Nutzung der NO_x-CO-Schere zur Optimierung einer Verbrennungsanlage für salzreiche Abwässer und hochkalorige Flüssigabfälle – Erhebliche Durchsatzsteigerung und Degression der spezifischen Kosten durch Verbrennungsluft-Substitution mittels Sauerstoff

B. Vosteen, Köln, **B. Jänicke**, Merseburg, **H.-O. Gehrt**, Brunsbüttel, **C. Müller**, Leverkusen, **G. Gross**, Krefeld

Kurzfassung

Betriebsversuche unter O_2-Eindüsung führten an einer Abwasser-Verbrennungsanlage der BAYER AG in 2001/2002 zu einer 30 ... 90 %igen, im Mittel 40 %igen Durchsatzsteigerung, abhängig vom mittleren Salzgehalt des jeweils verbrannten Abwasser-Gemischs (Salzfracht als „innerster Flaschenhals").

Abstract

Plant test runs under O_2-injection at a waste water combustion unit of BAYER AG led in 2001/2002 to a throughput increase of 30 ... 90 %, depending on the salt content of the burnt waste water mixtures (salt freight as internal "bottle neck").

1. Einleitung

Im Werk Brunsbüttel der BAYER AG wird eine Abwasser-Verbrennungsanlage betrieben, die so genannte Gasphasenoxidation (GPO), mit zwei Flammen-Verdampfungsbrennern in der Brennkammerdecke, vgl. Bild 1. Vorgeschaltet ist eine mehrstufige Eindampfung für ca. 120000 m³ Abwasser/a. Neben den aus der Eindampfung anfallenden ca. 12000 m³/a an Abwasser-Konzentrat hohen Salzgehalts (volumetrischer Eindampffaktor ca. 10) werden der GPO-Brennkammer auch zwei nicht eindampfbare Abwässer niedrigeren Salzgehalts mit jeweils ca. 3500 m³/a direkt zugeführt.

In jüngerer Zeit erwuchs Bedarf für eine deutliche Durchsatzsteigerung (Engpässe: Kessel und Rauchgasreinigung). Gewählt wurde der Weg einer Verbrennungsluft-Substitution durch

---

Vorlesung Prof. Dr. Bernhard Vosteen
TU Clausthal, Institut für Wärme- und Brennstofftechnik , 9. Juli 2003

Sauerstoff (O_2-Eindüsung). Zugleich bestand der Wunsch, die Flexibilität und Betriebsstabilität der Anlage zu erhöhen

