

Technische Universität Dresden,
Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik,
Professur für Energieverfahrenstechnik
&
CheMin GmbH*
&
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.**

Weiterentwicklung der Methode der PartikelGitterNetzSonde (PGNS)
für den Einsatz im vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich bei
Abgasreinigungsverfahren - Phase II

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ: 33004/02 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann,
Dr. rer. nat. Wolfgang Spiegel*,
Dr. rer. nat. Sebastian Hammerschmidt**,
Dipl.-Ing. Martin Köhler,
Dipl.-Ing. (FH) Marie Kaiser*

August 2020

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	33004/02	Referat	24/0	Fördersumme	366.496 €
----	-----------------	---------	-------------	-------------	------------------

Antragstitel **Untersuchung von Möglichkeiten zur Weiterentwicklung der Methode der Partikelgitternetzsonde (PGNS) für den Einsatz im niedrigen Temperaturbereich bei Abgasreinigungsverfahren**

Stichworte Energie, Abgas

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
31 Monate	01.11.2017	31.05.2020	1

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	Technische Universität Dresden	Tel +49 351 463 34493
	Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik	Fax +49 351 463 37753
	Professur für Energieverfahrenstechnik	Projektleitung
	George-Bähr-Str. 3b	Prof. M. Beckmann
	01069 Dresden	Bearbeiter
		DI M. Köhler

Kooperationspartner	CheMin GmbH	Forschungsgemeinschaft Kalk & Mörtel e.V.
	Am Mittleren Moos 46A	Annastraße 67 -71
	86167 Augsburg	50968 Köln

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Charakterisierung von Partikeln in Gasströmen ist eine wichtige Aufgabe der Verfahrenstechnik. Solange die Partikel keiner Veränderung infolge von Umwelteinflüssen unterliegen, kann auf akkumulative Methoden (z.B. Partikelimpaktoren) zurückgegriffen werden. Treten jedoch eine Feuchtigkeitsaufnahme und Weiterreaktionen auf, wie z.B. bei Kalkadditiven zur Abscheidung saurer Schadgase, bedarf es einer Momentaufnahme mit anschließender Konservierung der entnommenen Partikel.

Im vorangegangenen Vorprojekt wurde durch Laboruntersuchungen die Methode der Partikelgitternetzsonde für den Einsatz zur Untersuchung sich schnell verändernder Proben weiterentwickelt bzw. um eine Konservierungs-, Probenaufbereitungs-, und Analysestrategie erweitert.

Ziel dieses Vorhabens ist es, die weiterentwickelte Methode in umfangreichen Feldtests zu validieren, ablaufende Reaktionsmechanismen aufzuklären und auf diesem Weg das Optimierungspotenzial von trockenen Rauchgasreinigungsanlagen, die häufig hinter Biomasse-Heizkraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen installiert sind, aufzuzeigen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Für die Messkampagnen konnten insgesamt vier Standorte mit unterschiedlichen Rauchgasreinigungsanlagen gewonnen werden. An diesen Standorten wurden für die Entnahme der Partikelproben Zugangsstutzen an verschiedenen Stellen der Rauchgasreinigung eingerichtet. Zusätzlich wurde an einem der Standorte ein Additiv-Silo aufgestellt, welches die Untersuchung unterschiedlicher, im IKM-Labor zuvor analysierter Kalkhydrate unter annähernd gleichen Randbedingungen ermöglichte. Die extrahierten Partikelproben wurden entsprechend der zuvor erarbeiteten Vorgehensweise konserviert. Die Analyse mit REM-EDS erfolgte weitestgehend innerhalb von sieben Tagen. In wenigen Fällen wurden Nachmessungen notwendig, die eine längere Verweilzeit zwischen Probennahme und Analysen bedingten.

Zusätzlich zu den Partikelanalysen wurden zahlreiche Reststoffproben zur Ergebnisvalidierung herangezogen. Daten aus dem Prozessleitsystem für den Zeitraum der jeweiligen Messungen dienten der weiteren Evaluierung der Ergebnisse. An einem Standort, der standardmäßig über keine Rohgasmessung verfügt, wurde ein FT-IR-Spektrometer für den Zeitraum einer Messkampagne installiert, um die Effizienz der Rauchgasreinigung zu bewerten.

Ergebnisse und Diskussion

Die Messkampagnen haben zunächst einen Unterschied hinsichtlich der Partikelmorphologie zwischen trockenen und quasi-trockenen Rauchgasreinigungsanlagen aufgezeigt. Konnten in quasi-trockenen Anlagen Schnittbilder der Partikel erzeugt werden, bei denen sich Reaktionsfronten zeigten, waren die Partikel bei trockenen Anlagen mit Partikelgrößen z.T. deutlich unter $5\ \mu\text{m}$ für eine Anfertigung von Schnittbildern zu klein. Um den Reaktionsfortschritt, auch hinsichtlich der gebildeten Produktspezies, beurteilen zu können, wurde die Messdatenverarbeitung angepasst. Die nun aus den Analysen abgeleiteten Hauptkomponentendiagramme ermöglichen durch einen Vergleich zu den Stöchiometrielinien der Reaktionsprodukte eine Aussage über die gebildete Reaktionspezies. Aus dem Verhältnis der korrigierten Massenanteile von Calcium und Chlor in den Messpunkten lässt sich darüber hinaus der Additiv-Umsatz ableiten.

Mit Blick auf die Ergebnisse der Messkampagnen kann zunächst festgehalten werden, dass $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ ein Zwischenprodukt darstellt und bei ausreichender Verweilzeit der Additive in der Rauchgasreinigung zu CaCl_2 weiterreagiert. Das Verhältnis von rezirkulierten und frischem Additiv stellt somit den wichtigsten Optimierungsparameter zur Steigerung der Effizienz der Anlagen dar. Kombiniert durch die richtige Rauchgaskonditionierung (Temperatur, Feuchte) sind hohe Additiv-Umsätze möglich. In einigen Messpunkten zeigte sich eine nahe-stöchiometrische Einbindung von Chlor. Als Randbedingung gilt es dabei eventuell auftretende Konzentrationsspitzen im Rohgas und die Förderfähigkeit des teilweise reagierten Additivs und des Reststoffes zu beachten.

In der vergleichenden Untersuchung an einem Standort kamen Additive zum Einsatz, die sich in ihren charakteristischen Eigenschaften, wie der spezifischer Oberfläche oder der Reinheit, zum Teil sehr ähnelten. Dennoch konnten Unterschiede hinsichtlich der Effizienz bei der Abscheidung von HCl und SO_2 nachgewiesen werden. Die Partikelanalysen haben gezeigt, dass bei den Additiven mit geringerer Effizienz die Einbindung von Chlor sowie Schwefel und damit auch der Additiv-Umsatz deutlich weniger fortgeschritten war, obwohl die zulässigen Grenzwerte im Reingas nicht mehr eingehalten werden konnten. Ein möglicher Grund für diese Unterschiede könnte in der Partikelgrößenverteilung der Additive liegen.

Bei den in der trockenen Rauchgasreinigung üblichen Temperaturen von $140\ \text{°C}$ findet eine bevorzugte Abscheidung von HCl gegenüber SO_2 an dem als Additiv eingesetztem Kalkhydrat statt. Wird das Kalkhydrat direkt in den Feuerraum eingedüst, findet eine Dehydroxilierung statt, sodass Calciumoxid als Reaktand für die Schadstoffabscheidung vorliegt. Als Folge findet eine dem HCl bevorzugte Abscheidung von SO_2 statt.

Direkte spezierende Analyseverfahren, wie die Röntgendiffraktometrie, haben zu keiner weiteren Aufklärung der Reaktionsabläufe beitragen können. Durch die Vielzahl an Verbindungen in den Proben ist eine Zuordnung der charakteristischen Peaks extrem schwierig. Die notwendige Analysezeit ist für die Untersuchung konservierter Proben darüber hinaus als kritisch zu bewerten. Erste Untersuchungen zur Eignung der Raman-Spektrometrie haben gezeigt, dass dieses Analyseverfahren Potenzial zur weiteren Verbesserung der Methodik haben kann.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Projektes sind Bestandteil verschiedener Konferenzbeiträge:

- ProcessNet-Fachgruppentagung Gasreinigung, 19./20.02.2018, Erlangen
- VGB Flue Gas Cleaning, 16./17.05.2018, Hamburg
- VGB Thermische Abfallverwertung und Wirbelschichtfeuerung, 13./14.03.2019, Hamburg
- VGB Flue Gas Cleaning, 30.09./01.10.2020, Dresden
- 52. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, 06./07.10.2020, Dresden

Darüber hinaus wurden die Ergebnisse als Fachzeitschriftenbeitrag veröffentlicht:

- Köhler, M.; Ohle, A.; Bernhardt, D.; Gebauer, K.; Beckmann, M.; Kaiser M.; Spiegel, W.: Survey on Methodes for Analysis and Conservation of Hydrated Lime Particles Sampled in Flue Gas Cleaning Systems. In: Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 14854-14860.

Fazit

Mit den im Projekt erzielten Ergebnissen ist der Einsatz der Methode der Partikelgitternetzsonde im Bereich von Rauchgasreinigungsanlagen validiert worden. Die Ergebnisse zeigen in Abhängigkeit der konkreten Anlage ein erhebliches Optimierungspotenzial hinsichtlich der Ausnutzung der eingesetzten Additive und damit ein Umweltentlastungspotenzial durch Einsparungen bei der Additiv-Herstellung und Additiv-Entsorgung. Mit der Partikelgitternetzsonde steht nun ein Werkzeug zur Verfügung, mit welchem beispielsweise die Rolle von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ bei der Abscheidung von SO_2 näher untersucht werden kann. Vor diesem Hintergrund gilt es die Tauglichkeit der Raman-Spektroskopie als Analysenverfahren zu evaluieren.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	ii
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vi
1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung	2
2.1 Vorbemerkung	2
2.2 Ausgangssituation	2
2.3 Zielsetzung	7
2.4 Aufgabenstellung	7
3 Hauptteil	8
3.1 Auswertung der REM-EDS-Analyse	8
3.2 Anlagenübersicht & Messplan	12
3.3 Thermische Abfallbehandlung mit quasi-trockener Rauchgasreinigung (Anlage 1)	13
3.4 Biomasse-Heizkraftwerk mit trockener Rauchgasreinigung (Anlage 2)	16
3.4.1 Reaktionsverlauf im Flugstromreaktor	17
3.4.2 Bilanzierende Untersuchung des am Kraftwerk standardmäßig eingesetzten Kalkhydrates	18
3.4.3 Vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate	24
3.4.4 Reingasseitige Messungen mit der erweiterten Sonde	29
3.5 Ersatzbrennstoff-Heizkraftwerk mit mehrstufiger trockener Rauchgasreinigung (Anlage 3)	32
3.6 Thermische Abfallbehandlung mit quasi-trockener und trockener Rauchgasreinigung (Anlage 4)	39
3.7 Abbildung von Optimierungsmaßnahmen mit der entwickelten Methodik	44
3.8 Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse aus den Messreihen	46
4 Fazit	48
Literatur	I

Nomenklatur

Chemische Formeln

Symbol	Bezeichnung
Al	Aluminium
Ba	Barium
Ca	Calcium
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
Ca(OH)Cl	Calciumchloridhydroxid
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	Calciumchlorid-Dihydrat
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid
CaSO ₃	Calciumsufit
CaSO ₃ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Calciumsufit-Hemihydrat
Cl	Chlor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Fe	Eisen
H ₂ O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
K	Kalium
Me _x Cl ₂	Metallchlorid (Me=K,Na,...)
Me _x SO ₄	Metallsulfat (Me=K,Na,...)
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Na	Natrium
NH ₃	Ammoniak
Ni	Nickel
NO _x	Stickoxid
O ₂	Sauerstoff
P	Phosphor
S	Schwefel
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
Sn	Zinn
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
Ti	Titan
Zn	Zink

Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BET	spezifische Oberfläche nach Brunnauer, Emmet. Teller
BSE	Backscattered Electrons (infolge elastischer Streuung während der EDS-Analyse zurückgeworfene Primärelektroden, die zur Abgrenzung von Feststoffen innerhalb einer Probe herangezogen werden können)
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FT	Fourier Transformation
ICP-OES	Induktiv-gekoppelte Plasma Emissionsspektrometrie
IR	Infrarot
PGNS	Partikelgitternetzsonde
PGV	Partikelgrößenverteilung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SNCR	Selektive nicht katalytische Reduktion
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRD	Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
2θ	doppelter Einfallswinkel	°
d_{ij}	Kenngröße der PGV	m
t_θ	Zeit pro Winkelschritt	s

Abbildungsverzeichnis

3.1	Belegtes Gitternetz als Beispiel zur Beschreibung der Vorgehensweise bei der Messdatenverarbeitung	8
3.2	Elementarverteilung als Beispiel zur Beschreibung der Vorgehensweise bei der Messdatenverarbeitung	11
3.3	Hauptkomponentendiagramme zur Erläuterung der Vorgehensweise bei der Messdatenauswertung	11
3.4	Beispiel für eine Röntgendiffraktometrische Analyse von Rauchgasreinigungsprodukten .	12
3.5	Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung (Anlage 1)	13
3.6	REM-Aufnahmen des Additivs an Messstelle 1 (Anlage 1)	14
3.7	Element-Maps der REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.6	14
3.8	Hauptkomponentendiagramme (Anlage 1)	15
3.9	Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung (Anlage 2)	16
3.10	REM-Aufnahmen der beladenen Gitternetze aus dem Flugstromreaktor (Anlage 2)	17
3.11	Elementarverteilung der Additivpartikel an unterschiedlichen Positionen im Flugstromreaktor (Anlage 2)	18
3.12	Hauptkomponentendiagramm für drei Messstellen entlang des Flugstromreaktors (Anlage 2)	18
3.13	Ergebnis der Messung der Konzentration verschiedener Gase im Roh- und Reingas zur Prozess-Bilanzierung (Anlage 2)	20
3.14	Verlauf der während der Bilanzierung eingesetzten Massenströme (Anlage 2)	21
3.15	REM-Aufnahmen extrahierter Partikel während bilanzierenden Untersuchung (Anlage 2)	21
3.16	Partikelgrößenverteilung von Rezirkulat und Reststoff (Anlage 2)	22
3.17	Hauptkomponentendiagramme während der bilanzierenden Untersuchung der Rauchgasreinigung (Anlage 2)	23
3.18	Diffraktogramm des Sorbens (Anlage 2)	24
3.19	Diffraktogramm des Reststoffs (Anlage 2)	24
3.20	Verlauf der Reingaskonzentrationen und Additiv-Dosierung (Anlage 2)	25
3.21	Hauptkomponentendiagramme für die vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate (Anlage 2)	26
3.22	Ca-Cl-Verteilungsdiagramm für die vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate (Anlage 2)	28
3.23	Ca-S-Verteilungsdiagramm für die vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate (Anlage 2)	29
3.24	Messwerte der gekühlten Partikelgitternetzsonde	30
3.25	REM-EDS-Analyse der mittels gekühlter Partikelgitternetzsonde extrahierter Partikel des Rauchgases im Kamin (Anlage 2)	31
3.26	EDS-Spektrum der mittels gekühlter Partikelgitternetzsonde extrahierter Partikel des Rauchgases im Kamin (Anlage 2)	31
3.27	Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung (Anlage 3)	32
3.28	Gasmesswerte (Anlage 3)	33
3.29	Fotografie der beladenen Sonde und REM-Aufnahme der extrahierten Partikel an der Messstelle 1 (Anlage 3)	34

3.30	Fotografie der beladenen Sonde und verschiedene REM-Aufnahmen der extrahierten Partikeln an der Messstelle 2 (Anlage 3)	35
3.31	Element-Maps ausgewählter REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.30	35
3.32	Fotografie der beladenen Sonde und verschiedene REM-Aufnahmen der extrahierten Partikeln an der Messstelle 5 (Anlage 3)	36
3.33	Element-Maps ausgewählter REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.32	36
3.34	Hauptkomponentendiagramme (Anlage 3)	37
3.35	Verteilungsdiagramme (Anlage 3)	38
3.36	Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung (Anlage 4)	40
3.37	REM-Aufnahmen der extrahierten Partikel (Anlage 4)	42
3.38	Hauptkomponentendiagramme (Anlage 4)	42
3.39	Verteilungsdiagramme (Anlage 4)	43
3.40	Diffraktogramm des Filterabwurfs (Anlage 4)	44
3.41	Hauptkomponentendiagramme zur Bewertung von Optimierungsmaßnahmen in Rauchgasreinigungsanlagen	45

Tabellenverzeichnis

3.1	Beispielhafte Elementarverteilung einer EDS-Analyse und dessen Korrektur	9
3.2	Faktoren für die Korrektur der detektierten Anteile von Chlor und Schwefel für die herangezogenen NebenkompONENTEN	10
3.3	Übersicht der in den Messreihen untersuchten Anlagen	12
3.4	Messplan	13
3.5	Füllstandsfaktor	19
3.6	Parameter des eingesetzten Kalkhydrats, Rezirkulats und Reststoffs	22
3.7	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse mit errechnetem Calcium-Chlor-Verhältnis und dem Vergleich zu dem gemittelten Werten aus den PGNS-Analysen (Anlage 2)	25
3.8	Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften der Kalkhydrate (Anlage 2)	27
3.9	normierte Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Kalkhydrate (Anlage 2)	27

1 Zusammenfassung

Gas-Feststoff-Reaktionen in Form von Partikel gebundenen Reaktionsmechanismen spielen in einer Vielzahl verfahrenstechnischer Prozesse eine entscheidende Rolle. Die Charakterisierung der Partikel zur Prozessbewertung geht dabei je nach Anwendungsfall mit großen Herausforderungen hinsichtlich der Partikelentnahme, -konservierung und -analyse einher. Vor dem Hintergrund sich schnell umwandelnder Reaktionsspezies in Proben der konditionierten Trockensorption als Rauchgasreinigungsverfahren hinter kleinen und mittleren Feuerungsanlage wurde in der ersten Projektphase die Methode der Partikelgitternetzsonde (PGNS) als potenzielles Analyseverfahren bewertet und weiterentwickelt. Gängige Entnahmemethoden, wie Filterkartuschen oder Impaktoren, sind unabhängig von der anschließenden Konservierung und Analyse hier nicht geeignet, da es zu Umwandlungsreaktionen während der Akkumulationszeit kommt.

Die hier beschriebene zweite Projektphase hat erstens zum Ziel, die Eignung der Methode in zahlreichen Messkampagnen an industriellen Anlagen zu evaluieren. Zweitens soll eine umfassende Bewertung der Rauchgasreinigungsanlage unter zur Hilfenahme der PGNS inklusive der Aufklärung der ablaufenden Reaktionspfade während der Chloreinbindung erfolgen, um letztlich deren Nutzen bei der Begutachtung von Optimierungsmaßnahmen aufzuzeigen.

Die PGNS hat ihre Tauglichkeit in allen Anlagen bewiesen. Unabhängig von der konkreten Rauchgastemperatur, der Menge und Art des Additivs oder Bauart des Reaktors konnten Partikel extrahiert und analysiert werden. Dabei zeigten sich in den REM-Aufnahmen über weite Bereiche sehr kleine Partikel, deren Auflösung mit der EDS-Messung nicht möglich war. Eine Auswertestrategie wurde entwickelt, um über Hauptkomponentendiagramme dennoch die Bildung verschiedener Reaktionsspezies zu bewerten.

$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ stellte sich bei Anlagen mit sehr hoher Additiv-Verweilzeit als die wahrscheinlichste Reaktionsspezies heraus, während sich Ca(OH)Cl nur bei teilweise rezirkuliertem Additiv oder in Anlage mit geringem Rezirkulat-Frischadditiv-Verhältnis zeigt. Durch die geringe Partikelgröße kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass sich das Edukt Ca(OH)_2 und das Produkt $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei gleichzeitiger Detektion als Ca(OH)Cl zeigen. Wird hingegen $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ detektiert, erfolgt eine eindeutige Zuordnung unter zur Hilfenahme des binären Calcium-Schwefel-Komponentendiagramms.

Während die Abscheidung von HCl bei den in der konditionierten Trockensorption üblichen 140°C unmittelbar bevorzugt abläuft, erfolgt die bevorzugte Reaktion mit SO_2 zeitverzögert. Die Rolle des Zwischenproduktes Ca(OH)Cl sollte dabei zukünftig genauer untersucht werden. Mit der PGNS steht dafür jetzt ein Werkzeug zur Verfügung. Vor diesem Hintergrund gilt es die Kombination aus PGNS zur Probenahme und anschließender Partikelkonservierung mit der Raman-Spektroskopie zu untersuchen. Letztere verbindet bei der Analyse die Vorteile von Röntgendiffraktometrie und EDS-Analyse durch direkte speziierende Messung bei sehr kurzen Analysenzeiten.

Ein Vergleich der Anlagen untereinander gelingt nur unter zur Hilfenahme umfangreicher zusätzlicher Gasmesstechnik, da die Rohgaskonzentration von HCl und SO_2 sowie die Rauchgasfeuchte einen entscheidenden Einfluss auf den Additiv-Umsatz haben können. Eine Bewertung von Optimierungsmaßnahmen zur Steigerung des Additiv-Umsatzes einer konkreten Anlage ist dagegen möglich und kann wichtige Erkenntnisse zur Effektivität dieser Maßnahmen liefern. Im Gegensatz zu den bisherigen Additiv-Bewertungsmethoden gelingt ein direkter und nahezu unverfälschter Blick in den Prozess, der entscheidende Vorteile zum Beispiel bei der Validierung von Prozessmodellen hat.

2 Einleitung

2.1 Vorbemerkung

Neben der Veröffentlichung der Ergebnisse als Fachzeitschriftenbeitrag [Köhler et al. 2018], wurden die Inhalte dieses Projektes teilweise als ingenieurwissenschaftliche Arbeit in Form einer Dissertation verarbeitet. Einige der hier dargestellten Abbildungen und Schemata sind daher auch bei [Köhler 2021] zu finden.

2.2 Ausgangssituation

Wie in der ersten Projektphase steht die Untersuchung von Gas-Feststoff-Reaktionen am Beispiel der Chloreinbindung während der konditionierten Trockensorption im Vordergrund der folgenden Ausführungen. Neben den im Abschlussbericht des Vorprojektes aufgeführten Hauptreaktionen, wird im Folgenden ein Überblick über weitere in der Literatur beschriebene Reaktionen, auch mit anderen Rauchgaskomponenten gegeben, welche die Chloreinbindung beeinflussen können [Beckmann et al. 2017]. Die sorptive Abscheidung der sauren Gaskomponenten erfolgt nicht selektiv, daher werden alle Komponenten parallel, jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit gebunden. Hinsichtlich der Reaktivität gilt bei der Verwendung von Kalkhydrat als Additiv bei einer Reaktionstemperatur von üblicherweise 140 °C allgemein der folgende Zusammenhang:



Eine Vielzahl an Autoren untersuchte die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Kalkhydrat unter definierten Bedingungen. So haben Weinell et al. Untersuchungen zur Bindungskapazität von Kalkhydrat im Temperaturbereich von 50 °C bis 1000 °C und in Anwesenheit von Wasserdampf durchgeführt und sowohl im hohen als auch im niedrigen Temperaturbereich die Entstehung von Calciumchlorid entdeckt. Sie erklären jedoch, dass Calciumhydroxid bei höheren Temperaturen zerfällt und über die Bildung von Calciumoxid zum genannten Reaktionsprodukt reagiert [Weinell et al. 1992].



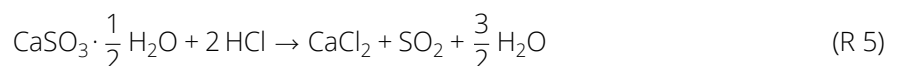
Karlsson et al. führten kinetische Untersuchungen mit synthetischem Rauchgas in einem Festbettreaktor im Temperaturbereich von 150 °C bis 400 °C durch. Für die Untersuchungen gingen sie von einer Reaktion der beiden diskutierten Ausgangsstoffe zu Calciumchlorid-Dihydrat aus [Karlsson et al. 1981]. Sowohl Jozewicz und Gullett als auch Allal et al. gewannen die Reaktionsprodukte Calciumchlorid-Dihydrat und Calciumchloridhydroxid über synthetische Mischungen von $\text{Ca(OH)}_2 + \text{HCl}$ beziehungsweise $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Jozewicz und Gullett führten Experimente im Temperaturbereich von 100 °C bis 600 °C durch. Sie erhielten beide Reaktionsprodukte für eine Temperatur von 500 °C und eine Reaktionszeit von 60 s. Das Calciumchloridhydroxid entdeckten sie zusätzlich bei einer Temperatur von 200 °C. Allal et al. arbeiteten bei 250 °C und 0,5 s Reaktionszeit. Sie schlussfolgerten eine Instabilität von Calciumchlorid bei Anwesenheit von Calciumhydroxid [Allal et al. 1998; Jozewicz und Gullett 1995]. Yan

2 Einleitung

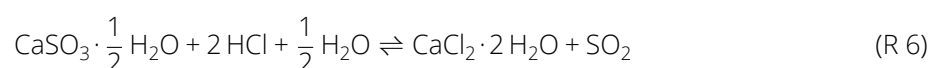
et al. untersuchten die Kinetik der Chlorwasserstoffreaktion anhand drei verschiedener Kalkhydratsorten. Bei zwei von den drei Sorten identifizierten sie Calciumchloridhydroxid als Reaktionsprodukt. Für die dritte Kalkspezies stellten sie nach einer Reaktionszeit von 70 min bzw. 140 min die Bildung von Calciumchloridhydroxid fest. Nach 800 min fanden sie Calciumchlorid vor. Sie schlussfolgerten eine bevorzugte Reaktion zu Calciumchloridhydroxid und mit fortschreitender Zeit dessen Weiterreaktion zu Calciumchlorid. Die Autoren experimentierten im Temperaturbereich von 170 °C bis 400 °C [Yan et al. 2003]. Bausach, Krammer et al. tätigten Untersuchungen in Anwesenheit von Wasserdampf und bei niedrigen Temperaturen von 120 °C. Das Ergebnis ihrer Untersuchungen zeigt die Bildung von Calciumchloridhydroxid. Die Autoren gehen jedoch davon aus, dass bei veränderten Reaktionsbedingungen die Calciumchloridbildung möglich ist [Bausach, Krammer et al. 2004]. Bodéan und Deniard beschäftigten sich mit der Charakterisierung von Rückständen der Rauchgasreinigung durch Analyse von Proben aus verschiedenen europäischen Müllverbrennungsanlagen. Sie identifizierten Calciumchloridhydroxid als hauptsächliches Produkt und konnten kein Calciumchlorid finden [Bodéan und Deniard 2003]. Die Autoren Chin et al. simulierten für ihre Untersuchungen Rauchgasbedingungen. Das bedeutet, dass das erzeugte System zusätzlich zum Chlorwasserstoff Schwefeldioxid, Kohlenstoffdioxid sowie Sauerstoff und Wasser enthielt und bei einer Temperatur von 200 °C arbeitete. In Kombination mit thermodynamischen Berechnungen im Bereich von 100 °C bis 300 °C schlussfolgerten sie sowohl die Bildung von Calciumchlorid als auch von Calciumchloridhydroxid. Dabei spezifizierten sie, dass die Bildung von Calciumchloridhydroxid solange bevorzugt abläuft, bis die Chlorwasserstoffkonzentration größer und die Kalkhydrateffizienz geringer werden [Chin et al. 2005].

Krammer et al. führten Experimente unter Bedingungen durch, wie sie auch in Rauchgasströmen von Kraftwerken zu finden sind. Hauptsächlich identifizierten sie Calciumsulfat-Hemihydrat. In Anwesenheit von Sauerstoff erhielten sie Calciumsulfat-Hemihydrat und in sehr geringen Mengen Calciumsulfat-Hemihydrat [Krammer et al. 1997]. Das Produkt Calciumsulfat-Hemihydrat bestätigten ebenfalls Rochelle et al. und Ruiz-Alsop. Doch da die letztgenannte Autorin kein Calciumsulfat als Anhydrit, Hemihydrat oder Dihydrat finden konnte, schlussfolgerte sie folgenden Mischungszustand: $(\text{CaSO}_3)_x \cdot (\text{CaSO}_4)_{x-1} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [Rochelle et al. 1990; Ruiz-Alsop 1986]. Bausach, Titus et al. untersuchten die Kinetik der Reaktion von Schwefeldioxid mit Kalkhydrat bei geringen Temperaturen (40 °C bis 80 °C) und in Anwesenheit von Wasserdampf. Sie identifizierten mittels XRD-Analyse Calciumsulfat-Hemihydrat als einziges Reaktionsprodukt. In Anwesenheit der Reaktanten von Stickstoff konnte jedoch auch Calciumsulfat-Hemihydrat und Calciumsulfat-Dihydrat entdeckt werden [Bausach, Titus et al. 2005]. Chin et al. entdeckten bei ihren Betrachtungen Calciumsulfat-Hemihydrat, bei Sauerstoffüberschuss Calciumsulfat-Dihydrat und bei trockenen Bedingungen Calciumsulfat [Chin et al. 2005].

Zusätzlich zu den Reaktionen der Schadgase mit dem Kalkhydrat können weitere Reaktionen durch die bereits gebildeten Produkte ablaufen. So halten Chin et al. fest, dass der Chlorwasserstoff mit dem bereits gebildeten Calciumcarbonat gemäß Gleichung R 4 reagieren kann. Auch legen sie eine Reaktion von Chlorwasserstoff mit Calciumsulfat-Hemihydrat nach Gleichung R 5 dar [Chin et al. 2005].

