

Sicherheitstechnische Aspekte bei der Anwendung von kohlenstoffhaltigen Sorbentien zur Flugstromadsorption

Jürgen Wirling

1.	Einleitung	650
2.	Generelles Verfahrenskonzept der Flugstromadsorption.....	650
3.	Herstellung und Charakteristik von Herdofenkoks HOK	651
4.	Sicherheitsaspekte	652
4.1.	Brandschutz	653
4.2.	Explosionsschutz	654
5.	Sicherheitskenngrößen	654
5.1.	Bewertung des Entzündungsverhaltens von abgelagertem Aktivkohlestaub (Brandgefährdung)	656
5.2.	Bewertung des Entzündungsverhaltens von aufgewirbeltem Aktivkohlestaub (Brand- und Explosionsgefährdung)	658
6.	Sicherheitskonzept bei Einsatz von Aktivkohlen in der Flugstromadsorption	660
7.	Fazit	664
8.	Literatur	665

Die Aktivkohletechnik, die als Schüttschichtfilter mit körnigen Sorbentien oder als Flugstromverfahren mit pulverförmigen Sorbentien ausgeführt wird, zählt wegen der erreichbaren hohen Abscheidegrade zu den weitest verbreiteten Verfahren in der Abgasreinigung. Die in den letzten Jahren zunehmend zum Einsatz kommende adsorptive Abgasreinigung in einem Flugstromverfahren bei Nutzung vorhandener Entstaubungsaggregate, stellt hierbei eines der einfachsten und zugleich kostengünstigsten Verfahren dar. Zur sicheren Handhabung der verfahrensintegrierten Aktivkohletechnik sind Kenntnisse über die Eigenschaften der zum Einsatz kommenden Aktivkohle sowie über das Verhalten dieser Aktivkohle unter den praktischen Bedingungen erforderlich. Aufbauend auf den bei der RWE Power AG vorhandenen langjährigen Erfahrungen im Umgang mit Kohlenstoffen, wird am Beispiel von Herdofenkoks HOK über das Reaktionsverhalten und über die hieraus resultierenden Sicherheitsaspekte berichtet. Hierbei werden über allgemein gültige Aussagen zum Brand- und Explosionsschutz hinaus Maßnahmen speziell für den Einsatz von kohlenstoffhaltigen Sorbentien zur Abgasreinigung bei Verwendung von Tuch- und Elektrofilteranlagen aufgezeigt.

Ziel des Beitrages ist es, dem Anlagenbetreiber eine Hilfestellung bei der Umsetzung und Bewertung ggf. erforderlicher Sicherheitsmaßnahmen für die Flugstromadsorption an Aktivkohlen zu geben.

1. Einleitung

Die Flugstromadsorption auf Basis kohlenstoffhaltiger Sorbentien ist eine heute großtechnisch praktizierte Technik. Vor allem in der Abfallverbrennung kommt die Flugstromadsorption zur Abscheidung von Dioxinen und Furanen sowie Quecksilber zum Einsatz. Neben der Anwendung in eigenständigen Adsorptionsapparaten wird der Einsatz der Flugstromadsorption heute zunehmend in vorhandene Tuch- und Elektrofilteranlagen integriert, indem das Adsorptionsmittel als feinkörniges Pulver vor der eigentlichen Entstaubungsstufe dem Gasstrom zudosiert wird. Auf diese Weise lassen sich insbesondere die Investitionskosten ohne wesentliche Einbußen bei der Abscheideleistung deutlich senken.

Die zum Einsatz kommenden Aktivkohlen bestehen praktisch nur aus Kohlenstoff, womit diese Stoffe brennbar und unter gewissen Umständen selbstentzündungs- und explosionsfähig sind. Wie hoch das Brand- und Explosionsrisiko ist, hängt zum einen von den Brenn- und Explosionseigenschaften des Staubes und zum anderen von den vorliegenden Verfahrens- und Anlagenbedingungen ab. Die sicherheits-technische Betrachtung und Bewertung bzw. Festlegung von Schutzmaßnahmen zur Realisierung des Brand- und Explosionsschutzes erstreckt sich hierbei auf alle Anlagenbereiche und Verfahrensschritte, in denen Aktivkohlen als Einzelkomponente oder in Mischung mit dem Prozessstaub- und/oder Kalk gehandhabt werden. Aus Sicht der Sicherheitstechnik ist die Kenntnis des Brenn- und Explosionsverhaltens der zum Einsatz kommenden Aktivkohlen/-kokse in Verbindung mit den vorliegenden Prozess- und Anlagenbedingungen erforderlich.

Nachfolgend werden über allgemein gültige Aussagen zur Sicherheitstechnik hinaus Schutzmaßnahmen speziell für die Flugstromadsorption beschrieben. Abschließend wird ein konkretes Anlagenbeispiel vorgestellt. Am Beispiel des Einsatzes von Aktivkoks HOK zur Quecksilberabscheidung in einem kohlebefeuerten Industriekraftwerk wird gezeigt, dass ein wirksames Schutzkonzept mit relativ einfachen Maßnahmen zu realisieren ist. Hierbei werden Fragen der Sicherheitstechnik im Bereich der Aktivkohlelagerung und -dosierung, des Abgaskanals und E-Filters sowie der Staubentsorgung behandelt.

2. Generelles Verfahrenskonzept der Flugstromadsorption

Beim Flugstromverfahren wird das kohlenstoffhaltige Sorbens staubförmig in den Rohgasstrom vor einer vorhandenen Entstaubungseinrichtung – in Bild 1 beispielhaft dargestellt als Tuchfilter und Elektrofilter – eingeblasen [1, 10]. Wichtig für die Erzielung einer optimalen Abscheideleistung ist hierbei das Vorliegen eines homogenen und gleichzeitig turbulenten Gemisches bereits an der Eindüsstelle, wo die erste Stufe der Schadstoffabscheidung beginnt. Während

des Transports im Abgaskanal kommt es zu einer weiteren Schadstoffabscheidung, wobei die Homogenität des Sorbens in der Flugphase und die Verweilzeit in der Flugstrecke die Adsorption der im Abgasstrom enthaltenen Schadstoffe beeinflusst. Die bei Tuchfiltern auf den Filtertüchern gebildete Staubdeckschicht bzw. die im Elektrofilter vorliegende Staubwolke bewirkt eine weitere Stufe der Schadstoffabscheidung.

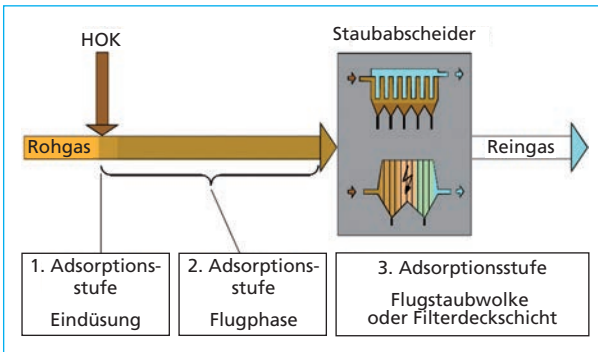


Bild 1:
Flugstromadsorptionsverfahren

Die Abscheidung des Sorbens erfolgt bei den integrierten Flugstromverfahren, d.h. bei Nutzung der vorhandenen Entstaubungsaggregate, gemeinsam mit dem prozeßzeitig anfallenden Staub. Die Verteilung des Adsorbens im Abgasstrom ist hierbei zur Erzielung einer ausreichenden Schadstoffabscheidung sowie aus Gründen der Sicherheitstechnik von wesentlicher Bedeutung.