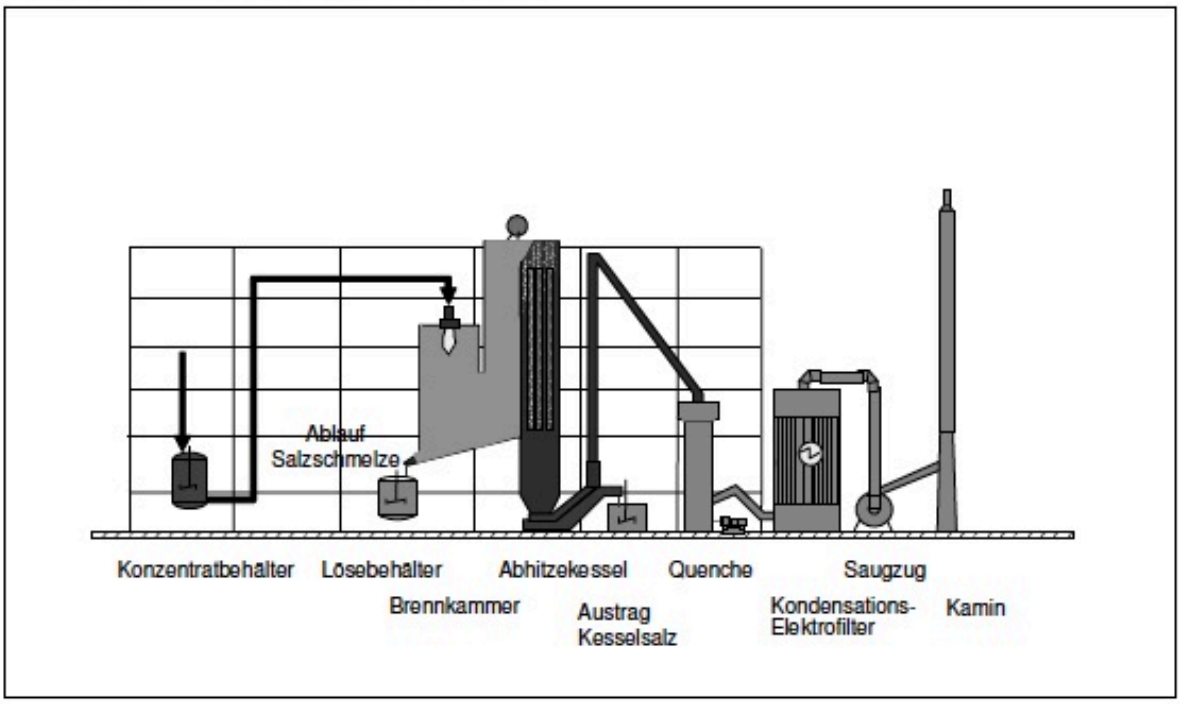

Bild 1: Abwasser-Verbrennungsanlage (GPO) im Werk Brunsbüttel der BAYER AG

Die einer Brennkammer im Fall herkömmlicher Fahrweise zugeführte Verbrennungsluft erfüllt im allgemeinen zwei Funktionen, nämlich a) die Bereitstellung des zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs und zugleich b) die Kühlung der Brennkammer (durch Wahl eines entsprechenden „Luftüberschusses"), vgl. /1/. Im Fall der GPO betrifft die den Kessel und die Rauchgasreinigung entlastende Rücknahme bzw. Begrenzung des Verbrennungsluftstroms im Wesentlichen nur das Sauerstoffangebot, das durch O_2-Einspeisung ausreichend erhöht werden muss, während eine mangelnde Brennkammer-Kühlung durch die (wunschgemäße) Erhöhung des Abwasserdurchsatzes kompensiert wird.

Erste Versuchsreihen zur "Durchsatzsteigerung mittels O_2-Eindüsung" begannen an der GPO im Spätherbst 2001. Sie führten schnell und ohne Probleme zu einer 30 … 90 %igen Durchsatzsteigerung, abhängig vom mittleren Salzgehalt des jeweils verbrannten Konzentrat-Abwasser-Gemischs. Hinsichtlich einer weiteren Durchsatzsteigerung verbleibt als „innerster Flaschenhals" der GPO die mit wachsender Salzfracht schließlich unzureichende Qualität der abfließenden Salzschmelze (unvollständiger C_{fix}-Ausbrand /2/).

2. Bereitstellung und Eindüsung von Sauerstoff

Von der Messer-Griesheim AG, Krefeld, wurde ein O_2-Lagertank mit zugehörigem „Kalt-Vergaser" (2 x 2 Rippenrohr-Wärmetauscher) angemietet und auf einer Freifläche neben der GPO aufgestellt. Die Sauerstoff-Eindüsung (direkt in die Brennkammer) erfolgte über 12 Schalldüsen, gleichmäßig verteilt auf die rechteckige Flossenrohr-Decke der von oben befeuerten Brennkammer. Die Düsenmontage war ohne größere Eingriffe möglich (Bohrungen durch die schmalen Stege, d.h. die „Rohrflossen" zwischen den Verdampferrohren). Neben zylindrischen Schalldüsen-Röhrchen wurden zwischenzeitlich auch Überschalldüsen ausprobiert. Zusätzlich zur beschriebenen „direkten O_2-Eindüsung in die Brennkammer" wurde auch eine „indirekte O_2-Eindüsung" untersucht, nämlich die O_2-Eindüsung in die Verbrennungsluftströme vor den beiden Flammen-Verdampfungsbrennern. Dabei ging es allerdings um die Simulation einer (inzwischen realisierten) Mitverwendung von O_2-reicher Abluft aus einer benachbarten Luftverflüssigungsanlage (N_2-Gewinnung). Diese zur Simulation versuchsweise durchgeführte indirekte O_2-Eindüsung in die Verbrennungsluftströme erfolgte jeweils über eine quer zur Strömung liegende Mehrloch-Doppellanze.