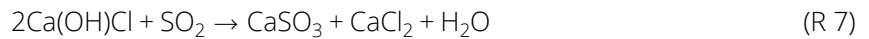


Chisholm und Rochelle, die ein System aus Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid betrachteten, identifizierten eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Calciumsulfat-Hemihydrat und Calcium-Dihydrat nach Gleichung R 6 [Chisholm und Rochelle 1999].



2 Einleitung

Karpf und Duetge geben eine Reaktion von Calciumchloridhydroxid mit Schwefeldioxid entsprechend Gleichung R 7 an. Sie erklären, dass das Calciumchloridhydroxid die höhere Reaktivität dem Schwefeldioxid und nicht dem Kalkhydrat gegenüber besitzt. Dieses Verhalten resultiert aus dem schwachen Dipolmoment des Calciumchloridhydroxids. Sie schlussfolgern außerdem die Reaktion nach Gleichung R 7, da eine Reaktion nach Gleichung R 8 bedeuten würde, dass die schwächere Säure SO_2 die stärkere Säure HCl verdrängen müsste, was unwahrscheinlich ist [Karpf und Duetge 2006].



Karlsson et al., die Kalkhydrat mit Quarzsand mischten, betrachteten bei ihren Untersuchungen nicht nur den Einfluss von Feuchte und Temperatur, sondern auch von Kohlenstoffdioxid. Sie kamen zu der Aussage, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von Wasser und/oder Kohlenstoffdioxid in das Reaktionssystem gehemmt wird und der Umsatz an Kalkhydrat sinkt. Im Besonderen soll diese Aussage für hohe Temperaturen zutreffen [Karlsson et al. 1981]. Weinell et al. haben bei der Untersuchung der Bindungskapazität Aussagen zur Partikelgröße und spezifischen Partikeloberfläche, zum Wassergehalt und zur Temperatur treffen können. Sie stellten einen zu vernachlässigenden Effekt der Partikelgröße auf den Kalkhydratumsatz fest. Partikel mit größerer Oberfläche konnten den Umsatz erhöhen. Der Effekt von Temperatur sowie der des Wassergehalt in der Gasphase war deutlich entscheidender. So war der Umsatz bei Temperaturen kleiner 150°C und 0 % Wassergehalt sehr gering. Er stieg jedoch mit zunehmendem Wassergehalt. Im Temperaturbereich von 80°C – 100°C und einem Wassergehalt von 15 % war das Kalkhydrat vollständig umgesetzt. Bei Temperaturen größer 100°C verschwand der Einfluss des Wasser zunehmend und bei Temperaturen größer 200°C wurde der Umsatz unabhängig vom Feuchtegehalt. Diesen Sachverhalt erklären die Autoren mit der Ausbildung einer gesättigten wässrigen Phase, die das Kristallgitter des Kalkhydrats aufbricht [Weinell et al. 1992]. Die experimentellen Ergebnisse von Fonseca et al. zeigen, dass die Reaktion von Chlorwasserstoff und Kalkhydrat in zwei Perioden abzulaufen scheint. In den ersten 10 s – 20 s verlief ihre Reaktion mit schneller Reaktionsgeschwindigkeit und Chlorwasserstoff wurde nahezu vollständig umgesetzt. Im Anschluss fiel die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Zeit. Die Autoren schlussfolgern die Reaktionslimitierung durch das entstehende Produkt auf den Kalkhydratpartikeln als Ursache. Dabei erklären sie, dass die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Feuchte nicht so stark ausfällt wie im trockenen Zustand. Im trockenen Zustand kam die Reaktion nach 2 min – 3 min zum Erliegen und das Kalkhydrat war zu 5 % umgesetzt. Bei geringeren Temperaturen und in Anwesenheit von Feuchtigkeit war das Sorbens nach 40 min Reaktionszeit mit 98 % nahezu vollständig umgesetzt. Der positive Feuchteeffekt ist demnach in Kombination mit den geringen Temperaturen am größten [Fonseca et al. 1998]. Yan et al. kamen mit ihren Betrachtungen zu umfangreichen Erkenntnissen, da sie eine Vielzahl an Parametern betrachteten. So beeinflussen nach ihren Aussagen die Verweilzeit hauptsächlich den Anfangsumsatz und die Temperatur sowie die Endprodukte den Endumsatz an Kalkhydrat. Ein Anstieg der Chlorwasserstoffkonzentration sowie eine Zunahme der Temperatur von 170°C auf 230°C führten zu einer Umsatzzunahme. Die Autoren merken an, dass eine Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration zur Porenverstopfung der Kalkhydratpartikel führen und somit umsatzhemmend wirken könnte. Weiterhin empfehlen sie Kalkhydratpartikel mit kleinen Partikeldurchmessern, da diese eine größere spezifische Oberfläche und somit eine höhere Reaktivität aufweisen [Yan et al. 2003]. Rice und Bond untersuchten den Einfluss verschiedener Parameter wie Temperatur, Feuchte, Verweilzeit und Gasgeschwindigkeit sowie das molare Verhältnis von Reagenz zu Schwefeldioxid auf den Schwefeldioxidumsatz. Aus den Untersuchungen geht eindeutig hervor, je höher die Feuchte und je niedriger die Temperatur umso mehr steigt der Schwefeldioxidumsatz. Dabei besitzt die Feuchte das größere Po-

tenzial den Umsatz zu erhöhen. Sie nehmen hierbei Bezug auf die Ausbildung der Hydratschicht am Partikel [Rice und Bond 1990]. Jorgensen et al. führten Untersuchungen für verschiedene Sorbenzien in einem Sandbett-Reaktor im Temperaturbereich von 54 °C bis 85 °C durch. Dabei untersuchten sie die Einflüsse der Schwefeldioxidkonzentration, der Trockengastemperatur und der relativen Feuchte. Für das Sorbens Kalkhydrat schlussfolgerten sie keinen Einfluss der Schwefeldioxidkonzentration jedoch der Feuchte. Weiterhin stellten sie einen Anstieg des Kalkhydratumsatzes mit zunehmender Feuchte und Temperatur fest [Jorgensen et al. 1987]. Krammer et al. stellten durch ihre Untersuchungen einen großen Einfluss der Feuchte auf die Reaktivität fest. Sie ermittelten, dass die Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Kohlenstoffdioxid nicht zu einem höheren Umsatz führen [Krammer et al. 1997]. Ruiz-Alsop stellte keinen Einfluss der BET-Anfangsoberfläche von Kalkhydrat auf die Reaktion fest [Ruiz-Alsop 1986]. Dahingegen konnten Moran et al. sowie Borgwardt und Bruce einen Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Reaktivität finden [Borgwardt und Bruce 1986; Moran et al. 1987]. Ortiz et al. fanden einen Abfall der spezifischen Oberfläche des Kalkhydrats und dessen Porenvolumen bei Zunahme des Umsatzes heraus [Ortiz et al. 1993]. Den größten Einfluss zeigt die Rauchgasfeuchte auf die Erhöhung des Additivumsatzes laut den Autoren Klingspor et al. sowie Rice und Bond [Klingspor et al. 1984; Rice und Bond 1990]. Bausach, Titus et al. halten fest, dass der Einfluss der Feuchte auf die Reaktion bei niedrigen Temperaturen groß ist. Die Temperatur und die Schwefeldioxidkonzentration spielen hingegen eine untergeordnete Rolle [Bausach, Titus et al. 2005].

Die Validierung dieser Reaktionsansätze anhand von Additivproben in industriellen Anlagen erfordert eine geschickte Kombination aus Partikelextraktion, Konservierung, Probenaufbereitung und -analyse. Werden Filterkatuschen oder Impaktoren genutzt, können aufgrund der vergleichsweise langen Akkumulationszeit Weiterreaktionen in den Partikel bereits während der Probenahme nicht ausgeschlossen werden. Im Vorprojekt wurde daher die Methode der Partikelgitternetzsonde herangezogen, die aufgrund der extrem kurzen Akkumulationszeit von ca. einer Sekunde in dieser Hinsicht keine Fehlerquelle ist. Die Partikelgitternetzsonde wurde zur Extraktion von Partikeln aus der Gasphase des Feuerungsraumes mit dem Ziel der Charakterisierung von Brennstoffen hinsichtlich ihres Korrosionspotenzials entwickelt. Die dabei ablaufenden Mechanismen stoppen abrupt infolge des hohen Temperaturgradienten zwischen Feuerraum und Umgebung. Bei Partikelproben aus Rauchgasreinigungsanlagen ist dies nicht der Fall. Folglich wurde die Methode um eine geeignete Konservierungsmethode erweitert, die wiederum neue Anforderungen an die Analyse und Messdatenauswertung stellte. Im Vorprojekt wurden dabei bereits verschiedene Analyseverfahren diskutiert [Beckmann et al. 2017]:

- Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) stellte sich als ungeeignet für die spezierende Untersuchung von Rauchgasreinigungsprodukten heraus, da die systemimmanente Temperaturerhöhung zu Beginn der Messung bereits zu signifikanten Umwandlungsreaktionen führte.
- Die Röntgendiffraktometrische Analyse (XRD) ermöglicht zwar die Identifikation verschiedener notwendigerweise kristalliner Spezies in einer Feststoffmischung, erfordert aber auch eine vergleichsweise hohe Analysezeit und Probenmenge. Unter Verwendung eines Probenträgers mit Luftschutzkappe, kann sie für die Analyse von Reststoffen, z.B. aus dem Produktsilo herangezogen werden, da diese ohnehin in einem nicht quantifizierbaren Zeitraum Weiterreaktionen ausgesetzt waren. Für die Analyse direkt aus dem Rauchgaskanal entnommener Probenproben ist diese Analysemethode hingegen ebenso ungeeignet.
- Die Methode der Partikelgitternetzsonde geht gewöhnlich mit kombinierter Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDS) einher. Damit werden Informationen über die Partikelgröße, die Partikelmorphologie und die elementare Zusammensetzung gewonnen. Anhand dieser wurde im Vorprojekt bereits korrigierte Massenanteil-Verhältnisse von

2 Einleitung

Calcium, Chlor und Schwefel bestimmt, die charakteristisch für bestimmte Produktspezies sind und damit eine Aussage über deren Bildungswahrscheinlichkeit liefern.

Weitere Analysemethoden, die in der Literatur für Feststoffproben häufig herangezogen werden, sind im Folgenden kurz beschrieben.

- Nass-chemische Analysen gehören zu den Standardanalysen von Rauchgasreinigungsprodukten. Dabei wird die elementare Zusammensetzung bestimmt, die normgemäß zu definierten Verbindungen (CaO, SiO₂ usw.) zusammengerechnet werden. Häufig werden darüber hinaus auch Größen wie der Ca(OH)₂-Anteil, der Kristallwasseranteil oder Glühverlust bestimmt. Auch die spezifische Oberfläche nach DIN 66132 ist ein häufig analysierter Parameter. Die Probe wird dabei zerstört. Die Werte liefern zwar Anhaltspunkte, die für den Vergleich verschiedener Proben herangezogen werden können, eine Aussage über die in den Proben tatsächlich enthaltenen Verbindungen ist aber nicht möglich.
- Induktiv-gekoppelte Plasma Emissionsspektrometrie (ICP-OES) gehört zu den etablierten Analysemethoden zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Proben aller Aggregatzustände. Grundlage ist die Anregung der optischen Emission der zu analysierenden Elemente durch ein ca. 10000 K heißes Argon-Plasma. Die Elemente senden als Folge charakteristische elektromagnetische Strahlung aus, die durch einen Detektor erfasst und den Elementen zugeordnet werden können. Feste Proben werden im Vorfeld zumeist zerkleinert, damit sie als Aerosol dem Plasma zugeführt werden können [Nölte 2002]. Da es sich um eine zerstörende Analyse handelt, die keine Information über die Morphologie oder das Vorhandensein von Produktspezies liefert, wird die Methode hier nicht herangezogen.
- Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) beruht auf der Schwächung der Intensität einer Lichtquelle infolge der Absorption an einzelnen Atomen in einer Atomwolke. Die Schwächung wird in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt. Je höher die Konzentration des zu analysierenden Elements in der Probe, desto höher die Schwächung der Intensität. Die Proben müssen in einer Atomisierungseinheit in einzelne Atome überführt werden. Hierzu wird eine Flamme oder wie bei ICP-OES ein Plasma herangezogen. AAS ermöglicht häufig nur die Analyse eines bestimmten Elementes, da die Messgeräte auf dieses bestimmte Element kalibriert sind. Mit Blick auf die spezifizierende Untersuchung von Rauchgasreinigungsprodukten gelten die gleichen Randbedingungen wie bei ICP-OES, sodass auch diese Analysemethode hier nicht verwendet wird.
- Raman-Spektroskopie liefert wie die Röntgendiffraktometrie nicht die elementare Zusammensetzung, sondern ermöglicht eine qualitative und quantitative Aussage über Verbindungen, die sich in der Probe befinden. Bei der Raman-Spektroskopie wird die feste, pulverige, flüssige oder gasförmige Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Das gestreute Licht zeigt neben der für eine Verbindung charakteristische Frequenz (Rayleigh-Streuung) auch Phasenverschiebungen infolge von Rotations-, Schwingungs-, Phonon- oder Spin-Flip-Prozessen, die in Summe wiederum charakteristisch für eine Verbindung sind [Leipertz 1981]. Voraussetzung ist dabei, dass sich die Polarisierbarkeit der Moleküle bei diesen Prozessen ändert. In der Literatur sind verschiedene Untersuchungen mit Raman-Spektroskopie für relevante Verbindungen zu finden [Baumgartner und Bakker 2010; Prieto-Taboada et al. 2014; Schmid und Dariz 2014]. Bei komplexen Stoffgemischen gelten die gleichen Randbedingungen, wie bei der Röntgendiffraktometrie. Überlagern sich die Einzelspektren wird eine gezielte Detektion bestimmter Produktspezies schwierig. Nichtsdestotrotz ist die Raman-Spektroskopie, aufgrund der im Vergleich zur Röntgendiffraktometrie bei optimiertem Aufbau sehr kurzen Analysezeit, eine vielversprechende Analysemethode, die in weiterführenden Arbeiten näher untersucht werden sollte.

2.3 Zielsetzung

Die Zielsetzung ergibt sich direkt aus den Ergebnissen des Vorprojekts. Zunächst muss sich die Methode der Partikelgitternetzsonde, die bereits um eine Konservierungsstrategie erweitert wurde, in der Praxis beweisen (1. Ziel). Etwaige Adaption der Methodik bei der Probenaufbereitung und Analyse sind in Abhängigkeit der erzielten Ergebnisse vorzunehmen (2. Ziel). Die Beschreibung der Rauchgasreinigungsanlagen vor dem Hintergrund der ablaufenden Reaktionen während der Chloreinbindung anhand der extrahierten Partikel wird dann möglich, sodass der Effekt von Optimierungsmaßnahmen auch auf Partikelebene abgebildet werden kann. Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf andere Rauchgasreinigung offenbart hier das Umweltentlastungspotenzial durch die mögliche Einsparung an Additiven und zu entsorgenden Reststoffen (3. Ziel).

2.4 Aufgabenstellung

Die Teilaufgabenstellungen sind daher wie folgt definiert:

1. Anhand von detaillierten Untersuchungen des Spektrums an zur Verfügung stehenden Kalkhydraten wird die Basis für deren Einsatz in den Messreihen an industriellen Anlagen geschaffen.
2. Die Messreihen selbst sollen zunächst der Validierung der entwickelten Methodik aus Probenahme, -konservierung und -analyse dienen. Anschließend wird eine Bewertung des Nutzungsgrades der Additive möglich sein und damit auch die Evaluierung von Optimierungsmaßnahmen.
3. Die zusätzliche Bulk-Analyse und Röntgendiffraktometrische Analyse von Reststoffen soll Informationen über den Hydratisierungsgrad und die Hauptreaktionsspezies liefern und damit den Einfluss veränderter Rauchgasbedingungen abbilden.

Die Arbeiten innerhalb dieser Teilaufgaben lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- A Anhand einer erweiterten Literaturrecherche sind zunächst weitere die Chloreinbindung beeinflussende Teilreaktionen auch anderer Rauchgaskomponenten zu erarbeiten.
- B Bewertung von Analysemethoden zur speziierenden Analyse von Rauchgasreinigungsprodukte ohne signifikante Verfälschung der Proben
- C Evaluierung der Methode der Partikelgitternetzsonde durch Messreihen an industriellen Anlagen
 - C1 Im Mittelpunkt stehen zunächst umfangreiche Messkampagnen unter Variation des konkreten Anlagenaufbaus, der Brennstoffe und damit auch der Rohgasfrachten sowie der eingesetzten Additive.
 - C2 Aus diesen Messreihen heraus werden über die Methode quantifizierbare Vergleichsparameter abgeleitet, die in jedem Fall den Vergleich verschiedener Zustände in einer Anlage und im günstigen Fall auch eine Vergleich verschiedener Anlagen ermöglichen.
- D Bewertung der Additivausnutzung der verschiedenen Anlagen und Aufzeigen möglicher Optimierungspotenziale
- E Zur Unterstützung und Validierung der Ergebnisse sind speziierende Analysen von Reststoffen und weiteren Teilströmen anzufertigen. Hierbei ist die Röntgendiffraktometrie vorzuziehen.

3 Hauptteil

3.1 Auswertung der REM-EDS-Analyse

Der Einsatz der Partikelgitternetzsonde im Bereich von Abgasreinigungsanlagen, insbesondere bei trockenen und quasi-trockenen Verfahren, bringt neue Herausforderungen für die anschließende Analytik mit sich. Die Partikelfracht ist durch das eingedüste Additiv sehr hoch. Auch bei einer extrem kurzen Akkumulationszeit von einer Sekunde, wird sich auf dem Gitternetz häufig mehr als eine Partikellage bilden. Darüber hinaus zeigen die eingedüsten Additivpartikel in der Regel eine breitere Partikelgrößenverteilung als zum Beispiel Flugaschepartikel, sodass sich auf den Gitternetzen immer ein Konglomerat aus sehr kleinen und vergleichsweise großen Partikeln ablagern wird. Kleinere Partikel impaktieren dabei unter Umständen in die Oberfläche größerer Partikel, sodass deren Identifikation auf dem REM-Bild äußerst schwierig wird. Neben den Additivpartikeln verbleiben die Flugaschepartikel im Rauchgas. In den wenigsten Fällen werden diese in Müllheiz-, EBS- oder Biomassekraftwerken im Vorfeld durch einen Filter oder Wäscher separat abgeschieden. Ein Aerozyklon kann der Additivdosierung zwar vorgeschaltet sein, jedoch passieren die kleinsten Partikel diesen und gelangen in den Bereich der Rauchgasreinigung, in der die Abscheidung der saureren Gase stattfindet. Eine optische Abgrenzung der Additivpartikel wird so zusätzlich erschwert. Ist eine Unterscheidung von Additiv- und Flugaschepartikel allein aufgrund der Partikelmorphologie daher nicht möglich, kann die mittels REM-EDS an den jeweiligen Messpunkten bestimmte elementare Zusammensetzung für eine Unterscheidung genutzt werden. Dies geschieht mit dem Wissen, dass eine Bildung von Mischalkali-Salzen bei den in Abgasreinigungsanlagen typischerweise herrschenden Temperaturen von unter 170 °C aus thermodynamischer Sicht unwahrscheinlich ist [Robelin und Chartrand 2011]. Es kann bei Additivpartikeln dementsprechend zu keiner parallelen Detektion von Calcium und anderen Alkali- oder Erdalkalimetallen in nennenswerten Größenordnungen in einem Messpunkt kommen. Im Folgenden wird beschrieben, wie die gewonnenen Messdaten gefiltert und weiterverarbeitet werden, um zu den gesuchten Kenngrößen zur Beurteilung des Additivumsatzes zu gelangen.

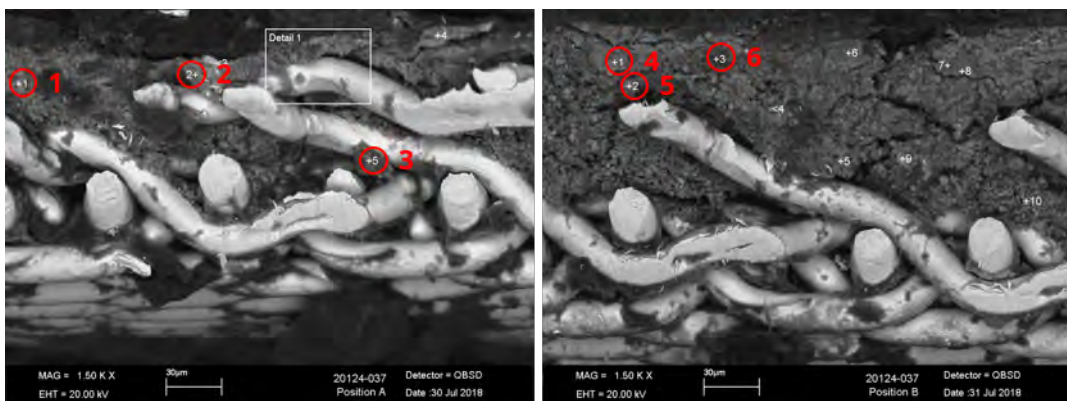


Abbildung 3.1: Belegtes Gitternetz als Beispiel zur Beschreibung der Vorgehensweise bei der Messdatenverarbeitung

Zur beispielhaften Beschreibung der Vorgehensweise wird das partikelbeladene Gitternetz in Schnittdarstellung aus Abbildung 3.1 herangezogen. Es ist zu erkennen, dass allein aufgrund der Partikelmorphologie keine Aussage zu einer Differenzierung von Additiv- und Flugaschepartikeln gewonnen werden kann. Element-Maps werden für die Auswahl der für die detaillierte Analyse herangezogenen

Tabelle 3.1: Beispielhafte Elementarverteilung einer EDS-Analyse und dessen Korrektur (oben: Messdaten, Mitte: Chlor korrigiert, unten: Schwefel korrigiert)

MP	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Ba	Summe
Messwerte																		
1	50.95	0.98	0.31	0.06	0.30	0.08	4.21	15.67	3.33	22.55	0.00	0.13	0.00	0.37	0.05	1.01	0.00	100
2	44.94	1.31	0.20	0.06	0.18	0.00	13.59	8.65	1.40	25.91	0.00	0.16	0.00	0.70	0.00	2.66	0.25	100
3	6.58	0.48	0.10	0.06	0.85	0.14	4.23	5.45	0.69	77.39	0.00	0.62	0.00	1.63	0.20	1.58	0.00	100
4	32.86	0.57	0.35	0.41	1.08	0.00	3.15	23.49	13.68	20.55	0.11	0.11	0.16	0.51	0.00	2.97	0.00	100
5	45.98	0.95	0.08	0.00	0.05	0.10	3.95	4.38	0.71	39.86	0.00	0.56	0.45	1.63	0.27	1.03	0.00	100
6	46.95	2.31	0.68	0.16	0.46	0.19	4.42	17.22	2.78	21.65	0.32	0.00	0.15	0.24	0.00	2.48	0.00	100
Cl-korrigiert																		
2	51.65	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	15.62	1.76	0.00	29.78	0.00	0.18	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00	100
3	7.04	0.00	0.00	0.00	0.91	0.15	4.52	1.97	0.00	82.79	0.00	0.66	0.00	1.74	0.21	0.00	0.00	100
5	49.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.11	4.21	0.98	0.00	42.51	0.00	0.60	0.48	1.74	0.29	0.00	0.00	100
6	58.53	0.00	0.00	0.00	0.57	0.24	5.51	7.27	0.00	26.99	0.40	0.00	0.19	0.30	0.00	0.00	0.00	100
S-korrigiert																		
2	50.38	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	9.71	9.70	0.00	29.05	0.00	0.18	0.00	0.78	0.00	0.00	0.00	100
3	6.95	0.00	0.00	0.00	0.90	0.15	1.87	5.76	0.00	81.78	0.00	0.66	0.00	1.72	0.21	0.00	0.00	100
5	48.52	0.00	0.00	0.00	0.05	0.11	1.57	4.62	0.00	42.06	0.00	0.59	0.47	1.72	0.28	0.00	0.00	100
6	56.34	0.00	0.00	0.00	0.55	0.23	-4.62	20.67	0.00	25.98	0.38	0.00	0.18	0.29	0.00	0.00	0.00	100

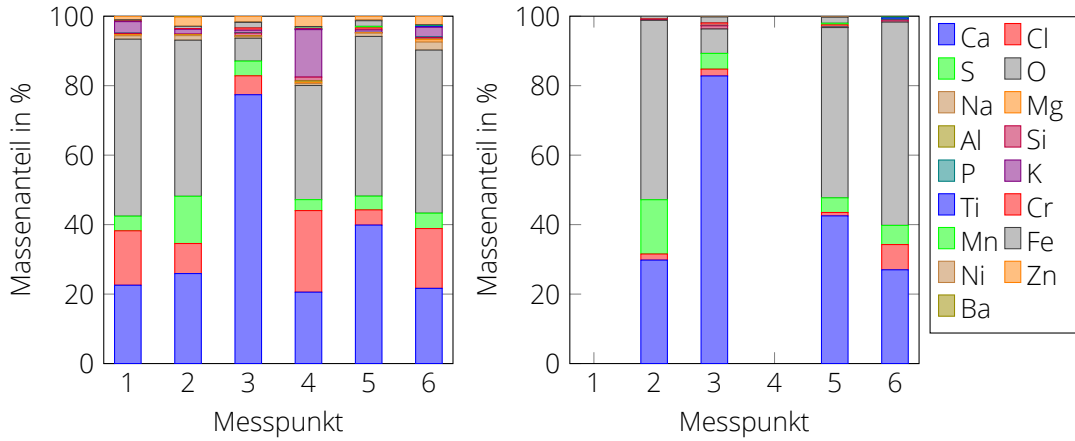
Messpunkte genutzt. Dabei ist in der Praxis die Erfahrung des Analytikers für die korrekte Auswahl der Messpunkte von besonderer Bedeutung. Tabelle 3.1 und Abbildung 3.2a zeigen die ermittelte Elementverteilung für sechs ausgewählte Messpunkte. Für die weiteren Betrachtungen sind vor allem die Hauptkomponenten (Ca, Cl, S) von Bedeutung. Sauerstoff wird dabei als Rest zu 100 % weiter mit angegeben. Alle weiteren Elemente dürfen maximal bis zu dem Massenanteil vorliegen, der im Vorfeld bei den unreaktierten Kalkhydraten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse oder einer EDS-Messung ermittelt wurde. Bei höheren Verunreinigungen muss davon ausgegangen werden, dass es sich nicht ausschließlich um ein Additivpartikel handelt. Zu Vereinfachungen werden für das hier beschriebene Beispiel die weiteren Elemente bis zu einem Massenanteil von drei Prozent toleriert. Dieser Filter sorgt dafür, dass die Messpunkte 1 und 4 der Tabelle 3.1 für die weitere Datenverarbeitung nicht herangezogen werden. Auch wenn jede Nebenkomponente nur in geringer Menge vorhanden ist, zeigt Messpunkt 3 in Abbildung 3.2, dass sie in Summe einen signifikanten Anteil einnehmen können. Da auch die Nebenkomponenten Chlor und Schwefel binden, muss der zu den Nebenkomponenten gehörenden Chlor- und Schwefelanteil vom detektierten Wert abgezogen werden. Tabelle 3.2 fasst die Korrekturfaktoren zusammen, die in dieser Arbeit herangezogen wurden. Unter der Annahme, dass alle Nebenkomponenten als chloridische Verbindung vorliegen, zeigen Tabelle 3.1 und Abbildung 3.2b das Ergebnis der Korrekturrechnung. Eine vollständige Korrektur der Nebenkomponenten als sulfatische Verbindung ist ebenfalls in Tabelle 3.1 angegeben. Die Zuordnung der Elemente zu sulfatischen oder chloridischen Verbindungen erfolgte über Röntgendiffraktometrische Analysen der Rauchgasreinigungsprodukte. So zeigt Abbildung 3.4 beispielhaft, dass sich Natrium und Kalium nur als Chlorid detektieren lassen. Weitere Röntgendiffraktometrischen Analysen zeigten, dass Zink, Blei und Barium ebenfalls vornehmlich zu Chloriden reagieren. Für andere Elemente, wie Aluminium und Magnesium kann keine Aussage getroffen werden, da Verbindungen dieser wenig bis gar nicht in den Rauchgasreinigungsprodukten ermittelt werden konnten.

Tabelle 3.2: Faktoren für die Korrektur der detektierten Anteile von Chlor und Schwefel für die herangezogenen Nebenkomponenten

i	j	Spezies	$X_{i,j}$	k	Spezies	$X_{i,k}$
Ca	Cl	CaCl ₂	0,5653	S	CaSO ₄	1,1306
	Cl	Ca(OH)Cl	1000			
Na	Cl	NaCl	0,6485	S	Na ₂ SO ₄	1,4342
Mg	Cl	MgCl ₂	0,3428	S	MgSO ₄	0,7581
Al	Cl	AlCl ₃	0,2537	S	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,5610
K	Cl	KCl	1,1030	S	K ₂ SO ₄	2,4392
Zn	Cl	ZnCl ₂	0,9221	S	ZnSO ₄	2,0393
Ba	Cl	BaCl ₂	1,9370	S	BaSO ₄	4,2835

Eine anschauliche Darstellung der Verteilung von Chlor und Schwefel kann durch eine Normierung auf die Hauptkomponenten Calcium, Chlor sowie Schwefel und anschließender Darstellung als Dreiecksdiagramm (siehe Abbildung 3.3a) gewonnen werden. Durch das Überführen der korrigierten Messwerte in das binäre System Calcium-Chlor in Abbildung 3.3b bzw. Calcium-Schwefel in Abbildung 3.3c kann der Additivumsatz bewertet werden.