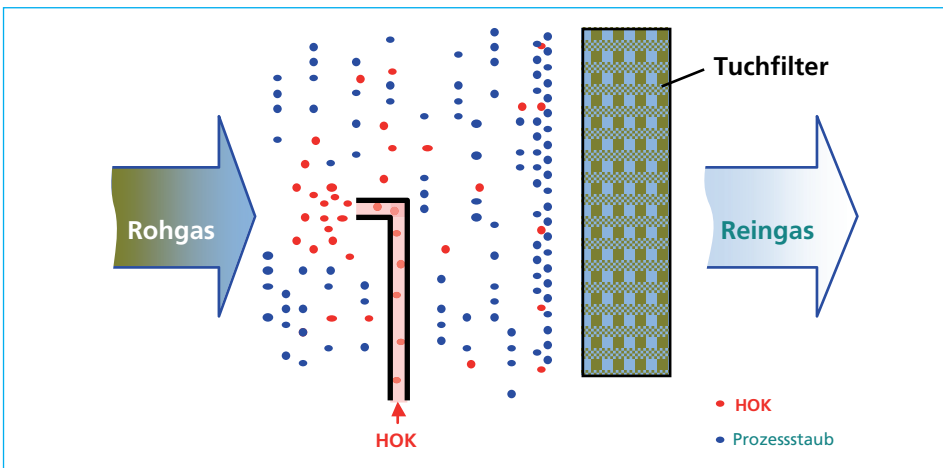


Bild 2: Sorbensverteilung im Filterschichtverfahren

3. Herstellung und Charakteristik von Herdfenkoks HOK

Herdfenkoks aus rheinischer Braunkohle unterscheidet sich in der Herstellung wesentlich von den meisten Aktivkohlen. Die Kohlenstoffaktivierung der aus den

Tagebauen der RWE Power AG in der Nähe von Köln gewonnenen Braunkohle erfolgt nach dem sogenannten Herdofenverfahren [2], das dem Herdofenkoks auch zu seinem Markennamen HOK verhilft. Der so erzeugte Aktivkoks weist die für den HOK charakteristische Porenstruktur auf, woraus die hohe Abscheideeffizienz für eine Vielzahl von Schadstoffen resultiert [1, 3, 4].

HOK zählt brandschutztechnisch zu den reaktionsträgen Sorbentien und ist dadurch auch bei hohen Temperaturen sicher einsetzbar [8, 9]. Durch die Herstellung des HOK nach dem Herdofenverfahren bei einer Temperatur von über 900 °C werden die brennbaren primärflüchtigen Bestandteile (Kohlenstoffverbindungen etc.) quasi vollständig ausgetrieben. Bei dem anschließenden Kühl- und Alterungsvorgang werden durch Reaktion mit Sauerstoff und Absättigung der aktiven Zentren Sekundärflüchtige gebildet. Dabei handelt es sich überwiegend um adsorptiv gebundenes CO₂ und CO.

Tabelle 1: Physikalische und chemische Kenngrößen von Herdofenkoks HOK

Kennwerte	Einheit	HOK Granulat	HOK Medium	HOK Staub	HOK mahlaktiviert
Korngröße	mm	1,25 – 5	0 – 1,5	< 0,4	< 0,2
Schüttdichte	t/m ³	0,45	0,53	0,55	0,55
spez. Oberfläche	m ² /g	300			
Kurzanalyse (roh)					
Wassergehalt	Gew.-%	0,5			
Aschegehalt	Gew.-%	10			
Heizwert	MJ/kg	29,9			
Flüchtige	Gew.-%	3			
Elementaranalyse (roh)					
C-H-N-O	Gew.-%	87,9 – 0,4 – 0,6 – 0,4 – 0,6			
Schwefel	Gew.-%	0,5			
Ascheanalyse (wf)					
CaO	Gew.-%	35			
MgO	Gew.-%	14			

4. Sicherheitsaspekte

Die bei der Flugstromadsorption entweder in reiner Form oder als Gemischkomponente zum Einsatz kommenden Aktivkohlen bestehen praktisch nur aus Kohlenstoff, womit diese Stoffe grundsätzlich brennbar sind. Wegen ihrer hohen Porosität sind diese Kohlen neben der Adsorption von Schadstoffen allerdings auch in der Lage, mit Sauerstoff unter Wärmefreisetzung zu reagieren. Neben der vorhandenen Brennbarkeit von kohlenstoffhaltigen Sorbentien ist zu berücksichtigen, dass Aktivkohlen in Form von Staub wie jeder brennbare Staub unter bestimmten Umständen auch explosionsfähig sind. Eine Explosionsgefahr besteht allerdings nur, wenn folgende vier Voraussetzungen **gleichzeitig** erfüllt sind:

- Vorliegen von aufgewirbelter Aktivkohle, d.h. es muss ein Aktivkohle-/Luft-Gemisch vorliegen.
- Überschreiten der Sauerstoffgrenzkonzentration, die für eine Explosion des Gemisches erforderlich ist.
- Vorhandensein einer Staub-Luftkonzentration, die zwischen der unteren und oberen Explosionsgrenze liegt.
- Vorhandensein einer für die Zündung des Staub-/Luft-Gemisches ausreichenden Zündquelle.

Kann eine dieser Bedingungen ausgeschlossen werden, ist die Gefahr einer Explosion nicht gegeben.

Die Grundzüge des für den sicheren Einsatz von Aktivkohlen in der Flugstromadsorption zu verfolgenden Brand- und Explosionsschutzes sollen im Folgenden aufgezeigt werden.

4.1. Brandschutz

Zur Vermeidung von Bränden in kohlenstoffhaltigen Schüttungen oder Ablagerungen sind zwei Aspekte zu berücksichtigen:

- die von wirksamen Zündquellen ausgehende Brandgefahr und
- die Neigung kohlenstoffhaltiger Materialien zur Selbstentzündung.

Wirksame Zündquellen im Hinblick auf die Brandgefahr bei der Flugstromadsorption können z.B. mit dem Abgas in das Filter eingetragene Funken sein. Ein Problem, das für viele Anlagen oft auch deshalb relevant ist, weil mit dem Funkeneintrag Löcher in den Filterschläuchen von Tuchfilteranlagen eingebrannt werden und dann zu höheren Staubemissionen führen.

