



Marktstudie

Einsatz von Sorbentien in der Abgasreinigung thermischer Prozesse

Absorbentien und Adsorbentien

**Lutz-Peter Nethe
Ralf Jürgens**

Texocon

Technology & Consulting GbR
Nethe, Jürgens & Partner

August-bebel-Str. 85
14480 Potsdam
www.texocon.de
info@texocon.de

April 2007

Vorwort

Der Einsatz von Ab- und Adsorbentien in der Rauchgasreinigung thermischer Prozesse ist gekennzeichnet von einer immer größeren Vielzahl unterschiedlichster Einsatzstoffe. Damit folgt die Industrie den gesteigerten Anforderungen in der Abgasreinigung, vor allem ausgelöst durch immer niedrigere Grenzwerte, z. B. für Quecksilber.

Dabei muss die deutsche Gesetzgebung genauso Berücksichtigung finden, wie die neue europäische Regelung. Aber nicht nur die zulässigen Emissionswerte müssen eingehalten werden, es fließen auch zunehmend ökonomische Zwänge bei Planung, Bau und Betrieb von thermischen Prozessen ein.

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 neunziger Jahre noch die Idee, Rauchgasreinigungen durch mehrere nacheinander geschaltete Stufen immer effektiver zu gestalten, geht der Trend heute wieder zu einfachen, aber wirkungsvollen Technologien der Rauchgasreinigung.

Im Zuge weiterer Grenzwertverschärfungen und des Entstehens von dezentralen kleineren Verbrennungseinheiten wird nun ein Kosten optimierter und technisch sinnvoller Weg gesucht. Eine Lösung für dieses Problem ist der maßgeschneiderte Einsatz von Additiven in unterschiedlichen Stufen und Systemen der Rauchgasreinigung.

Diese Studie befasst sich mit dem Markt der Additive, von der Herstellung bis zur Anwendung und beleuchtet die Marktstellung der unterschiedlichen Produzenten. Nicht zuletzt wird erörtert, welche Chancen ein neuer Anbieter am deutschen Markt haben könnte.

Die Autoren waren bemüht, möglichst aktuelles Zahlenmaterial und die neuesten Daten und Fakten zusammenzutragen. Für Verbesserungen, Anregungen, Aktualisierungen, Lob und Kritik sind wir natürlich sehr dankbar.

Potsdam im April 2007

Lutz-Peter Nethe
lpn@texocon.de

Ralf Jürgens
rj@texocon.de

Gliederung der Studie

1. Einleitung
2. Allgemeine Situation Rauchgasreinigung in thermischen Prozessen
 - 2.1 Anwendung von Rauchgasreinigungssystemen
 - 1.1.1 Heißgasentstauber
 - 1.1.2 Sorptionsfilter
 - 2.1.2.1 Trockensorptionen
 - 2.1.2.2 Konditionierte Trockensorptionen
 - 1.1.3 Sprühtrockner
 - 1.1.4 Sprühsorption
 - 1.1.5 Naßwäscher
 - 2.1.7 Polzeifilter
 - 2.1.6.1 Flugstromverfahren
 - 2.1.6.2 Festbettfilter
 - 1.2 Müllverbrennungsanlagen
 - 1.3 Biomasseverbrennungsanlagen
 - 1.4 Sondermüll- und Klärschlammverbrennungsanlagen
 - 2.5 Andere thermische Prozesse
2. Potentiale für Adsorbentien und Absorbentien
 - 3.1 Chemisorption und Adsorption
 - 3.2 Absorbentien - Kalkstämmige Produkte
 - 3.3 Adsorbentien
 - 3.3.1 Kohlenstoffhaltige Produkte
 - 3.3.2 Mineralische Produkte - Zeolithe
 - 3.4 Inertmaterialien
 - 3.5 Mischprodukte
3. Patentsituation Mischsorbentien
 - 3.1 Deutschland
 - 3.2 Europa
 - 3.3 Welt
4. Marktsituation in Deutschland
5. Wettbewerber Mischsorbentien
 - 5.1 Märker Umwelttechnik Harburg
 - 5.2 Rheinkalk Wülfrath (Lhoist)
 - 5.3 Walhalla Regensburg
 - 5.4 Fels Werke Goslar
 - 5.5 Weitere Lieferanten
 - 6.5.1 Schäfer Kalk
 - 6.5.2 Mineralstoffwerke Hauri Bötzingen
 - 6.5.3 Vereinigte Kreidewerke Dammann Söhnde
 - 6.5.4 Solvay AG Rheinberg