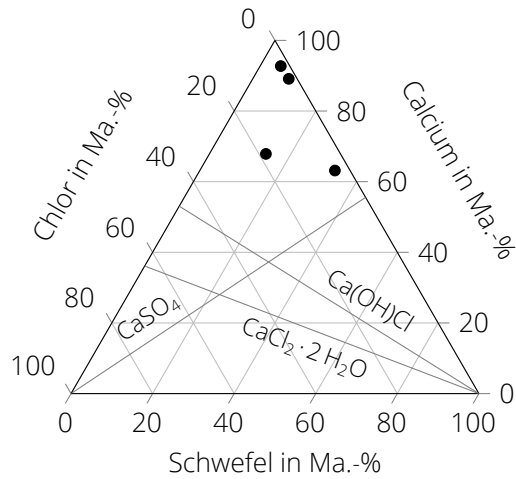
- Wird das System *Calcium* und *Chlor* betrachtet, wird die in den jeweiligen Messpunkten detektierte Calciummenge mit der detektierten Schwefelmenge als Anhydrit korrigiert. In der sich ergebenden Darstellung aus Abbildung 3.3b können die Stöchiometrielinien von CaCl₂ · 2 H₂O und Ca(OH)Cl eingezeichnet werden. Bei einer maximalen Chloreinbindung müssen sich die korrigierten Messpunkte auf der Stöchiometrielinie von CaCl₂ · 2 H₂O wiederfinden.



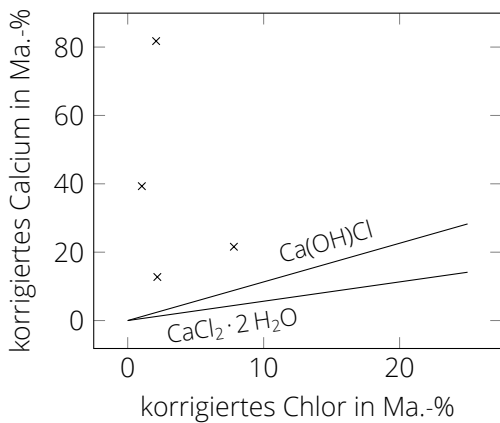
(a) Messdaten

(b) Messdaten ohne Flugasche und Chlor korrigiert

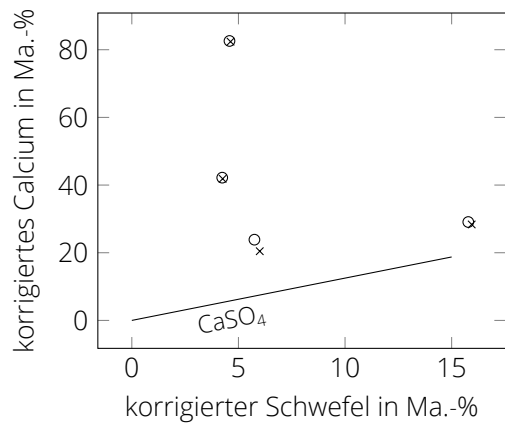
Abbildung 3.2: Elementarverteilung der als Beispiel zur Beschreibung der Vorgehensweise bei der Messdatenverarbeitung herangezogenen EDS-Analyse vor und nach der Chlor-Korrektur



(a) Hauptkomponentendiagramm



(b) System Ca-Cl



(c) System Ca-S

Abbildung 3.3: Hauptkomponentendiagramme mit den Stöchiometrielinien für die relevanten Reaktionsprodukte der trockenen und quasi-trockenen Rauchgasreinigung

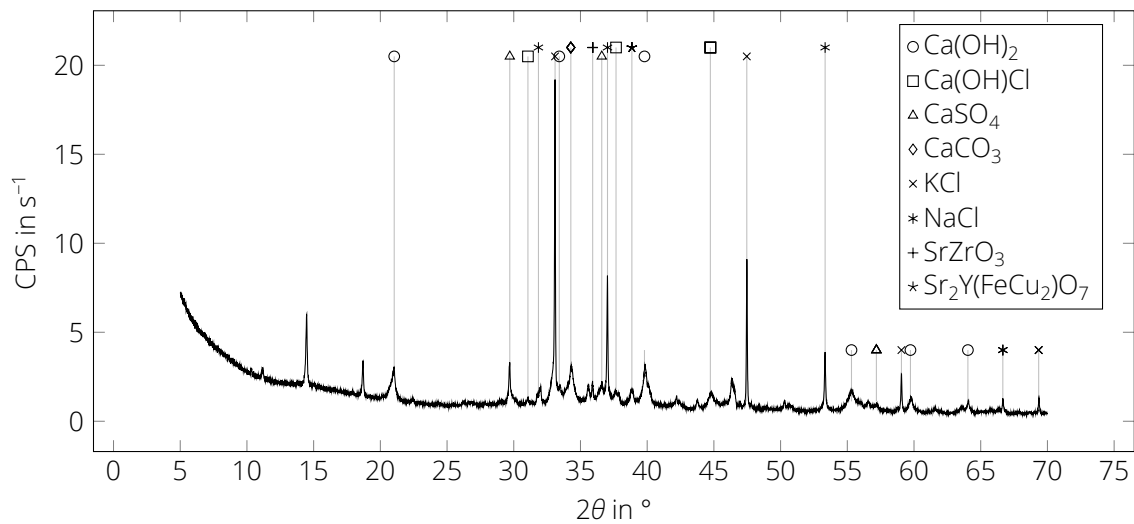


Abbildung 3.4: Beispiel für eine Röntgendiffraktometrische Analyse von Rauchgasreinigungsprodukten

- Die Darstellung des Systems *Calcium* und *Schwefel* in Abbildung 3.3c erfordert ebenfalls die Korrektur der detektierten Calciummenge - in diesem Fall mit der Menge an Chlor. Diese Korrektur erfolgt unter der Annahme, dass Calcium und Chlor entweder als $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder als Ca(OH)Cl miteinander reagiert haben. Mit zunehmendem Additivumsatz müssen sich die Messpunkte den Stöchiometrielinien annähern. Wird die Stöchiometrielinie deutlich unterschritten, kann davon ausgegangen, dass die falschen Calcium-Chlor-Verbindung angenommen worden ist. Diese Spezies kann an dem Messpunkt dementsprechend nicht vorliegen.

3.2 Anlagenübersicht & Messplan

Für die Erprobung der Methode zur Beschreibung und Optimierung der Rauchgasreinigung anhand von Additiv-Proben wurden insgesamt vier Anlagen herangezogen. Die Anlagen verfügten dabei über ein unterschiedliches Maß an zusätzlicher Messtechnik, die für die Auswertung herangezogen werden kann. Darüber hinaus war es nicht möglich an jeder Anlage die gleich Anzahl an Zugängen in den Rauchgaskanal zu erhalten. Tabelle 3.3 stellt die Anlagen inklusiver der wichtigsten Randbedingungen für die Messreihen gegenüber. Die Anlagen wurden dabei zeitlich nicht in der genannten Reihenfolge abgear-

Tabelle 3.3: Übersicht der in den Messreihen untersuchten Anlagen

	Anlage 1	Anlage 2	Anlage 3	Anlage 4
Brennstoff	Abfall	Altholz	Ersatzbrennstoff	Abfall
Art der Rauchgasreinigung	einstufig quasi-trocken	einstufig trocken	mehrstufig trocken	mehrstufig kombiniert
Additiv-Rezirkulation	nein	ja	ja	ja
Anzahl der Partikelmessstellen	1	5	5	3
Anzahl der Gasmessstellen	0	2	4	2
Anzahl der Additive	1	5	1	1
auswertbare Bulkproben	nein	ja	nein	ja

beitet, sondern vielmehr entsprechend des folgenden Messplans aus Tabelle 3.4.

Tabelle 3.4: Messplan (die angegebenen Zeiträume umfassen allein die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Messungen)

Anlage	2017					2018					2019				
	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Normalbetrieb														
2							Normalbetrieb				Additiv-Vergleich & Provokationsfahrten				
3															
4															

Anlage	2019					2020									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
1															
2												Betrieb nach Optimierung			
3	Normalbetrieb														
4										Normalbetrieb					

3.3 Thermische Abfallbehandlung mit quasi-trockener Rauchgasreinigung (Anlage 1)

Die Abfallverbrennung erfolgt auf einem Vorschubrost. Zur Reduzierung von NO_x -Emissionen ist eine SNCR-Anlage am Ende des ersten Zugs installiert. Die weitere Rauchgasreinigung setzt nach dem Economizer an und besteht aus einem Sprühabsorber, einem Flugstromreaktor und einem Gewebefilter. Es wird kein Sorbens zurückgeführt. Der Anlagenaufbau ist in Abbildung 3.5 als vereinfachtes Fließschema abgebildet.

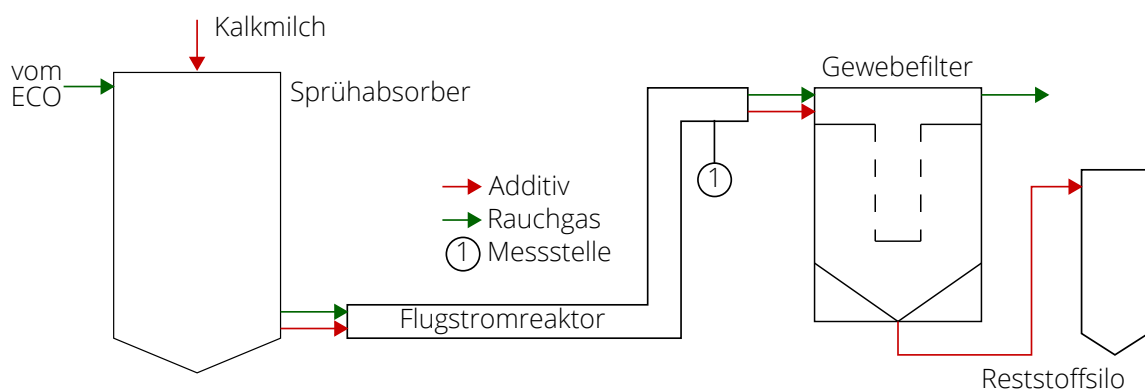


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung (Anlage 1)

Abbildung 3.6 zeigt REM-Aufnahmen der belegten Partikelgitternetze, die vor dem Gewebefilter entnommen wurden. In den Schnittbildern sind stark zerklüftete Partikel zu erkennen. Diese Partikelstruktur entsteht durch eine große Menge an interpartikulärem und interkristallinem Wasser, welches durch das

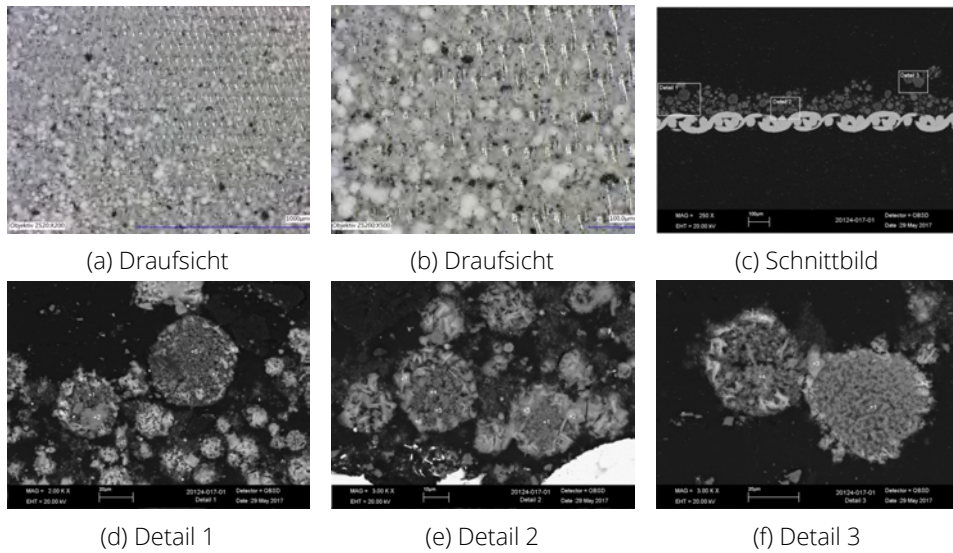
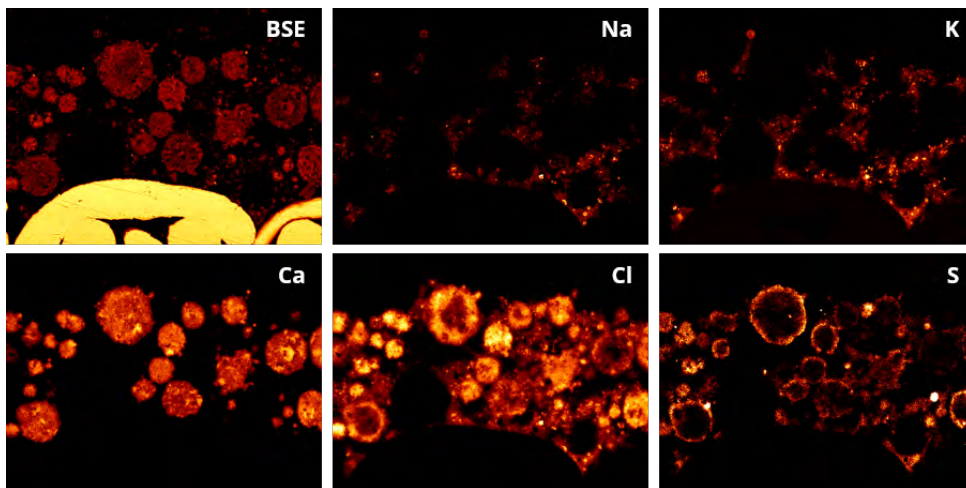
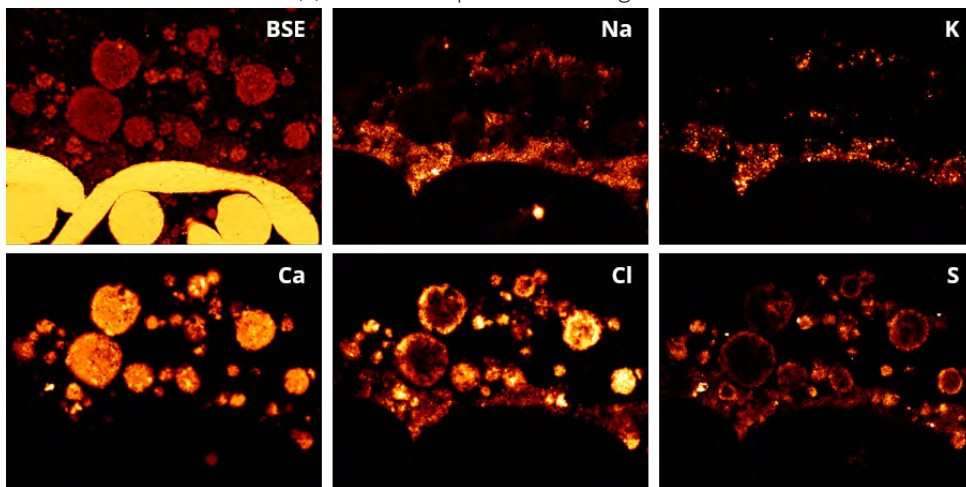


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen des Additivs an Messstelle 1 (Anlage 1)

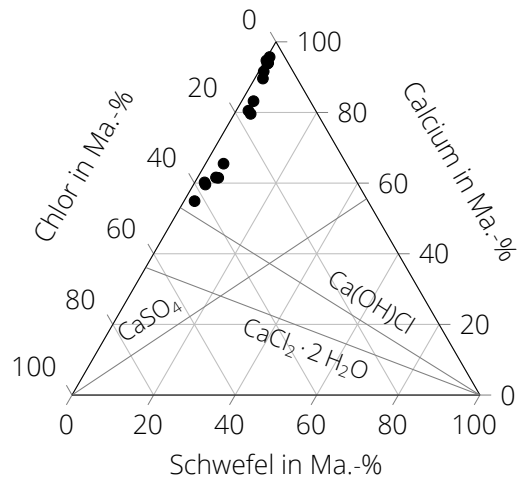


(a) Element-Map von Abbildung 3.6d

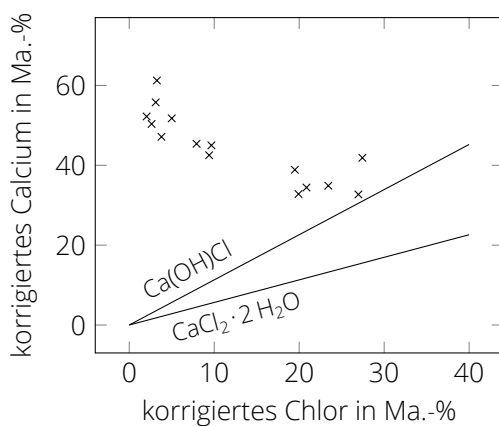


(b) Element-Map von Abbildung 3.6e

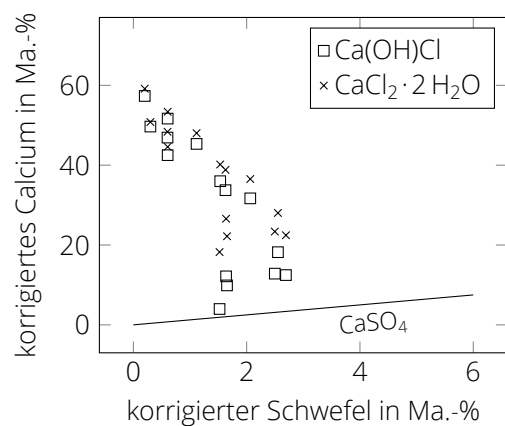
Abbildung 3.7: Element-Maps der REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.6



(a) Hauptkomponentendiagramm



(b) System Ca-Cl



(c) System Calcium-Schwefel

Abbildung 3.8: Hauptkomponentendiagramme für die Messstelle vor dem Eintritt in den Gewebefilter (Anlage 1)

Vakuum im Rasterelektronenmikroskop schlagartig aus den Partikeln entzogen wird. Die extrahierten Partikel erreichen Größen von $10\ \mu\text{m}$ – $30\ \mu\text{m}$. Der Partikelkern wirkt stärker zerklüftet als der Partikelrand. Der unreaktierte Partikelkern muss demnach mehr interkristallines Wasser enthalten als die Reaktionsprodukte am Partikelrand. Die EDS-Analyse ist als Element-Map in Abbildung 3.7 zu sehen. Calcium durchzieht das gesamte Partikel. Chlor und Schwefel bilden einen Saum, wobei die Reaktionsfront des Chlors deutlich weiter im Partikelinneren liegt als jene des Schwefels. Die unterschiedliche Ausprägung der Fronten ist die Folge der in Abschnitt 2.2 beschriebenen kinetischen Randbedingungen. HCl zeigt insgesamt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

Das Hauptkomponentendiagramm in Abbildung 3.8a bestätigt zunächst den Eindruck der Element-Maps. Die Messpunkte zeigen einen gegenüber dem Chloranteil geringen Schwefelanteil bei insgesamt hohen Calciumanteilen. Obwohl das Additiv bereits den Sprühabsorber und Flugstromreaktor passiert hat, liegt die Hälfte der Messpunkte noch weit von den Stöchiometrielinien entfernt. Auch die Aufschlüsselung in die binären Systeme in Abbildung 3.8b und Abbildung 3.8c kann keine Aussage darüber liefern, um welche Verbindung es sich bei den gebildeten Reaktionsprodukten konkret handelt. Die Messpunkte, die entsprechend Abbildung 3.6 direkt in dem Reaktionssaum gelegt wurden, zeigen Ca-Cl-Verhältnisse, die eher auf Ca(OH)Cl hinweisen. Die Reaktionsfront war an diesen Stellen jedoch noch nicht weit fortgeschritten.

Weitere Messstellen innerhalb der Rauchgasreinigung waren an diesem Standort nicht vorhanden. Darüber hinaus wurden weder vom Additiv noch vom Reststoff Proben analysiert werden, sodass keine weitere Aussage über den Reaktionsverlauf möglich ist. Die Messung zeigt jedoch, dass die entwickelte Methodik grundsätzlich herangezogen werden kann, um Informationen aus der Rauchgasreinigung anhand der extrahierten Partikel abzuleiten.

3.4 Biomasse-Heizkraftwerk mit trockener Rauchgasreinigung (Anlage 2)

Das Biomasse-Heizkraftwerk nutzt Altholz als Brennstoff. Die Verbrennung erfolgt auf einem Vorschubrost. Das Rauchgas wird über einen Vertikalzug geleitet, an dessen Ende Harnstoff zur Reduzierung der NO_x -Emissionen eingedüst wird. Es schließt sich die konvektive Wärmeauskopplung in einem Horizontalzug an, gefolgt von der Rauchgasreinigung. Deren Aufbau ist in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Die erste Reinigungsstufe sind zwei parallel geschaltete Aerozyklone hinter dem Economizer. Diese scheiden grobe Flugaschepartikel ab. Das Kalkhydratadditiv wird danach am Eintritt des Flugstromreaktors eingedüst. Des Weiteren wird Rezirkulat am Ende des Flugstromreaktors eingedüst. Dabei handelt es sich um das partiell reagierte Additiv, welches am vierstufigen Gewebefilter abgeschieden wird. Die Zufuhr von frischem Additiv und die Ausschleusung von reagiertem Additiv wurden während der Messkampagnen über die Reingas-Emissionsmessung gesteuert. Bei geringen Emissionen kann daher zum Teil auf die Eindüstung von frischem Kalkhydrat verzichtet werden, wenn das Rezirkulat noch ausreichend Aufnahmekapazität hat. Das Rauchgas verlässt anschließend die Anlage über den Kamin, in welchem die Konzentration der Rauchgaskomponenten für die Dokumentation der Emissionsdaten gemessen werden.

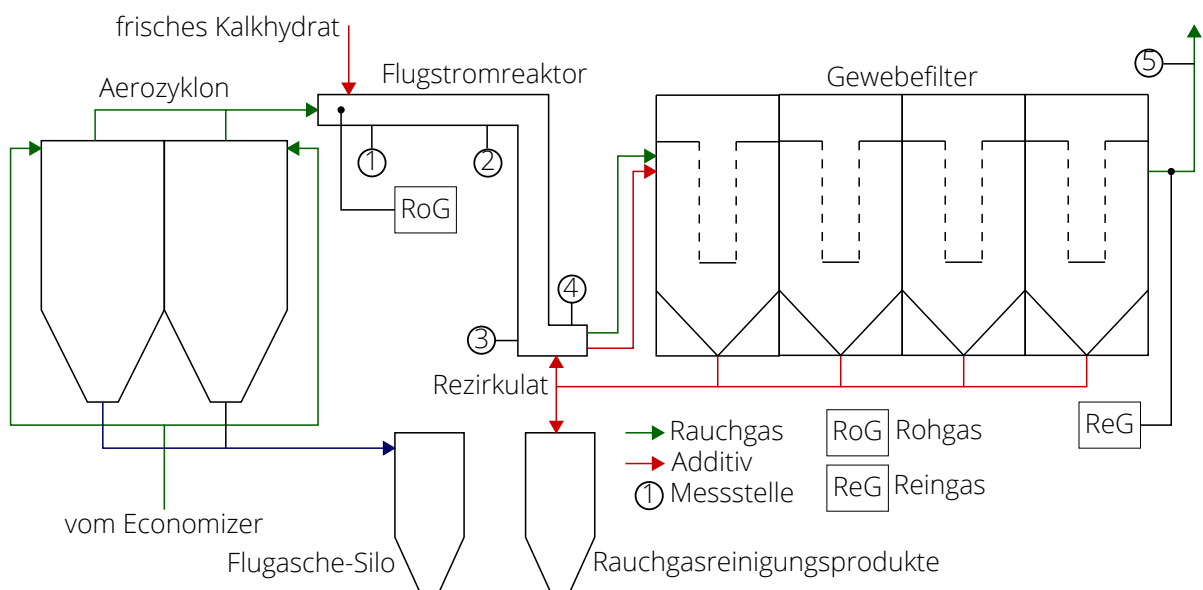


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung mit eingezeichnetem Rauchgas- und Additivweg sowie den Messstellen zur Partikelentnahme (Anlage 2)

Zur Untersuchung der eingedüsten Additivpartikel wurden an fünf Positionen des Abgasstranges Partikel extrahiert.

1. direkt nach der Kalkhydrateindüstung
2. auf der Hälfte der Flugstrecke im Flugstromreaktor

3. unmittelbar vor der Eindüsung des Rezirkulats vor dem Eintritt in den Gewebefilter
4. unmittelbar nach der Eindüsung des Rezirkulats vor dem Eintritt in den Gewebefilter
5. im Kamin (nur mit der gekühlten Sonde)

Zur Beurteilung der Abscheidungsleistung der Rauchgasreinigung ist darüber hinaus die Messung der Gaszusammensetzung erforderlich. Dazu wurde einerseits die Emissionsmessung im Kamin bereitgestellt. Eine weitere Gasmessung wurde am Eingang des Flugstromreaktors installiert. Zum Einsatz kam dabei ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) DX4000 der Fa. Gasmet. Auf diese Messstelle konnte jedoch nur während der weiter unten dargestellten bilanzierenden Untersuchung zurückgegriffen werden.

3.4.1 Reaktionsverlauf im Flugstromreaktor

Der Flugstromreaktor ist der erste Apparat der sorptiven Rauchgasreinigung an dem es zur Gas-Feststoff-Reaktionen zwischen den sauren Gaskomponenten und dem eingedüsten Additiv kommt. Dies führt zur Frage, in welchem Umfang die Reaktionen innerhalb der vergleichsweise geringen Verweilzeit, die hier vorliegt, ablaufen. Um den Einfluss auf die Additivpartikel zu untersuchen, wurde daher zunächst die Rezirkulation unterbrochen, sodass entlang der drei Messstellen im Flugstromreaktor nur eingedüstes, frisches Additiv gemessen wird. Abbildung 3.10 zeigt die REM-Aufnahmen von Proben an den drei Positionen. Zunächst zeigen sich deutlich kleinere Partikel als in der thermischen Abfallbehandlung zuvor. Außerdem ist die Partikelbeladung an der dritten Position vergleichsweise gering. Eine gezielte Analyse von Partikelkern und dem Randbereich der Partikel ist aufgrund der geringen Partikelgröße nicht möglich. Vielmehr muss die Auswertestrategie herangezogen werden, die in Abschnitt 3.1 dargestellt ist.

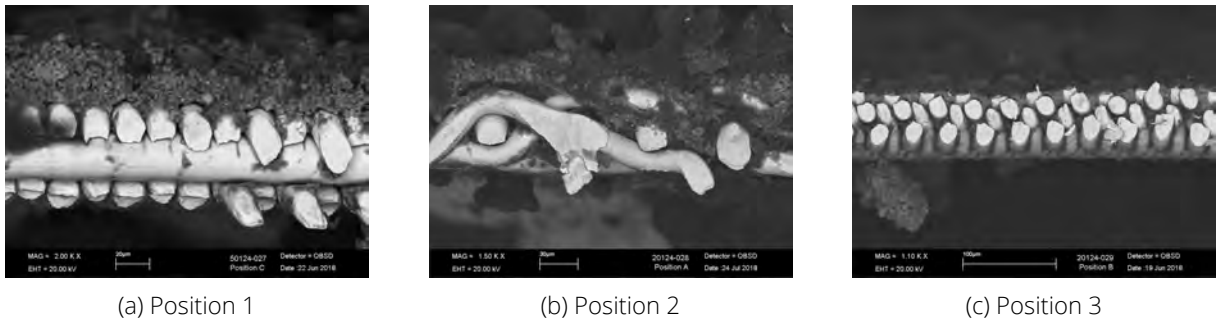


Abbildung 3.10: REM-Aufnahmen der beladenen Gitternetze aus dem Flugstromreaktor (Anlage 2)

Die aus den REM-Aufnahmen abgeleiteten Elementarverteilungen für die einzelnen Positionen zeigt Abbildung 3.11. Die dominant vorliegenden Elemente sind Calcium und Sauerstoff. Chlor und Schwefel sind in geringem Maße vorhanden. Dies ist plausibel, da in den Flugstromreaktor nur frisches Kalkhydrat eingedüst wurde. Andere Elemente sind nur in Spuren detektierbar und lassen sich auf die im Aerozyklon nicht abgeschiedenen Flugaschepartikel zurückführen. Durch die Überführung der Elementarverteilung in das Hauptkomponentendiagramm in Abbildung 3.12 kann der Reaktionsfortschritt erstmalig bewertet werden.

- Die Messpunkte liegen, charakteristisch für wenig reagiertes Kalkhydrat, in der oberen Ecke des Diagramms.
- Eine Annäherung an die Stöchiometrielinien der reinen Reaktionsprodukte zeigt sich in keinem Punkt.