Kann der Eintrag von wirksamen Zündquellen oder die Entzündung an einer heißen Oberfläche ausgeschlossen werden, bleibt die oft unterschätzte Gefahr der Selbstentzündung. Die exotherme Reaktion von Aktivkohlen mit Sauerstoff vor der Entzündung ist ein seit langem bekannter Vorgang und Inhalt zahlreicher Untersuchungen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird im Wesentlichen von der Gaszusammensetzung, dem Schüttungsvolumen und der Temperatur beeinflusst und kann bereits bei Raumtemperatur in geringem Ausmaß beobachtet werden. Es handelt sich also um eine Oxidation, die schon vor Erreichen der Selbstentzündungstemperatur stattfindet. Ist eine ausreichende Abfuhr der Reaktionswärme nicht gegeben, so kann eine Art Kettenreaktion erfolgen, die zu einer steten Erwärmung der A-Kohleschüttung bzw. zu einer örtlichen Überhitzung (*hot spot*) führt, und letztendlich zur Selbstentzündung der Schüttung. Die Neigung zur Selbstentzündung nimmt mit der Höhe der Temperatur und der Größe des Staubvolumens zu (Bild 4). Diese Reaktion lässt sich nicht, wie die Staubexplosionsfähigkeit, durch die Zugabe von Interstoffen ohne weiteres unterbinden. Selbst bei geringen Aktivkohleanteilen in einer Staubbmischung lassen sich noch Selbstentzündungsreaktionen feststellen [7].

Zur Vermeidung von Selbstentzündungsreaktionen sind daher folgende Maßnahmen, die mit relativ einfachen Mitteln erreichbar sind, unabdingbar:

- Vermeidung von größeren Staubablagerungen im temperaturführenden Anlagenbereich, z.B. durch den kontinuierlichen Staubabzug aus dem Elektro- oder Tuchfilter.
- Ausschluss von Luft- oder Abgasschleichströmungen durch Schüttungen (z.B. im Vorrats- oder Reststoffsilo). Bei Schleichströmungen besteht auch bei Umgebungstemperatur grundsätzlich die Gefahr, dass die im Strömungskanal der Gassträhne entstehende Reaktionswärme zu einer örtlichen Überhitzung in der Schüttung führt.

4.2. Explosionsschutz

Neben dem Ausschluss von wirksamen Zündquellen kommt bei den Flugstromverfahren als Explosionsschutzmaßnahme meist die sogenannte Feststoffinertisierung zur Anwendung. Die Aktivkohlen werden hierbei mit einem staubförmigen Inertstoff wie z.B. Kalkhydrat, Kalksteinmehl oder auch mit dem prozessseitig anfallenden Prozessstaub [10, 11] so weit verdünnt, dass das anschließende Gemisch aus Aktivkohle und Inertstaub nicht mehr explosionsfähig ist.

Auf Basis der einleitend aufgeführten Voraussetzungen für eine Explosionsgefahr bieten sich somit beim Umgang mit Aktivkohlen und Einsatz in der Flugstromadsorption als Explosionsschutz folgende alternative Maßnahmen an:

- die konsequente Vermeidung von wirksamen Zündquellen oder
- ein in Relation zur Aktivkohlekonzentration ausreichender Inertstoffanteil im Abgas.

5. Sicherheitskenngrößen

Wie hoch das Brand- und Explosionsrisiko ist, hängt neben der vorliegenden Verfahrens- und Anlagentechnik wesentlich von den Explosionseigenschaften der zum Einsatz kommenden Aktivkohle ab. Die Beschreibung der Brenn- und Explosionseigenschaften erfolgt hierbei anhand von Kenngrößen, die nach standardisierten Verfahren, wie sie in der Richtlinie VDI 2263, Blatt 1, [6] festgelegt sind, ermittelt werden (Bild 3). Da das Reaktionsverhalten stoffspezifisch ist, sind die wesentlichen Stoffparameter der untersuchten Aktivkohle hierbei grundsätzlich mit anzugeben. Einen Einfluss auf das Reaktionsvermögen nehmen z.B. die flüchtigen Bestandteile, die Staubfeinheit, der Aschegehalt und die Feuchte der zu bewertenden Aktivkohle. Insbesondere bei einem Sorbensvergleich ist daher darauf zu achten, dass die veränderbaren Stoffparameter, wie Feuchte und Kornfeinheit, vergleichbar sind.

Im Folgenden soll auf die zur Beurteilung des Gefahrenpotentials der Entstehung von Bränden sowie des Explosionsgefahrenpotentials einer Aktivkohle-/Luftdispersion wesentlichen Kennzahlen näher eingegangen werden.

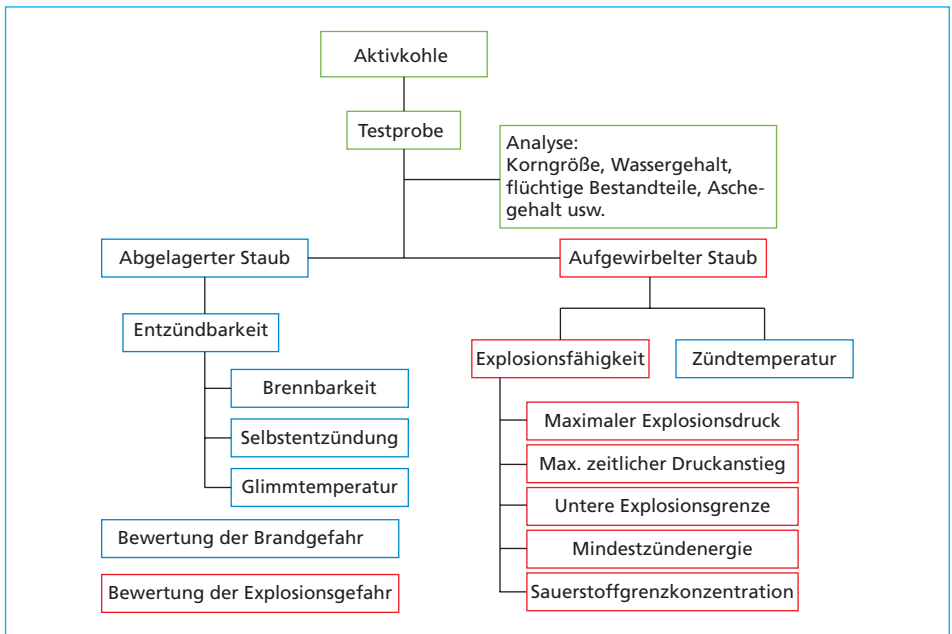


Bild 3: Kennzahlen zur Beurteilung des Brenn- und Explosionsverhaltens von staubförmigen Aktivkohlen

Quelle: VDI-Richtlinie 2263: Staubbrände und Staubexplosionen, Gefahren – Beurteilung – Schutzmaßnahmen, Mai 1992

