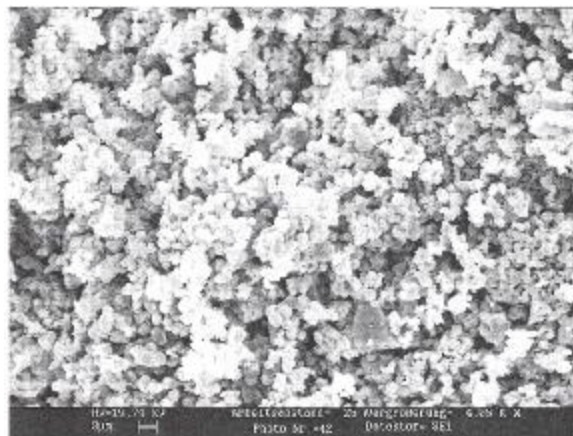


Bild 1: Große Partikeloberfläche bei frisch erzeugtem Kalkhydrat [7]

4. Bedeutung der Partikeloberfläche

In der Welt der Chemie bestimmt die Partikeloberfläche, wie gut zwei Substanzen miteinander reagieren. Die Reaktivität vergrößert sich mit vergrößerter Oberfläche. Aus diesem Grund ist die Partikeloberfläche der wichtigste Maßstab zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften eines Kalkadditivs.

Eine Möglichkeit, die Absorptionsfähigkeit zu erhöhen ist die Vergrößerung der spezifischen und damit reaktionsfähigen Oberfläche des Kalkhydratpartikels.

Ein weiterer Weg ist es, die äußere Oberfläche der Partikel zu erhöhen, da sich die Partikeloberfläche vergrößert, wenn die Partikelgröße sich verkleinert.

Im Folgenden werden beide Möglichkeiten gegenübergestellt.

4.1 Innere Oberfläche/Porosität

Für die Absorptionsprozesse spielt die spezifische Oberfläche eine bedeutende Rolle. Diese hängt zwar von der Feinheit der Partikel ab, daneben wird sie jedoch maßgeblich von der Porosität und Rauigkeit der Partikel sowie der Partikelform bestimmt. Die Bestimmung erfolgt nach der BET-Methode. Mit dem Verfahren der Gas-Adsorption, BET nach DIN 66 131, wird die Oberfläche über das Volumen einer monomolekularen Benetzungsschicht durch ein Gas, meist Stickstoff, bestimmt. [8]

Die Tabelle zeigt unterschiedliche spezifische Oberflächen nach BET:

Absorbens/Adsorbens	Formel/Abkürzung	spezifische Oberfläche m ² /g
Calciumoxid	CaO	1 - 3
Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂	15 - 18
(Calciumhydroxid)	spezial	35 - 45
Aktivkoks	AC	300 - 400
Aktivkohle	AK	500 -1600
Zeolithe	Z	4 - 90

Tabelle1: spezifische Oberflächen nach BET

Deutlich sind die Unterschiede der spezifischen Oberfläche bei den kalkstämmigen Absorbentien und den oberflächenaktiven Adsorbentien zu erkennen.

Die folgenden Aufnahmen verdeutlichen die Oberflächenvergrößerung durch Produktion unterschiedlicher Kalkhydrate.



Normalhydrat 20 m²/g Sorbacal[®] A 35 m²/g Sorbacal[®] SP 48 m²/g

Bild 2: Unterschiedliche Kalkhydrate [9]

Neben der Partikelgrößenbestimmung und der Ermittlung der spezifischen Oberfläche kann eine Porenanalytik wichtige Hinweise auf die Reaktivität und die Ab- und Adsorptionskapazität geben.

Die folgende Tabelle zeigt die Porosität ausgewählter Ab- und Adsorbentien:

<u>Porosität</u>	<u>%</u>	<u>Porenvolumen cm³/g</u>
(Mittelwerte)		
CaCO ₃	1,1	0,02
Gneiss	8,2	
Quarzit	22,0	
Suevit (Trass)	28,0	0,25
CaO	35,0	
Ca(OH) ₂	60,5	0,08
Ca(OH) ₂ spezial		0,20
Herdofenkoks		0,4 - 0,62
Aktivkohle		0,5 – 2
Zeolithe		0,06 - 0,09
Bentonite		0,2 - 0,4

Tabelle 2: Porosität und Porenvolumen

Doch nicht nur Porosität und Porenvolumen spielen eine große Rolle, sondern insbesondere bei der kombinierten Ab- und Adsorption auch die Porenradienverteilung. Über die Schaffung von entsprechend den Molekülgrößen angepassten Eingangsporen und längeren Verweilzeiten im Rauchgasstrom wird den Molekülen eine Wanderungsbewegung in das Innere des Partikelkorns ermöglicht, um im Inneren freie aktive Oberflächen zur Chemisorption zu nutzen.