3. Nutzung der NO_x-CO-Schere

Thermoelemente lassen sich bekanntlich im salznebelreichen Feuerraum solcher Anlagen auf Dauer kaum verwenden. Schon im Sommer 2000 an der GPO selbst und im Sommer 2001 an der vergleichbaren, aber kleineren Abwasser-Verbrennnungsanlage VA3 im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig erfolgten Voruntersuchungen zur „indirekten Temperaturkontrolle" der Brennkammer anhand der so genannten "NO_x-CO-Schere", vgl. Bild 2. Vereinfacht bedeutet „momentan zuviel NO_x", dass der Feuerraum im betrachteten Zeitpunkt im Mittel zu heiß ist; entsprechend bedeutet „momentan zuviel CO", dass der Feuerraum im betrachteten Zeitpunkt im Mittel zu kalt ist. Eine hinsichtlich niedriger NO_x-Werte und zugleich niedriger CO-Werte optimale Feuerraum-Beaufschlagung mit dem Abwasser-Konzentrat-Gemisch einerseits (H_2O-Verdampfung als „Wärmesenke") und dem mitentsorgten hochkalorigen Altlösemittel andererseits (Verbrennung als „Wärmequelle") kann – ohne wie auch mit O_2-Einspeisung – zielsicher eingehalten werden, vgl. Bild 2. Die Messpunkte (sämtliche Minutenwerte des 09.03.2002) im hier gezeigten Fall einer nahezu idealen Brennkammerbeaufschlagung liegen auf der „Kurve der sauberen Verbrennung" und fast durchweg weit unter den zulässigen Tagesmittelwerten; nur bei unruhigem Anlagenbetrieb (z. B. durch kurzzeitige Störungen im Abwasser-Konzentrat-Zustrom) können die Messwerte zeitweise bis in Höhe der dargestellten „Hüllkurve" streuen.