Tabelle 2: Brenn- und Explosionskenngrößen von Herdofenkoks HOK

Kenngrößen	Einheit	Granulat HOK Feinkoks	Aktivkoks staubförmig		zum Vergleich Brennstaub
			HOK Staub	HOK mahlaktiviert	
Wassergehalt	Gew.-%	0,5	0,5	0,5	11,0
Korngröße	mm	1,25 – 5	0 – 0,4	0 – 0,1	0 – 0,5
Medianwert	µm		63	24	60
Brennzahl (20 °C)		BZ 2	BZ 2	BZ 3	BZ 4
Selbstentzündungstemperatur	°C	280	260	260	110
Glimmtemperatur	°C	> 450	> 450	> 450	240
Zündtemperatur			560	590	450
untere Explosionsgrenze (20 °C) 21 Vol.-% O ₂	g/m ³	nicht explosionsfähig	60	60	40
max. Explosionsüberdruck	bar		7,6	8,6	9
KSt-Wert	bar • m/s		96	92	150
Staubexplosionsklasse			St 1	St 1	St 1
Mindestzündenergie (20 °C)	J		200 – 500	200 – 500	0,185 – 0,245

Quellen:

Wiemann, W.: Rauchgasreinigung mit brennbaren Stäuben. VDI-Berichte, Nr. 975, 1992, S. 606/625

Exam BBG Prüf- und Zertifizier GmbH: Expert Opinion on the Fire and Explosion Parameters and Handling of Pulverized Activated Lignite. November 2003

5.1. Bewertung des Entzündungsverhaltens von abgelagertem Aktivkohlestaub (Brandgefährdung)

Brennbarkeit

Bei der Untersuchung zum Brennverhalten wird geprüft, ob und in welchem Maße sich in abgelagertem Staub ein durch äußere Entzündung eingeleiteter Brand ausbreiten kann. Hierzu wird versucht, mit einem glühenden Platindraht von 1.000 °C die Probe an einem Ende zu entzünden. Die Brennbarkeit wird durch die Brennzahl BZ 1 (kein Anbrennen) bis BZ 6 (verpuffungsartiges Abbrennen) bewertet. Brandschutztechnisch als kritisch zu bewerten ist die Brennzahl 4, die das Durchglimmen nach erfolgter Entzündung charakterisiert.

Die meisten Aktivkohlen und auch HOK weisen mit der BZ 2 bis 3 ein reaktionsträges Verhalten auf, welches durch kurzes Anbrennen und rasches Verlöschen (BZ 2) bzw. Glimmen mit anschließendem Verlöschen (BZ3) gekennzeichnet ist. Aufgrund des bei HOK vorliegenden Brennverhaltens ist die Gefahr der Brandausbreitung mit BZ 2 bzw. BZ 3 bei erfolgter Entzündung nicht gegeben.

Selbstentzündungstemperatur

Von oft unterschätzter Bedeutung bei der sicherheitstechnischen Bewertung ist die Neigung von kohlenstoffhaltigen großvolumigen Ablagerungen zur Selbstentzündung. Unter der Selbstentzündung wird ein Vorgang verstanden, bei dem eine Schüttung bei allseitiger Wärmeeinwirkung infolge exothermer Reaktion mit Luft nach vorangegangener Selbsterwärmung zur Selbstentzündung kommt. Die Selbstentzündung ist abhängig von der Aktivkohleart, der Temperatur, dem Schüttungsvolumen und der Zeit.

Aussagen über das Selbstentzündungsverhalten erhält man mit Hilfe sogenannter Warmlagerungsversuche. Unter isothermen Bedingungen wird ein definiertes Staubvolumen, jedoch ohne Durchströmung des Haufwerks mit Luft, in einem Trockenschrank über mindestens 48 Stunden gelagert. Als Selbstentzündungstemperatur wird die Temperatur angegeben, bei der gerade noch keine Selbstentzündung auftritt.

Für HOK und eine klassische Aktivkohle sind in Bild 4 in Abhängigkeit vom Schüttungsvolumen die Selbstentzündungstemperaturen wiedergegeben.

Der Verlauf der Selbstentzündtemperatur zeigt, dass bei höheren Umgebungstemperaturen die Neigung zur Selbstentzündung steigt und demzufolge das zulässige Volumen, bei dem keine Entzündung eintritt, geringer wird. Zu erklären ist diese Abhängigkeit mit der Freisetzung der Reaktionswärme, die bei höheren Umgebungstemperaturen bzw. größeren Haufwerken nicht ausreichend abgeführt werden kann. In Folge hiervon kommt es zur Selbsterwärmung der Schüttung, die dann schließlich zur Selbstentzündung führt. Die Neigung zur Selbstentzündung lässt sich hierbei nicht, wie die Staubexplosionsfähigkeit, durch die Zugabe von Inertstoffen ohne weiteres unterbinden. Auch bei höheren Inertanteilen ist die Neigung zur Selbstentzündung noch gegeben.

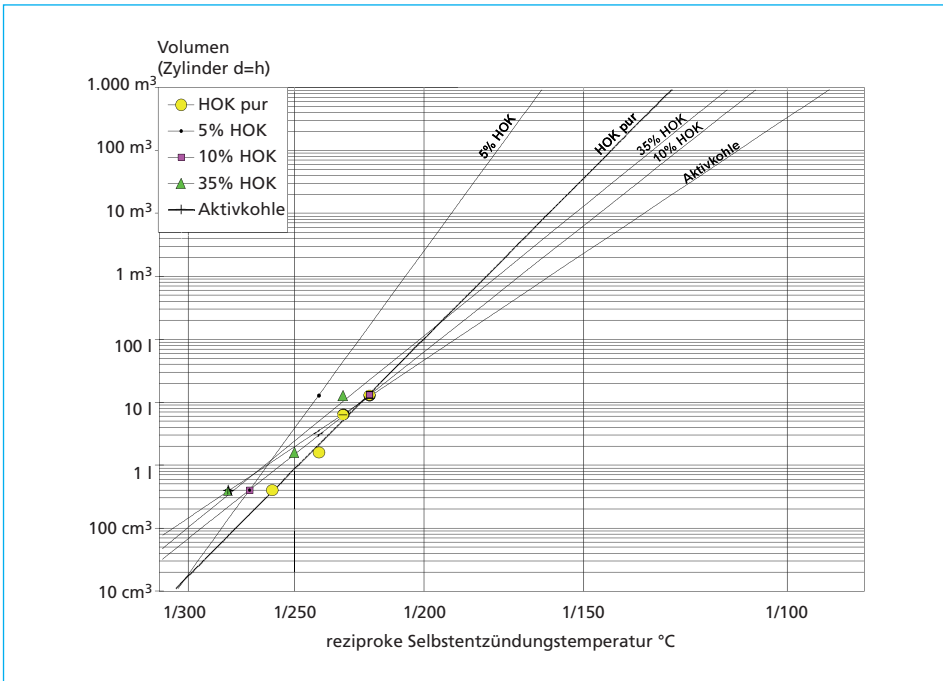


Bild 4: Volumenabhängige Selbstentzündungstemperatur

Quelle: Wiemann, W. Rauchgasreinigung mit brennbaren Stäuben; VDI-Berichte No. 975, 1992, 606/625

Mit dem bei HOK vorliegenden Selbstentzündungsverhalten ist eine Entzündungsgefahr bei Lagerung in geschlossenen Siloanlagen unter Luft ausgeschlossen. Für den Adsorberbetrieb ist bei den üblichen Betriebstemperaturen von meist 150 bis 180 °C ein ausreichender Sicherheitsabstand zu den Selbstentzündungstemperaturen von 250 bis 280 °C gegeben. Hier müssen aufgrund des Temperaturniveaus großvolumige Ablagerungen vermieden werden, z.B. durch kontinuierlichen und überwachten Austrag aus den Filtertrichtern.