Sind die Eingangsporen zu klein, kann ein Molekül nicht ins Innere des Korns gelangen und verstopft die Eingangsporen. Ebenso kann eine Verstopfung durch die Volumenvergrößerung der Reaktionsprodukte erfolgen.

Ein entsprechend großes Porenvolumen mit entsprechend großen Eingangsporen können sehr hohe Schadstoffbeladungen ermöglichen bevor alle freien reaktiven Oberflächen belegt sind.

4.1.1 Methoden der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche von Kalkhydrat ist abhängig vom Brenngrad des Ausgangskalkes. [10] Die Oberfläche nimmt mit steigender Reaktionsfähigkeit des Kalkes zu. Das ist der Grund, dass unterschiedliche Kalkwerke trotz vergleichbarer Technik Kalke mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen produzieren. Dieser Effekt kann aber nur in engen Grenzen genutzt werden, da mit der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit die Agglomeration des Kalkes zunimmt.

Wichtigster Schritt bei der Herstellung von Kalkhydraten mit einer großen spezifischen Oberfläche ist ein entsprechendes Trockenlöschverfahren des CaO in ausgesuchten Löschanlagen. Durch den Zusatz von organischen Lösungsmittel/ Wasser-Gemischen zum Löschwasser kann die Oberfläche signifikant vergrößert werden.

Eine weitere Methode besteht im Mischen von Standardkalkhydrat mit oberflächenaktiven Substanzen, z. B. Aktivkoks oder Aktivkohle. Zwar wird damit im gesamten Partikelkollektiv die spezifische Oberfläche erhöht, diese steht aber zu adsorptiven Prozesse nicht zur Verfügung, da die Oberflächenerhöhung allein über die adsorptive Komponente erfolgt, wie die folgende Tabelle zeigt [11]:

Mischadsorbentien	BET-Oberfläche m²/g
95 % Kalkhydrat 5 % Herdofenkoks	34
90 % Kalkhydrat 10 % Herdofenkoks	48
80 % Kalkhydrat 20 % Herdofenkoks	76
95 % Kalkhydrat 5 % Aktivkohle	84

Tabelle 3: BET Oberflächen von Mischprodukten

Allen Methoden ist jedoch gemein, dass ein Kalkadditiv produziert wird, dass zwar entsprechend der Affinitäten für die Abscheidung von HF und HCl sehr gut und spontan geeignet sind, jedoch für die Abscheidung von SO₂ eine entsprechende Verweilzeit benötigt. Neben der Verweilzeit ist für die SO₂ –Abscheidung auch eine der Molekülgröße angepasste Porenstruktur notwendig, ohne die eine Ausnutzung der freien Kalkoberfläche im Inneren des Kalkpartikels nicht möglich ist.

Eine Lösung für das Problem ist die Herstellung eines Kalkproduktes mit einer sehr großen äußeren Oberfläche.

4.2 Äußere Oberfläche

Hohe Reaktivitäten bieten Stoffe, die im Verhältnis zu ihrer Masse über eine extrem große Oberfläche verfügen. Solche so genannten hochoberflächigen Stoffe eröffnen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

Die geringe Größe von Partikeln ist einer der Hauptgründe für besondere Eigenschaften. Die relative Oberfläche nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu. Aus diesem Grund haben Partikelkollektive aus sehr kleinen Einzelpartikeln eine extrem große Oberfläche, die das Verhalten maßgeblich beeinflusst.

Bei kleinsten Partikeln liegt im Gegensatz zu großen Partikeln ein größerer Teil der freien und für die Reaktion notwendigen Reaktanten an der Partikeloberfläche. Diese Oberflächenatome sind mangels Bindungspartnern sehr reaktionsfreudig.

Wenn ein Material in der Form sehr kleiner Partikel vorliegt, können sich seine Eigenschaften deutlich von denen unterscheiden, die es als „großer Brocken“ hat. Ein Grund dafür ist, dass sich der Stoffübergangskoeffizient der heterogenen Oberfläche eines porösen Stoffsystems als Produkt

- des Stoffübergangskoeffizienten der homogenen Oberfläche eines Einphasensystems und
- eines Flächennutzungsfaktors, der den Anteil der für den Stoffübergang zur Verfügung stehenden Fläche an der Gesamtoberfläche kennzeichnet,

zusammensetzt. Der Stoffübergangskoeffizient der homogenen Oberfläche ist daher mit ihrer geometrischen Gestalt verbunden.