- 7. **Marktsituation aktivierte Kohlenstoffe**
- 8. **Wettbewerber aktivierte Kohlenstoffe**
- 8.1 **Norit Düsseldorf**
- 8.2 **Rheinbraun Köln**
- 8.3 **Carbon Service & Consulting Vettweiß**
- 8.4 **Donau Carbon Frankfurt am Main**
- 8.5 **Weitere Lieferanten**
- 8.5.1 **Adako Düsseldorf**
- 8.5.2 **Silcarbon Kirchhunden**
- 8.5.3 **Aqua Air Adsorbens Krensing**
- 8.5.4 **German Carbon Teterow**
- 8.5.5 **Jacobi Carbons Frankfurt am Main**
- 9. **Zusammenfassung**
- 10. **Literatur**
- 11. **Listen Bilder, Tabellen**

Auszug ausgewählte Kapitel:

2.3 Biomasseverbrennungsanlagen

Unübersehbar ist der Trend zum Bau von Biomasseverbrennungsanlagen, nicht nur in Deutschland, auch in anderen Ländern Europas. Neben den mehr als 500 Anlagen zur Wärmeerzeugung mit Naturholz sind insbesondere die Altholzkraftwerke als Abfallverbrennungsanlagen in der Diskussion.

Allein in Deutschland sind ca. 70 Anlagen zur Strom- und Wärmezeugung durch Verbrennung fester Bioenergieträger aus Altholz in Planung, Bau und Betrieb. [20]

Geplant waren mit großer Euphorie nach den verabschiedeten Gesetzen des EEG (Erneuerbare- Energien-Gesetz) und der Biomasseverordnung mehr als 200 Kraftwerke auf Altholzbasis.

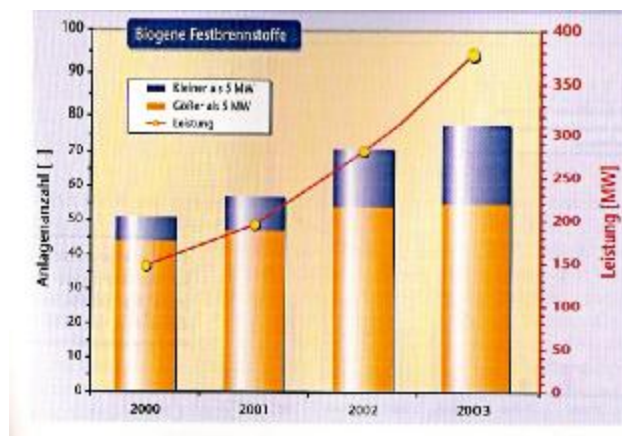


Bild 14: Geplante Biomasseverbrennungen bis 2003 [21]

Übrig geblieben sind 50 Anlagen in Betrieb und 20 Anlagen im Bau und in Planung. Mehrere Projekte sind in der Zwischenzeit bereits abgesagt worden.

Aber selbst diese Zahlen scheinen angesichts der am Markt vorhandenen Altholz-mengen schon nicht mehr tragfähig. Aus anfänglich geschätzten 10 Mio. Tonnen Altholz sind nun nur noch 5 – 6 Mio. Tonnen übrig geblieben. [22]

Hinzu kommen deutlich gesunkene Entsorgungserlöse. So sind die Erlöse bei hochbelasteten A IV Hölzern von 125 €/t auf 20 €/t gesunken, für A III Hölzer gibt es keinen Entsorgungsbeitrag mehr und für A I und A II Hölzer muss bereits bezahlt werden. (Stand 2004) [21]

Auch bei den Biomasse- (Altholz) -verbrennungsanlagen gilt wie für die Abfall (Müll)-verbrennungsanlagen die 17. BImSchV mit den damit verbundenen Grenzwerten. Auf Grund der o. g. Kostenstruktur können hier nur einfache Technologien zum Einsatz kommen. Dabei sind die Erfahrungen aus dem Bereich der Rauchgasreinigung in Müllverbrennungsanlagen in den Bau und den Betrieb von Altholzverbrennungsanlagen eingeflossen.