Grundsätzlich bei allen Aktivkohlen auszuschließen, d.h. im Kalt- sowie im Heißbereich, sind Schleichströmungen durch Schüttungen, die durch die exotherme Reaktion mit Luft zu einer örtlichen Überhitzung und unter Umständen zu einer späteren Selbstentzündung führen können.

Glimmtemperatur

Die Glimmtemperatur beschreibt das Entzündungsverhalten einer Staubschicht auf einer heißen Oberfläche. Hiermit wird die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche bezeichnet, auf der sich eine 5 mm starke Staubschicht innerhalb von 2 Stunden entzündet. Sie liegt für HOK über der maximalen Prüftemperatur von 450 °C. Auch hier spiegelt sich das herstellungsbedingt reaktionsträge Verhalten von HOK wieder. Eine Entzündung des HOK an den Oberflächen bei den deutlich niedrigeren Temperaturen in Flugstromadsorbern ist auszuschließen.

Entzündungsrelevante Oberflächentemperaturen sind nur im Fall einer äußeren Wärmezufuhr, zum Beispiel durch Schweiß- oder Brennarbeiten gegeben. Allerdings ist auch bei einer Störung einer vorhandenen elektrischen Begleitbeheizung ein unzulässiger Anstieg der Oberflächentemperatur denkbar. Um auch die durch Störungen verursachten Zündungsquellen auszuschließen, sind entsprechende Sicherheitsschaltungen, die mit relativ einfachen Maßnahmen zu installieren sind, vorzusehen. Im Außenbereich sind Staubablagerungen grundsätzlich zu vermeiden bzw. zu beseitigen.

5.2. Bewertung des Entzündungsverhaltens von aufgewirbeltem Aktivkohlenstaub (Brand- und Explosionsgefährdung)

Zündtemperatur

Gegenüber der Glimmtemperatur, die das Entzündungsverhalten einer Staubschicht auf einer heißen Fläche beschreibt, wird mit der Zündtemperatur die Entzündbarkeit aufgewirbelten Staubes durch heiße Fläche beschrieben. Mit ihr wird die niedrigste Temperatur bezeichnet, bei der ein Staub-Luft-Gemisch mit geschlossener Flamme verbrennt. Die Zündtemperatur von HOK liegt mit $> 560\text{ °C}$ weit über der bei der Flugstromadsorption üblichen Betriebstemperatur von im Mittel 150 °C und ist damit für den betrachteten Anwendungsfall von untergeordneter Bedeutung. Grundsätzlich nimmt die Reaktionsfreudigkeit mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt der Stäube ab. Aus diesem Grund ist darauf zu achten, dass die Bestimmung der Zündtemperatur mit getrockneten Proben erfolgt, womit der ungünstigste Zustand beschrieben wird. Bei feuchten Proben ist die Übertragbarkeit auf den Adsorbertrieb und den hierbei vorliegenden Betriebstemperaturen von über 100 °C nicht gegeben.

Explosionsverhalten

Als fein aufgemahlene Pulver können Aktivkohlen unter bestimmten Voraussetzungen eine explosionsfähige Atmosphäre bilden, womit diese Stoffe i.a. als explosionsfähig einzustufen sind. Demzufolge sind Maßnahmen zu ergreifen, die geeignet sind, das Auftreten einer explosionsfähigen Atmosphäre zu verhindern. Hierbei steht die Frage im Vordergrund, unter welchen Bedingungen die Aktivkohle eine explosionsfähige Atmosphäre bilden kann.

Die Untersuchung des Explosionsverhaltens (Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstiegs) erfolgt z.B. in einem geschlossenen 1 m^3 Behälter. Dabei wird der Staub aufgewirbelt und mit einer Energie von 10.000 Joule gezündet. Die Staubkonzentration wird solange variiert, bis sich Maximalwerte einstellen, womit die untere Explosionsgrenze definiert wird. Die obere Explosionsgrenze wird meist nicht ermittelt, da dieser Wert im allgemeinen bei mehreren Kilogramm je Kubikmeter liegt und sicherheitstechnisch unbedeutend ist.

Die mit HOK durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass explosionsfähige Staub/Luft-Gemische erst vorliegen, wenn eine Staub-/Luftkonzentration von 60 g/m^3 überschritten wird. Durch das vorliegende reaktionsträge Verhalten wird HOK der Staubexplosionsklasse ST 1 zugeordnet. Als Explosionsschutzmaßnahme ist die konsequente Vermeidung wirksamer Zündquellen ausreichend.

Für die verfahrenstechnische Anwendung von Aktivkohlen in Flugstromadsorbentien wird meist das Konzept der sogenannten Feststoffinertisierung praktiziert. Dazu vermischt man Aktivkohle mit einem nicht brennbaren und reaktiven Staub wie z.B. Kalk, Kalkhydrat oder auch Prozessstaub mit dem Ergebnis, dass diese Mischung nicht mehr explosionsfähig ist.

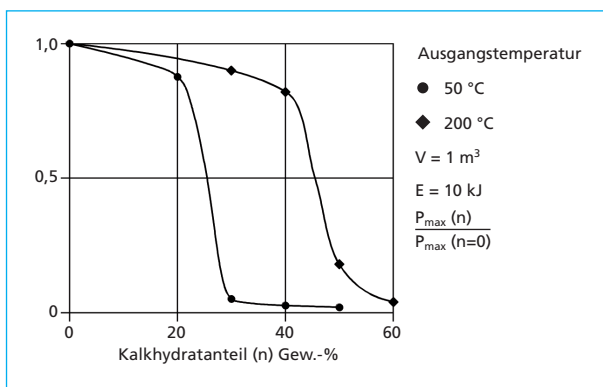


Bild 5:

Einfluss des Inertanteils auf die Explosionsfähigkeit

Quelle: Wiemann, W. Rauchgasreinigung mit brennbaren Stäuben; VDI-Berichte No. 975, 1992, 606/625

Der zur Unterdrückung der Explosionsfähigkeit erforderliche Mindestinertanteil hängt neben der Temperatur von der Art der Aktivkohle und dem Inertstaub ab und muss experimentell ermittelt werden. Mit HOK und Kalkhydrat als Inertstoff durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass bereits bei einem Kalkhydratanteil von 60 % das Staubgemisch auch bei einer Temperatur von 200 °C nicht mehr explosionsfähig ist.