Für den Bereich des Einsatzes von kalkstämmigen Additiven in der Rauchgasreinigung zur Abscheidung saurer Gasbestandteile bedeutet eine Verringerung der Teilchengröße und damit eine Erhöhung der äußeren Oberfläche eine deutliche Erhöhung der Reaktivität der Kalkpartikel, wie folgende schematische Darstellung zeigt:

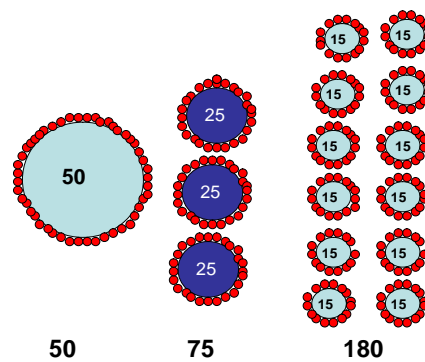


Bild 3: Erhöhung der Anzahl freier Reaktanten durch Oberflächenvergrößerung

Dadurch ergeben sich wesentliche zusätzliche Effekte:

- Erhöhung der freien Reaktanten an der Partikeloberfläche
- Bessere Nutzung der freien Reaktanten für die Chemisorption
- Erhöhung der Spontanität gegenüber sauren Gasbestandteilen

4.2.1 Methoden der Vergrößerung der äußeren Oberfläche

Die Herstellung von kalkstämmigen Produkten mit einer großen äußeren Oberfläche erfolgt immer durch mechanische Prozesse ohne Hinzufügen von Chemikalien. [12]

- Trockenes Vermahlen von Branntkalk
- Vermahlen von Kalkhydrat
- Sichten von Kalkhydrat

Die Reaktivität und damit auch die Korngröße von Branntkalk hängen entscheidend vom Brennprozeß ab. Ein nachträgliches Aufmahlen des Branntkalkes kann in Prall- oder Hammermühlen erfolgen, ein Feinmahlen mit Rohr- oder Rollenmühlen.

Nachteilig in dieser Variante ist jedoch, dass im nachfolgenden Löschprozeß zu Kalkhydrat eine starke Agglomeration der feinen Partikel erfolgt und somit die durch das Aufmahlen einmal erzeugte äußere Oberfläche nicht mehr gegeben ist.

Das Vermahlen von bereits produziertem Kalkhydrat ist zwar möglich, aber nur in einem stark begrenzten Bereich. Hauptproblem dabei ist die Verschiebung des Kornbandes in den sehr feinen Bereich bis 1 μm . Das führt zu einem starken Agglomerieren der Partikel bis hin zum Verbacken ganzer Partikelkollektive. Ihre Größe reicht von wenigen μm bis zu mehreren zehntel Millimetern bei erheblich schwankenden Festigkeiten. [13] Diese Verbackungen behindern das Fließverhalten des Kalkhydrates und führen zu Verstopfungen und Brückenbildung in Silo, Austragsorganen und Förderleitungen. [14]

Eine weitere Methode ist das Sichten von Kalkhydrat. Dabei wird das obere Kornband, also die so genannte Grobfraction, die weniger reaktiv ist, fast vollständig aus dem Kornband entfernt. Gleichzeitig darf aber keine Verschiebung zur Feinfraktion erfolgen, sondern eine deutliche Erhöhung der Mittelkornfraktion. Dadurch wird das starke Agglomerieren superfeiner Partikel wirksam verhindert und das Fließverhalten des Kalkhydrates nicht negativ beeinflusst.

Die folgenden Bilder verdeutlichen die Unterschiede zwischen einem Standardkalkhydrat 1 und dem Spezialprodukt Otterlit (Turbokalk)