Als Rauchgasreinigung sind Trockensorption und konditionierte Trockensorption, sowie Sprühsorption mit Gewebefilter und der Nutzung von Additiven im Einsatz. [23]

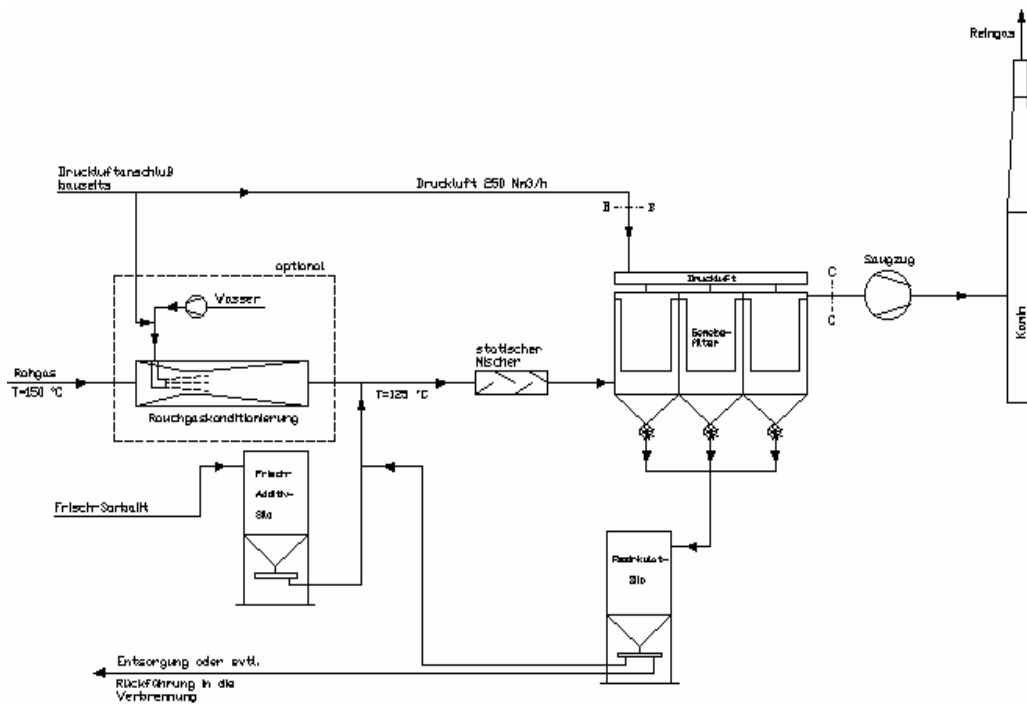


Bild 15: Konditionierte Trockensorption in der Biomasseverbrennung [24]



Bild 16: Biomasseverbrennungsanlagen in Wicker und Großräschen im Bau

Für Biomasseverbrennungsanlagen ohne Einsatz von Altholz gelten die Rahmenbedingungen der 4. BImSchV, die den Einsatz von Neutralisationsmitteln zur Abscheidung der sauren Gasbestandteile HF, HCl und SO₂ festlegen. Dabei kommt in den meisten

Fällen eine einfache Trockensorption mit Kalkhydrateindüsung und Abscheidung der Reaktionsprodukte an einem filternden Abscheider, meist Gewebefilter, zum Einsatz

2.4 Sondermüll- und Klärschlammverbrennungsanlagen

Für den Bereich der Sondermüll- und Klärschlammverbrennung ergeben sich einige veränderte Bedingungen gegenüber der Müllverbrennung. Durch unterschiedlichste, aber durchaus hochkonzentrierte, Schadstoffe im Abgas sind immer kombinierte Rauchgasreinigungsverfahren, bestehend aus mehreren Stufen, zwingend notwendig.