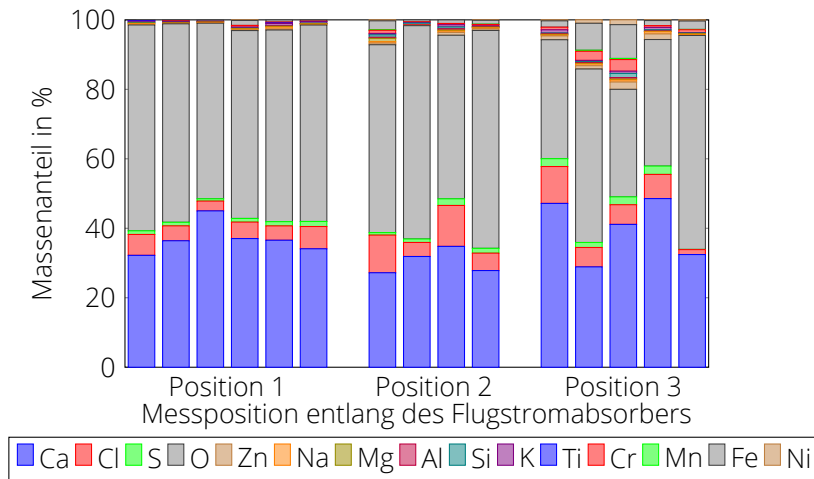


Abbildung 3.11: Elementarverteilung der Additivpartikel an unterschiedlichen Positionen im Flugstromreaktor (Anlage 2)

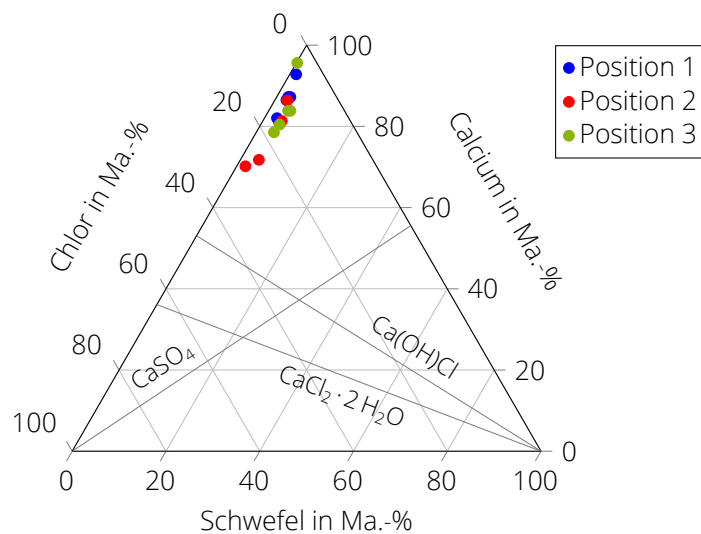


Abbildung 3.12: Hauptkomponentendiagramm für drei Messstellen entlang des Flugstromreaktors (Anlage 2)

- Die Messpunkte liegen dominant an der linken Seite des Diagramms. Die Einbindung von Chlor läuft bereits ab, wohingegen eine Schwefeleinbindung noch nicht stattfindet.
- Den höchsten Reaktionsfortschritt zeigen die Messpunkte an Position 2. Dies ist zunächst unplausibel, kann aber auf die mit der Methode einhergehenden Streuung zurückgeführt werden.

Dem Vorgehen in Abschnitt 3.1 folgend, würde sich die Darstellung der Hauptkomponenten als binäre Systeme anschließen. Aufgrund des insgesamt geringen Reaktionsfortschritts ist damit kein weiterer Erkenntnisgewinn verbunden, sodass darauf verzichtet wird.

3.4.2 Bilanzierende Untersuchung des am Kraftwerk standardmäßig eingesetzten Kalkhydrates

Zur Beurteilung der Effizienz der Rauchgasreinigung an diesem spezifischen Standort wurde eine Prozessbilanzierung mit den Partikelanalysen kombiniert. Ziel war es dabei Information über den Normalbetrieb zu erhalten. Der Betrachtungszeitraum umfasste 38 Stunden.

Die Verringerung der Konzentration von Schadgasen ist bei der Effizienzbeurteilung von Rauchgasreinigungen ein wichtiger Faktor. Abbildung 3.13 stellt die Konzentration ausgewählter Gase vor dem Eintritt in den Flugstromreaktor und im Kamin gegenüber. Die Rohgaswerte wurde mit der bereits erwähnten FT-IR-Messung bestimmt. Die Reingaswerte entstammen der kontinuierlichen Emissionsmessung. Im Rohgas war die Bestimmung von Sauerstoff nicht möglich. In den Betrachtungen muss daher davon ausgegangen werden, dass der Eintrag von Umgebungsluft in die Rauchgasreinigung vernachlässigbar klein ist. Für die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Komponenten beträgt der Abscheidegrad 90,4 % beim HCl und 91,6 % beim SO₂.

Effizient ist die Rauchgasreinigung nur, wenn sie diese hohen Abscheidegrade mit einem möglichst geringen Additiv-Brennstoff-Verhältnis realisieren kann. Die eingesetzte Additiv-Menge ist nicht direkt bestimmbar, da das Additiv-Silo über keine Waage verfügt. Gemessen wird jedoch der prozentuale Silofüllstand. Auf Basis der letzten beiden Silobefüllungen wurde ein Faktor errechnet, der den prozentualen Füllstand in einen Massenstrom umrechnet. Dabei muss davon ausgegangen werden, dass der Füllstand linear mit der entnommenen Additiv-Menge abnimmt. Die dieser Berechnung zugrunde liegenden Werte zeigt Tabelle 3.5. Im Ergebnis nimmt der Füllstand um ein Prozent ab, wenn 148,84 kg Additiv verbraucht worden sind. Auch der Brennstoffeinsatz ist für diesen kurzen Betrachtungszeitraum nicht direkt, z.B. aus der Annahmewaage, bestimmbar. Anhand von Betriebsdaten kann er jedoch mittels *Online-Bilanzierung* berechnet werden. Der grundlegende Ansatz dieses Verfahrens ist eine rückwärtsgerichtete Verbrennungsrechnung. Detaillierte Informationen sind in der Literatur zu finden [Horeni 2007; Widder et al. 2019]. Abbildung 3.14 fasst den Brennstoffeintrag als Ergebnis dieser Berechnung und den Additiv-Einsatz für den Betrachtungszeitraum zusammen. Aus beiden lässt sich ein mittleres Additiv-Brennstoff-Verhältnis von 1,97 kg t⁻¹ berechnen.

Tabelle 3.5: Ermittlung des Füllstandumrechnungsfaktors anhand von zwei Silobefüllungen vor und nach der Messkampagne (Anlage 2)

Befüllung	Füllstand in %		Massezufuhr in kg	Füllstandsfaktor in kg % ⁻¹
	vorher	hinterher		
1	13	96	12100	145,78
2	14	95	11980	147,90
Mittelwert				146,84

Zur Erweiterung dieser Erkenntnisse wurden Partikelproben an folgenden Stellen entnommen:

- Reststoff direkt aus dem Reststoffsilo
- Abwurf der Gewebefilter aus der Sammelschnecke (Rezirkulat)
- Additivpartikel aus dem Rauchgaskanal vor Eintritt in den Gewebefiltern mittels Partikelgitternetzsonde

Reststoff und Rezirkulat wurden in einem geschlossenen Gefäß bei geringer Temperatur und Luftfeuchte gelagert. Die mit der PGNS extrahierten Partikelproben wurden entsprechend des zuvor beschriebenen Methodik konserviert, aufbereitet und analysiert.

Der Methodik folgend steht zunächst die Partikelmorphologie im Vordergrund. Abbildung 3.15 zeigt dominant sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern oder weniger. Die in Tabelle 3.6 angegebenen Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung des Additivs lassen jedoch auch größere Partikel vermuten. Um eine valide Aussage über die Größe der Partikel im Prozess treffen zu können, wurden die Partikelgrößenverteilungen des Rezirkulats und des Reststoffs bestimmt. Die Bestimmung erfolgte nach dem Prinzip der Laserbeugung unter Verwendung des Helos-Systems der

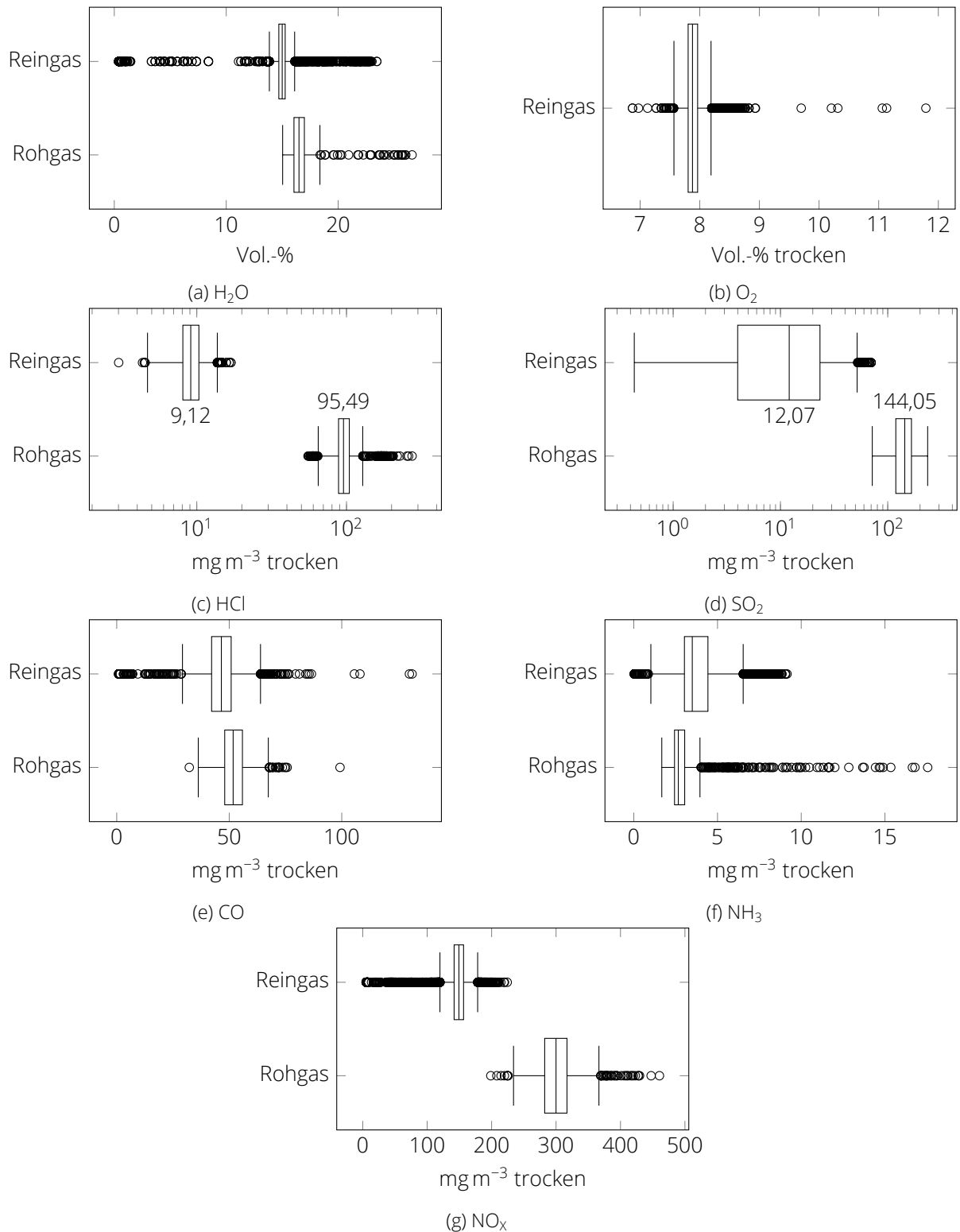


Abbildung 3.13: Ergebnis der Messung der Konzentration verschiedener Gase im Roh- und Reingas zur Prozess-Bilanzierung (Anlage 2)

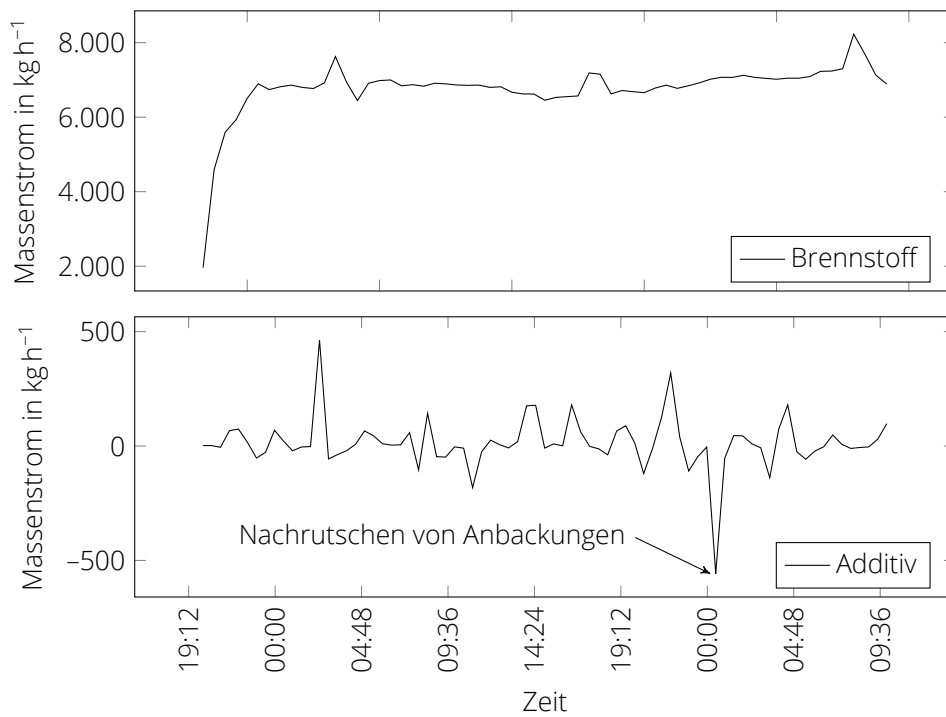


Abbildung 3.14: Verlauf der während der Bilanzierung eingesetzten Massenströme (Anlage 2)

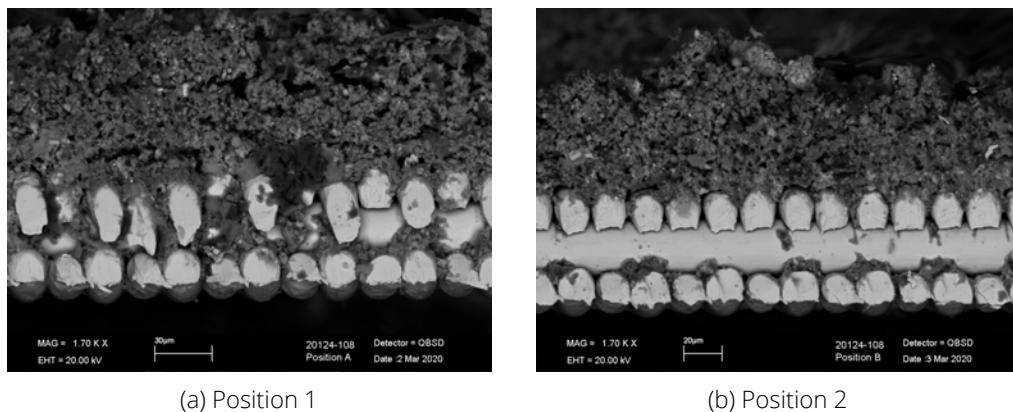


Abbildung 3.15: REM-Aufnahmen extrahierter Partikel während bilanzierender Untersuchung (Anlage 2)

Fa. Sympatec in Kombination mit einem Rodos-Dispergierer bei einem Arbeitsdruck von 0,3 MPa im Partikelzentrum der Professur für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Dresden. Die ebenfalls auf das Partikelvolumen bezogenen Kenngrößen der jeweiligen Verteilungen finden sich wiederum in Tabelle 3.6. Im Vergleich zum Additiv sind Rezirkulat und Reststoff insgesamt größer. Die gebildeten Produkte durch die Reaktionen in der Rauchgasreinigung haben ein höheres molares Volumen, sodass die Partikel mit zunehmendem Additiv-Umsatz wachsen müssen. Die Partikel des Rezirkulats sind größer als die Partikel des Reststoffs. Da die Reaktion im Reststoff weiter fortgeschritten sein sollte, ist dieser Befund zunächst unplausibel. Infolge mechanischer Beanspruchung in den Fördereinrichtungen auf dem Weg von der Sammelleitung unterhalb des Gewebefilter bis in das Reststoffsilo, kann es zu einer Verkleinerung der Partikel kommen. Die Rezirkulation der Partikel in den Prozess erfolgt pneumatisch und somit mit geringerer mechanischer Belastung.

Auf der Partikelgitternetzsonde kommen Volumeneffekte jedoch nicht zum tragen, da die REM-Aufnahme Partikel eher entsprechend ihrer Anzahl abbildet. Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen wur-

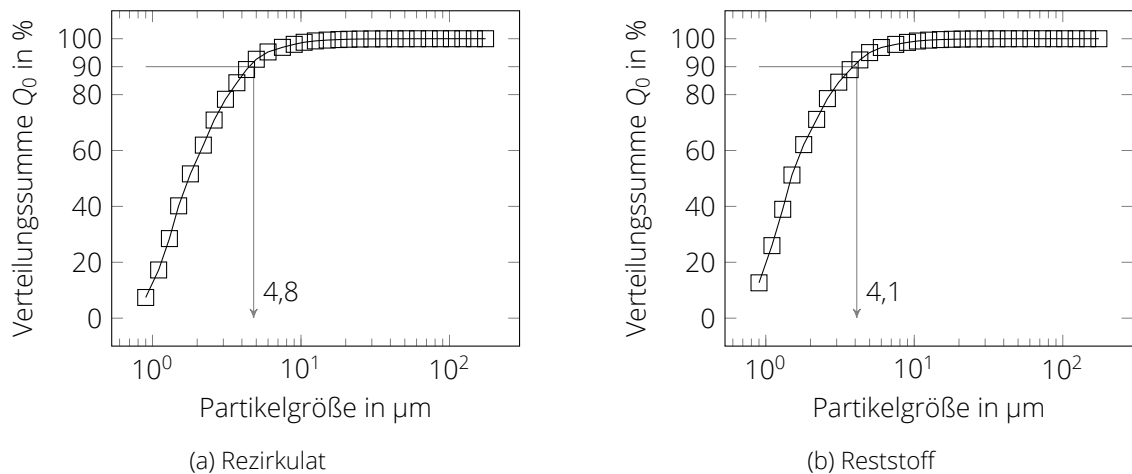


Abbildung 3.16: Anzahl bezogene Partikelgrößenverteilung von Rezirkulat und Reststoff (Anlage 2)

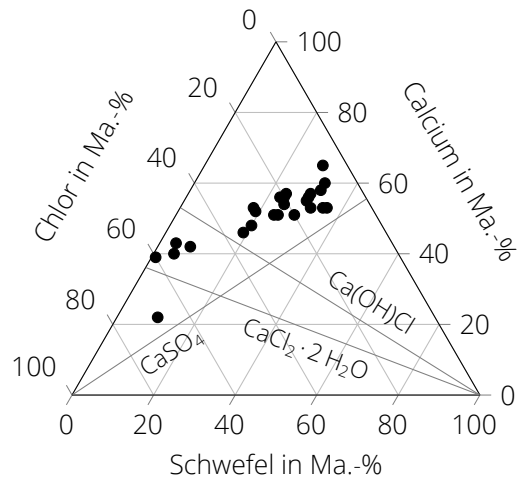
Tabelle 3.6: Parameter des eingesetzten Kalkhydrats, Rezirkulats und Reststoffs (Anlage 2)

	Additiv	Rezirkulat	Reststoff	
spezif. Oberfläche	35 – 42	-	-	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$d_{3,10}$	1,54	2,42	2,03	μm
$d_{3,50}$	5,80	7,12	6,36	μm
$d_{3,90}$	19,5	25,28	24,02	μm

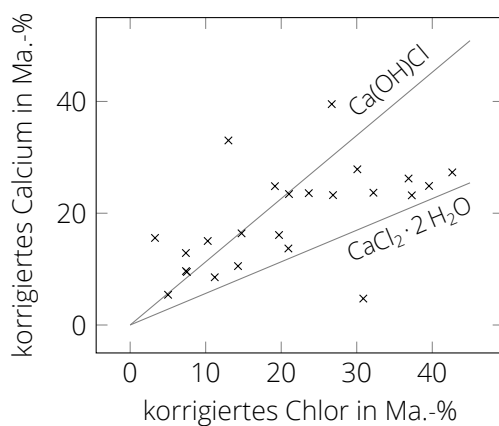
den daher in eine auf die Partikelanzahl bezogene Verteilung umgerechnet. Diese sind in Abbildung 3.16 zu sehen. 90 Prozent der Partikel sind beim Rezirkulat kleiner als $4,8 \mu\text{m}$ und beim Reststoff kleiner als $4,1 \mu\text{m}$. Die Wahrscheinlichkeit innerhalb der extrem kurzen Akkumulationszeit Partikel mit Durchmessern oberhalb dieser Werte auf dem Gitternetz abzuscheiden ist also sehr gering. Die REM-Aufnahmen sind somit plausibel.

Die oben beschriebene hohe Abscheideeffizienz muss sich in den Partikel wiederfinden. Aufgrund der geringen Partikelgröße ist eine Unterscheidung von unreaktiertem Partikelkern und einer sich um diesen ausbildenden Produktschicht nicht möglich. In den EDS-Messpunkten werden sich also bereits mittlere Zusammensetzungen aus ganzen oder sogar mehreren Partikeln ergeben. Zur Auswertung werden die abgeleiteten Hauptkomponentendiagrammen herangezogen, die in Abbildung 3.17 dargestellt sind. Abbildung 3.17a bestätigt zunächst die hohe Effizienz der Rauchgasreinigung. Der Reaktionsfortschritt in den Partikeln ist hoch. Die Messpunkte befinden sich in der Mitte des Hauptkomponentendiagramms, zum Teil sehr nah an den Stöchiometrielinie von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und CaSO_4 . Im binären System Calcium-Chlor in Abbildung 3.17b sind mehr Messpunkte in der Nähe der Stöchiometrielinie von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$. Durch die geringe Partikelgröße können unreaktiertes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und gebildetes $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zusammen jedoch als $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ erscheinen, sodass keine eindeutige Aussage möglich ist. In Abbildung 3.17c ist hingegen das binäre System Calcium-Schwefel dargestellt. Hier zeigt sich, dass eine Korrektur der Calcium-Chlor-Spezies als $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ an mindestens sechs Messpunkten zum starken Unterschreiten der Stöchiometrielinie von CaSO_4 führt. Dies ist als äußerst unwahrscheinlich zu werten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ die dominierend vorliegende Calcium-Chlor-Spezies ist.

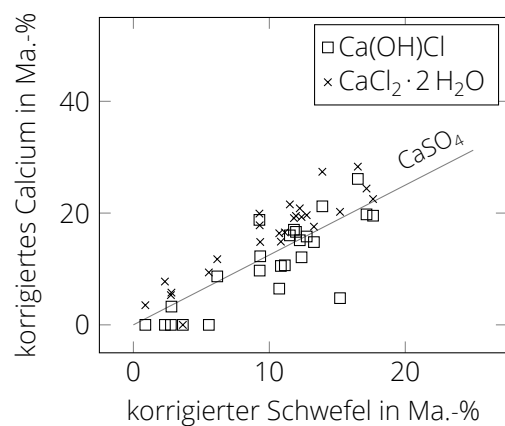
Abbildung 3.18 zeigt das Diffraktogramm des Sorbens. Als Hauptkomponenten zeigen sich CaSO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ und CaCO_3 . Das Edukt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist kaum noch sichtbar. Dies spricht für einen hohen Ausnutzungsgrad des Additivs und bestätigt die Ergebnisse der Beprobung mit der Partikelgitternetzsonde. Ebenso werden KCl und NaCl detektiert. Eine Vielzahl signifikanter Peaks kann keiner Spezies



(a) Hauptkomponentendiagramm



(b) System Ca-Cl



(c) System Ca-S

Abbildung 3.17: Hauptkomponentendiagramme während der bilanzierenden Untersuchung der Rauchgasreinigung (Anlage 2)

zugeordnet werden, wodurch eine quantitative Analyse nicht möglich ist. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse aus Tabelle 3.7 zeigen ebenfalls hohe Chlor- und Schwefelmengen im Verhältnis zum Calciumanteil. Darüber hinaus sind signifikante Anteile an Natrium und Kalium zu sehen, die die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie bestätigen. Es zeigt sich aber auch ein hoher Anteil an Zink, das vom Röntgendiffraktometer in keiner Spezies detektiert wurde. Möglicherweise ist Zink nichtsdestotrotz die Ursache für die nicht zugeordneten Peaks.

Das Diffraktogramm des Reststoffes zeigt Abbildung 3.19. Neben den bereits im Sorbens zugeordneten Komponenten findet sich hier auch ZnCl_2 . Es bleiben jedoch weiterhin zahlreiche Peaks ohne Zuordnung übrig, die eine quantitative Auswertung unmöglich machen. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt erneut Tabelle 3.7. Mit Blick auf die im Verhältnis nochmal höheren Anteile an Schwefel und Chlor bei gleichzeitig geringeren Anteilen von Natrium, Kalium und Zink ist eine nochmals gesteigerte Additivumsatz im Reststoff erkennbar. Außerdem zeigt die Tabelle ein errechnetes Calcium-Chlor-Verhältnis für das Sorbens und den Reststoff. Dessen Berechnung folgt der Vorgehensweise bei der Auswertung der EDS-Analysen der belegten Partikelgitternetze (vgl. Abschnitt 3.1). Der Anteil aller Chlorid bildenden Elemente, mit Ausnahme von Calcium, wird in einen äquivalenten Chloranteil umgerechnet und vom detektierten Chloranteil abgezogen. Gleiches gilt für den Calciumanteil, der in Form eines Sulfates in der Probe vorliegt. Die auf diese Weise korrigierten Calcium- und Chloranteile werden ins

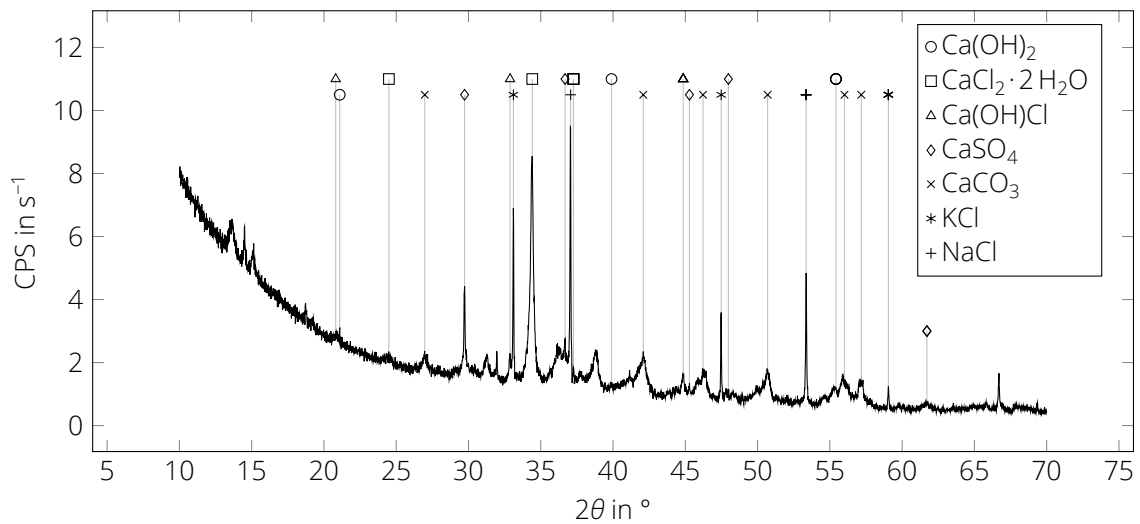


Abbildung 3.18: Diffraktogramm des Sorbens (Anlage 2, Bruker D8 Eco, Methode: $2\theta_{min}=10^\circ$, $2\theta_{max}=70^\circ$, $\Delta\theta=0,015^\circ$, $t_\theta=0,5\text{ s}$)

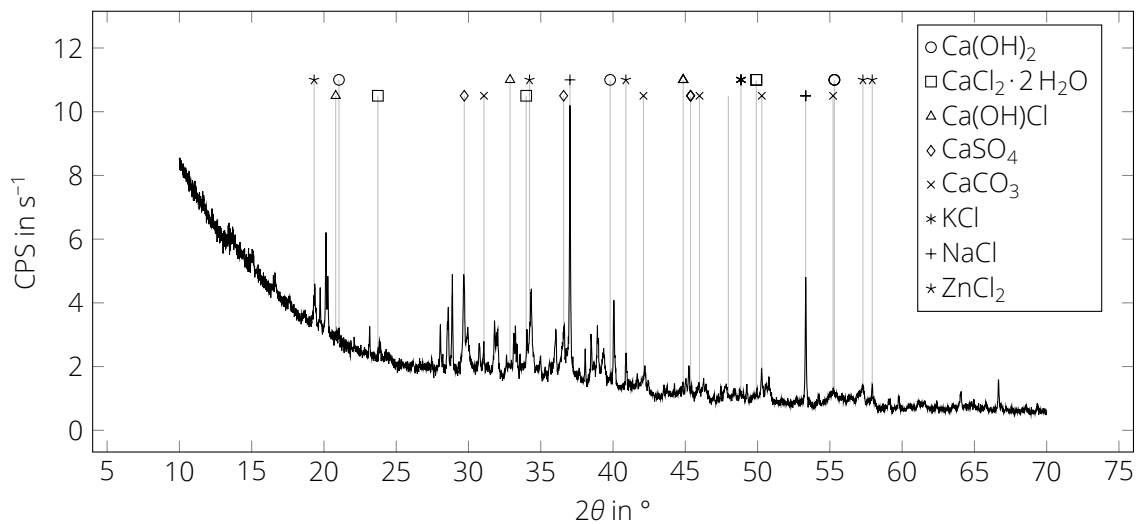


Abbildung 3.19: Diffraktogramm des Reststoffs (Anlage 2, Bruker D8 Eco, Methode: $2\theta_{min}=10^\circ$, $2\theta_{max}=70^\circ$, $\Delta\theta=0,015^\circ$, $t_\theta=0,5\text{ s}$)

Verhältnis gesetzt und ergeben den in der Tabelle angegebenen Wert. Für reines $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liefert die RFA ein Calcium-Chlor-Verhältnis von 1,658. Wird dieses als ein Umsatz von 100 % definiert, erhält man über den Dreisatz den ebenfalls in Tabelle 3.7 angegebenen Additivumsatz. Erwartungsgemäß wird im Reststoff ein höherer Umsatz berechnet als im Sorbens.