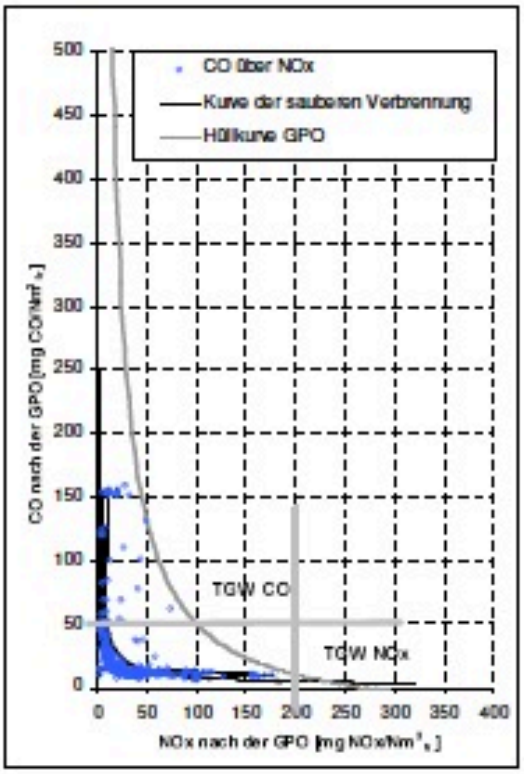

Bild 2: Beispiel einer ganztägigen NO_x-CO-Schere

Bilanzielle Nachrechnungen der GPO anhand begleitender Energie- und Massenbilanzen (PC-Programm „PyroVos") führten auf eine optimale Feuerraum-Temperatur der GPO um 1240 °C; wohlgemerkt ist diese charakteristische Temperatur nicht die tatsächliche mittlere Brennkammer-Temperatur, sondern eine rechnerische „adiabatische Feuerraum-Temperatur". Die Wechsel/Übergänge von niedriger Durchsatzleistung („herkömmliche Fahrweise ohne O_2-Einspeisung") auf hohe Durchsatzleistung („Fahrweise unter limitierter Verbrennungsluftmenge mit direkter O_2-Einspeisung") und umgekehrt wurden intensiv untersucht. Es zeigte sich, dass solche Lastwechsel unter Nutzung der "NO_x-CO-Schere" zügig und zielsicher durchzuführen sind. Inzwischen ist die "NO_x-CO-Schere" ein alltäglicher Hauptbestandteil der Ofenführung geworden.

4. Sprungantworten der Anlage („Brennstoff-Analyse")

Weiterhin wurde untersucht, ob sich Hauptparameter der Abwasserverbrennung – wie der Organik-, Wasser- und Salz-Gehalt des momentan eingespeisten Abwasser-Konzentrat-Gemischs bzw. der Brennwert Ho des momentan mitverbrannten Altlösemittels – aus gezielt herbeigeführten „Sprungantworten der Anlage auf Mengenänderung" (z. B. der resultierenden Änderung des Rest-O_2-Gehalts) anlagenintern ermitteln lassen,

gewissermaßen unter Umgehung kostspieliger und ohnehin zu zeitaufwendiger externer Laboranalysen. Die Ermittlung der Hauptparameter aus dem Anlagenverhalten stützt sich auf die über ein selbsterstelltes PC-Programm „AutoaktGPO“ stets verfügbaren, aktuellen Betriebsdaten und auf die begleitenden Energie- und Massenbilanzen. Von großem Nutzen ist dabei die radiometrische Dichtemessung im zulaufenden Konzentratstrom (Dichte als Maß des Salzgehalts). Anhand der mitlaufenden „Brennstoff-Analyse“ kann man zwischen den aktuellen Gehalten bzw. Frachten des Abwasser-Konzentrat-Gemischs an Organik, Salz und Wasser (als pures H_2O) unterscheiden.

5. Ergebnisbeispiel eines Betriebsversuchs

Als beispielhaftes Ergebnis zeigt Bild 3 die Leistungsdaten eines Betriebsversuchs vom 7. März 2002. Dabei ging es um die maximale Steigerung des Durchsatzes an „B-Flüssigkeit“ (bei vorgegebener Grundlast an Konzentrat).

Wasserverdampfung	WV+ max / WVo	= 4000 kg / 2200 kg	= 181 %
Salzfracht	SF+ max / SFo	= 1400 kg / 800 kg	= 175 %
Steigerung Abwasser-Durchsatz		= 5400 kg / 3000 kg	= 180 %
Zusatz O2-Mengenstrom	O2+	= 1100 Nm³/h	

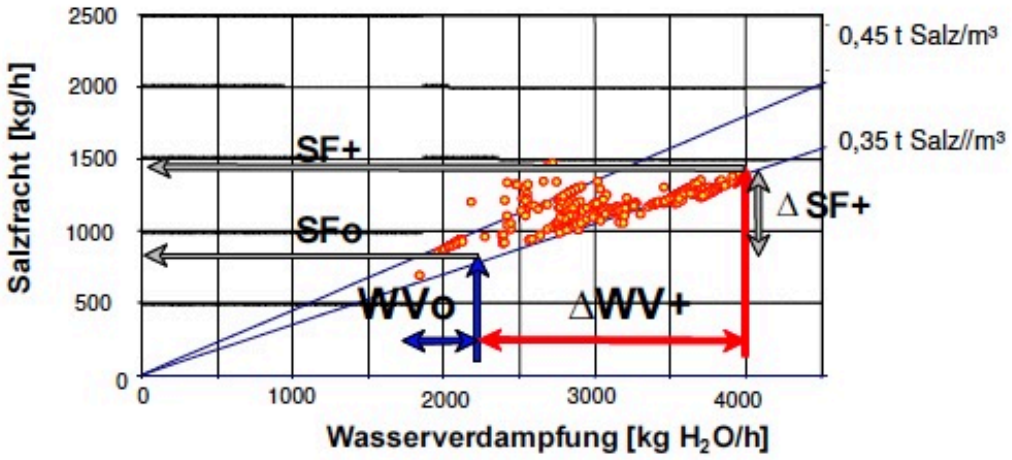

Bild 3: Wasserverdampfung und Salzfracht im Betriebsversuch vom 07. März 2002 mit maximaler Erhöhung des Durchsatzes an B-Flüssigkeit