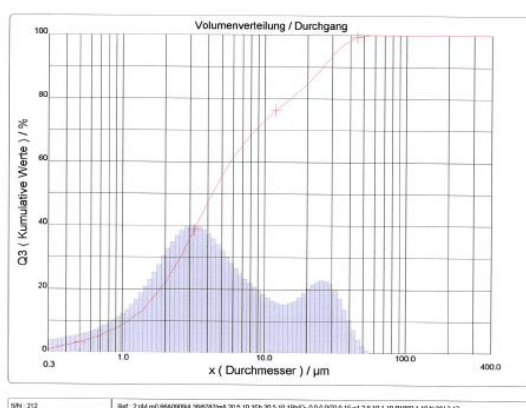


Bild 4: Kornverteilung Kalkhydrat 1

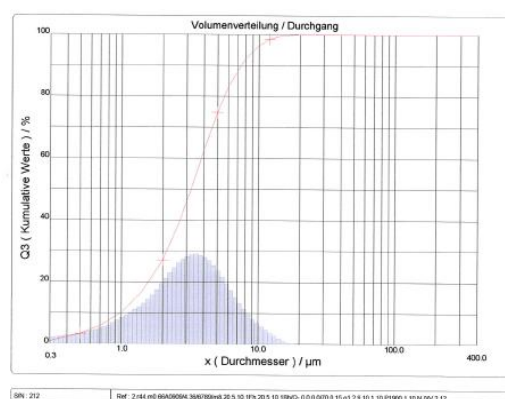


Bild 5: Spezialkalk Otterlit

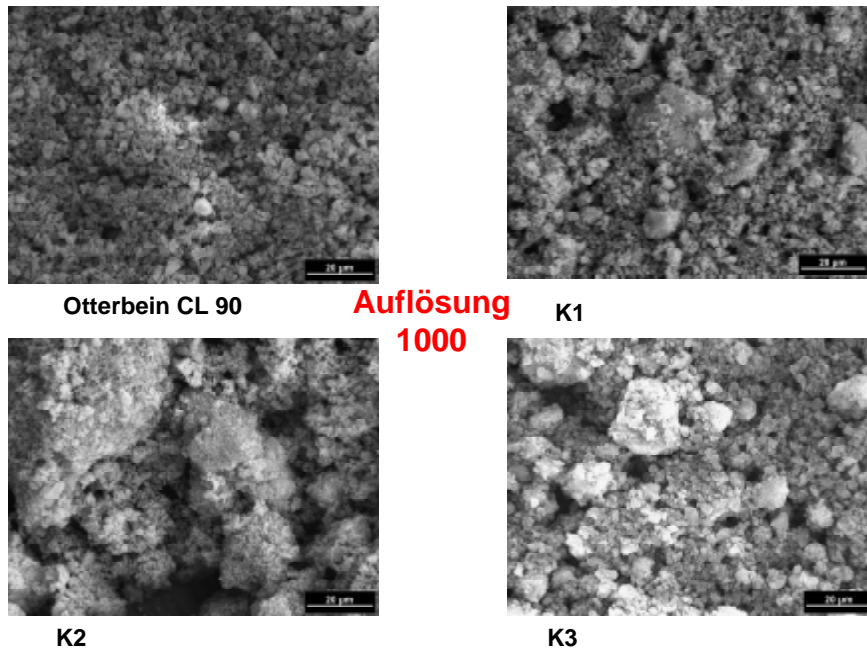


Bild 7: REM Aufnahmen unterschiedlicher Kalkhydrate mit Auflösung 1000

Betrachtet man die REM Aufnahmen mit einer 5000er Auflösung so fallen signifikante Strukturunterschiede auf.

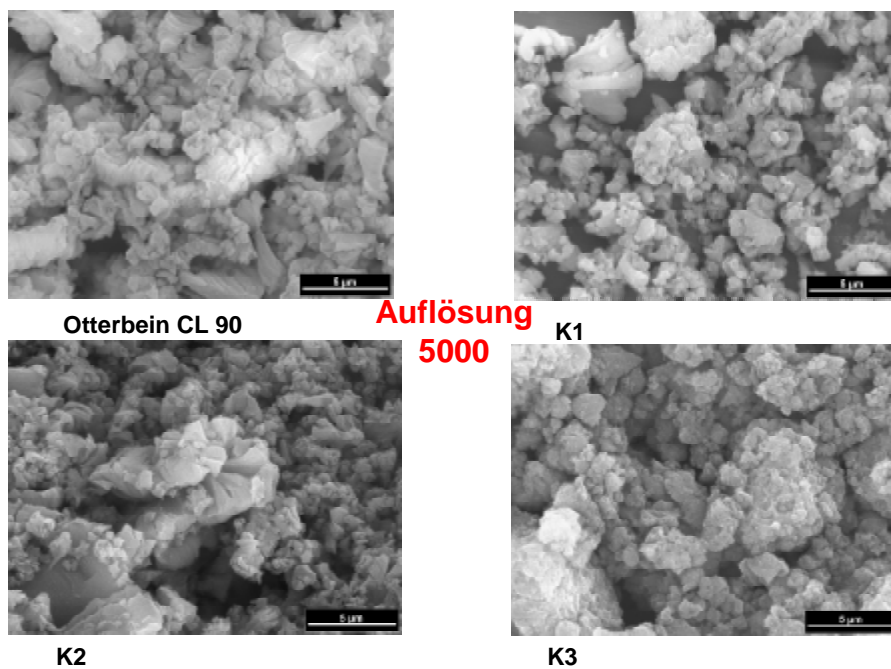


Bild 8: REM Aufnahmen unterschiedlicher Kalkhydrate mit Auflösung 5000

Bei Otterlit (Turbokalk) sind deutlich die scharf abgegrenzten Partikelkanten zu erkennen, die kein Agglomerieren der Partikel zulassen. Damit sind weitere an den Oberflächen liegende Reaktanten frei zugänglich und an der spontanen Chemisorption beteiligt. Insbesondere beim Einblasen des Additivs in den Rauchgasstrom und der entsprechenden Verwirbelung und Verteilung werden diese Oberflächen frei zugänglich gemacht.