An die Rauchgasreinigung in Schlammverbrennungen werden wegen der hohen SO_2 und Quecksilber Gehalte besondere Anforderungen gestellt. Dabei spielt zum Beispiel der Input an elementarem Quecksilber eine große Rolle bei der Auslegung der Rauchgasreinigungstechnik.

.....usw.

4. Patentsituation Mischsorbentien

Für die Hersteller von Adsorbentien ergaben sich völlig neue Absatzmärkte. Einen regulären Wettbewerb konnte es jedoch nicht geben, da die Verfahrenstechnik der Herstellung von Mischadsorbentien und deren Anwendung Gegenstand mehrerer Patente und Patentanmeldungen sowie langjähriger Patentstreitigkeiten vor dem Deutschen und dem Europäischen Patentamt waren.

In mehreren Einspruchsverfahren haben namhafte deutsche Kalkhersteller einen Alleingang eines Produzenten verhindert und eine Marktöffnung erreicht.

Die Idee, Kalk und Kohlenstoff zu vermischen, stammt aus dem Jahre 1988 und wurden erstmalig 1988 durch die Firma FTU GmbH Starnberg zum Patent angemeldet. (nachfolgend P5 genannt)

Im Wortlaut wurden zwei wichtige Merkmale genannt, die dann später zu heftigen Streitigkeiten vor den Patentgerichten führte.

1. Nutzung von Calcium vor, während- und nach dem Löschen
2. Nutzung von aktiviertem Kohlenstoff

Die Formulierung „vor, während- und nach dem Löschen“ sollte sicherstellen, dass jede Konfiguration von Kalk, also Calciumcarbonat (Kalksteinmehl), Calciumoxid (Weißfeinkalk) und Calciumhydroxid (Weißkalkhydrat) unter die Bestimmung des Patentes fällt.

.....usw.

5. Marktsituation in Deutschland

Die Marktsituation in Deutschland ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungen für Mischprodukte in verschiedenen Bereichen.

Eine Betrachtung des Marktpotentials ist jedoch nicht möglich, ohne die Anwendungen von Kalk pur, d. h. nicht in Mischprodukten eingesetzter Kalk, im gleichen Marktsegment zu berücksichtigen. Einerseits werden in vielen Anlagen in einem Teil der Rauch-gasreinigung Mischprodukte eingesetzt (Sorptionsfilter, Polzeifilter), andererseits in der gleichen Anlage in einem anderen Anlagenteil Kalk pur (Nasswäscher).

Im Zuge von Rationalisierungen wird vom Einkäufer der jeweiligen Betriebsmittel in den Anlagen nach Paketlösungen verlangt, d. h. das Abdecken aller Bedarfsstellen von möglichst nur einem Lieferanten. Deshalb ist es naheliegend für einen Mischadsorbensproduzenten auch Kalk anzubieten. Für den reinen Kalkanbieter ist es genauso notwendig, Mischprodukte mit in das Programm auszunehmen.

In vielen Fällen werden heute bei Neuplanungen und Neubau von Rauchgasreinigungsanlagen getrennte Dosiereinrichtungen für die unterschiedlichen Absorbentien und Adsorbentien vorgesehen. Hintergrund für diese Entscheidung ist die Überlegung, eine Rauchgasreinigungsanlage mehr flexibel zu betreiben. Das heißt, bei Bedarf wird Aktivkohle dosiert, mal mehr und mal weniger. Damit kann besser auf die jeweilige Abgassituation eingegangen werden und sparsam mit dem teuren Adsorbens Aktivkohle umgegangen werden. Bei Einsatz eines Mischproduktes ist erst mit der nächsten Lieferung eine Umstellung der Zusammensetzung möglich und wird dann evtl. schon gar nicht mehr gebraucht.

Natürlich stehen dieser Variante auch höhere Investitionskosten für zwei oder mehr Dosiereinrichtungen gegenüber. Auch die erhöhte Gefahr eines evtl. Glimmbrandes bei der Lagerung, Förderung und Dosierung von reiner Aktivkohle steht den vermeintlichen Vorteilen einer getrennten Dosierung gegenüber.