Sauerstoffgrenzkonzentration

Die Sauerstoffkonzentration gibt an, bei welcher maximalen Sauerstoffkonzentration in einem Staub-Luft-Inertgasgemisch gerade keine Explosion mehr möglich ist. Die Bestimmung erfolgt wie die Bestimmung des Explosionsverhaltens in einem 1 m^3 Behälter. Mit HOK durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass mit der Reduzierung des Sauerstoffgehaltes eine deutliche Abnahme des Explosionsdruckes und des zeitlichen Druckanstiegs verbunden ist, bis schließlich ab einer Sauerstoffgrenzkonzentration keine Explosion mehr möglich ist. Hiernach beträgt die Sauerstoffgrenzkonzentration bei Verwendung von Stickstoff als Inertgas für HOK 15 Vol.-% (Umgebungstemperatur). Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer Abnahme der Sauerstoffgrenzkonzentration und kann bei 200 °C bei etwa 12 % liegen. Bei der z.B. in Abfallverbrennungsanlagen vorliegenden Sauerstoffkonzentration von i.d.R. 11 Vol.-% wird diese Grenzkonzentration unterschritten.

Mindestzündenergie

Die Mindestzündenergie ist ein Maß für die Zündempfindlichkeit von Staub-/Luftgemischen gegenüber elektrischen Funken. Hierbei steht insbesondere die Frage im Vordergrund, ob Entzündungen infolge von elektrischen Entladungen möglich sind. Die Mindestzündenergie ist hierbei der niedrigste Wert der elektrischen Energie, der bei einer Entladung gerade ausreicht, das Staub/Luftgemisch zu entzünden. Die Zündenergie wird, ausgehend von einem Energiebetrag, bei dem eine Zündung zu erwarten ist, so lange schrittweise verringert, bis keine Zündung mehr erzielt wird. Die Mindestzündenergie liegt damit zwischen der höchsten Energie, bei der keine Zündungen mehr auftreten und der niedrigsten Energie, bei der noch Zündungen auftreten.

Bei Versuchen mit HOK und einer Ausgangstemperatur von 20 °C konnte die Mindestzündenergie wie folgt eingegrenzt werden:

$$200 \text{ Joule} < E_{\text{min}} < 500 \text{ Joule}$$

Die Mindestzündenergie von HOK liegt damit über den Energiewerten, die bei durch elektrostatische Aufladungen hervorgerufenen Entladungserscheinungen zu erwarten sind. Wie bereits bei der Zündtemperatur angemerkt, so wird auch die Mindestzündenergie durch die Feuchte der Aktivkohle beeinflusst. Auch bei dieser Prüfung sollten daher grundsätzlich getrocknete Proben herangezogen werden, da andernfalls das Ergebnis den weniger kritischen Zustand beschreibt.

6. Sicherheitskonzept bei Einsatz von Aktivkohlen in der Flugstromadsorption

Nach den sicherheitstechnischen Kenngrößen ist HOK durch das reaktionsträge Verhalten auch bei höheren Temperaturen sicher einsetzbar. Voraussetzung hierfür ist, wie bei allen kohlenstoffhaltigen Sorbentien, die Einhaltung von Sicherheitsanforderungen zur Vermeidung von wirksamen Zündquellen.

Bezogen auf den jeweiligen Anwendungsfall kann die konsequente Vermeidung von wirksamen Zündquellen durch unterschiedliche Maßnahmen realisiert werden. Aus diesem Grund ist es erforderlich, jede Anlage, an der eine Eindüsung von Aktivkohlen zu installieren ist, hinsichtlich der konstruktiven und betriebsbedingten Gegebenheit in der Gesamtheit zu betrachten und die Sicherheitsmaßnahmen speziell darauf abzustimmen.

Am Beispiel der Flugstromadsorption mit HOK an einer Kraftwerksanlage und bei Verwendung eines Elektrofilters zur Staubabscheidung sollen nachfolgend die wesentlichen Fragen zur Sicherheitstechnik angesprochen und die hieraus resultierenden Maßnahmen des Brand- und Explosionsschutzes aufgezeigt werden.

Kurzbeschreibung der Anlagentechnik

Bild 6 zeigt den schematischen Aufbau der Kraftwerksanlage mit der zur Quecksilberabscheidung installierten Flugstromadsorptionseinrichtung. Der nach dem

Prinzip der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung arbeitende 275 MW_{th} Dampferzeuger wird mit Rohbraunkohle als Hauptbrennstoff befeuert. Neben der Rohbraunkohle wird teilentwässertes Klärschlamm mitverbrannt. Die Entstaubung der bei der Verbrennung anfallenden Abgase von insgesamt zirka 350.000 m³/h erfolgt in einem vierfeldrigen Elektrofilter. Nach der Entstaubung wird das 160 °C heiße Abgas in die Atmosphäre abgeführt. [10]

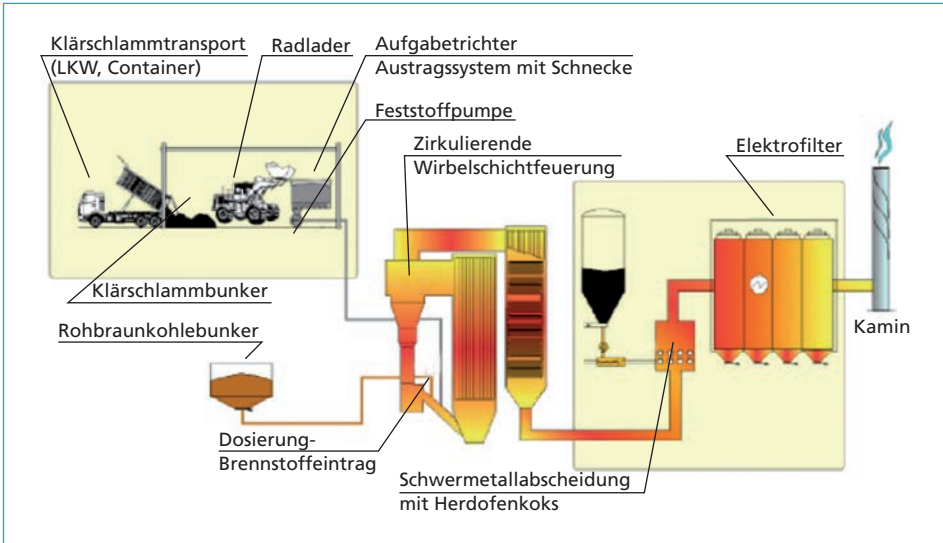


Bild 6: HOK -Zugabe zur Hg-Abscheidung in einem Industriekraftwerk

Quelle: Wirling, J.: Adsorptive Waste Gas Cleaning in an Industrial Scale Coal Fired Power Plant; US EPA/EPRI/DOE Mega Symposium and Air & Waste Management Association's Speciality Conference on Mercury Emissions, Chicago 2001