Beim K1 sind allein durch die größeren Partikel weniger Reaktanten beteiligt. Hinzu kommen Agglomerierungseffekte, die beim K2 noch viel stärker ausgeprägt sind. Das hat zur Folge, dass abzuschneidende Moleküle nicht bis an die nun innen liegenden Reaktanten gelangen können. Dazu wären lange Verweilzeiten notwendig, die in der Praxis aber nicht gegeben sind. Der Anlagenbau hat sich bisher damit geholfen, Techniken zum Aufbrechen der Agglomerate zu installieren.

Beim K3 erkennt man an der so genannten „Blumenkohlstruktur“, dass hier Partikel mit großen Eingangsporen erzeugt wurden, um den Molekülen einen Weg in das Innere des Partikels zu bahnen. Aber auch hier sind längere Verweilzeiten notwendig, um diesen Prozess zu ermöglichen. Da aber die Reaktionsprodukte der Chemisorption ein deutlich größeres Volumen haben als die Ursprungsmoleküle, werden diese Eingangsporen durch die Reaktionsprodukte verstopft und können somit keine weiteren Moleküle in das Innere der Partikel gelangen lassen.

Gleichzeitig werden aber auch die Agglomerate und die deutlich ausgeprägten sehr großen Partikel sichtbar, die nur wenig an der Chemisorption teilnehmen. Einerseits sind diese zu groß und fest in der Struktur, zum Anderen haben sie nicht die notwendigen Eingangsporen wie die deutlich kleineren Partikel.

5. Resultate

Otterlit(Turbokalk) kann bevorzugt in der Rauchgasreinigung zur Abscheidung saurer Gasbestandteile eingesetzt werden. Durch die außen an der Partikeloberfläche liegenden Reaktanten entwickelt Otterlit eine große Spontanität auf im Abgasstrom vorhandene Moleküle, insbesondere HCl.

Damit lassen sich vor allem bei Anlagen mit schwankenden Abgaswerten (z. B. Biomasseverbrennungsanlagen) schnell und sicher auftretende Spitzen abfangen. Die nachfolgenden Aggregate in der Rauchgasreinigungsanlage (z. B. Gewebefilter) können entlastet werden und somit gleichmäßiger betrieben werden.

In ersten Versuchen in der Müllverbrennungsanlage wurde normales Kalkadditiv mit einer BET-Oberfläche von 22 m²/g durch ein Kalkadditiv mit großer äußerer Oberfläche ersetzt. Folgende Ergebnisse konnten erreicht werden:

- Einhaltung aller Emissionsgrenzwerte
- Beibehaltung des stöchiometrischen Faktors
- Gutes Fließverhalten
- Bessere Wirtschaftlichkeit durch günstigeren Preis

6. Trass

Dem Einsatz von Kohlenstoffen sind bei hohen Rauchgastemperaturen aus Sicherheitsgründen Grenzen gesetzt. Da im Zuge der Installation von einfachen Rauchgasreinigungssystemen ohne Wärmenutzung Rauchgastemperaturen von mehr als 200 °C erreicht werden, müssen nichtbrennbare Adsorbentien eingesetzt werden.

In bestimmten Einsatzfällen ist es notwendig, neben den Ab- und Adsorbentien Inertmaterialien einzusetzen, die das Abscheideverhalten deutlich verbessern können oder überhaupt erst einen Einsatz in bestimmten Stufen der Rauchgasreinigung ermöglichen. [15]

Für die Eindämmung des Risikos eines Glimmbrandes insbesondere in Festbettfiltern, aber auch in Gewebefiltern, kann der Zusatz eines inerten Materials zur kohlenstoffhaltigen Komponente erfolgen.

Eines dieser Inertmaterialien ist Trass.

Auf Grund von Unterschieden in der Zusammensetzung und insbesondere in der Porenstruktur hat sich in der Rauchgasreinigung der bayerische Trass durchgesetzt. Insbesondere die unterschiedlichen Schüttdichten – Suevit 0,65 kg/dm³ gegen Rheinischer Trass 0,7 bis 1,0 kg/dm³ verhindern einen Einsatz von Rheinischem Trass in Mischungen mit Kalkhydrat für die Rauchgasreinigung.