3.4.3 Vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate

Um verschiedene Kalkhydrate vergleichend zu untersuchen, wurde am Standort des Biomasse-Heizkraftwerkes ein Probensilo mit einem Fassungsvermögen von ca. fünf Tonnen aufgestellt. Dadurch war es möglich die in Tabelle 3.8 zusammengestellten Kalkhydrate über einen Zeitraum von jeweils einer Woche unter annähernd gleichen Bedingungen zu testen.

Der vergleichenden Untersuchung der Kalkhydrate lag ein fester Ablauf zu Grunde:

- Im Vorfeld der Messungen wurde die Rauchgasreinigung für sechs Stunden ausschließlich mit Frischadditiv betrieben. Die Rezirkulation von teilweise reagiertem Additiv war deaktiviert, sodass

Tabelle 3.7: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse mit errechnetem Calcium-Chlor-Verhältnis und dem Vergleich zu dem gemittelten Werten aus den PGNS-Analysen (Anlage 2)

Massenanteil der Komponenten in Ma.-%									
	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti
Sorbens	1,567	0,750	0,643	1,461	9,298	8,184	7,534	27,598	1,563
Reststoff	1,711	0,638	0,557	1,119	7,688	10,649	8,101	29,887	1,720
	Fe	Zn	Pb	Rest	Ca/Cl	Umsatz in %			
Sorbens	1,362	8,320	1,365	1,924	2,643	62,73			
Reststoff	0,951	6,972	1,244	2,498	2,336	70,98			

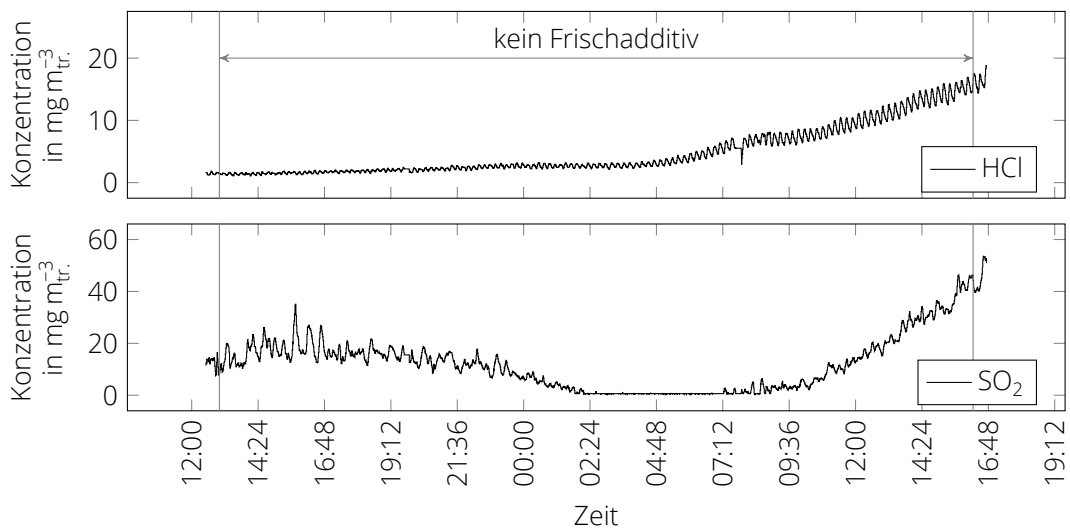


Abbildung 3.20: Verlauf der Reingaskonzentrationen und Additiv-Dosierung während der Provokationsfahrten (Anlage 2, Beispiel)

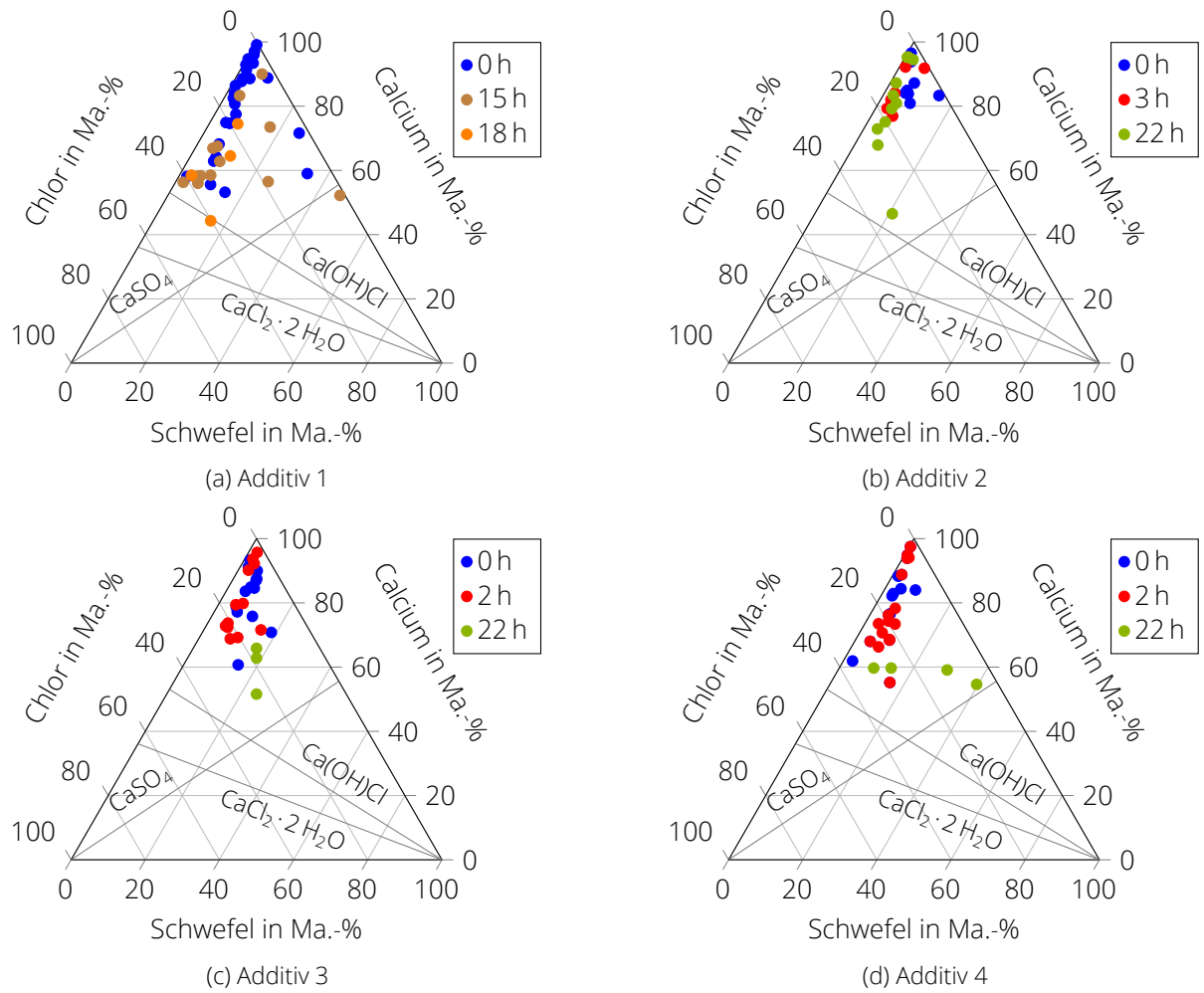


Abbildung 3.21: Hauptkomponentendiagramme für die vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate (Anlage 2)

Tabelle 3.8: Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften der Kalkhydrate (Anlage 2)

		Additiv 1	Additiv 2	Additiv 3	Additiv 4
$d_{10}/d_{50}/d_{90}$	μm	2,84 / 11,34 / 21,77	0,91 / 3,42 / 38,18	0,97 / 3,39 / 9,98	1,66 / 9,46 / 33,23
massenspez. Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	18,4	18,1	17,8	18,0
Kalk als $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Ma.-%	97,2	97,0	88,2	93,1
Kristallwasser	Ma.-%	24,0	23,7	21,8	22,4

Tabelle 3.9: normierte Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der Kalkhydrate (Anlage 2)

Additiv	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Sn	Sonstige
1	0,317	0,023	0,062	95,230	0,076	0,127	4,165
2	0,378	0,029	0,067	95,306	0,060	0,117	4,044
3	1,716	0,230	0,591	93,085	0,356	0,021	3,956
4	0,302	0,124	0,239	94,806	0,463	0,050	4,016

dieses über das Rauchgasreinigungsproduktsilo aus dem Prozess ausgetragen wurde. Ziel war es zu Beginn der Messung eine möglichst hohe Menge an unreaktiertem Kalkhydrat in Rauchgasreinigung vorliegen zu haben.

- Anschließend wurde die Frischadditiv-Dosierung deaktiviert und der Prozess ausschließlich mit rezirkuliertem Sorbens betrieben. Auf diese Art und Weise wird eine Aufkonzentrierung des sauren Gaskomponenten im Additiv sichtbar. Der Zeitpunkt der Umschaltung ist in den folgenden Diagrammen mit 0 h gekennzeichnet.
- Die Aufkonzentrierung bei deaktivierter Frischadditiv-Dosierung wurde solange aufrechterhalten bis die zulässigen Halbstunden- oder Tagesmittelwerte der reingasseitigen Emissionsmessung drohten überschritten zu werden. Mit dem erneuten Einschalten der Frischadditivdosierung war der Aufkonzentrierungszyklus beendet.

Betrachtet werden zunächst Calcium, Chlor und Schwefel im Hauptkomponentendiagramm in Abbildung 3.21. Unabhängig vom Additiv liegen die Messpunkte zu Beginn der Aufkonzentrierung in der oberen Ecke, da sich dominant unreaktiertes Calciumhydroxid in den extrahierten Partikelproben befindet. Im Laufe des Prozesses wandern die Messpunkte in Richtung der Basis des Diagramms. Dabei verbleiben sie zunächst am linken Dreiecksschenkel, da aufgrund der besseren Kinetik bevorzugt HCl mit dem Kalkhydrat reagiert. Die reingasseitigen Chloremissionen sind in diesem Fall nahezu Null. Anschließend wandern die Messpunkte in die Mitte des Diagramms. Wie Abbildung 3.20 beispielhaft zeigt, beginnt zu diesem Zeitpunkt die HCl-Konzentration im Reingas zu steigen. Durch die sich bildende Produktschicht aus Chloriden verringert sich die Triebkraft für den Stofftransport in Richtung des unreaktierten Partikelkern allmählich, sodass sich verhältnismäßig weniger Chlor am Kalkhydrat anlagert, obwohl dessen Reaktionskinetik im Vergleich zum SO_2 besser ist. Wie die reingasseitigen Emissionen zeigen wird letzteres jetzt besser vom Additiv aufgenommen, da sich die Konzentration von SO_2 verringert. Dabei ist sehr unwahrscheinlich, dass die schwächere Säure (SO_2) die stärkere Säure (HCl) aus dessen Salz verdrängt. In der Literatur wird häufig die Bildung von Hydrathüllen an den Chloriden diskutiert, die eine Aufnahme von SO_2 verbessern, die sich aufgrund der geringen Partikelgröße in den REM-Aufnahmen nicht sichtbar sind, insofern sie als Hydrathüllen auf den Partikel nach der Extraktion

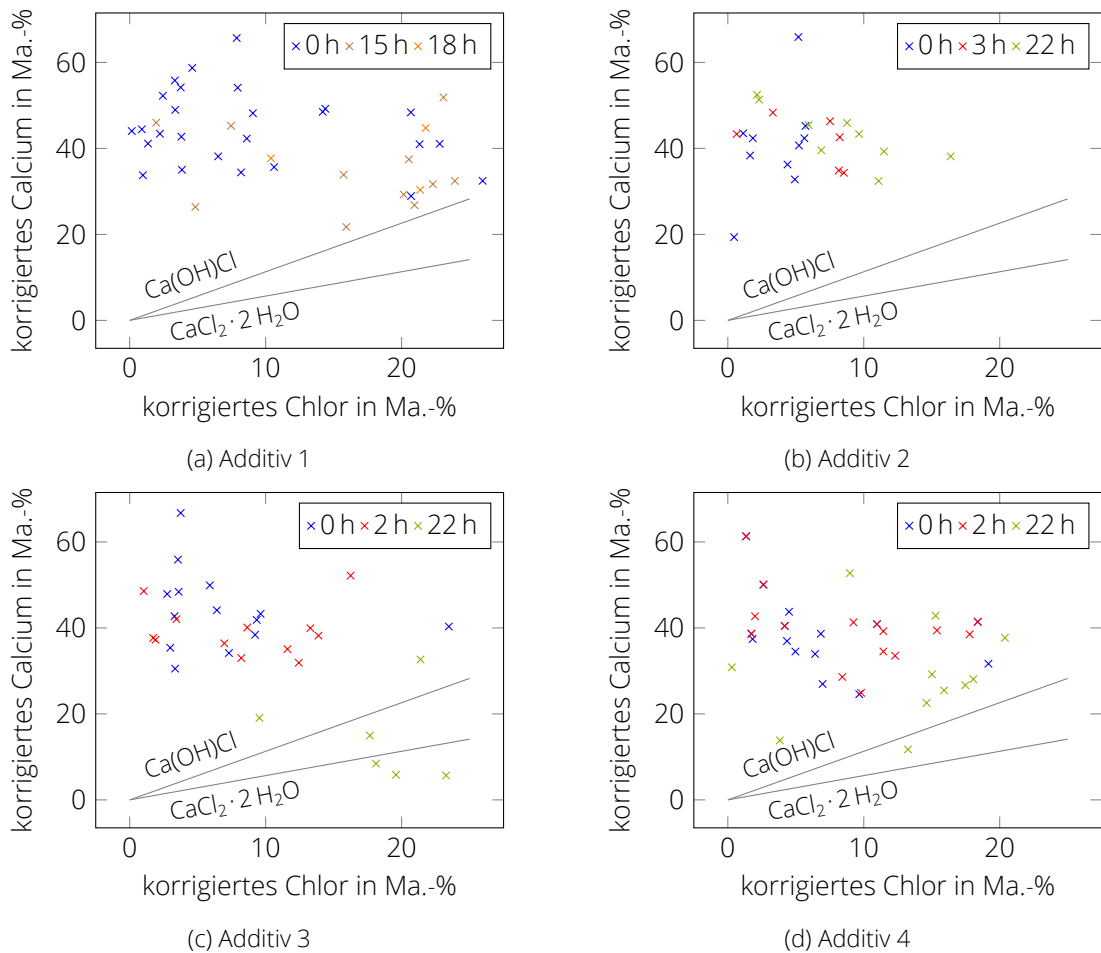


Abbildung 3.22: Ca-Cl-Verteilungsdiagramm für die vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate (Anlage 2)

überhaupt erhalten bleiben würden. [Karpf und Duetge 2006].

Eine Überführung der Messdaten in eine Darstellung der binären Gemische aus Calcium und Chlor beziehungsweise Calcium und Schwefel liefert weitere Informationen über den Prozessverlauf. Das binäre System aus Calcium und Chlor ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Durch die hohe Menge an unreaktiertem Chlor finden sich die Messpunkte zu Beginn der Aufkonzentrierung bei geringen Chlor- und hohen Calciumgehalten wieder. Mit zunehmender Aufkonzentrierungszeit verschieben sich die Messpunkte in Richtung der Stöchiometrielinien. Additiv 1 nähert sich gegen Ende der Aufkonzentrierungszeit der Stöchiometrielinie von Ca(OH)Cl an. Additiv 2 ist auch nach 20 Stunden weit von den Stöchiometrielinien entfernt. Da während dieser Messkampagne keine Rohgasmessung zur Verfügung stand, ist nicht ausgeschlossen, dass die gute Performance von Additiv 2 während der Aufkonzentrierung auch auf geringe Rohgaskonzentrationen zurückzuführen ist. Additiv 3 nähert sich nach 20 Stunden der Stöchiometrielinie von $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an. Das dabei auftretende Unterschreiten dieser ist durch die Messunsicherheit der Methode begründet. Die Messpunkte von Additiv 4 zeigen ein ähnliches Verhalten wie jene von Additiv 1, auch wenn die Aufkonzentrierungsphase hier etwas länger andauerte.

Abbildung 3.23 zeigt die abgeleiteten Diagramme für das System Calcium-Schwefel. Die Erkenntnisse von oben lassen sich größtenteils übertragen. Zu Beginn liegen die Messpunkte zunächst wieder bei hohen Calcium und geringen Schwefelwerten. Mit zunehmender Aufkonzentrierung verlagern sich die Punkte in Richtung der Stöchiometrielinie für Anhydrit. Dabei zeigt sich für alle Additive, dass eine Korrektur des Calcium mit Chlor als Ca(OH)Cl (gekennzeichnet mit \square) dazuführt, dass diese Linie zum Teil

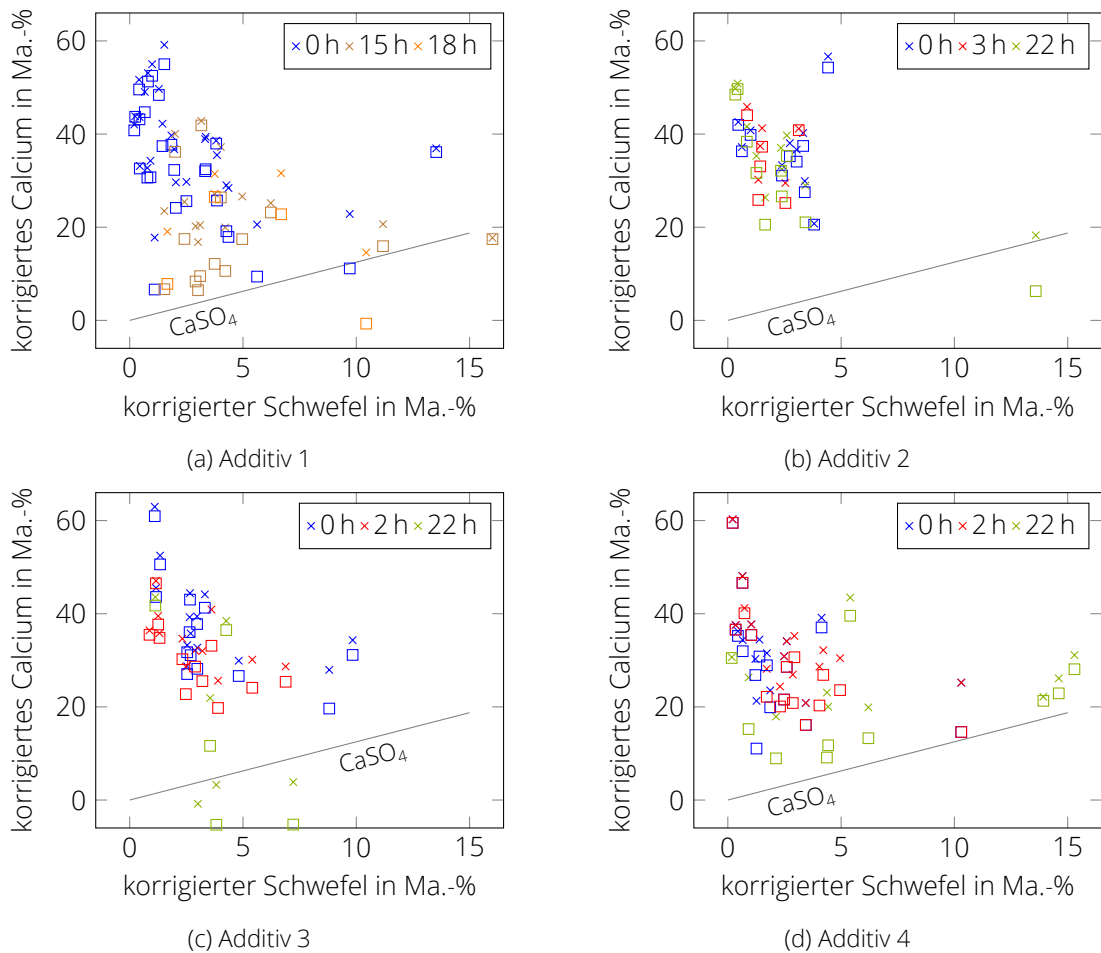


Abbildung 3.23: Ca-S-Verteilungsdiagramm für die vergleichende Untersuchung verschiedener Kalkhydrate (Anlage 2, die Korrektur des Calciums erfolgte für die mit \times gekennzeichneten Punkte als $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und für die mit \square gekennzeichneten Punkte als Ca(OH)Cl)

erneut stark unterschritten wird. Da es sich bei Anhydrit um die wahrscheinlichste Calcium-Schwefel-Spezies handelt, erscheint es somit als sehr unwahrscheinlich, dass Ca(OH)Cl zu diesem Zeitpunkt die alleinige Calcium-Chlor-Spezies in den extrahierten Partikelproben darstellt. Vielmehr scheinen beide Calcium-Chlor-Verbindungen parallel vorzuliegen. In diesem Falle würden sich die korrigierten Messwerte zwischen den mit \square und \times gekennzeichneten Werten befinden und sich somit in der Nähe der Stöchiometrielinie von Anhydrit konzentrieren.

Mit Blick auf die extrahierten Partikelproben im Normalbetrieb in Unterabschnitt 3.4.2 eröffnet sich eine weitere Erkenntnis der Messkampagne. Obwohl alle vier Additive hier bis an die Grenze der reingasseitigen Emissionen beladen wurden, werden während des Normalbetriebs deutlich mehr Messpunkte nahe den Stöchiometrielinie der Rauchgasreinigungsprodukte gefunden (vgl. Abbildung 3.17). Betrachtet man die Parameter der verwendeten Hydrate zeigt sich, dass die miteinander verglichenen Kalkhydrate über eine geringere spezifische Oberfläche verfügen als das im Normalbetrieb eingesetzte Kalkhydrat. Dieser Faktor beeinflusst die Performance der Kalkhydrate entscheidend und ist dafür verantwortlich, dass sich eine höhere Beladung der Additive erzielen lässt.

3.4.4 Reingasseitige Messungen mit der erweiterten Sonde

Abbildung 3.24 zeigt die Temperatur, die über ein an dem Gitternetz der gekühlten Sonde aufgekuppeltes Thermoelement aufgenommen wurde, während der zweiten Messphase. Nach der Aufheizphase

mit einer Heißluftpistole zu Beginn der Messung wurde die eingestellte Temperatur von 80 °C über einen langen Zeitraum eingehalten. Die Temperatur des Rauchgases wurde aus der Reingas-Emissionsmessung entnommen und beträgt 141 °C bis 145 °C. Kurz vor 11 Uhr zeigt sich ein kurzzeitiger Temperaturanstieg. Zu dieser Zeit ist das Innenrohr der Sonde in seiner Position innerhalb des äußeren Kühlrohrs verschoben worden. Dies zeigt, dass die eingestellte Temperatur deutlich sensibler auf die Position im Kühlrohr als auf die zugeführte Kühlluftmenge reagiert.

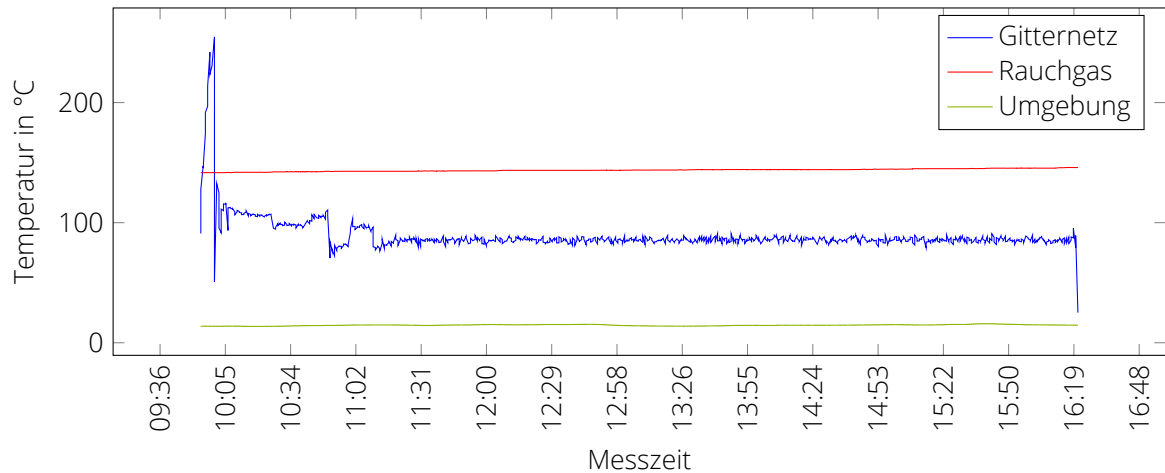


Abbildung 3.24: Messwerte der gekühlten Partikelgitternetzsonde

Die Ergebnisse der REM-EDS-Analyse zeigt Abbildung 3.25. Neben Chrom, Eisen, Nickel und Mangan, die im Gitternetz selbst vorhanden sind (vgl. Messpunkt 2.1, 2.2 und 2.3), sind hauptsächlich Chlor, Zink und Natrium nachweisbar. Dies weist auf die Bildung von Natrium- und Zinkchlorid, beziehungsweise Hydrate dieser Chloride hin. Darüber hinaus gab es in dem in Abbildung 3.26 abgebildeten Analysepektrum Hinweise auf Stickstoff. Stickstoff als Feststoffverbindung kommt an dieser Stelle nur in Form von Ammoniumsalzen, sehr wahrscheinlich Ammoniumchlorid, vor. Diese Chloride sind hygroskopisch und neigen daher zu Ablagerungen und Verklebungen. Bei einer ausreichend hohen Rauchgasfeuchte ist auch die Bildung eines wässrigen Elektrolytes durch Selbstverflüssigung denkbar, der dann den Werkstoff angreift. Eine dauerhafte Abkühlung von Rauchgas führenden Anlagenteilen ist daher zu vermeiden.

