

Rauchgasentschwefelung: Gummi schützt vor Korrosion

Umweltschutz, das ist eine der großen Aufgaben der Gegenwart. Ein Teilbereich davon ist die Entlastung der Luft von Schwefel, der in allen fossilen Brennstoffen enthalten ist, also in der Kohle, im Erdöl und im Erdgas. Ihn vor der Verbrennung herauszuholen, das ist nur beim Erdöl und beim Erdgas möglich. Denn flüssige wie auch gasförmige Stoffe lassen sich filtern, feste Stoffe aber nicht, selbst wenn man sie noch so fein zermahlt. Das bedeutet: Kohle muss mitsamt ihrem Schwefelgehalt, der ungefähr bei 0,5 bis 1,5 % liegt, verbrannt werden, wobei der Schwefel in die Rauchgase übergeht und erst dort herausgezogen werden kann. „Rauchgasentschwefelung“ heißt hier das Stichwort.

Wenn Kohle verbrannt wird

Bei der Kohleverbrennung verbindet sich der Schwefel (chemisches Zeichen: S) mit dem Sauerstoff (O) der zugeführten Luft zu Schwefeldioxid (SO_2), einem Gas, das mit den übrigen Verbrennungsgasen durch den Schornstein ins Freie tritt. Schwefeldioxid ist sehr reaktionsfreudig und verbindet sich mit dem Wasser (H_2O) in der Luft zu schwefeliger Säure (H_2SO_3), unter bestimmten Voraussetzungen kann es auch zur Bildung von Schwefelsäure (H_2SO_4) kommen. Mit Niederschlägen kommen diese Säuren dann auf die Erde zurück, und zwar verdünnt als „saurer Regen“, mitverantwortlich für die Waldschäden und das Versäuern der Flüsse und Seen.

Bedrohliche Schwefelbilanz

Unter dem Eindruck eines Schwefeldioxid-Gesamtausstoßes von 3,5 Mio. t pro Jahr, von denen rund 1,5 Mio. auf Kraftwerke, vor allem auf Kohlekraftwerke entfielen (durch die Wiedervereinigung kamen noch 1,8 Mio. t aus ostdeutschen Kraftwerken hinzu), erließ die Bundesregierung die so genannte **Großfeuerungsanlagen-Verordnung**, die am 1. Juli 1983 in Kraft getreten ist.

Sie besagte: Alle westdeutschen Kraftwerke mit einer Leistung von mehr als 100 MW mussten bis Ende 1988 ihren Schwefeldioxid-Ausstoß von 2,0 auf maximal 0,4 g/m^3 Rauchgas drosseln. Von dieser Verordnung waren über 100 Kraftwerke betroffen, von denen jedes pro Jahr mehr als 25.000 t SO_2 in die Luft pustete. Die Entschwefelungs-Maßnahmen sind 2001 auch in Ostdeutschland abgeschlossen worden, so dass heute alle Energieversorgungs-Kraftwerke Deutschlands zusammen nur noch 140.000 t emittieren. Es war allerdings leicht gesagt: Drosselung auf 0,4 g/m^3 .

Die einfache Lösung, der Einbau von Filtern, kam nämlich nicht infrage, weil man Schwefel nicht einfach „herausfiltern“ kann, so wie es mit Staub geht. Man muss ihn chemisch binden und dieses schwefelige Produkt dann ausfällen. Die gebräuchlichste Methode dafür ist die **Rauchgaswäsche** im Nassverfahren.

So werden die Rauchgase entschwefelt

Zunächst erfolgt eine rein mechanische Entstaubung der Rauchgase mit Hilfe von Elektrofiltern, wobei die Staubteilchen in einem elektrischen Feld „eingefangen“ und entfernt werden.

Für die eigentliche Entschwefelung benutzt man ganz fein gemahlene Kalkstein (CaCO_3), der mit Wasser zu einer so genannten Suspension aufgeschwemmt worden ist. Diese milchige Flüssigkeit wird in einem speziellen Waschturm mit mehreren Sprühebene in das von unten nach oben durchströmende Rauchgas eingesprüht.

Dabei verbindet sich das CaCO_3 mit dem SO_2 in den Rauchgasen. Das Endprodukt ist Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Er entsteht in enormen Mengen: Im Volllast-Betrieb fallen in einem 750-MW-Kraftwerk täglich 400 t Gips an. Abnehmer dafür sind derzeit die Zement- und die Baustoffindustrie, aber angesichts der Mengenentwicklung wird man wohl noch andere Verwendungen für den Gips finden müssen.