Die folgende Tabelle zeigt die chemische Charakterisierung (angegeben als Oxide) von Suevit [16] und Rheinischem Trass [17], wobei der SiO₂-Anteil im Suevit deutlich höher ist, als im Rheinischen Trass.

Suevit				Rheinischer Trass			
SiO ₂	63	-	69 %	SiO ₂	50	-	60 %
Al ₂ O ₃	12	-	16 %	Al ₂ O ₃	17	-	19 %
CaO	3,5	-	9 %	CaO		< 5	%
Fe ₂ O ₃	4	-	6 %	Fe ₂ O ₃	3	-	5 %
MgO	2	-	4 %	MgO	5	-	8 %
SO ₃			≤ 1,5 %	SO ₃			≤ 1 %

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung

Aber auch die mineralische Struktur unterscheidet sich sehr stark.

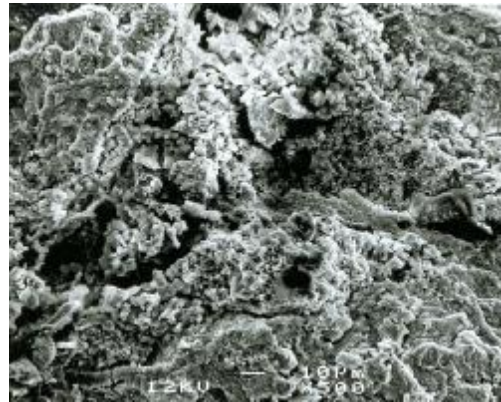
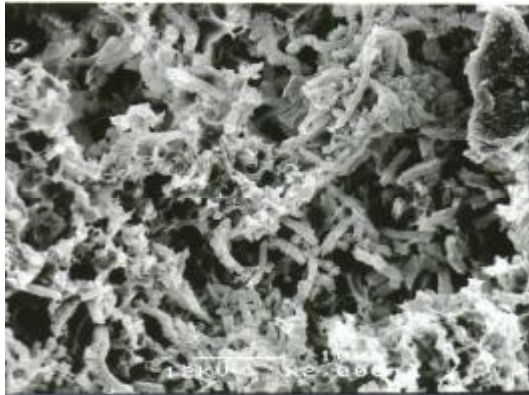


Bild 9: REM Aufnahme Suevit

Bild 10: REM Aufnahme Rhein. Trass

7. Eigenschaften von Suevit

Suevit ist sehr alkaliarm, so dass sich keine Salze bilden können. Er zeichnet sich durch ein hohes Wasserdampfückhaltevermögen aus, das durch das große Porenvolumen und die hohe Porosität bedingt ist.

Über ein dichtes Nadelfilz von Kristallen erfolgt eine Poren verstopfende Wirkung gegenüber Wasser, ohne jedoch die Wasserdampfdiffusion zu beeinträchtigen. [18]

Entscheidend für die adsorptive Wirkung in der Rauchgasreinigung ist aber nicht die chemische Zusammensetzung, sondern sind das Porenvolumen und die Porosität. [11]

Porosität	%	Porenvolumen cm³/g
(Mittelwerte)		
CaCO ₃	1,1	0,02
Gneiss	8,2	
Quarzit	22,0	
Suevit	28,0	0,25
Rhein. Trass	18,2	0,15
CaO	35,0	
Ca(OH) ₂	60,5	0,08
Spongiacal		0,20
Herdofenkoks		0,4 - 0,62
Aktivkohle		0,5 - 2
Zeolithe	9,3	0,06 - 0,09
Bentonite	11,0	0,02 - 0,04

Tabelle 5: Porenvolumina im Vergleich

Dieses hohe Porenvolumen und die große Porosität von Trass ermöglichen eine hohe und lang anhaltende Wasserspeicherung und eine Abgabe als Wasserdampf an die umgebende Atmosphäre.

Folgende Anwendungsmöglichkeiten ergeben daraus sich für den Einsatz von Trass:

- Rauchgasreinigung mit taupunktnaher Fahrweise
- Adsorption von Aerosolen
- Rauchgasentfärbung
- Geruchsminimierung
- Precoating von Filterschläuchen
- Konservierung von Filterschläuchen
- Auflockerung von Filterkuchen

Die folgenden Beispiele zeigen Anwendungen im Flugstromverfahren mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Additiven:

Müllverbrennungsanlagen	Sonderabfallverbrennungsanlagen
50 % Trass, 50 % AK 20 % Trass, 80 % Kalkhydrat 10 % Trass, 10 % AK, 80 % Kalkhydrat	35 % Trass, 10 % AK, 55 % Kalkhydrat 60 % Trass, 20 % AK, 20 % Kalkhydrat 35 % Trass, 35 % AC, 40 % Kalkhydrat
Klärschlammverbrennungsanlagen	Industrieanlagen
30 % Trass, 4 % ACS, 66 % Kalkhydrat 25 % Trass, 10 % AK, 65 % Kalkhydrat 30 % Trass, 15 % ACS, 55 % Kalkhydrat 15 % Trass, 10 % AK	20 % Trass, 80 % Kalkhydrat 40 % Trass, 60 % Kalkhydrat 65 % Trass, 35 % AK 100 % Trass

Tabelle 7: Anwendungsbeispiele

7.1.2 Festbettverfahren

Für Festbettfilter kann Trass körnig in einer ersten Schicht oder als alleiniges Adsorbens neben der Staubschutzfunktion auch zur Abscheidung von Aerosolen eingesetzt werden.

Durch das hohe Aufnahmevermögen für Feuchtigkeit und Kohlenwasserstoffe erfolgt keine Verbackung innerhalb der Schüttung und eine Durchströmung ist gewährleistet. [21]

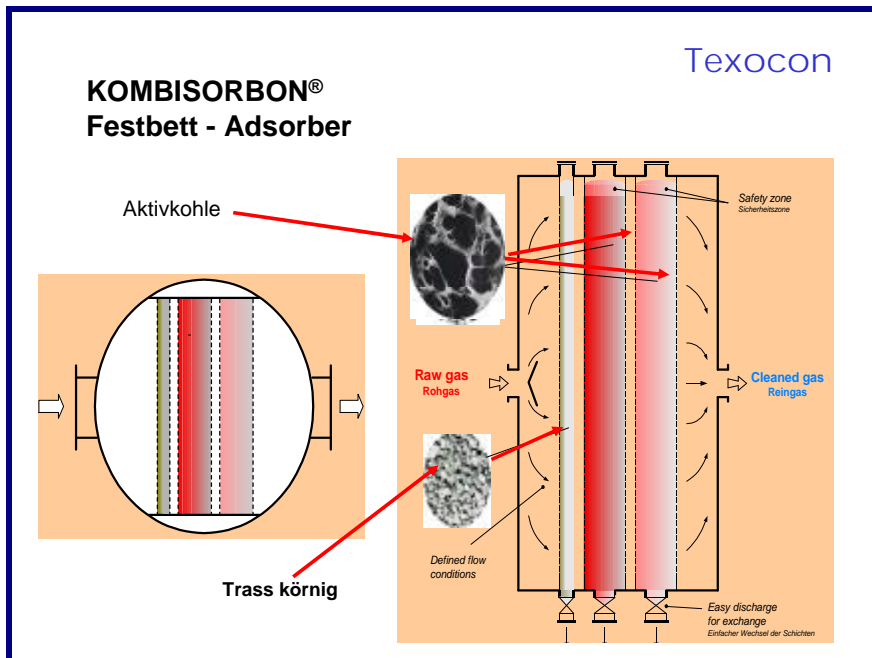


Bild 11: Suevit-Einsatz im Festbettfilter

Trotz des geringen Schüttgewichtes ist Trass sehr abriebfest und führt bei Bewegungen in Schüttungen nur zu geringer Feinststaubbildung. [21]

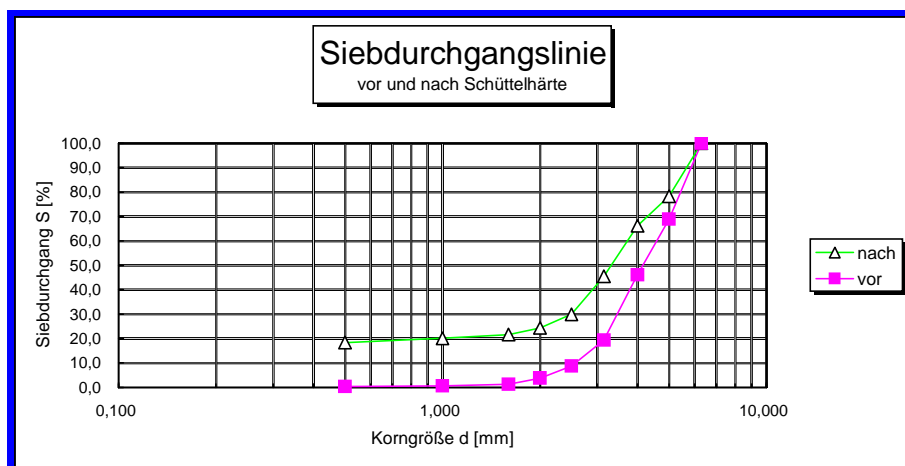


Tabelle 8: Abriebfestigkeit von Suevit

8. Zusammenfassung

Die Fokussierung auf die Herstellung von Kalkadditiven mit großer innerer Oberfläche war lange Zeit der Erfolg versprechende Weg zur Erhöhung der Reaktivität von Kalk und damit der verbesserten Abscheidung saurer Gasbestandteile.