Ein weiterer Nachteil der getrennten Dosierung ist, dass die geringen Mengen Aktivkohle, wie sie in Mischprodukten realisiert werden kann (bis zu 1%), mit der am Markt angebotenen Dosiertechnik gar nicht erreicht werden kann und somit bei der Dosierung der Aktivkohle ständig überdosiert wird.

Bei jeder Neuplanung muss deshalb eine genaue Gegenüberstellung von Investitions- und Betriebskosten erfolgen.

Nur der Anbieter von Lösungen für komplexe Anforderungen wird in Zukunft eine echte Marktchance haben.

Die folgende Tabelle gibt einen Gesamtüberblick über die im Jahre 2004 bestehenden Marktpotentiale für die wichtigsten Anwendungsbereiche.

| Anlagenart | Kalk t/a | Mischadsorbentien t/a |
|--------------------------------|---------------|--------------------------|
| Müllverbrennungsanlagen | 56.100 | 36.300 |
| Sondermüllverbrennungsanlagen | 900 | 3.350 |
| Klärschlammverbrennungsanlagen | 3.000 | 1.960 |
| Biomasseverbrennungsanlagen | 10.020 | 8.900 |
| Andere thermische Prozesse | | 15.000 |
| Gesamt | 70.020 | 65.510 |
| Kalk und Mischadsorbens | | 135.530 |

Tabelle 12: **Marktpotentiale für Kalk und Mischadsorbentien**

Deutlich ist für den Bereich der Müllverbrennungsanlagen ein höherer Bedarf von Kalk gegenüber dem Bedarf an Mischadsorbentien zu verzeichnen. Grund dafür ist der hohe Anteil an Nasswäschern im Bereich der MVA's.

Der deutlich höhere Preis für die Mischprodukte lässt den Absatz von Mischprodukten trotzdem als äußerst lukrativ erscheinen.

Auch für die Biomasseverbrennungsanlagen ist der Verbrauch an Kalk höher als bei den Mischprodukten. Das liegt an dem höheren Anteil der getrennten Dosierung in diesem Bereich.

Diese zwei Bereiche sind daher auch eindeutig im Fokus der weiteren Betrachtungen

| Müllverbrennung 1 | | Kalk | MA | |
|--------------------------|------------|-------|-------|----------------------|
| Standort | Sorbentien | t/a | t/a | Technologie |
| Augsburg | WKH,T,AC | 2000 | 50 | ESP, WS,FF |
| Asdonkshof | WK, AK | 800 | | ESP, SD, ESP, WS, FB |
| Bamberg | WKH, AK | | 500 | ESP, WS,FF |
| Bielefeld | WKH, AK | | 250 | ESP, WS,FF |
| Böblingen | WKH, | 800 | | FF, WS, FB |
| Berlin | WKH, AK | | 7500 | FF |
| Bonn | M, AC | | 400 | ESP, SD, FF, WS, FF |
| Bremen | WKH, AK | 5000 | | SD, FF, SNCR, ESP |
| Bremerhaven | WKH, AK | | | ESP, WS, FF |
| Burgau | NC, AC | 1300 | | FF |
| Burgkirchen | WKH, AK | | 250 | ESP, WS, FF |
| Buschhaus | WKH, AK | 3000 | | SD, FF, WS |
| Coburg | WKH, AK | | 2000 | SD, FF, SC, ESP |
| Darmstadt | WKH, AK | 2000 | | SD, ESP, WS |
| Düsseldorf Linie 1, 2, 3 | WKH,AK, G | 3000 | 1000 | SD, ESP, FB |
| Düsseldorf Linie 4 | NC, AC | 1500 | | FF, SD; FF |
| Essen | AK | | | ESP, WS, FB, |
| Frankfurt Linie 1 und 2 | WKH, AK | 3500 | | SD, ESP,FF, FF |
| Frankfurt Neu 3 Linien | WKH, AK | | 5000 | SD; FF |
| Geiselbullach alt | WKH, AK | 1000 | | SD, FF |
| Geiselbullach neu | NC, AK | 1000 | | SD, FF |
| Göppingen | WKH, AK | | 250 | ESP, WS, FF |
| Hagen | WKH, AK | 1200 | 500 | ESP, SD, FF, WS, FF |
| Hamburg Borsigstr. | WKH, AK | 1200 | 50 | FF, WS, |
| Hamburg Rugenberger D. | T, AK, WKH | 400 | 500 | FF, WS, |
| Hamburg Stellingr Moor | WKH, AK | 300 | | ESP, WS, FF |
| Hameln | WKH, AC | 400 | | ESP, FF, FB |
| Hamm | WKH, AK | 2000 | 2000 | SD, FF, FF |
| Hannover, ab 2005 | WKH, AK | 600 | | SD, FF |
| Herten | WKH, AC | 1300 | | SD, ESP, WS, FB |
| Ingolstadt | WKH, T, AK | | 2000 | FF, WS, FF |
| Iserlohn | Z, AC, T | | 150 | ESP, WS, ZWS, FF |
| Kassel | WKH, AK | 1300 | | ESP, SD, FF, FB |
| Kempten | WKH, AK | | 300 | ESP, WS, FF |
| Kiel | WKH, AK | | 400 | ESP, WS, FF |
| Köln | AK | | | SD, FF, WS, FB |
| Zwischensumme 1 | | 33600 | 23100 | |