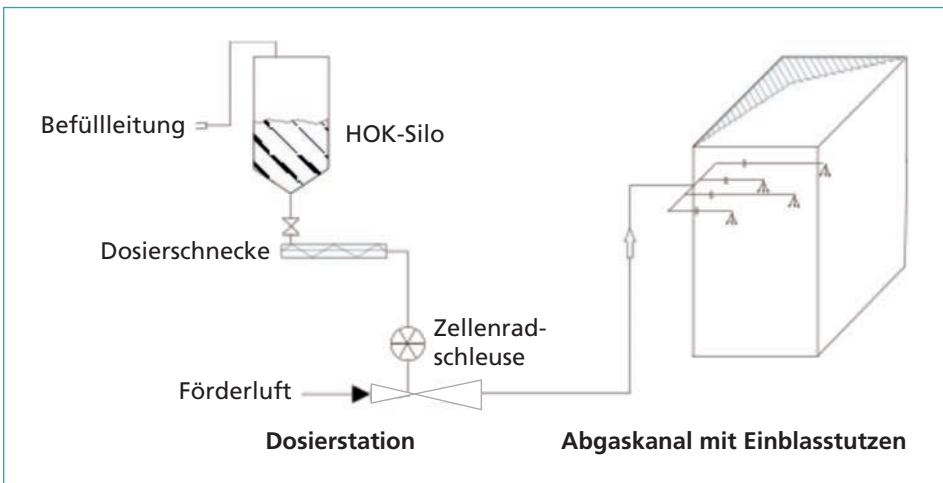


Bild 7: Silo- und Dosiereinrichtung für Herdofenkoks zur Hg-Abscheidung in einem Industriekraftwerk

Das Adsorptionsmittels HOK wird direkt in den Abgasstrom vor E-Filter zugegeben. Die anschließende Abscheidung des mit Schadstoffen beladenen HOK erfolgt gemeinsam mit dem Filterstaub im nachgeschalteten E-Filter. Der abgeschiedenen Filtermischstaub wird hierbei kontinuierlich ausgetragen, in einem Silo zwischengelagert und anschließend entsorgt.

Der für die Abgasreinigung eingesetzte HOK wird mittels Silofahrzeug angeliefert und pneumatisch in ein Vorlagesilo gefördert. Über eine Dosiereinrichtung wird der HOK anschließend pneumatisch mittels Druckluft zur Einblasstelle gefördert.

Für die sicherheitetechnische Bewertung kann die Gesamtanlage in die folgenden aktivkohleführenden Bereiche untergliedert werden:

1. HOK-Bevorratung und Dosierung

Für die Lagerung des HOK in Stahlblechsilos unter atmosphärischer Bedingung ist aufgrund der Produkteigenschaft von HOK als Schutzmaßnahme die konsequente Vermeidung wirksamer Zündquellen vollkommen ausreichend, gutachterseitig anerkannt und seit Jahrzehnten praxisbewährt. Ein konstruktiver Explosionsschutz etwa durch druckstoßfeste Bauweise, Druckentlastungsflächen oder eine inerte Lagerung ist nicht erforderlich. Die Befüllung des Silos erfolgt mittels pneumatischer Förderung mit Luft. Nach entsprechender Dosierung durch mechanische Fördereinrichtungen erfolgt der Weitertransport des HOK vom Silo zum Abgaskanal durch Druckluft.

Die Schutzmaßnahme *Vermeidung von Zündquellen* wird u.a. realisiert durch den Einsatz von explosionsgeschützten elektrischen Betriebsmitteln im Innern des Silos und der Dosiereinrichtung, die Erdung aller leitfähigen Anlagenteile und durch das Begrenzen der Förderlufttemperatur. Am Silokopf und -auslauf sind daneben Temperaturmesssonden zur Überwachung vorgesehen. Die Anschlüsse sind so ausgeführt, dass Luft nicht unkontrolliert ins Silo eintreten kann und zu Schleichströmungen in der Schüttung führen kann. Besonderes Augenmerk gilt hier u.a. der Sorbensübergabe in die pneumatische Förderleitung. Durch den bei der Verwendung von Injektoren bzw. Förderschuh vorliegenden Unter- bzw. Überdruck an der Übergabestelle ist zur Vermeidung von Schleichströmungen im Silo eine Druckentkopplung zur Atmosphäre hin vorzusehen. Die Förderorgane und Zellenradschleusen sind mit Relativgeschwindigkeiten von etwa 1 m/s langsam laufende Aggregate und haben aussenliegende Lager.

Die Siloanlage wurde entsprechend den *Empfehlungen zum Umgang mit Herdofenkoks HOK* der RWE Power AG ausgeführt [9]. In diesen Empfehlungen, die gemeinsam mit der EXAM (ehemals DMT) als Fachstelle für Brand- und Explosionsschutz erstellt wurden, wird umfassend über die bei der Förderung und Lagerung von Aktivkohlen zu beachtenden Sicherheitsmaßnahmen informiert. Die beschriebenen Maßnahmen stehen im Einklang mit den gültigen Sicherheitsmaßnahmen und werden von namhaften Experten für Sicherheitsfragen befürwortet. Die heute weit über 100 Silo- und Förderanlagen, in denen Activated Lignite (HOK) im Einsatz ist, bestätigen die Wirksamkeit dieser Empfehlungen.

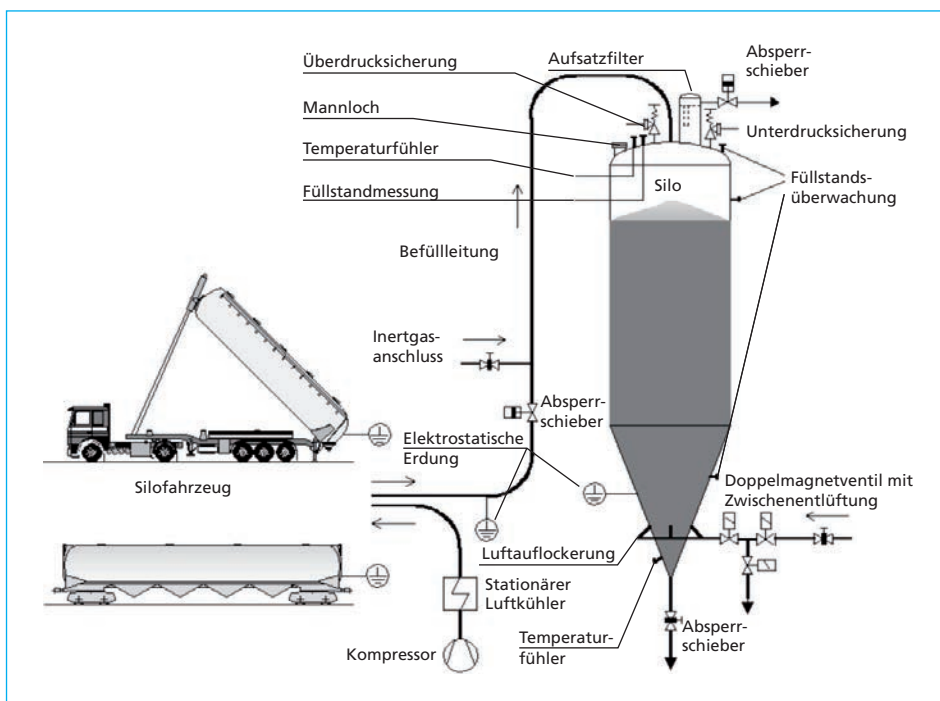


Bild 8: Pneumatischer Umschlag von HOK

Quelle: Empfehlungen zum Umgang mit Herdfenokks Informationsschrift der Rheinbraun Brennstoff GmbH

2. Abgasleitung und E-Filter

Im Abgaskanal von der Eindüsstelle des HOK und dem Elektrofilter sowie im Elektrofilter ist das Schutzkonzept durch mehrere voneinander unabhängige Maßnahmen (Redundanz) sichergestellt:

- Durch die Vermischung des HOK mit der inerten Flugasche von 4 – 5 t/h liegt ein Staubgemisch mit einem HOK-Anteil von weit unter 5 Gew.-% vor, womit das Gemisch nicht explosionsfähig ist.
- Die Konzentration des HOK-Staubes liegt auch bei maximaler Dosierung von 100 kg/h mit $< 1 \text{ g/m}^3$ (Abgasvolumenstrom) deutlich unter der unteren Explosionsgrenze, womit keine explosionsfähige Atmosphäre vorliegt.
- Begünstigend kommt hinzu, dass die durchschnittliche Sauerstoffkonzentration von 7 Vol.-% unterhalb der Sauerstoffgrenzkonzentration liegt.