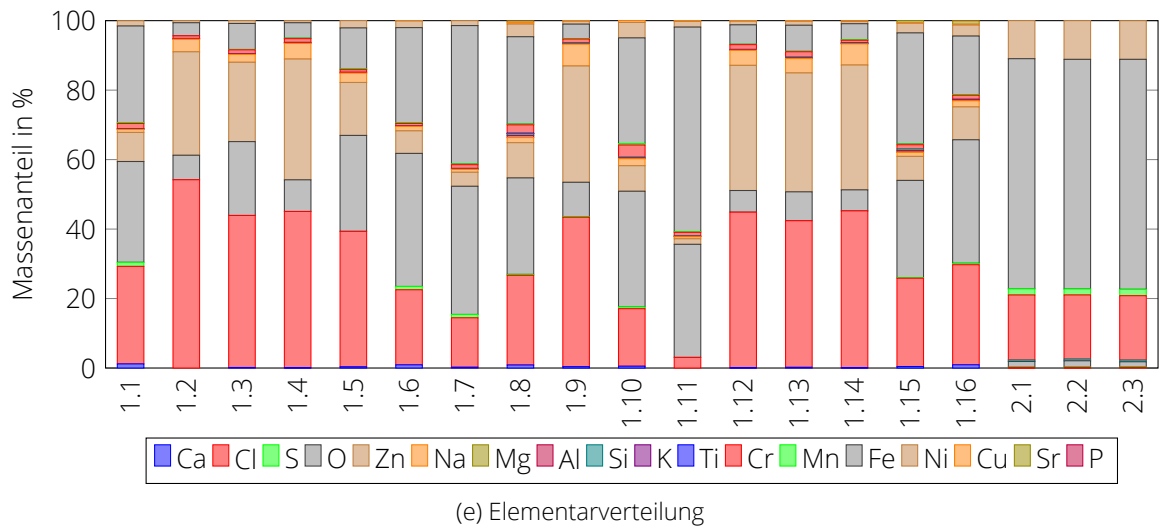
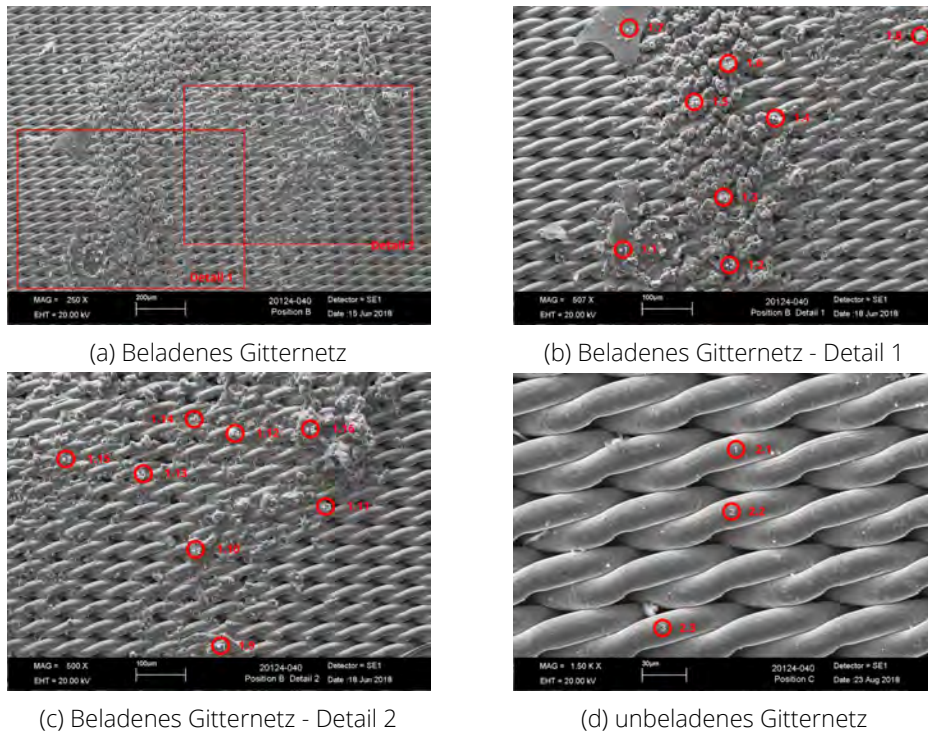


Abbildung 3.25: REM-EDS-Analyse der mittels gekühlter Partikelgitternetzsonde extrahierter Partikel des Rauchgases im Kamin (Anlage 2)

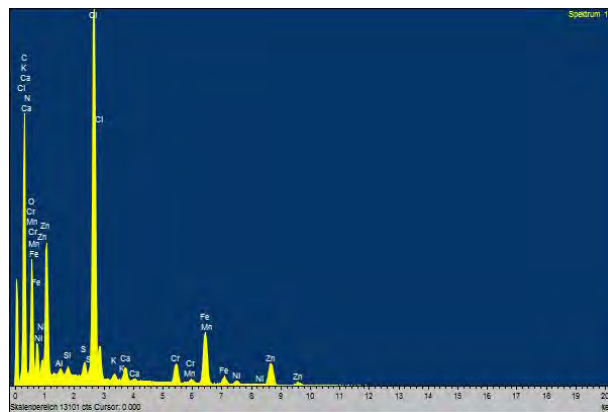


Abbildung 3.26: EDS-Spektrum der mittels gekühlter Partikelgitternetzsonde extrahierter Partikel des Rauchgases im Kamin (Anlage 2)

3.5 Ersatzbrennstoff-Heizkraftwerk mit mehrstufiger trockener Rauchgasreinigung (Anlage 3)

Abbildung 3.27 zeigt das Fließbild der mehrstufigen Rauchgasreinigung des Ersatzbrennstoff-Heizkraftwerkes. Das frische Additiv gelangt über einen Kugelrotor-Reaktor 2 in das System. Anschließend wird es über den Filter 2 aus dem Gasstrom abgeschieden und teilweise in den Reaktor zurückgeführt. Das

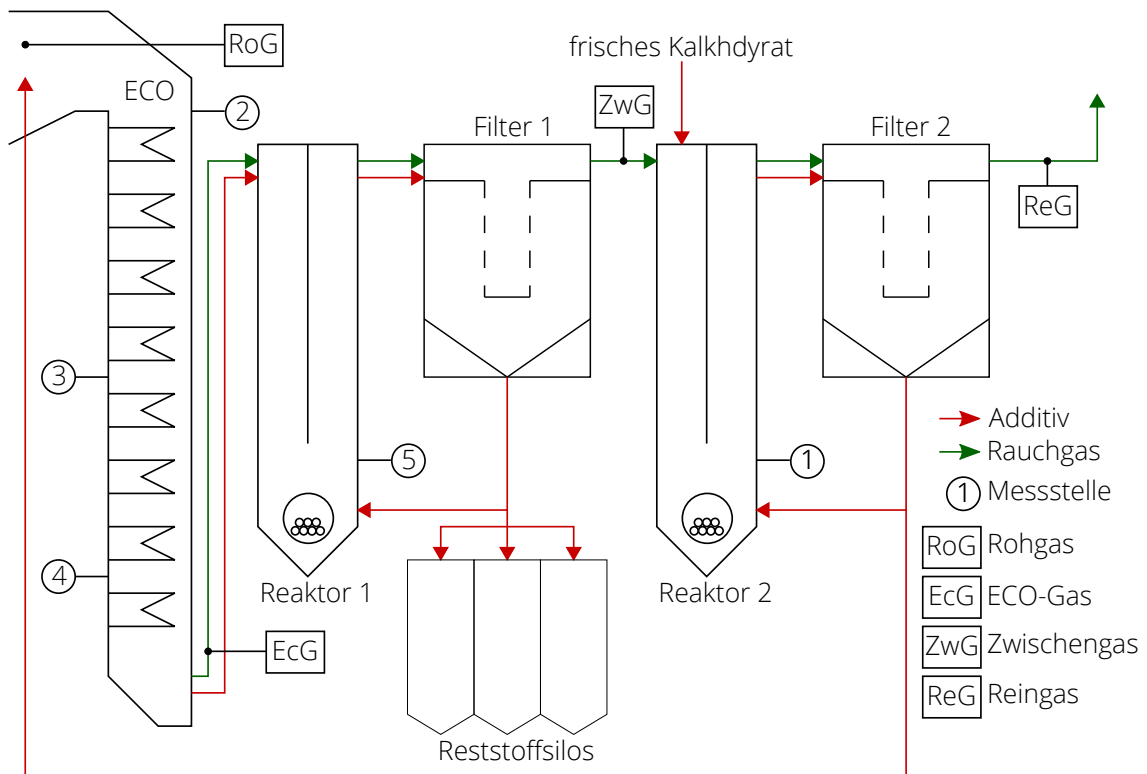


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung mit eingezeichnetem Rauchgas- und Additivweg sowie den Messstellen zur Partikelentnahme (Anlage 3)

übrige Kalkhydrat wird am Eintritt des Economizer in das Rauchgas eingedüst. Am Ende des Economizer wird das Kalkhydrat über eine Schnecke in einen weiteren Kugelrotor-Reaktor gefördert und wiederum im nachgeschalteten Filter 1 aus dem Rauchgas entfernt. An dieser Stelle wird gegebenenfalls Herdofenkoks zudosiert. Auch in diesem Reaktor wird das Kalkhydrat teilweise rezirkuliert. Das verbleibende Additiv wird zur Entsorgung auf drei Silos verteilt. Um auftretenden Emissionsspitzen entgegenzuwirken, kann einerseits die Menge an eingetragenen Additiv pro Zeit erhöht und andererseits zusätzlich Wasser in den Reaktor 1 eingedüst werden.

Während der Messkampagne wurden an den im Schema eingezeichneten Stellen zur Beurteilung der Abscheidung der sauren Gaskomponenten kontinuierliche Gasmessungen installiert. Die Gasmessung unterteilt den gesamten Rauchgasreinigungsprozess in drei Stufen:

1. Economizer
2. Reaktor 1 und Filter 1
3. Reaktor 2 und Filter 2

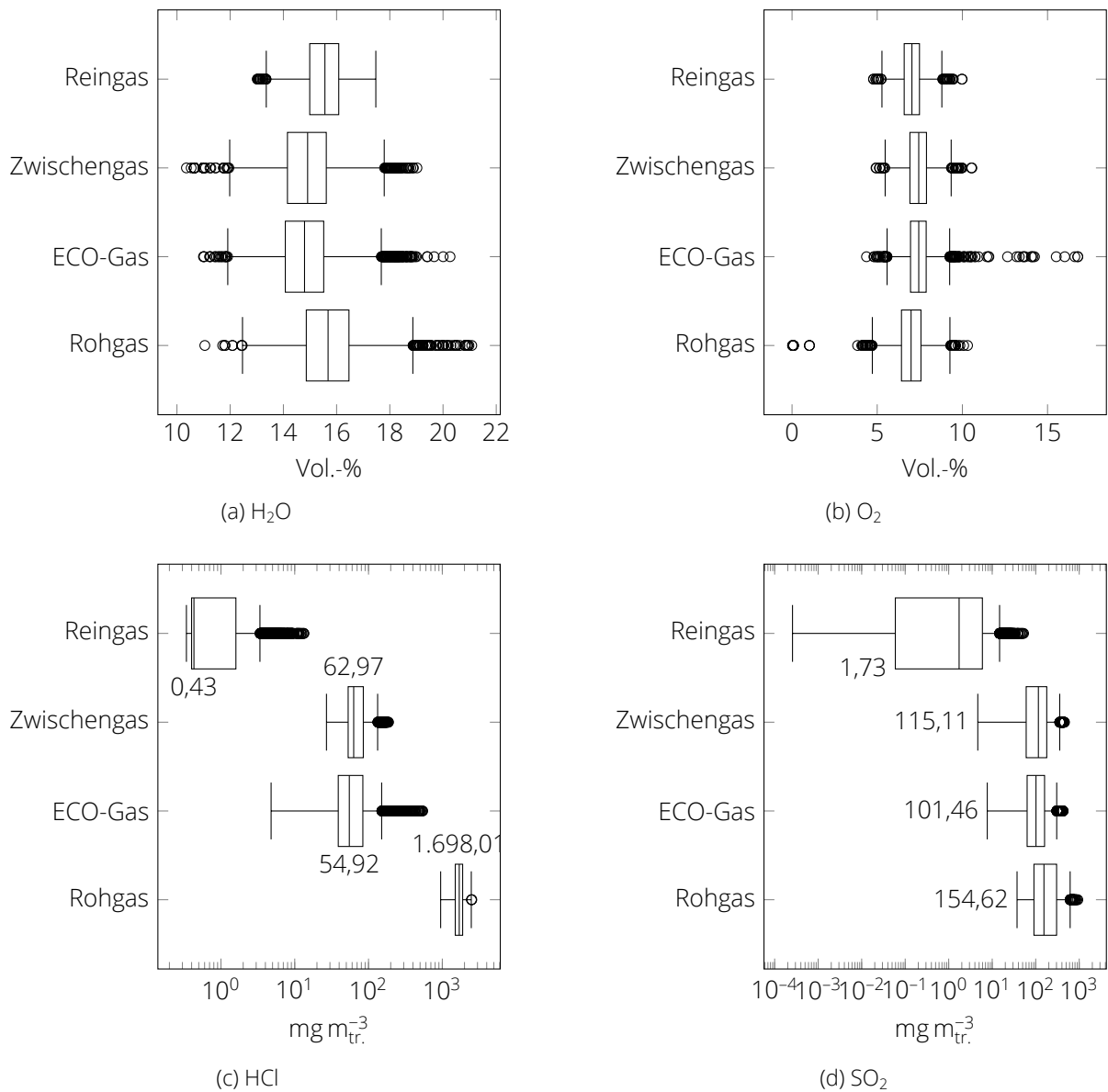


Abbildung 3.28: Ergebnis der Konzentrationsmessung ausgewählter Rauchgaskomponenten zur Ermittlung des Abscheidegrads (Anlage 3)

Der Weg des Additivs durch die Rauchgasreinigung ist dementsprechend nicht identisch mit dem Weg des Rauchgases selbst. Bei Betrachtung der Gasmesswerte wird deutlich, dass HCl in zwei Stufen abgeschieden wird. Bereits im Economizer, also der ersten Reinigungsstufe, verringert sie sich von 1698 mg m^{-3} auf 55 mg m^{-3} und damit um 97%. In der zweiten Reinigungsstufe findet keine weitere Abscheidung statt. Vielmehr steigt die HCl -Konzentration von 55 mg m^{-3} auf 63 mg m^{-3} . Diese Zunahme ist kein Resultat etwaig ablaufender Reaktionen, sondern vielmehr bedingt durch die Verwendung unterschiedlicher Messgeräte. Je nach Kalibrierung liegt die Abweichung durchaus im Bereich der Messgenauigkeit. Erst in der dritten Reinigungsstufe (Reaktor 2 und Filter 2) kommt es zu einer weiteren Senkung der HCl -Konzentration auf $0,43 \text{ mg m}^{-3}$. Der Wirkungsgrad der gesamten Rauchgasreinigung hinsichtlich Chlorwasserstoff liegt damit bei 99,97%. Die Abscheidung von SO_2 beschränkt sich im Wesentlichen auf die dritte Reinigungsstufe. Nimmt dessen Konzentration zwischen dem Eintritt in den Economizer und dem Austritt aus dem Filter 1 lediglich von 155 mg m^{-3} auf 115 mg m^{-3} ab, reduziert sie sich in der letzten Stufe um 98,5% auf $1,73 \text{ mg m}^{-3}$. Der Gesamtabscheidegrad liegt für SO_2 bei 98,89%. Dem Additiv von Dosierung bis zum Ausschleusen folgend wird zunächst Messstelle 1 im Reaktor 2

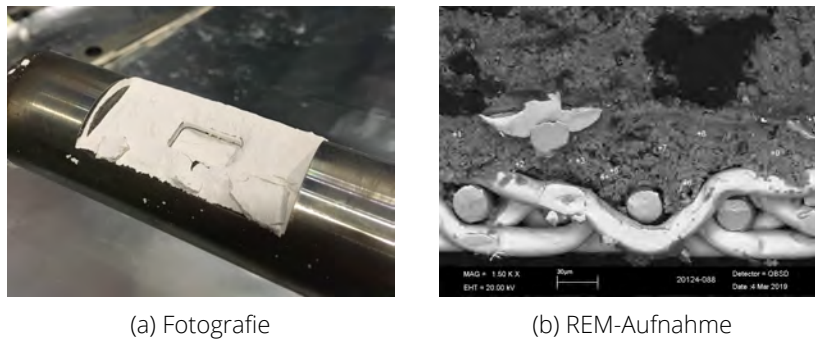


Abbildung 3.29: Fotografie der beladenen Sonde und REM-Aufnahme der extrahierten Partikel an der Messstelle 1 - Reaktor 2 (Anlage 3)

betrachtet. Die Partikelfracht ist an dieser Stelle sehr hoch, sodass sich sowohl auf dem Gitternetz als auch auf der Sonde selbst eine große Menge an Partikeln abgelagert (vgl. Abbildung 3.29). Die insgesamt hohe Rezirkulation führt dazu, dass sich die Messpunkte im Hauptkomponenten-Diagramm in Abbildung 3.34a bereits relativ weit von der oberen Ecke des Diagramms entfernen, obwohl an dieser Stelle das frische Additiv in die Rauchgasreinigungsanlage eintritt. In den binären Verteilungsdiagrammen in der Abbildung 3.35a und Abbildung 3.35b liegen sowohl die $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ -korrigierten als auch die $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -korrigierten Messpunkte in der Nähe der Stöchiometrielinie von Anhydrit. Dies ist wiederum ein deutlicher Hinweis für ein paralleles Vorliegen beider Calcium-Chlor-Spezies. Die hohe Partikelbeladung der Gitternetze ermöglicht auch an dieser Stelle keine Identifizierung von Partikelfronten, wodurch keine eindeutige Aussage zu den Reaktionsprodukten möglich ist.

Die zweite Messstelle liegt oberhalb des Economizer. Hier wird das rezirkulierte Additiv bei einer Temperatur von 380°C in den Rauchgaskanal eingedüst. Durch die hohe Temperatur ändert sich die Partikelmorphologie schlagartig. Die Partikel verlieren ihr Hydratwasser. Die Umgebungstemperaturen liegen oberhalb von 350°C , sodass zusätzlich die Dehydroxilierung einsetzt, wodurch die Partikel zerklüfteter wirken. Die Ablagerungen auf der Gitternetz sind deutlich dünnschichtiger, sodass sich auf den REM-Aufnahmen einzelne Partikel voneinander abheben, wie in Abbildung 3.30 zu sehen ist. Die Partikelgrenzen sind dabei derart ausgeprägt, dass sich in zugehörigen Element-Maps in Abbildung 3.31 an den beispielhaft markierten Stellen eindeutige Reaktionsfronten zeigen. Diese sind für Chlor stärker ausgeprägt als für Schwefel. Dies ist insofern plausibel, als dass HCl in höherer Konzentration als SO_2 vorliegt und darüber hinaus auch reaktionsfreudiger ist. Zusätzlich zeigen die Gassmesswerte, dass über den Economizer eine sehr effektive Abscheidung von HCl abläuft, die sich in den Partikeln bereits nach kurzer Zeit darstellt. Durch die klare Partikelabgrenzung und die Möglichkeit zur Identifizierung von Reaktionsfronten, konnten die Detektorpunkte der Messung der Elementarverteilung gezielt in den Partikelsaum mit Reaktionsprodukten gesetzt werden, insofern diese an den Partikel auftraten. Im Hauptkomponentendiagramm (Abbildung 3.34b) liegen die Messpunkte eher an der Chlor- bzw. Schwefelachse als in der Mitte des Diagramms. In den binären Verteilungsdiagrammen liegen viele Messpunkte in der oberen linken Ecke der Diagramme und repräsentieren damit unreaktiertes Calciumhydroxid. Die Messpunkte, die ein Reaktionsprodukt zeigen, befinden sich im Calcium-Chlor-Diagramm in Abbildung 3.35c sowohl in der Nähe der charakteristischen Linie von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als auch von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$. Im Calcium-Schwefel-Diagramm in Abbildung 3.35d liegen diese Messpunkte unabhängig von der Korrektur des Calciumanteils nahe der Stöchiometrielinie von Anhydrit. Ein paralleles Vorhandensein von beider Calcium-Chlor-Spezies wird damit höchstwahrscheinlich. Ein fehlerhaftes Erscheinen von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ infolge der parallelen Detektion von unreaktiertem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als Reaktionsprodukte, kann hier ausgeschlossen werden.

An der dritten Messstelle auf halber Höhe des Economizers konnten aufgrund der Position des Zu-

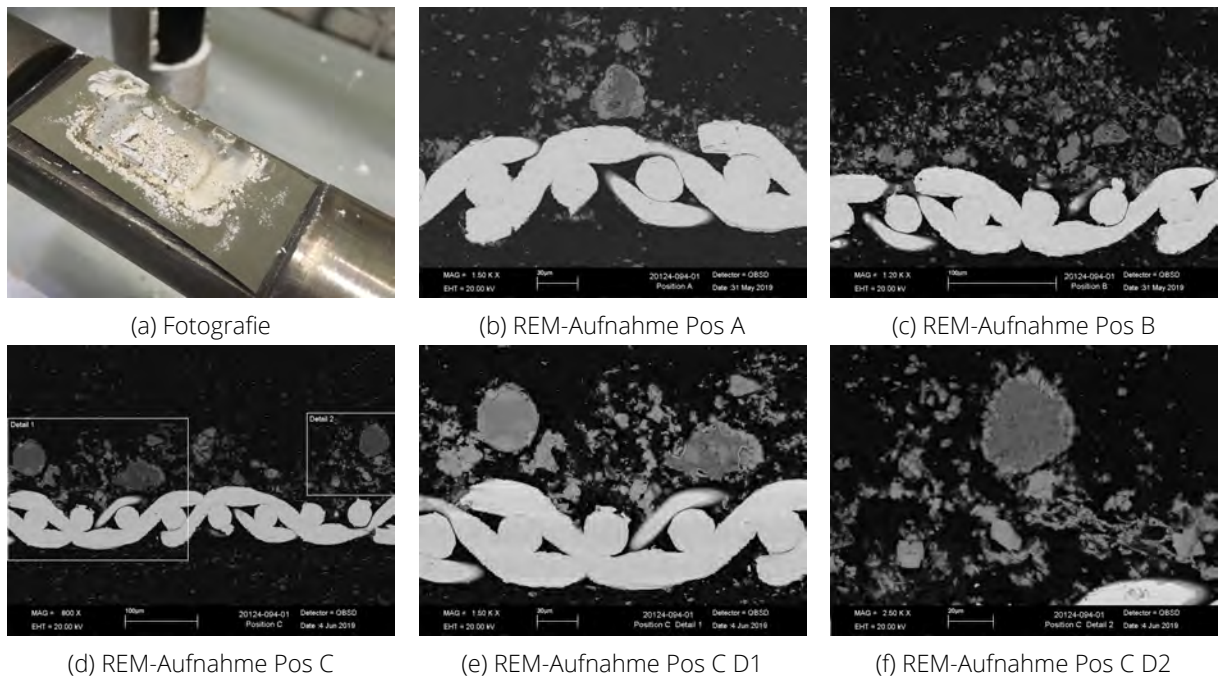


Abbildung 3.30: Fotografie der beladenen Sonde und verschiedene REM-Aufnahmen der extrahierten Partikeln an der Messstelle 2 - Eintritt Economizer (Anlage 3)

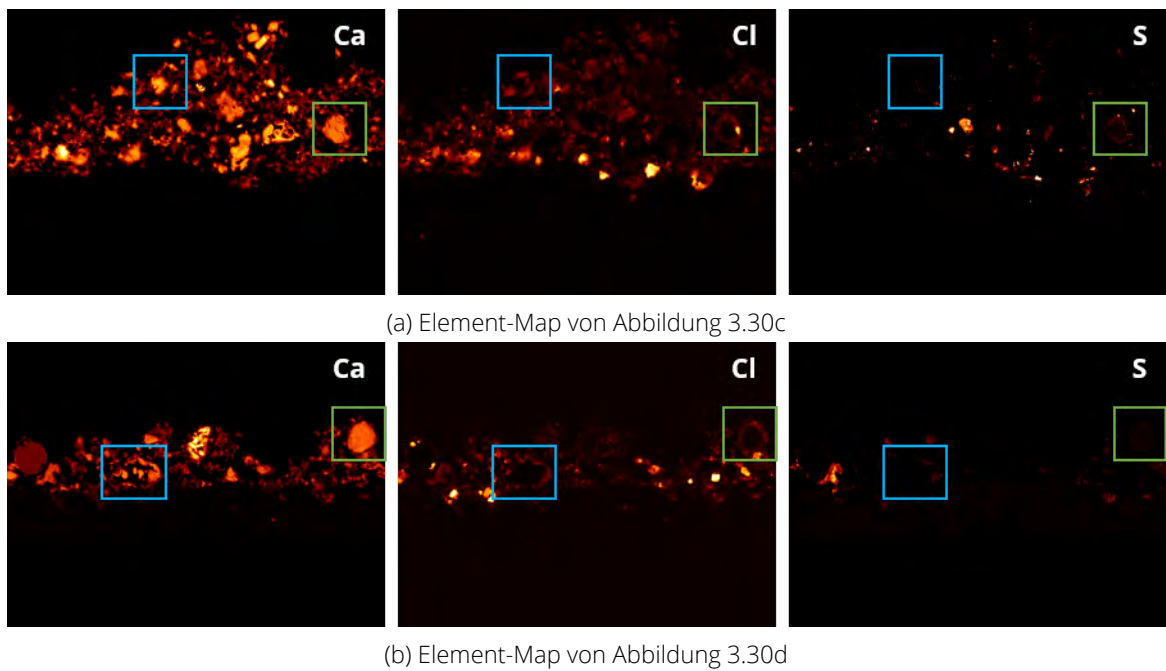


Abbildung 3.31: Element-Maps ausgewählter REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.30

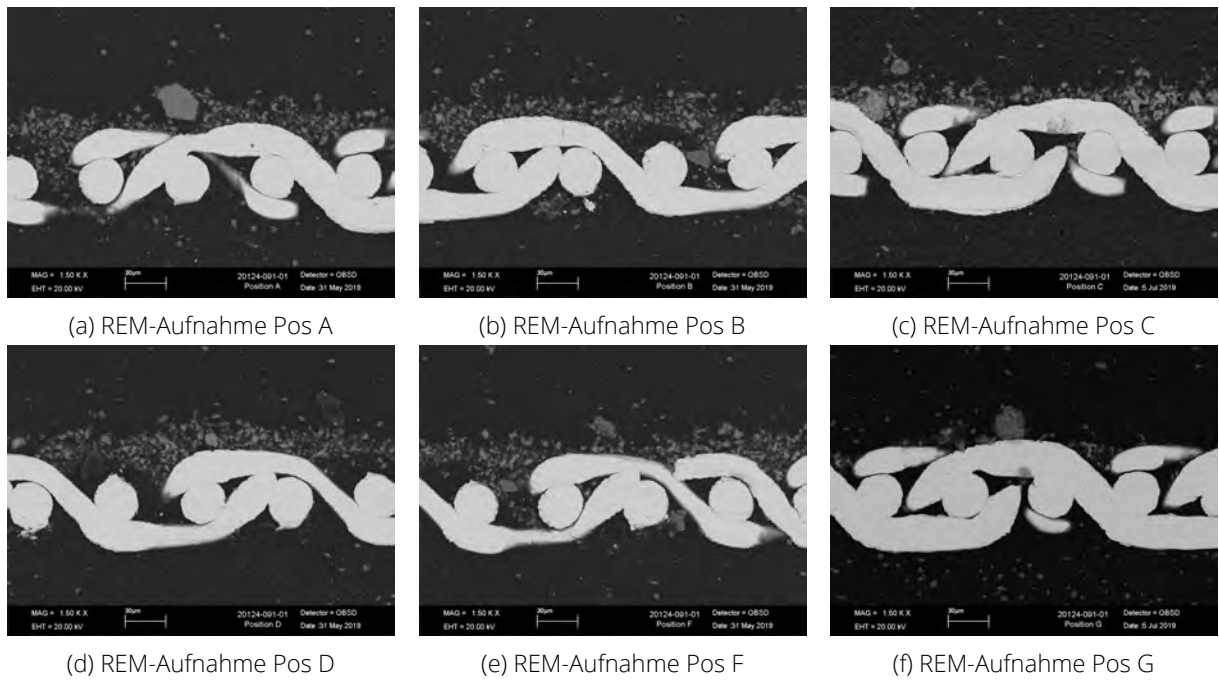


Abbildung 3.32: Fotografie der beladenen Sonde und verschiedene REM-Aufnahmen der extrahierten Partikeln an der Messstelle 5 - Reaktor 1 (Anlage 3)

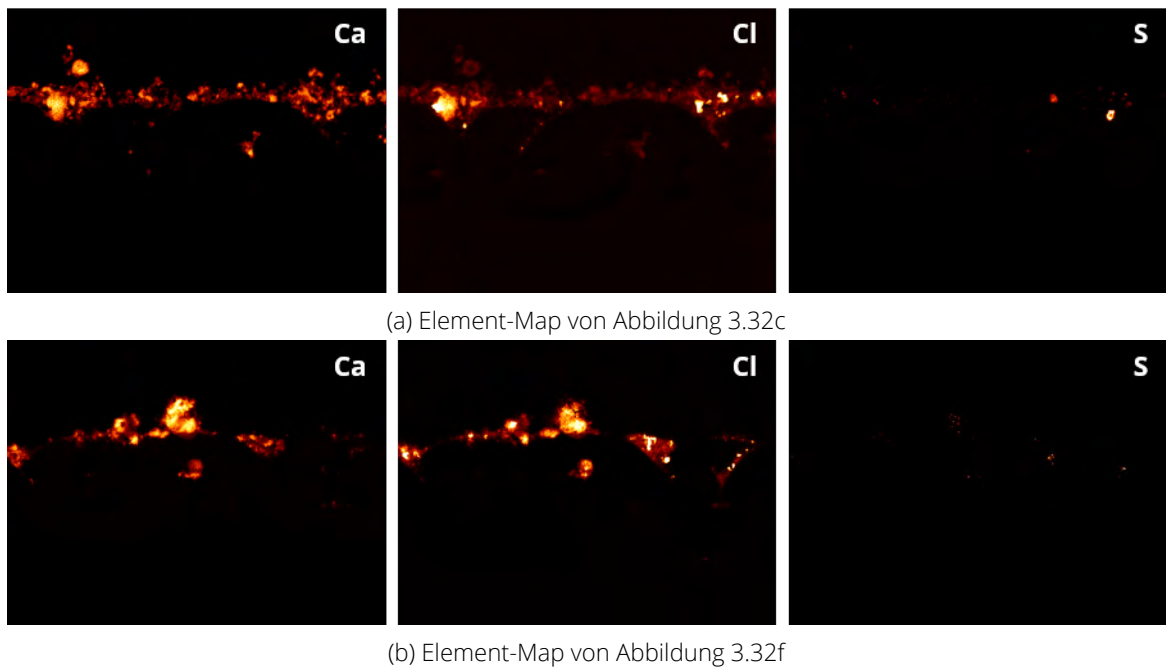


Abbildung 3.33: Element-Maps ausgewählter REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.32

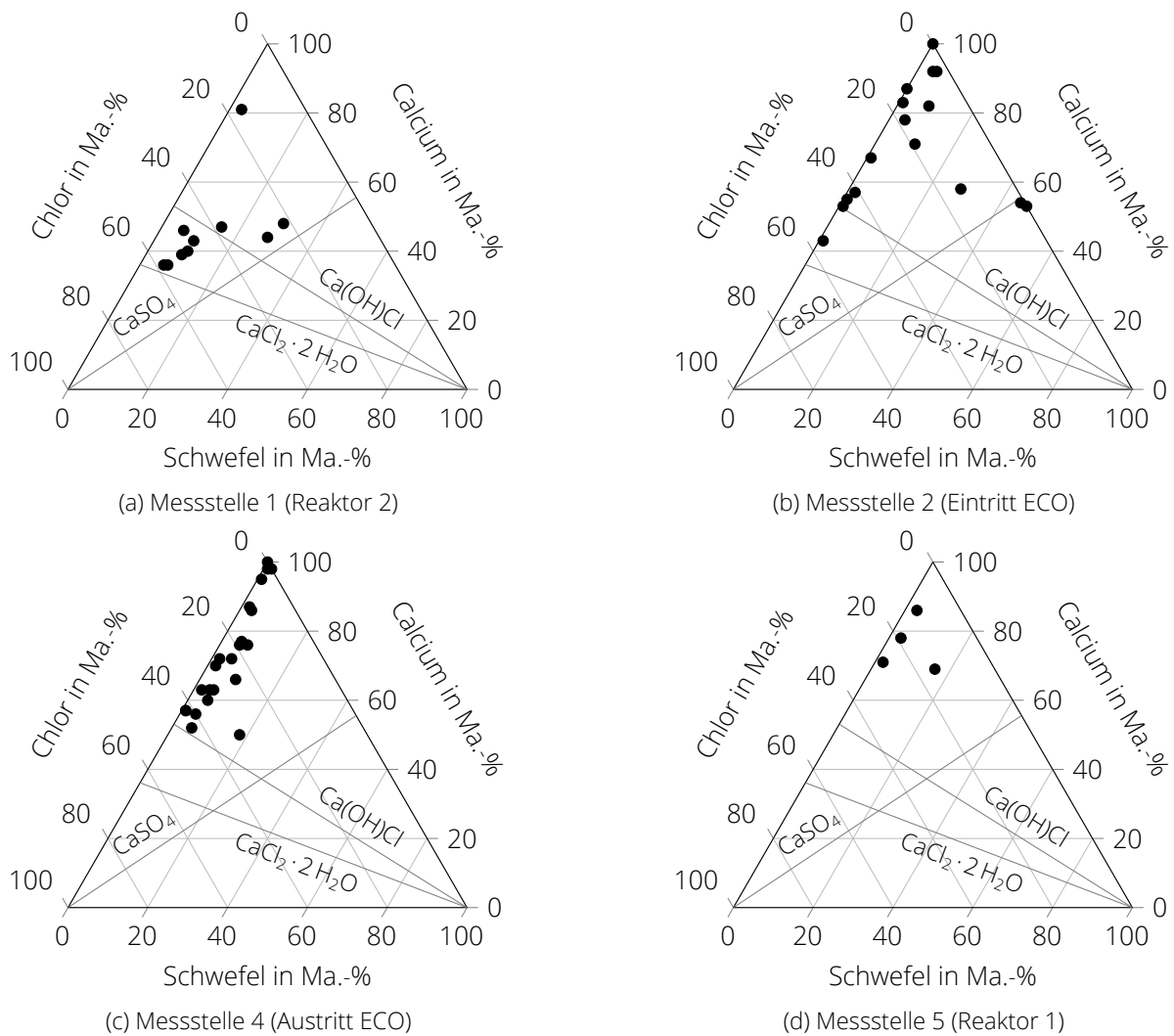
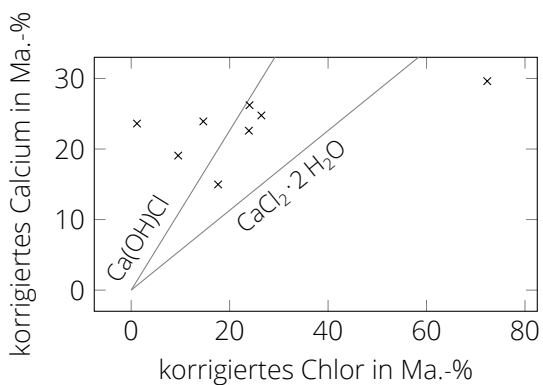


Abbildung 3.34: Hauptkomponentendiagramme von vier der fünf in Abbildung 3.27 gekennzeichneten Partikelmessstellen (Anlage 3)

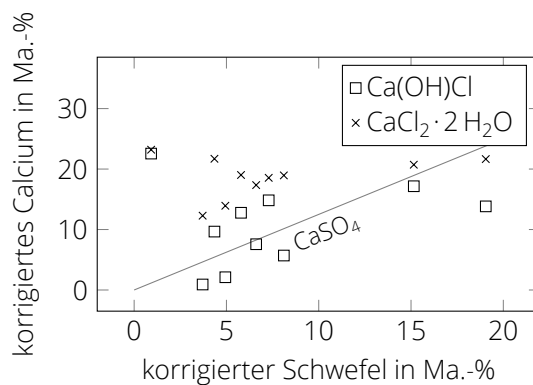
gangsflansches keine auswertbaren Partikelproben extrahiert werden. Die wenigen Partikel, die sich auf der Sonde ablagerten, stellten sich bei der Analyse als Flugaschepartikel heraus.