Vor dieser Wasch-Prozedur müssen die etwa 400 °C heißen Rauchgase erst einmal unter 100 °C abgekühlt werden. Ohne Kühlung würde das Wasser der Kalksuspension sofort verdampfen. Nach der Wäsche ist aber das Reingas zu kühl und auch zu feucht, um von allein durch den Schornstein abziehen zu können. Also muss man es trocknen und wieder aufwärmen. Das geschieht in nach geschalteten Trocknern und Wärmetauschern. Jetzt erst kann das Gas in die Atmosphäre abziehen.

So ein Gaswäscher, durch den stündlich Mio. von m^3 Rauchgas strömen, ist bei 10 bis 15 m Durchmesser über 60 m hoch. Die verbindenden Gaskanäle haben nicht selten einen Querschnitt von 10 x 10 m. Das ergibt eine riesige Metallfläche, die durch das hochaggressive Schwefeldioxid angegriffen wird und vor Korrosion geschützt werden muss.

Jetzt kommt Gummi ins Spiel

Die Lösung des Problems: Auskleidung aller gefährdeten Oberflächen mit einem Gummi, der gegen alle hier auftretenden chemischen Beanspruchungen und Temperaturen beständig ist. Man verwendet für diese Mischungen Chloropren-Kautschuk (CR) und Butylkautschuk (IIR) und erzielt damit Gummierungen mit guter Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit, hoher Dehnung und Dauerelastizität.

Wie aber geht das bei diesen Dimensionen technisch vor sich? Um aus der Kautschukmischung Gummi zu machen, braucht man doch normalerweise Temperaturen von weit über 100 °C.

Stichwort Selbstvulkanisation

Abgesehen von der Unmöglichkeit des Transports gibt es keinen Vulkanisationskessel, in den so große Aggregate wie ein Gaswäscher hineinpassen würden. Für die „Werksgummierung“ kommen nur Teile infrage, die kürzer als 12 m sind und einen Durchmesser von weniger als 4 m haben. Das sind etwa die Maße der größten Vulkanisationskessel.

Für Rauchgasentschwefelungsanlagen werden auf diese Weise nur Rohre und andere „Kleinteile“ gummiert. Die Waschtürme und Gaskanäle lassen sich nur an Ort und Stelle auskleiden. „**Baustellengummierung**“ nennt man das. Und dafür haben die Chemiker selbst vulkanisierende Mischungen entwickelt.

Mit Hilfe bestimmter Chemikalien springt die Vulkanisation bei etwa 20 °C von selbst an und hört erst auf, wenn die Vernetzung der Kautschukmoleküle vollzogen ist (siehe auch wdk report „Ausgerechnet Schwefel“). Im Gegensatz zur Heißvulkanisation in der Fabrik, die sich in Minuten, bei großen Teilen höchstens Stunden vollzieht, dauert diese Selbstvulkanisation Wochen.

Sensible Rohmischung

Bei Transport und Verarbeitung der Mischung muss peinlich genau auf Temperaturvorschriften geachtet werden. Transport und Zwischenlagerung erfordern Kühlung, damit die Vulkanisation nicht vorzeitig beginnt, und im Kesselinnern darf es nicht kälter als 10 °C und nicht wärmer als 35 °C sein. Deshalb ist im Sommer ein Sonnenschutzdach über dem Kessel oder ein Wärme reflektierender Spezialanstrich nötig, im Winter eine isolierende Ummantelung.

Die Gummierung auf der Baustelle

Am Anfang steht die Strahlentrostung aller Stahlflächen mit granulierter Hochofenschlacke, früher bekannt als „Sandstrahlgebläse“. Das geschieht in Teilschritten. Sobald eine bestimmte Partie behandelt ist, muss sogleich ein „Primer“ aufgebracht werden, der zwei Aufgaben hat: sofortigen Schutz gegen neuen Rostbefall und Haftvermittler für die nachher aufzubringende Gummierung. Die Teilschritte sind erforderlich, damit eine behandelte Fläche nicht wieder rostet, bevor das Strahlentrostern des Ganzen beendet ist. Dauert doch das Entrostern eines größeren Kessels 14 Tage und länger.