Bezüglich des Brandschutzes ist der Abgaskanal sowie das Elektrofilter so ausgeführt, dass keine großvolumigen Ablagerungen entstehen können. Die Filterplatten werden in regelmäßigen Abständen abgeklopft und anfallender Staub kontinuierlich ausgetragen. Somit können sich im Abgaskanal sowie im Filter langfristig keine große Staubmengen ablagern. In Verbindung mit der Betriebstemperatur von etwa 160 °C sind Selbstentzündungsreaktionen auszuschließen.

Durch das reaktionsträge Verhalten von HOK stellen die betriebsüblichen kleineren Staubablagerungen im Abgaskanal und im E-Filter bei den vorliegenden Bedingungen keine Entzündungsgefahr dar.

3. Filterstaubaustrag

Im Elektrofilter werden mögliche Selbstentzündungsgefahren vermieden durch:

- Temperaturüberwachung der Abgase und der beheizten Filtertrichter.
- Verhinderung großvolumiger Staubansammlungen in den Filtertrichtern mittels kontinuierlichem Staubaustrag und Füllstandüberwachung.

Anzumerken bleibt an dieser Stelle, dass größere Staubansammlungen in den Filtertrichtern von bestehenden Anlagen häufig zu beobachten sind und meist die Ursache für Glimmbrände sind. Ursachen hierfür können z.B. Falschlufteinbrüche, Ausfall der Austragsorgane, Staubbrücken im Filtertrichter oder unzureichende Trichterbeheizung sein. Durch den Einsatz von Niveausonden können diese unzulässigen Staubansammlungen detektiert werden, so dass Gegenmaßnahmen rechtzeitig eingeleitet werden können. Der Austrag sollte grundsätzlich so ausgelegt werden, dass der bei der Abreinigung anfallende Staub zügig ausgetragen wird und nicht über längere Zeit im Filtertrichter liegt. Da die meisten Anlagen im Unterdruck betrieben werden, sind die Austragsorgane zur Vermeidung des Eintrages von Umgebungsluft so auszuführen, dass keine Rückströmung erfolgt.

4. Rückstandssilo

Vor der Deponierung wird der im Elektrofilter ausgetragene Filtermischstaub in einem Reststoffsilo zwischengelagert. Das Reststoffsilo ist hinsichtlich der Sicherheitstechnik wie das HOK-Vorratssilo ausgeführt. Allerdings ist das Risiko, welches von dem Rückstandssilo ausgeht, im Vergleich zum HOK-Vorratssilo aufgrund des sehr geringen HOK-Anteils vernachlässigbar gering.

7. Fazit

Zur Beurteilung der von kohlenstoffhaltigen Sorbentien ausgehenden Gefahr muss abhängig von der Verfahrenstechnik das Brand- und Explosionsverhalten der zum Einsatz kommenden Aktivkohle bekannt sein. Sie sind Grundlage für die Auswahl geeigneter Schutzmaßnahmen.

Am Beispiel von Herdofenkoks HOK wird gezeigt, dass bei Kenntnis der Sicherheitskriterien die Umsetzung der für den Betrieb von Flugstromadsorbern erforderlichen Schutzmaßnahmen sicher und einfach durchführbar ist. Die Flugstromadsorption mit HOK wird seit vielen Jahren an den unterschiedlichsten Anlagen praktiziert. Die verfahrensintegrierte Adsorption an HOK hat sich hierbei als ein wirksames und sicheres Verfahren herausgestellt.

Hinsichtlich der Übertragbarkeit der beschriebenen Sicherheitstechnik auf andere Aktivkohlen ist zu beachten, dass die vorzusehenden Sicherheitsmaßnahmen von der Art und der Qualität des eingesetzten Adsorbens abhängt und ggf. weitere Sicherheitsmaßnahmen erfordern können.

8. Literatur

- [1] Wirling J. et al: Implementation of Process-Integrated Waste Gas Cleaning Using Activated Lignite; AWMA, Kansas City, March 2001
- [2] Braunkohlenkoks, Herstellung und Einsatzmöglichkeiten, Informationsschrift der Rheinbraun Brennstoff GmbH
- [3] Wirling, J et.al.: Reduction in Mercury Emissions with Activated Lignite; Nashville (USA) 2000
- [4] Engelhard, J.; Lenz, U.: Activated lignite coke in Water and Waste Gas Clean-up; 11th International Conference on Coal Research, Calgary 1997
- [5] VDI-Richtlinie 2263: Staubbrände und Staubexplosionen, Gefahren – Beurteilung – Schutzmaßnahmen, Mai 1992
- [6] VDI-Richtlinie 2263, Blatt 1: Staubbrände und Staubexplosionen, Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben, Mai 1990
- [7] Wiemann, W. Rauchgasreinigung mit brennbaren Stäuben; VDI-Berichte No. 975, 1992, 606/625
- [8] Exam BBG Prüf- und Zertifizier GmbH: Expert Opinion on the Fire and Explosion Parameters and Handling of Pulverized Activated Lignite, November 2003
- [9] Empfehlungen zum Umgang mit Herdofenkoks Informationsschrift der Rheinbraun Brennstoff GmbH
- [10] Wirling, J.: Adsorptive Waste Gas Cleaning in an Industrial Scale Coal Fired Power Plant; US EPA/EPRI/DOE Mega Symposium and Air & Waste Management Association's Speciality Conference on Mercury Emissions, Chicago 2001
- [11] Prüm, C; Werner, C; Wirling, J.: Verringerung der Dioxinmission bei Elektrostahlwerken; Stahl und Eisen 124 (2004) Nr 10

In gekürzter Fassung veröffentlicht in der Fachzeitschrift *Stahl und Eisen* 126 (2006), Seite 47-54, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Energie aus Abfall – Band 8

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Beckmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011

ISBN 978-3-935317-60-3

ISBN 978-3-935317-60-3 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2011

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dipl.-Ing. Ernst Thomé, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc. und Dr.-Ing. Stephanie Thiel

Erfassung und Layout: Janin Burbott, Dipl.-Kffr. Elke Czaplewski, Petra Dittmann,

Martina Ringgenberg, Ginette Teske

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.