Unmittelbar über dem untersten Economizer-Bündel befindet sich die vierte Messstelle. Die Additivpartikel waren bis hierhin einem längeren Zeitraum den höheren Temperaturen im Economizer ausgesetzt. An der Messstelle selbst hat das Rauchgas eine Temperatur von 140 °C, welche den Standardbedingungen in der trockenen Rauchgasreinigung entspricht. Wie Abbildung 3.34c zeigt, haben die Partikel im Verhältnis zum Economizer-Eintritt ein deutlich höheres Verhältnis an gebundenem Chlor zu gebundenem Schwefel. Lagen am Economizer-Eintritt vereinzelt Messpunkte an der Schwefelachse und zeigten damit ausschließlich sulfatische Verbindungen, heben sich die Messpunkte am Economizer-Austritt nur sehr geringfügig von der Chlorachse ab. Dies zeigt ein verhältnismäßig geringen Anteil schwefelhaltiger Verbindungen. In den binären Verteilungsdiagrammen liegen im Calcium-Chlor-Diagramm drei Messpunkte nahe Stöchiometrielinie von Ca(OH)Cl und ein Messpunkt zwischen beiden Stöchiometrielinien. Durch den geringen Schwefelanteil ist eine Diskussion des Calcium-Schwefel-Diagramms mit einer hohen Unsicherheit verbunden, sodass darauf an dieser Stelle verzichtet wird.

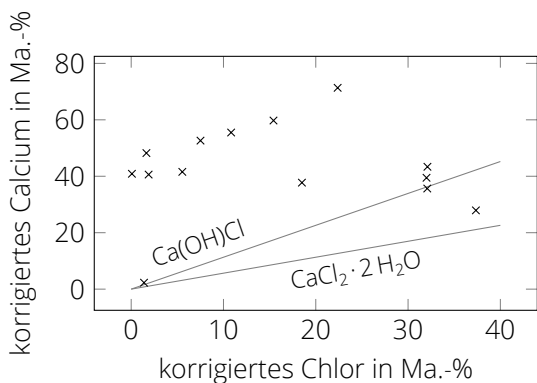
Nach der letzten Messstelle wird das Additiv partiell aus dem Prozess entfernt. Die Gasmesswerte haben gezeigt, dass in diesem Rauchgasreinigungsabschnitt weder HCl noch SO_2 in signifikantem Maße abgeschieden werden. Mit der PGNS konnten vorwiegend sehr kleine Partikel extrahiert werden, deren



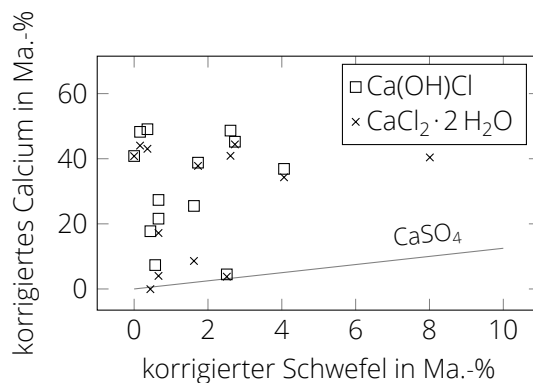
(a) Messstelle 1 System Ca-Cl



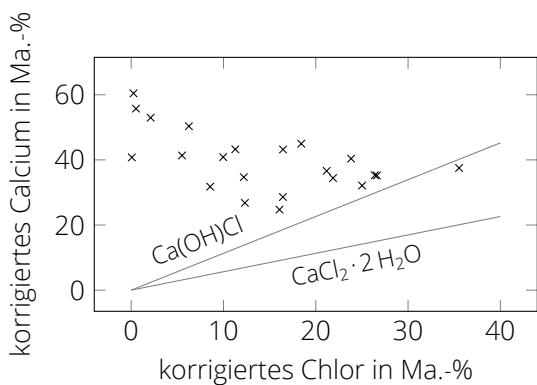
(b) Messstelle 1 System Ca-S



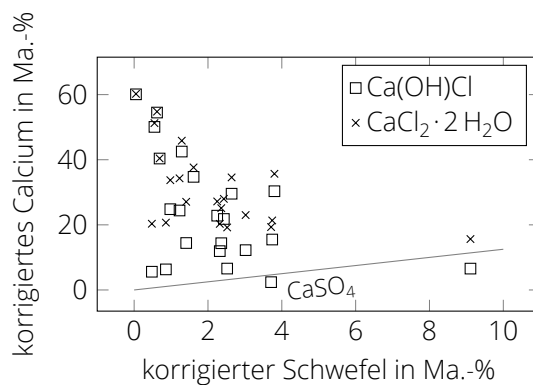
(c) Messstelle 2 System Ca-Cl



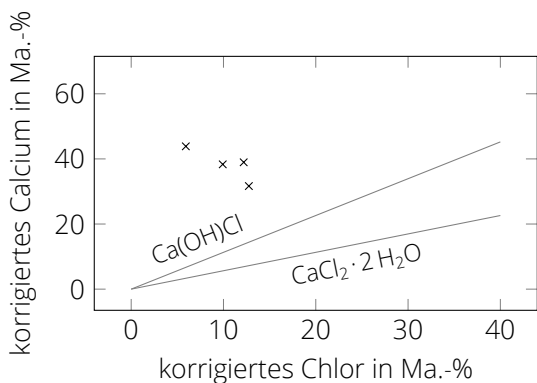
(d) Messstelle 2 System Ca-S



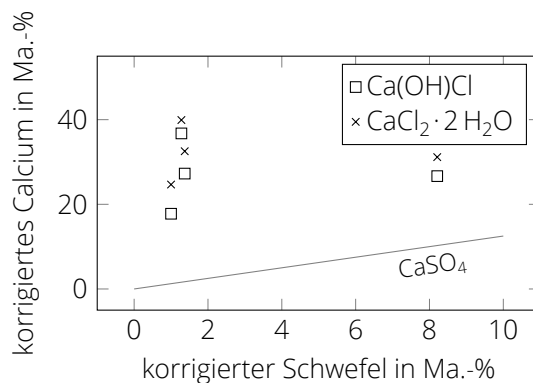
(e) Messstelle 4 System Ca-Cl



(f) Messstelle 4 System Ca-S



(g) Messstelle 5 System Ca-Cl



(h) Messstelle 5 System Ca-S

Abbildung 3.35: Verteilungsdiagramme von vier der fünf in Abbildung 3.27 gekennzeichneten Partikel-messstellen (Anlage 3)

Größenordnung im Vergleich zum Economizer-Eintritt nochmals abgenommen hat. Ein Grund hierfür ist die im Vergleich zum Economizer-Eintritt längere Verweilzeit bei höheren Prozesstemperaturen im Economizer selbst. Ein weiterer Grund liegt im Aufbau des Economizer-Austritts. Der Gasaustritt liegt oberhalb eines Trichters. In diesem Trichter scheiden sich infolge ihrer Trägheit vorwiegend die größeren Partikel ab, während die kleinen Partikel dem Rauchgas folgen. Die großen Partikel werden dann mithilfe einer Schnecke in Richtung Reaktor 1 gefördert, jedoch scheint diese Förderung sehr fehleranfällig zu sein, da der Trichter in regelmäßigen Abständen manuell entleert werden muss. Die Gitternetze zeigen darüber hinaus eine insgesamt geringe Beladung, die eine Abgrenzung der einzelnen Partikel voneinander ermöglicht (vgl. Abbildung 3.32). Infolge der geringen Partikelgröße ist jedoch eine Unterscheidung von Reaktionssaum und Partikelkern nicht mehr möglich. Dies verdeutlicht sich auch in den Element-Maps der Abbildung 3.33. Weiterhin erhöht dies die Menge an fehlerhaft mitdetektierten Flugaschepartikeln, sodass vergleichsweise wenig Messpunkte für die weitere Auswertung herangezogen werden können. Diese Messpunkte zeigen dann sowohl im Hauptkomponentendiagramm in Abbildung 3.34d als auch in den binären Verteilungsdiagrammen in Abbildung 3.35g und Abbildung 3.35h dominant weniger reagiertes Kalkhydrat. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Artefakte handelt.

Ein Blick über die gesamte Messkampagne an dieser thermischen Abfallbehandlung zeigt, dass die kleinsten Calcium-Chlor- sowie Calcium-Schwefel-Verhältnisse und damit die am weitesten fortgeschrittene Reaktion des Kalkhydrates mit den sauren Gaskomponenten HCl und SO₂ im Reaktor 2 zu finden sind. Dies ist zunächst überraschend, da hier die Zudosierung von frischem Kalkadditiv stattfindet. Die hohe Rezirkulationsrate in der gesamten Rauchgasreinigung und in der letzten Rauchgasreinigungsstufe selbst sorgt jedoch dafür, dass das sich neben dem frischen Kalkadditiv eben auch weit reagierte Partikel zeigen. Die Gasmesswerte haben gezeigt, dass über die letzte Stufe die wesentliche Minderung der SO₂-Fracht und die zweite signifikante Minderung der HCl-Fracht stattfindet. Vor diesem Hintergrund kann ein hoher Partikelreaktionsfortschritt im Reaktor 2 plausibel sein. Über den Economizer hinweg, in dem die dominante Reduzierung der HCl-Konzentration stattfindet, konnte keine ebenso signifikante Zunahme des Reaktionsfortschritts beobachtet werden.

3.6 Thermische Abfallbehandlung mit quasi-trockener und trockener Rauchgasreinigung (Anlage 4)

Diese thermische Abfallbehandlung produziert keinen Strom, sondern stellt ausschließlich Prozessdampf für benachbarte Industrieanlagen bereit. Die Anlage besteht aus zwei identisch aufgebauten Linien. Die Verbrennung geschieht auf einem Vorschubrost. Am Ende des sich rauchgasseitig anschließenden ersten Zuges ist die SNCR angeordnet. Es folgen zwei Leerzüge und die horizontal angeordneten Economizer. Hier setzt die Kalkadditiv-basierte Rauchgasreinigung an. Zunächst durchströmt das Rauchgas einen mit Kalkmilch betriebenen Sprühabsorber. In diesem wird das Rauchgas einerseits gequenscht, andererseits verdampft das Wasser der Kalkmilch derart, dass am Ende des Sprühabsorbers keine flüssige Phase mehr vorliegt. Ein Großteil der hier anfallenden Partikel werden direkt an der Umlenkung des Sprühabsorbers abgeschieden und über eine Schnecke in Richtung Reststoffsilo gefördert. Das Rauchgas durchströmt im Anschluss einen Flugstromreaktor, an dessen Eintritt Kalkhydrat eingedüst wird. Zusätzlich kann an dieser Stelle Herdofenkoks zur Abscheidung unter anderem von Schwermetallen in den Prozess eingebracht werden. Während der Messkampagne wurde darauf verzichtet. Das mit Kalkhydrat beladene Rauchgas strömt zunächst ca. sechs Meter nach unten, wird umgelenkt und legt den selben Weg nach oben zurück, bevor es in den Gewebefilter gelangt. Im Gewebefilter wird das Kalkhydrat abgeschieden, reagiert aber als zu durchströmender Filterkuchen weiterhin mit

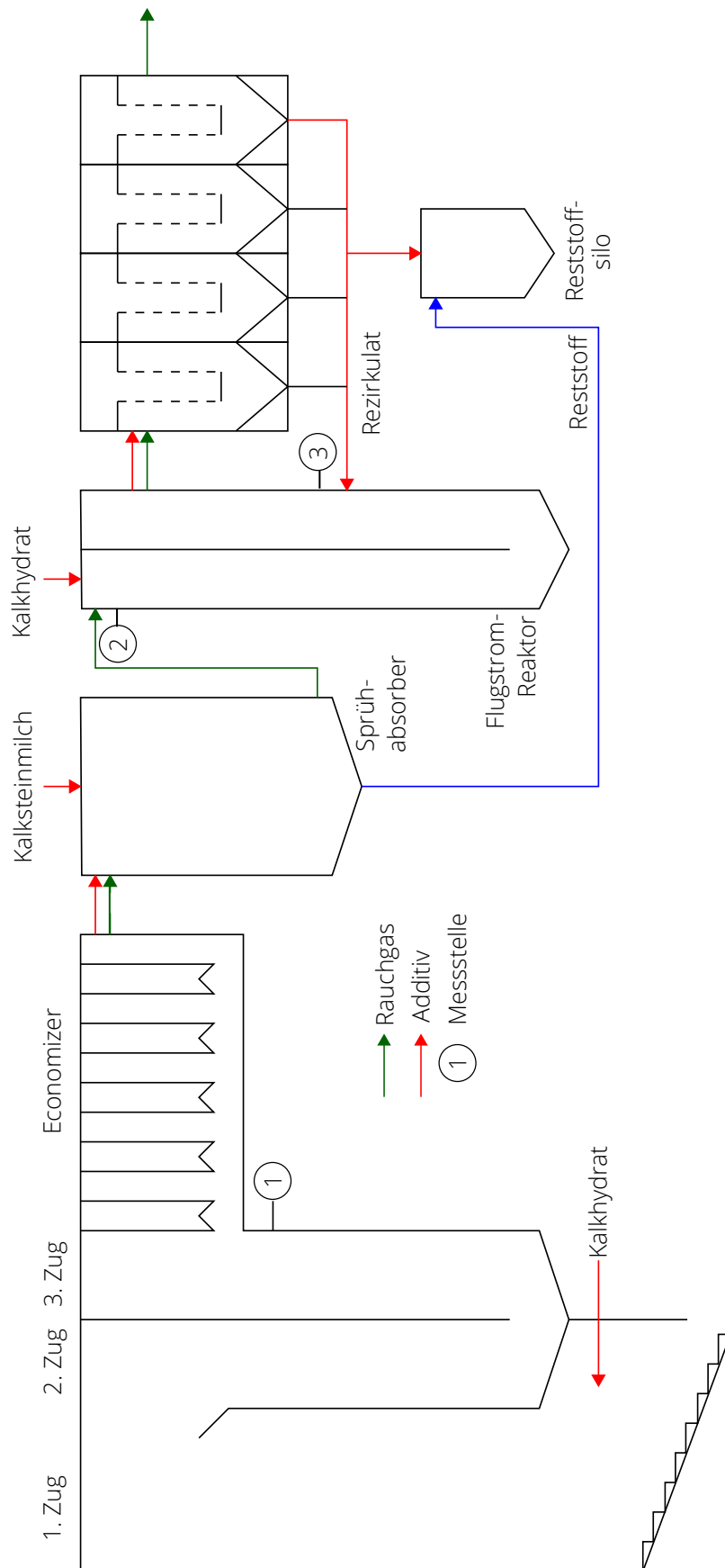


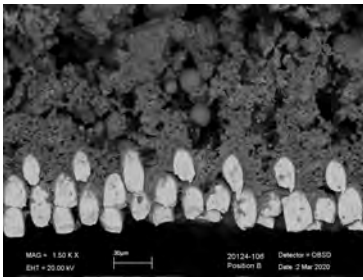
Abbildung 3.36: Schematische Darstellung der Rauchgasreinigung inklusive des eingezeichnetem Rauchgas- und Additivweg sowie den Messstellen zur Partikelentnahme (Anlage 4)

sauren Gaskomponenten. Das abgeschiedene Kalkhydrat wird vom Gewebefilter aus teilweise in den Flugstromreaktor zurückgeführt. Der nicht zurückgeführte Teil gelangt über eine zweite Förderschnecke in das Reststoffsilo. Eine Besonderheit dieser Anlage ist die Eindüsung von Kalkhydrat direkt auf der Rostebene für den Fall, dass in der Rohgasmessung sehr hohe Konzentrationen an Schwefel gemessen werden. Gaskonzentrationen werden unmittelbar vor dem Rauchgaseintritt in den Sprühabsorber (Rohgas) und im Kamin (Reingas) gemessen. Partikelproben konnten an drei Stellen des Rauchgaskanals entnommen werden. Darüber hinaus wurde eine Bulkprobe vom Gewebefilterabwurf, also vom Rezirkulat, genommen. Der Anlagenaufbau mit eingezeichneten Partikelmessstellen ist in Abbildung 3.36 zu sehen.

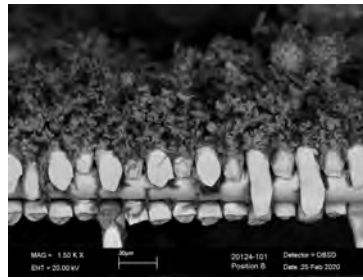
Im EBS-Kraftwerk konnte eine Abhängigkeit der Partikelmorphologie von der Rauchgastemperatur beobachtet werden. Die Partikel, die vor dem Economizer bei einer Temperatur von ca. 380 °C eingedüst wurden, waren deutlich weniger kompakt. Dies ermöglichte eine deutliche Abgrenzung sowohl der Partikel untereinander als auch der Reaktionszone und des unreaktierten Kern in einem Partikel. Diese Abhängigkeit wird durch die an der Abfallverwertungsanlage entnommen Proben nicht bestätigt. Abbildung 3.37 zeigt REM-Aufnahmen der an unterschiedlichen Positionen im Rauchgaskanal entnommen Partikel. Ein deutlicher Unterschied in der Partikelmorphologie ist zwischen diesen nicht zu erkennen. Erneut sind vermehrt sehr kleine Partikel zu sehen, die eine Abgrenzung untereinander in der EDS-Analyse nicht ermöglichen. Die Partikel an der Messposition 1 wirken jedoch etwas „verschmiert“. Durch die Nähe dieser Messposition zum Feuerraum werden hier neben eingedüsten Kalkhydratpartikeln auch aus dem Rauchgas desublimierte Salze und jene Flugaschepartikel mitdetektiert, die entlang des Feuerraumes Schmelzphasen gebildet haben. Das Kalkhydrat selbst wird zwar einer Dehydroxylierung (vgl. [Beckmann et al. 2017, S. 20 f.]) unterzogen worden sein, ein Aufschmelzen des dadurch gebildeten Calciumoxids ist bei den im Feuerraum herrschenden Temperaturen von 850 °C – 1100 °C unwahrscheinlich. An der Messposition selbst lag die Temperatur bei ca. 450 °C.

Die Hauptkomponentendiagramme in Abbildung 3.38 zeigen, dass sich die Partikel, die im Flugstromreaktor entnommen wurden, in ihrer Zusammensetzung erheblich von denen aus dem dritten Zug unterscheiden. Das Kalkhydrat wird auf der Rostebene eingedüst, um auftretenden SO₂-Spitzen entgegen zu wirken. Diese Maßnahme erzielt den gewünschten Effekt, da die extrahierten Partikel im Gegensatz zu den Partikeln aus dem Flugstromreaktor hohe Schwefelgehalte aufzeigen, wodurch die Messpunkte eher an dem rechten Ast des Dreiecksdiagramm liegen. In den anderen beiden Position zeigen sich dominant Chloride, wodurch die Messpunkte am linken Ast liegen. Der Chloranteil auf der Hälfte des Flugstromreaktor ist dabei etwas höher als bei Eintritt in diesen. Die abgeleiteten Zusammensetzungsdiagramme der binären System zeigt Abbildung 3.39. Für die Messstelle im dritten Zug sind eindeutig sulfatische Verbindungen erkennbar. Aufgrund des insgesamt geringen Chloranteils in den Proben ist es irrelevant, welche chloridische Spezies für die Korrektur herangezogen wird. Im Flugstromreaktor (Messstelle 2 und Messstelle 3) ist der Reaktionsfortschritt insgesamt nicht sehr weit vorangeschritten. Abbildung 3.39f zeigt jedoch bereits, dass ein alleiniges Vorliegen von Ca(OH)Cl als Calcium-Chlor-Spezies sehr unwahrscheinlich ist, da die Stöchiometrielinie von CaSO₄ in diesem Falle sehr deutlich unterschritten wird.

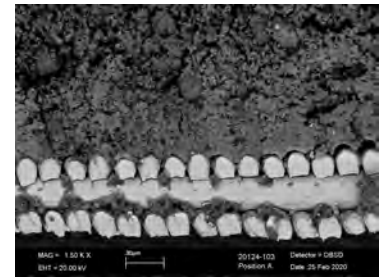
Vom Gewebefilterabwurf konnten Proben genommen und zur Vervollständigung der Diskussion mittels Röntgendiffraktometrie analysiert werden. Es lassen sich neben dem Edukt Ca(OH)₂ und den Hauptreaktionsprodukten CaCl₂ · 2 H₂O, CaSO₄, CaCO₃ auch das Nebenprodukt Ca(OH)Cl nachweisen. Calciumchlorid höherer Hydratisierungsgrade wird nicht detektiert. Darüber hinaus zeigen sich Peaks, die charakteristisch für Flugaschepartikel sind (NaCl, Ca₃Al₂O₆, Ca₂Fe₂O₅ und CaSiO₃). Erneut sind zahlreiche signifikante Peaks keiner Spezies zuzuordnen, sodass eine quantitative Auswertung mit einer zu hohen Unsicherheit verbunden ist, weshalb darauf verzichtet wird. Diesen Interpretationen liegt das Diffraktogramm aus Abbildung 3.40 zugrunde.



(a) Messstelle 1

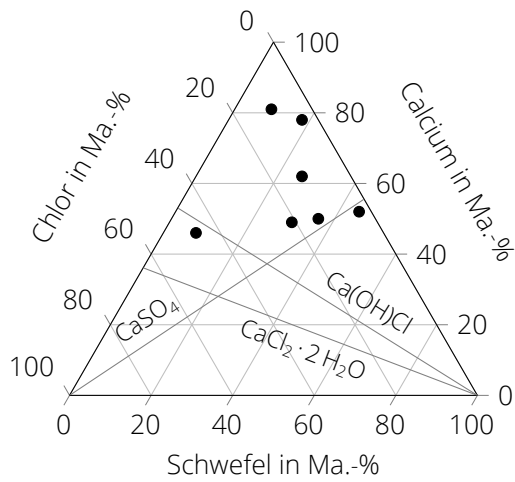


(b) Messstelle 2

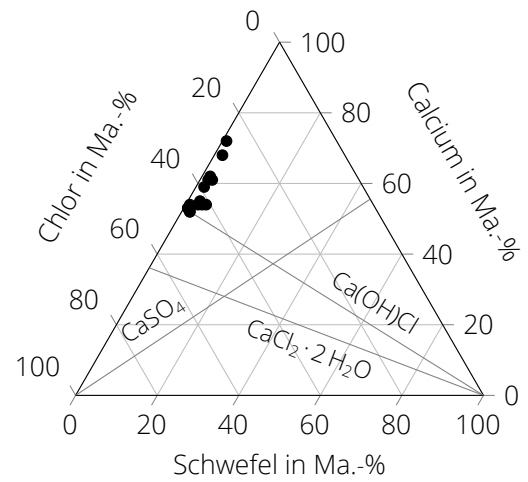


(c) Messstelle 3

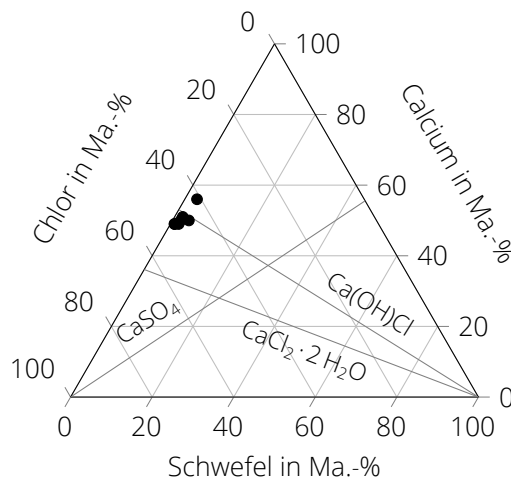
Abbildung 3.37: REM-Aufnahmen der extrahierten Partikel (Anlage 4)



(a) Messstelle 1 (dritter Zug)

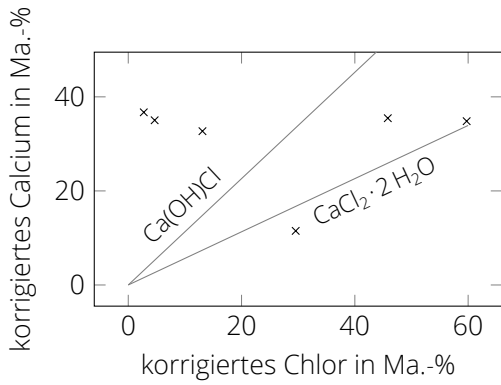


(b) Messstelle 2 (Eintritt Flugstromreaktor)

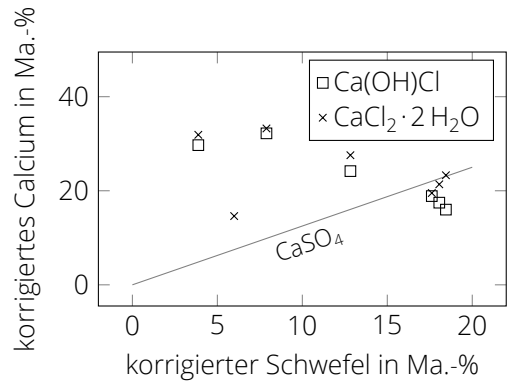


(c) Messstelle 3 (Umlenkung Flugstromreaktor)

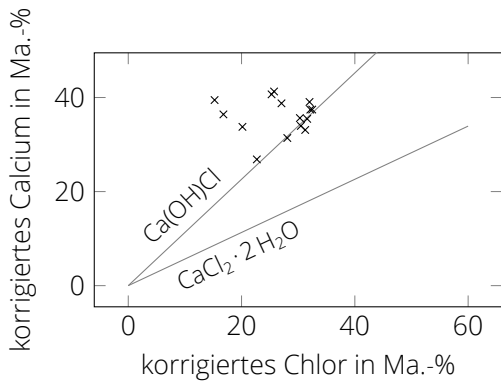
Abbildung 3.38: Hauptkomponentendiagramme der drei in Abbildung 3.36 gekennzeichneten Partikel-messstellen (Anlage 4)