.....

6.4 Fels Werke Goslar

Die Fels Werke GmbH produziert und vertreibt hochwertige Kalkprodukte für das Bauwesen, die Eisen- und Stahlindustrie und die Landwirtschaft.

Seit 2001 gehört Fels zur Haniel Gruppe Duisburg. Mit 7 Kalkwerken in Deutschland gehört Fels zu den Marktführern bei der Kalkproduktion und deckt insbesondere den gesamten norddeutschen Raum ab.



Bild 64: Fels Werk Rübeland

Die Produktpalette teilt sich auf folgende Bereiche auf:

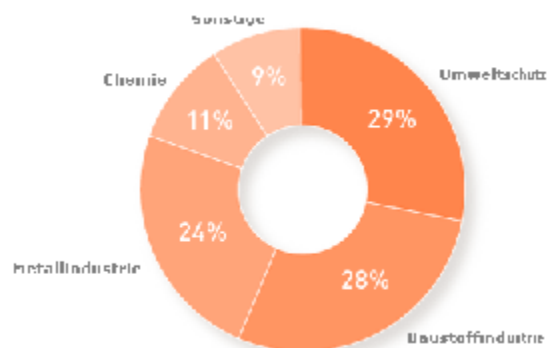


Bild 65: Produktpalette Fels Werke

Mit 29 % Umweltschutzanwendung hat dieser Bereich einen großen Stellenwert im Konzernverbund. Diese 29 % sind aber nicht auf den Absatz von Mischprodukten zurückzuführen, sondern betreffen folgende Bereiche:

- Rauchgasentschwefelung in Kraftwerken
- Trinkwasseraufbereitung
- Abwasserbehandlung
- Kalk als Neutralisation in Nasswäschern
- Bodensanierung



Bild 66: Kraftwerk und MVA Buschhaus

Fels wartete lange mit dem Start der Produktion von Mischprodukten. Man wollte den Ausgang der Patentverhandlungen abwarten, um nicht in Regressprobleme zu geraten. Ein Hauptgrund für die Aufnahme einer Mischproduktproduktion war die Nähe der Produktionsstandorte der Fels Werke zu Berlin. Fels wollte auf keinen Fall zulassen, dass Märker auch nach dem Patentverlust weiter die MVA Berlin-Ruhleben beliefert, die Müllverbrennungsanlage mit dem größten Verbrauch an Mischprodukten in Deutschland.

Es wurde versucht, mit Märker eine Einigung zu erzielen, aber nach dem Patentverlust wollte Fels von einer Einigung nichts mehr wissen und ging eigene Wege.