Auf den Primer trägt man einen Klebstoff auf. Nun kommt die Hauptsache: das Aufbringen der Mischungsbahnen. Sie sind 3 bis höchstens 6 mm dick, bis zu 10 m lang und haben im Allgemeinen eine Breite von 1 m (oder etwas mehr). Das Zuschneiden und auch das Einstreichen mit Klebstoff, sowie eventuell ein Vorwärmen der Bahnen geschieht auf speziellen Arbeitstischen. Dann bringt man sie, lose aufgerollt, in die auszukleidende Anlage hinein. Das nun folgende „Anrollen“ der Bahnen ohne jeden Luftschluss an die Stahlwand kann gar nicht penibel genug ausgeführt werden.

Die schräg zugeschnittenen Stöße der Bahnen werden besonders sorgsam angerollt. Nirgends dürfen Spalten bleiben, und während der Arbeit darf sich kein Kondenswasser auf der Stahlwand niederschlagen. Vom Beginn der Strahlentrostung bis zum Ende der Auskleidungsarbeiten ist die Temperatur in der Anlage so zu steuern, dass der „Taupunktstand“, das sind meist 3 °C, eingehalten wird: Als Taupunkt bezeichnet man die Temperatur, bei der sich Luftfeuchtigkeit als Kondenswasser niederschlägt. Gute Belüftung und gegebenenfalls leichte Beheizung des Kessels sind also notwendig.

Kontrollen, Kontrollen

Es beginnt schon im Produktionsbetrieb: Keine Charge wird zur Auslieferung freigegeben, die nicht eine strenge Laborprüfung bestanden hat. Dann die Prüfungen auf der Baustelle, zunächst rein optisch: Sind die Nähte dicht, fugenlos? Ist irgendwo ein Bläschen erkennbar? Sind die Ecken und die Winkel, die Stutzen und die Rohranschlussstellen sauber ausgearbeitet?

Schließlich der wohl wichtigste Test: die Funkeninduktionsprüfung. Dabei wird über die Gummierung ein Gerät geführt, das eine elektrische Wechselspannung von mehreren Tausend Volt erzeugt. Wo die Gummischicht eine Fehlstelle hat, zum Beispiel einen Fremdkörpereinschluss oder einfach eine Pore, schlägt der Funke zur Stahlwandung durch. Dort muss dann nachgearbeitet werden. Die gesamte Auskleidung wird so geprüft – bei einer größeren Rauchgasentschwefelungsanlage mehrere Tausend Quadratmeter.

Technisch schwierig: die Verbindung der einzelnen Bauteile

Nahezu alle Stoffe – das weiß jeder aus dem Physikunterricht – dehnen sich bei Erwärmung aus und ziehen sich bei Abkühlung wieder zusammen. Bei den hohen Temperaturschwankungen, denen unsere riesige Anlage ausgesetzt ist, ergeben sich daraus so große Längen-Änderungen der Stahlteile, dass eine starre Verbindung durch Verschweißen oder Verschrauben unmöglich wäre.

Die Lösung bieten bewegliche Zwischenglieder wie die Ziehharmonika-Verbindungen der früheren D-Zugwagen der Eisenbahn. Kompensatoren werden sie genannt, weil sie die Maß-Änderungen der Stahlteile kompensieren, ausgleichen. Sie bestehen aus flexiblen, aber hochfesten 3,5 bis 5,5 mm dicken Gummimatten mit einer Armierung aus Edelstahlgestrick. Im Einsatz halten sie Temperaturen bis 210 °C aus, sind ozon-, UV- und wetterbeständig, sorgen für Dichtigkeit der Übergänge, gewährleisten dabei den erforderlichen Dehnungsausgleich und verhindern das Anbacken von Gips und anderen Feststoffen.

Für Temperaturen bis etwa 100 °C können diese Kompensatoren aus Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) oder Butylkautschuk (IIR) gefertigt werden. Aus Sicherheitsgründen wird aber meist Fluorkautschuk (FPM) gewählt, der zwar drei- bis viermal so teuer ist wie IIR, jedoch außerordentlich hitze- und chemikalienbeständig.

Insgesamt werden je nach Kraftwerksgröße zur Auskleidung einer Rauchgas-Entschwefelungsanlage zwischen 20 und 60 t Gummi benötigt. Hinzu kommen 30 bis 40 Kompensatoren.

Wenn es den Gummi nicht gäbe – für den Umweltschutz müsste er erfunden werden!