Mit der Entwicklung von Kalkprodukten mit einer großen äußeren Oberfläche wird nun der Weg zu einem kostenoptimierten und spontan wirkenden Additiv eingeschlagen. Durch die nun in großer Anzahl frei an der Oberfläche liegenden Reaktanten lassen sich Emissionsspitzen schnell abfangen und Rauchgasreinigungsanlagen gleichmäßiger und Grenzwert einhaltend fahren.

Trass hat mit seinen Eigenschaften neben den Einsätzen in unterschiedlichen Bereichen des Bauwesens eine sich stark erweiternde Funktion im Umweltschutz und insbesondere in der Rauchgasreinigung von thermischen Prozessen erlangt. Und noch längst sind nicht alle Eigenschaften dieses Multifunktionsminerals erforscht.

9. Literatur

- [1] Nethe, L.-P.
Die Bedeutung von Additiven in thermischen Prozessen
VDI-Seminar, BAT - und preisorientierte Dioxin-/Rauchgasreinigungstechniken für Verbrennungs- und Feuerungsanlagen, 19./20. 9. 2002, München
- [2] Stingl, U. , Nethe, L.-P.
Turbokalk – Spezialkalk mit hoher Reaktivität zur Absorption saurer Gasbestandteile
Seminar Trockensorption, Haus der Technik Essen 6.11.2006
- [3] Mehlmann, M., Peschen, N.
Kalkprodukte und ihre nutzbaren Eigenschaften für die Abgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen
BVK 11 (1989)
- [4] Borgwarth, R.H, Bruce, K.R., Blake, J.
EPA Experimental Studies of the Mechanism of Sulphur Capture by Limestone
EPA-600/9-85-020b 1985
- [5] Schmitz, F., Hennecke, H.P., u.a.
Trockengelöschtes Kalkhydrat mit großer Oberfläche
ZKG 37(1984), 10
- [6] Mehlmann, M.
Untersuchung de Effektivität von Kalkprodukten für die trockenen Rauchgasreinigung
Dissertation TU Clausthal 5.1.1988
- [7] Karpf, R., Dütge, V.
Prozessoptimierung an kalkbasierenden Rauchgasreinigungsverfahren
VDI Wissensforum 435918, München 2006
- [8] Brunauer, Emmet, Teller,
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,
J. Am.Chem.Soc., 60. Jg (1938), S. 309;

- [9] Rheinkalk Informationen
Sonderdruck aus Euroheat & Power
- [10] Staley, H.R.
Micrometrics of lime
28th Annual Convention of NLA 1946
- [11] Nethe, L.-P.
Der Einsatz von Sorbentien im gesamten System von
Abgasreinigungsanlagen
Tagung Trockene Abgasreinigung, Haus der Technik, November 2005
- [12] Schiele, E., Berens, L.
Kalk – Herstellung, Eigenschaften, Verwendung
Verlag Stahleisen Düsseldorf 1972
- [13] Zander, H. von
ZKG 11 (1958) S. 41-45
- [14] Ohnemüller, W.
10. Tagung des BVK. Köln 1972
- [15] Nethe, L.-P.
Neutralisationsmittel für die trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung
im Vergleich
VDI-Seminar, BAT - und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminimie-
rungstechniken 2000, 14./15. 9. 2000, München
- [16] Datenblatt Trass Märker Kalkwerk Harburg
- [17] Merkblatt Anforderungen an Bodenschätze zur Einstufung als grundeigene
Bodenschätze nach BBergG vom 1.12.2004
- [18] W.-D. Kavasch
Meteoritenkrater Ries, Auer Verlag Donauwörth 1996
- [19] Nethe, L.-P.
Neutralisationsmittel für die trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung
im Vergleich
VDI-Seminar, BAT - und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminimie-
rungstechniken 2000, 14./15. 9. 2000, München
- [20] Nethe, L.-P.
Optimierte einfache Rauchgasreinigung im Flugstromverfahren bei hohen
Temperaturen durch den Einsatz von nichtbrennbaren Adsorbentien
Inspec Fibres Meeting Flue Gas Purification, 27. 5. 2002, Pichlarn (Österreich)
- [21] Nethe, L.-P.
Flue Gas Cleaning Using Carbonaceous Material
Filtration Conference 2001, December 4-6, 2001 Chicago (USA)