Hauptproblem für Fels war das Fehlen einer eigenen Mischanlage. Man suchte einen Partner, von dem man eine Mischanlage anmieten bzw. kaufen konnte. Eine Chance für Fels bestand nur in preiswerter Produktion. Die Anmietung einer Mischanlage führte dagegen zu einer Produktionskostensteigerung.

Trotzdem ging man diesen Weg und versteckte höhere Produktionskosten in einer Mischkalkulation mit anderen Produkten. Die Mischanlage eröffnete nun den Weg zur Belieferung der MVA in Berlin. Gleichzeitig war Berlin aber auch ein Problem für die Produktion, denn die Berliner Anlage führte bereits zu einer Vollausslastung der Mischanlage. Damit waren Steigerungen im Absatz nicht möglich.

Im Ergebnis machte Fels nie Werbung für die Mischprodukte, sie waren auch nicht in der offiziellen Produktpalette verzeichnet. Eigene Produktnamen wurden nicht kreiert.

Damit war und ist man beschränkt in einer extensiven Ausweitung des Marktes für Mischsorbentien.

Folgende Marktanteile sind zu verzeichnen:

| Fels | | Kalk t/a | MA t/a |
|------------|--------------------------|-------------|-----------|
| Anlagenart | Standort | | |
| MVA | Berlin | | 7500 |
| | Bremen | 5000 | |
| | Bremerhaven | | |
| | Buschhaus | 3000 | |
| | Hamburg Borsigstr. | 1200 | |
| | Hamburg Rugenberger D. | 400 | |
| | Hamburg Stellingner Moor | 300 | |
| | Kassel | 1300 | |
| | Neustadt | 300 | |
| | Offenbach | 300 | |
| SVA | Hamburg | 500 | |
| KVA | Berlin-Ruhleben | 1200 | |
| BVA | Beeskow | 150 | |
| | Berlin Neukölln | 300 | |
| | Eisenberg | 300 | |
| | Emden | 400 | |
| | Fürstenwalde | 120 | |
| | Hamburg | 400 | |
| | Hameln | 400 | |
| | Ilmenau | 300 | |
| | Königs Wusterhausen | 600 | |
| | Papenburg | 400 | |
| | Rothenburg | 350 | |
| | Wismar | 300 | |
| Zolling | 400 | | |
| | Gesamt | 17920 | 7500 |

Tabelle 27: Lieferungen Fels

.....USW.



6.5.4 Solvay AG Rheinberg

Solvay ist einer der größten Chemiekonzerne der Welt produziert seit langer Zeit Natriumbicarbonat. Aus der Beschäftigung mit dem Thema Rauchgasreinigung entstand ein neues Verfahren zur Abgasreinigung .



Bild 77: Solvay Werk Rheinberg

.....usw.

8.3 Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG (CSC) Vettweiß

Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG aus Vettweiß (CSC) ist ein neuer Anbieter (gegründet 2002) von Aktivkohle und Aktivkoks.

.....usw.

Fazit CSC:

CSC versucht als Neueinsteiger im Markt der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien Marktanteile zu erringen. Das kann nur über einen Verdrängungswettbewerb erfolgen und wird insbesondere die Anwendungen von HOK betreffen.

Ein Weg, der von CSC betrieben wird, ist es, auf Service und Know How zu setzen und neue innovative Produkte (Regenerate) am Markt zu platzieren. Damit ist ein deutliches Unterscheidungsmerkmal von anderen Lieferanten gegeben. Für den Bereich der Aktivkohle hat CSC in der Kooperation mit Märker einen stabilen Absatz erreicht.

Jedoch lässt die angespannte Personalsituation und die Bindung an Märker für den Bereich der Aktivkohle keine großen Steigerungen erwarten. Für den Bereich der Aktivkokse ist mit Druck von Rheinbraun zu rechnen, de ein schnelles Wachstum verhindern werden. Zumal Importe von Rohkoks in letzter Zeit erheblich teurer geworden sind.

Der Weg über die innovativen Spezialprodukte (Regenerate) ist eine Zukunfts-richtung, um Marktanteile zu gewinnen.

.....USW.