Mittels direkter O_2-Einspeisung konnte die Wasserverdampfung von WVo = 2,2 t H_2O/h (herkömmlich, d.h. ohne O_2-Eindüsung) auf WV+ = 4,0 t H_2O/h (mit O_2-Eindüsung) angehoben werden, d.h. die Wasserverdampfung wurde mit Steigerung des Durchsatzes an B-Flüssigkeit um ΔWW+ = 1,8 t H_2O/h, d.h. um 81 % gesteigert. Mit der Durchsatzerhöhung stieg zugleich die Salzfracht von SFo = 0,8 t Salz/h um 75 % auf SF+ = 1,4 t Salz/h an. Der

Gesamtdurchsatz an H_2O und Salz (Abwasser-Konzentrat-Durchsatz ohne Einbeziehung der Abwasser-Organik) stieg von 3,0 t/h auf 5,4 t/h an, entsprechend einer Durchsatzsteigerung von ca. 80 %. Im oberen Leistungsbereich zeigte sich allerdings eine beginnende Schwärzung der Salzschmelze (mangelhafter C_{fix}- Ausbrand). Die Kessel-Temperaturen vor Überhitzer bzw. am Kesselende sowie die normale Kesselleistung (12, 7 t Prozessdampf/h) wurden durchweg beibehalten. Es traten keinerlei Emissionsprobleme bzgl. NO_x, CO, VOC und Staub auf; vielmehr ging der Staubgehalt zurück; Ursache dafür ist die mit der O_2-Eindüsung verknüpfte Verringerung des trockenen Rauchgasvolumenstroms.

6. Zusammenfassung

Betrieblich wird die O_2-Einspeisung an der GPO seit dem Frühjahr 2002 durchgehend genutzt. Sie führt bei Auslastung der vorgeschalteten Eindampfung (hoher Mengenstrom an salzreichem Konzentrat) auf im Mittel ca. 40 % Durchsatzsteigerung. Durch die den Kessel und die Rauchgasreinigung entlastende Begrenzung/Rücknahme der Verbrennungsluftmenge befreit man sich – mittels der O_2-Einspeisung – gewissermaßen von den bisherigen Engpässen (Kessel und Rauchgasreinigung). Als innerster Flaschenhals verbleibt die Salzqualität, d.h. der mit wachsender Salzfracht schließlich ungenügende Ausbrand der aus der Brennkammer abfließenden Salzschmelze. Hier könnte man ggf. durch noch feinere Zerstäubung weiter kommen. Die getroffenen Maßnahmen ermöglichten eine beträchtliche Degression der spezifischen Entsorgungskosten. Zugleich verbesserten sich, unter Einhaltung sämtlicher zulässiger Emissionswerte, die Flexibilität der Anlage und die Betriebsstabilität.

gez. Prof. Dr.-Ing. Bernhard W. Vosteen Köln, den 9. Juli 2003

7. Literatur

[1] B. Vosteen. J. Beyer, T. Bonkhofer: "Simultaneous Inner and Outer Thermography of Rotary Kilns for Hazardous Waste Incineration – Controlled protective slagging results in a considerable prolonging of refractory life" , VGB Power Tech 8/2002, Seite 71 – 77

/2/ B. Vosteen, J. Beyer: "Obtainable Residual Carbon Content in Slags and Ashes from Waste Incineration Systems – Part I: Fixed Carbon as a Waste Property and Fixed Carbon Burn-Up in Different Waste Incinerators", VGB PowerTech 9/2000, Seite 48 – 52