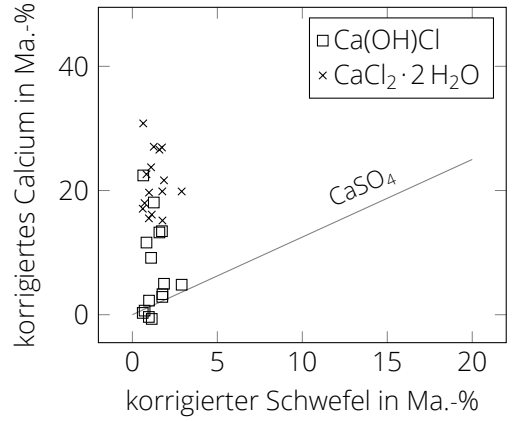
(a) Messstelle 1 System Ca-Cl



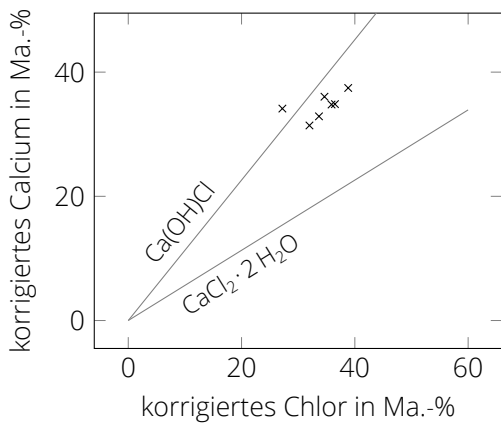
(b) Messstelle 1 System Ca-S



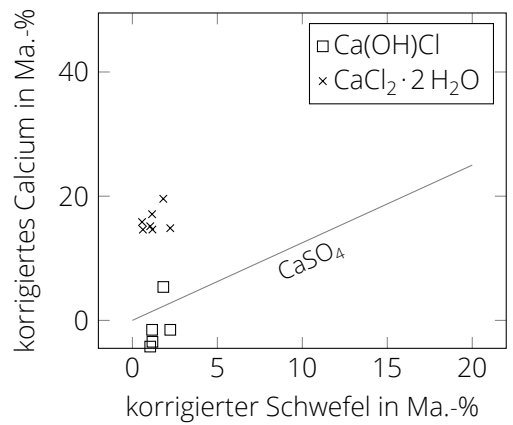
(c) Messstelle 2 System Ca-Cl



(d) Messstelle 2 System Ca-S



(e) Messstelle 3 System Ca-Cl



(f) Messstelle 4 System Ca-S

Abbildung 3.39: Verteilungsdiagramme der drei in Abbildung 3.36 gekennzeichneten Partikelmessstellen (Anlage 4)

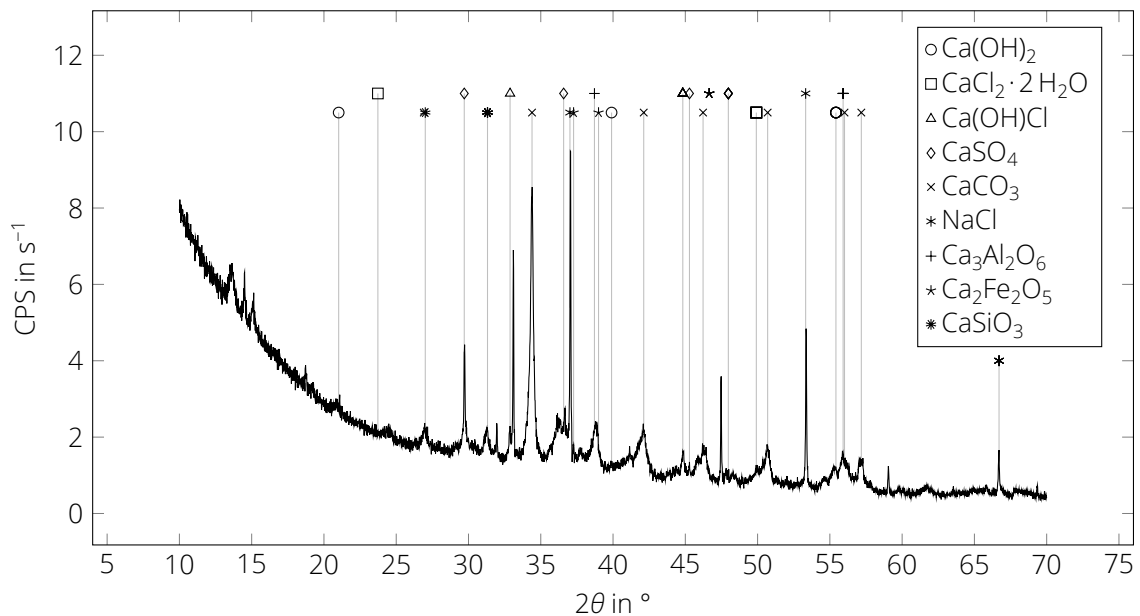
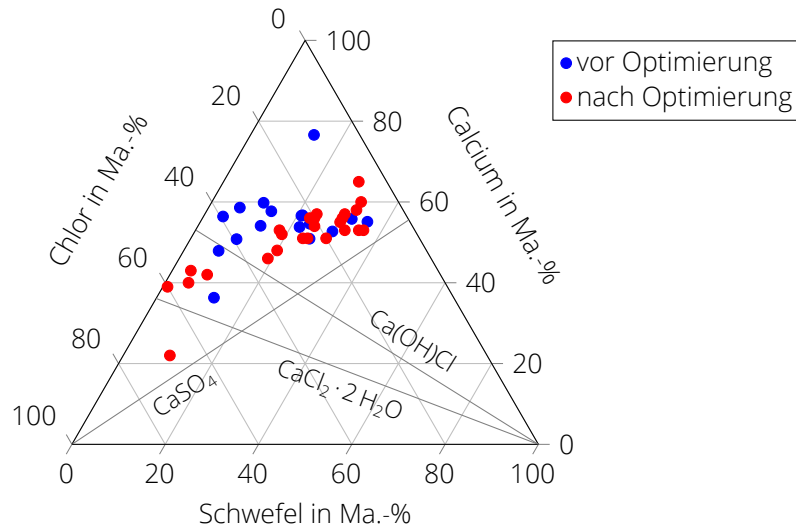


Abbildung 3.40: Diffraktogramm des Filterabwurfs (Anlage 4, Bruker D8 Eco, Methode: $2\theta_{min}=10^\circ$, $2\theta_{max}=70^\circ$, $\Delta\theta=0,02^\circ$, $t_\theta=0,5\text{ s}$)

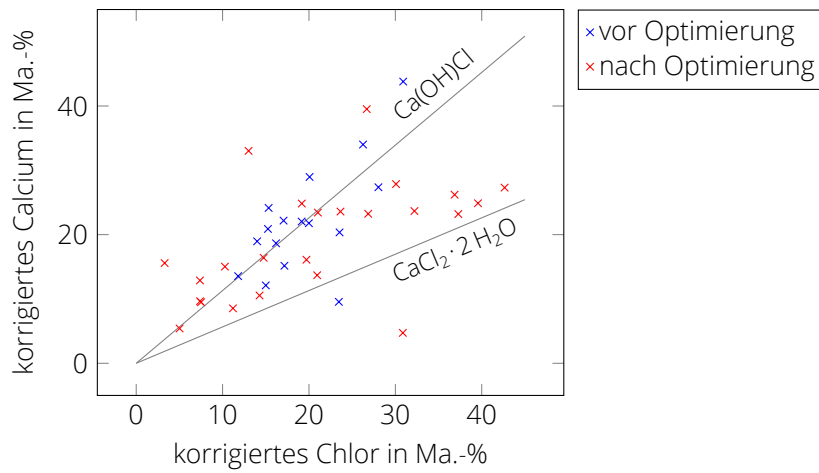
3.7 Abbildung von Optimierungsmaßnahmen mit der entwickelten Methodik

Bislang wurden die industriellen Anlage unter verschiedenen Einzelaspekten betrachtet. Darüber hinaus liefert die Methodik auch Ansatzpunkte zur Begutachtung von Optimierungsmaßnahmen. Die jeweiligen Messreihen am Biomasse-HKW haben einen vergleichsweise langen Zeitraum umfasst, innerhalb dessen Optimierungsmaßnahmen umgesetzt wurden. Das Ziel dieser Maßnahmen war es den Kalkhydratumsatz weiter zu erhöhen und somit den Additiv-Verbrauch zu senken. Die Förderrate der Additiv-Dosierschnecke wurde verringert, sodass pro Zeiteinheit weniger Additiv in die Rauchgasreinigung eingetragen. Die Rauchgasreinigung regelt den Austrag von reagiertem Kalkhydrat über den Füllstand eines kleineren Zwischensilos unterhalb des Gewebefilters. Von diesem Silos wird ein Teil wieder in die Rauchgasreinigung gefördert, während der andere Teil in des Reststoffsilo gelangt. Ist ein kritischer Füllstand nicht überschritten, wird das komplette Additiv wieder in die Rauchgasreinigung gefördert, sodass sich dessen Umsatz erhöhen kann. Eine Verringerung der Menge an frischen Additiv hat daher zur Folge, dass die gleiche Menge an Additiv insgesamt eine höhere Verweilzeit in der Rauchgasreinigung hat. Die Reingasemissionen werden dabei als weitere Regelstrecke mit beachtet.

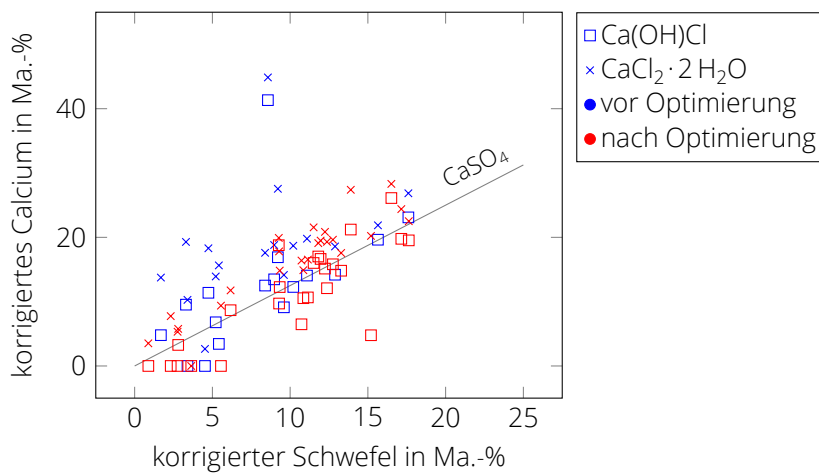
Sollte diese Optimierungsmaßnahme greifen, müssen sich höherer Umsätze und damit höhere Mengen Chlor und Schwefel in den extrahierten Partikeln wiederfinden lassen. Das Hauptkomponentendiagramm vor und nach der Optimierung zeigt Abbildung 3.41. Im Dreiecksdiagramm der Abbildung 3.41a lagen die Messpunkte bereits weit in der Diagrammmittle. Dies spricht für einen hohen Reaktionsfortschritt und eine gute parallele Abscheidung von Chlor und Schwefel. Nach der Optimierung nähern sich die Messpunkte nochmals den Stöchiometrielinien der Hauptreaktionsprodukte an. Dabei ist insbesondere die Annäherung an die für $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ charakteristische Linie auffällig. Die Übertragung in das binäre Calcium-Chlor-System in Abbildung 3.41b zeigt vor der Optimierung eine Großzahl der Messpunkte auf der charakteristischen Linie von Ca(OH)Cl . Nach der Optimierung sind hingegen deutlich mehr Messpunkte nahe der $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Linie zu finden. Die Betrachtung des binären Calcium-Schwefel-System liefert ein diffuses Bild. Nichtsdestotrotz ist der Effekt der Optimierungsmaßnahme unmittelbar



(a) Hauptkomponentendiagramm



(b) System Ca-Cl



(c) System Ca-S

Abbildung 3.41: Hauptkomponentendiagramme zur Bewertung von Optimierungsmaßnahmen in Rauchgasreinigungsanlagen

in den Ergebnissen der Partikelbeprobung zu sehen. Die höhere Verweilzeit der Additiv-Partikel in der Rauchgasreinigung führt zu einem erhöhten Reaktionsfortschritt und einer nahe-stöchiometrischen Einbindung von Chlor und Schwefel. Das Potenzial, welches diese Anlage offenbart, ist jedoch nicht ohne weiteres übertragbar. Beachtet werden müssen unter anderem die Gaskonzentrationen, die Additiv-Fördermittel (insbesondere bei der Rezirkulation) und etwaig auftretende Emissionsspitzen.

Ein Vergleich der einzelnen industriellen Anlagen untereinander ist äußerst schwierig. Einerseits unterscheiden sie sich im Anlagenaufbau und dem verwendeten Additiv. Andererseits entstehen durch den jeweiligen Brennstoff und den Optimierungsgrad der Feuerung unterschiedliche Rohgaskonzentrationen. Dies erlaubt es dem Anlagenbetreiber nicht zwangsläufig allein auf den Ausnutzungsgrad des Additives zu achten, wenn er die festgelegten Emissionsgrenzwerte einhalten möchte. Ein Anlagenvergleich mit der entwickelten Methodik ist daher nur unter Randbedingungen möglich, die in den Messreihen herangezogenen Anlagen nicht gewährleisten.

3.8 Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse aus den Messreihen

Die zuvor beschriebenen Messreihen dienen der Evaluierung der entwickelten Methode zur speziellen Untersuchung von Rauchgasreinigungsprodukten. In dieser Hinsicht konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Unterschreiten die Partikel eine kritische Größe von etwa $10\ \mu\text{m}$ ist eine gezielte Auflösung der Partikel in den unreaktierten Kern und den Partikelsaum aus gebildeten Reaktionsprodukten nicht mehr möglich. Eine Unterscheidung der Reaktionsprodukte allein anhand des Calcium-Chlor-Verhältnisses ist dann nicht mehr möglich. Durch Berechnung des Calcium-Schwefel-Verhältnisses kann unter Berücksichtigung der Korrektur der Messwerte für die beiden relevanten Calcium-Chlor-Spezies jedoch eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins der Spezies gelingen.
- Bei ausreichend großen Partikel kann die Identifizierung der Calcium-Chlor-Spezies direkt über deren charakteristisches Calcium-Chlor-Verhältnis erfolgen.
- Durch den Verzicht des Schleifens bei der Probenpräparation entsteht keine glatte Ebene, die das Setzen entsprechender Messpunkte erschwert. Auf den REM-Aufnahme zeigt sich infolge der fehlenden Fokussierung eine Unschärfe. Hier ist die Erfahrung des Analytikers von besonderer Bedeutung, um in hinreichend kurzer Zeit vernünftige Aufnahmen zu erzeugen.

Über diese rein analytischen Erkenntnisse hinaus konnten Informationen über den Prozess der konditionieren Trockensorption gesammelt werden:

- Die Art der installierten Rauchgasreinigung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelmorphologie. Quasi-trockene Verfahren mit Sprühabsorber zeigen größere, infolge des interkristallinen Wassers, zerklüftete Partikel. Trockene Verfahren unter Einsatz von Kalkhydrat hingegen deutlich kleinere und kompaktere Partikel. Einen zusätzlichen Effekt hat eine partielle Rezirkulation. Bei Anlagen mit sehr hoher Rezirkulation konnte eine starke Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Durchmessern beobachtet werden. Diese Verkleinerung kann auf die Förderung des Rezirkulats mit Schnecken und in vergleichsweise kleinen Kanalquerschnitten zurückgeführt werden, die eine hohe mechanische Beanspruchung der Partikel zur Folge haben. Mit der zunehmenden Partikelverkleinerung ist ein positiver Effekt hinsichtlich der Additiv-Ausnutzung

verbunden. Zum einen werden bestehende, den Stofftransport behindernde Reaktionshüllen bzw. Reaktionsschichten um die Partikel aufgebrochen. Andererseits führt die Partikelverkleinerung zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche, die ein entscheidender Parameter für die sorptiven Effekte darstellt.

- Optimierte Rauchgasreinigungen mit einem abgestimmten Frischadditiv-Rezirkulat-Verhältnis und einer etwaigen Regelung durch installierte Gasmesstechnik zeigen hohe Chlor- und Schwefeleinbindungen und können daher geringe Additiv-Brennstoff-Verhältnisse realisieren. Die entwickelte Methodik ermöglicht dabei eine Analyse des Ist-Zustandes der Anlagen und kann als weitere Methode zur Verifizierung von Optimierungsmaßnahmen herangezogen werden.
- Die Untersuchungen weisen daraufhin, dass $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ als Zwischenprodukt in Richtung $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auftritt. Bei ausreichender Verweilzeit und Kalkhydratqualität ist das Vorhandensein von $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ am Prozessende stets sehr unwahrscheinlich gewesen.
- Die Einbindung von Chlor ist bei den typischerweise in trockenen Rauchgasreinigungen herrschenden Temperaturen gegenüber der Einbindung von Schwefel bevorzugt.
- Findet eine Kalkhydrat-Eindüsung direkt auf der Rostebene statt, findet eine unmittelbare und bevorzugte Einbindung von Schwefel statt. Dieses Phänomen deckt sich mit Beobachtungen zur Direktentschwefelung von Feuerungen mit Kalkstein. Die entscheidende Komponente wird hier das Calciumoxid sein, welches in beiden Fällen bei hohen Temperaturen gebildet wird.

4 Fazit

Gas-Feststoff-Reaktionen in Form von Partikel gebundenen Reaktions-, Korrosions- und Ablagerungsmechanismen sind häufig nur bei adäquater Beprobung tiefergehend zu verstehen. Soll dabei eine Momentaufnahme der Partikel entstehen, mangelt es an geeigneten Probenahme- und Analysemethoden, die eine Weiterreaktion der Partikel verhindern oder vermindern. Vor diesem Hintergrund wurde in der ersten Projektphase die Methode der Partikelgitternetzsonde als Option vorwiegend durch Laborversuche evaluiert [Beckmann et al. 2017].

Dieser Bewertungsphase folgten umfangreiche Beprobungen an Biomasse-Heizkraftwerken und thermischen Abfallverbrennungsanlagen im Rahmen der zweiten Projektphase, die in diesem Bericht dargestellt ist.

Um auch Partikel zu analysieren, die aufgrund ihrer geringen Größe eine örtliche Auflösung von unreaktiertem Kern und gebildeter Produktschicht nicht ermöglichen, wurde die Messdatenverarbeitung erweitert. Durch die Korrektur der Massenanteile von Calcium, Chlor und Schwefel, die Überführung dieser in Hauptkomponentendiagramme sowie dem Vergleich zu der für die Hauptreaktionsprodukte charakteristischen Stöchiometrie gelingt eine Bewertung der Bildungswahrscheinlichkeit einzelner Reaktionsspezies.

In den Rauchgasreinigungen konnte zunächst beobachtet werden, dass bei ausreichender Verweilzeit der Additive Calciumchlorid oder eines seiner Hydrate die wahrscheinlichste Reaktionsspezies ist. Bei teilweise reagierten Additiven gibt es hingegen Hinweise auf Calciumchloridhydroxid. Damit scheint letzteres lediglich ein Zwischenprodukt auf dem Weg zu ersterem zu sein.

Die Akkumulationszeit ist bei Verwendung der Partikelgitternetzsonde extrem kurz. Dadurch werden Weiterreaktionen während der Probenahme ausgeschlossen und eine Momentaufnahme der Partikel überhaupt erst möglich. Es werden lokal aus einem sehr kleinem Volumenelement Proben dem Abgasstrom entnommen. Die Methode der ist daher für die Aufklärung von lokalen Reaktionsabläufen sehr gut geeignet, allerdings können keine repräsentativen integralen Ergebnisse erwartet werden. Je nach Lage der Messstelle und den Strömungsverhältnissen im Reaktor kommt es zu Differenzen zwischen den mittels Partikelanalyse gewonnenen Ergebnissen und den Ergebnissen einer parallelen Messung der Gaskonzentrationen (vgl. Abschnitt 3.5). Die Untersuchungen mit der Partikelgitternetzsonde sollte daher mit einer oder mehreren weiteren Analysen kombiniert werden, um umfassende Schlussfolgerungen zu den Reaktionsabläufen im Detail (lokal) und im gesamten Gasstrom (integral) ableiten zu können. Neben der erwähnten Messung der Gaskonzentrationen bietet sich hier auch die Analyse der Reststoffe beispielsweise mit Röntgenfluoreszenzanalyse oder Röntgendiffraktometrie an.

Werden die Additive direkt in den Brennraum eingedüst, wurde ein bevorzugte Einbindung von Schwefel beobachtet. Hier ist zu erwähnen, dass durch die hohen Temperaturen nicht $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sondern CaO das Edukt darstellt. Dieses zeigt im relevanten Temperaturbereich eine höhere Reaktivität mit SO_2 .

Nicht zuletzt haben die Messreihen gezeigt, dass der Einfluss von Optimierungsmaßnahmen zur Steigerung des Umsatzgrades der Additive direkt anhand der Partikelanalysen durch die Interpretation der abgeleiteten Hauptkomponentendiagramm evaluiert werden können. Damit wird eine Beurteilung von

zuvor nicht zugänglichen Teilströmen möglich, die eine umfassendere Beschreibung des Gesamtprozesses ermöglichen.

Die Untersuchungen haben $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ als Zwischenprodukt bestätigt. Dessen Rolle bei der verbesserten Einbindung von SO_2 kann mit Unterstützung der entwickelten Methode zukünftig detaillierter untersucht werden. Bei den Provokationsfahrten während der Messkampagnen im Biomasse-HKW konnte bereits gezeigt werden, dass eine bevorzugte Abscheidung von SO_2 erst eintritt, wenn HCl zuvor über einen gewissen Zeitraum vom Additiv eingebunden wurde. Dies stützt die Theorie, dass sich die ausgebildeten Hydrathüllen an den Partikelrändern die Aufnahme von SO_2 infolge absorptiver Vorgänge unterstützen.

Zum Zwecke der nochmals verbesserten Unterscheidung verschiedener Produktspezies sollte geprüft werden, inwiefern eine parallele oder alleinige Analyse der extrahierten Proben mittels Raman-Spektroskopie einen Vorteil gegenüber der alleinigen Auswertung mittels REM-EDS darstellt. Auch wenn davon ausgegangen werden muss, dass bei der Analyse komplexer Stoffgemische ähnlich Herausforderung auftreten werden, wie sie bei der Röntgendiffraktometrie im Rahmen dieses Forschungsprojektes auftraten, ist zumindest die extrem kurze Analysezeit ein echter Vorteil gegenüber der bislang herangezogenen Methoden.

Literatur

- Allal, K. M., Dolignier, J.-C. und Martin, G. (1998). "Reaction mechanism of calcium hydroxide with gaseous hydrogen chloride". In: *Revue De l'Institut Francais du Pétrole* 53 (6).
- Baumgartner, M. und Bakker, R. J. (Juli 2010). "Raman spectra of ice and salt hydrates in synthetic fluid inclusions". In: *Chemical Geology* 275 (1-2), S. 58–66. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.04.014.
- Bausach, M., Krammer, G. und Cunill, F. (2004). "Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with HCl in the presence of water vapour at low temperatures". In: *Thermochimica Acta* 421 (1-2), S. 217–223.
- Bausach, M., Titus, M. Pera, Fite, C., Cunill, F., Izquierdo, J. F., Tejero, J. und Iborra, M. (2005). "Kinetic modeling of the reaction between hydrated lime and SO_2 at low temperature". In: *AIChE Journal* 51 (5), S. 1455–1466.
- Beckmann, M., Ohle, A., Spiegel, W., Köhler, M. und Kaiser, M. (2017). *Untersuchung von Möglichkeiten der Weiterentwicklung der PartikelGitterNetzSonde (PGNS) für den Einsatz im niedrigen Temperaturbereich bei Abgasreinigungsanlagen (AZ:33004/02)*. Forschungsber. TU Dresden, Professur für Energieverfahrenstechnik.
- Bodéan, F. und Deniard, P. (2003). "Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes". In: *Chemosphere* 51 (5), S. 335–347.
- Borgwardt, R. H. und Bruce, K. R. (1986). "EPA study of hydroxide reactivity in a differential reactor". In: *Proceedings of the Joint Symposium on Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technology*.
- Chin, T., Yan, R. und Liang, D. T. (2005). "Study of the Reaction of Lime with HCl under Simulated Flue Gas Conditions Using X-ray Diffraction Characterization and Thermodynamic Prediction". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (23), S. 8730–8738.
- Chisholm, P. N. und Rochelle, G. T. (1999). "Dry Absorption of HCl and SO_2 with Hydrated Lime for Humidified Flue Gas". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (10), S. 4068–4080.
- Fonseca, A. M., Órfao, J. J. und Salcedo, R. L. (1998). "Kinetic Modeling of the Reaction of HCl and Solid Lime at Low Temperatures". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (12), S. 4570–4576.
- Horeni, M. (2007). "Möglichkeiten für die Optimierung von Müllverbrennungsanlage - Entwicklung, Erprobung und Validierung eines Online-Bilanzierungsprogramms". Diss. Bauhaus-Universität Weimar.
- Jorgensen, C., Chang, J. C. S. und Brna, T. G. (1987). "Evaluation of sorbents and additives for dry SO_2 removal". In: *Environmental Progress* 6 (1), S. 26–32.
- Jozewicz, W. und Gullett, B. K. (1995). "Reaction mechanism of dry Ca-based sorbents with gaseous HCl". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (2), S. 607–612.

- Karlsson, H. T., Klingspor, J. und Bjerle, I. (1981). "Adsorption of Hydrochloric Acid on Solid Slaked Lime for Flue Gas Clean Up". In: *Journal of the Air Pollution Control Association* 31 (11), S. 1177–1180.
- Karpf, R. und Duetge, V. (2006). "Prozessoptimierung an kalkbasierenden Rauchgasreinigungsverfahren". In: *VDI Wissensforum*. München.
- Klingspor, J., Strömberg, A.-M., Karlsson, H. T. und Bjerle, I. (1984). "Similarities between lime and limestone in wet-dry scrubbing". In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 18 (5), S. 239–247.
- Köhler, M. (2021). "Methode zur speziierenden Untersuchung der Reaktionsprodukte in Kalkadditiv-basierten Rauchgasreinigungen". Diss. TU Dresden.
- Köhler, M., Ohle, A., Bernhardt, D., Gebauer, K., Beckmann, M., Kaiser, M. und Spiegel, W. (2018). "Survey on Methods for Analysis and Conservation of Hydrated Lime Particles Sampled in Flue Gas Cleaning Systems". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (43), S. 14854–14860. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03794.
- Krammer, G., Brunner, C., Brunner, J., Khianst, J. und Staudinger, G. (1997). "Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SO_2 at Low Temperature". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (5), S. 1410–1418. ISSN: 0888-5885.
- Leipertz, A. (1981). "Laser-Raman-Spektroskopie in der Wärme-und Strömungstechnik". In: *Physik in unserer Zeit* 12 (4), S. 107–115.
- Moran, D. L., Rostam-Abadi, M., Harvey, R. D., Frost, R. R. und Sresty, G. C. (1987). "Sulfur dioxide sorption reactivity of hydrated lime: effect of hydration method". In: *Preprints of Papers-American Chemical Society* 32.
- Nölte, J. (2002). *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*. Wiley VCH Verlag GmbH. ISBN: 3527303510.
- Ortiz, M. I., Garea, A., Irabien, A. und Cortabitarte, F. (1993). "Flue gas desulfurization at low temperatures. Characterization of the structural changes in the solid sorbent". In: *Powder Technology* 75 (2), S. 167–172.
- Prieto-Taboada, N., Gómez-Laserna, O., Martínez-Arkarazo, I., Olazabal, M. Á. und Madariaga, J. M. (2014). "Raman Spectra of the Different Phases in the $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ System". In: *Analytical Chemistry* 86 (20), S. 10131–10137. DOI: 10.1021/ac501932f.
- Rice, R. W. und Bond, G. A. (1990). "Flue gas desulfurization by in-duct dry scrubbing using calcium hydroxide". In: *AIChE Journal* 36 (3), S. 473–477.
- Robelin, C. und Chartrand, P. (2011). "Thermodynamic evaluation and optimization of the $(\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{ZnCl}_2)$ system". In: *Journal of Chemical Thermodynamics* (43), S. 377–391.
- Rochelle, G. T., White, W., Jozewicz, W. und Chang, J. (1990). "Reaction of hydrated lime with SO_2 in humidified flue gas". In: *SO_2 Control Symposium EPA/EPRI*.

- Ruiz-Alsop, R. N. (1986). "Effect of relative humidity and additives on the reaction of sulfur dioxide with calcium hydroxide". Diss. Austin: Texas University.
- Schmid, T. und Dariz, P. (2014). "Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃". In: *Journal of Raman Spectroscopy* 46 (1), S. 141–146. DOI: 10.1002/jrs.4622.
- Weinell, C. E., Jensen, P. I., Dam-Johansen, K. und Livbjerg, H. (1992). "Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: Kinetics and sorption capacity". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1), S. 164–171.
- Widder, T., Pohl, M., Wen, T., Woite, M., Vogeler, M. und Beckmann, M. (2019). "Modellbasierte Betriebsdatenanalyse für das Anlagenmonitoring im Biomasse-HKW Ilmenau". In: *Kraftwerkstechnik*, S. 283–292. ISBN: 987-3-934409-93-4.
- Yan, R., Chin, T., Liang, D. L., Laursen, K., Ong, W. Y., Yao, K. und Tay, J. H. (2003). "Kinetic Study of Hydrated Lime Reaction with HCl". In: *Environmental Science and Technology* 37, S. 2556–2562.